



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE  
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM FÍSICA  
UNIDADE ACADÊMICA DE FÍSICA

Vanessa Carreño Diaz

**Estudo do efeito de proximidade em interfaces  
supercondutora/ferromagnética por  
espectroscopia de absorção de raios X**

Campina Grande, Paraíba, Brasil

20 de julho de 2022



Vanessa Carreño Diaz

**Estudo do efeito de proximidade em interfaces  
supercondutora/ferromagnética por espectroscopia de  
absorção de raios X**

Projeto de Mestrado realizado sob orientação do Dr. Narcizo Marques de Souza Neto e Dra. Danusa do Carmo, apresentada à Unidade Acadêmica de Física em complementação aos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Narcizo Marques de Souza Neto

Coorientador: Danusa do Carmo

Campina Grande, Paraíba, Brasil

20 de julho de 2022

D542e Diaz, Vanessa Carreño.  
Estudo do efeito de proximidade em interfaces supercondutor/ferromagnética por espectroscopia de absorção de raios X / Vanessa Carreño Diaz. - Campina Grande, 2022.  
121 f. il. color.

Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Ciências e Tecnologia, 2022.  
"Orientação: Prof. Dr. Narcizo Marques de Souza Neto, Profa. Dra. Danusa do Carmo."  
Referências.

1. Materiais Ferromagnéticos. 2. Materiais Supercondutores. 3. Bicamadas SC/FM. 4. Efeito de Proximidade. 5. XANES. 6. Acoplamento Spin-órbita. I. Souza Neto, Narcizo Marques. II. Carmo Danusa do. III. Título.

CDU 537.622.4(043)



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**  
POS-GRADUACAO EM FISICA

Rua Aprigio Veloso, 882, - Bairro Universitario, Campina Grande/PB, CEP 58429-900

**FOLHA DE ASSINATURA PARA TESES E DISSERTAÇÕES**

**VANESSA CARREÑO DIAZ**

Estudo do efeito de proximidade em interfaces supercondutora/ferromagnética por espectroscopia de absorção de raios X

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física como pré-requisito para obtenção do título de Mestre em Física.

Aprovada em: 06/04/2022

Narcizo Marques de Souza Neto  
Presidente da Comissão e Orientador

Danusa do Carmo  
Coorientadora

Kennedy Leite Agra  
Examinador Interno

Marcio Medeiros Soares  
Examinador Externo



Documento assinado eletronicamente por **Danusa do Carmo, Usuário Externo**, em 06/04/2022, às 19:03, conforme horário oficial de Brasília, com



fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **KENNEDY LEITE AGRA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 06/04/2022, às 23:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Narcizo Marques de Souza Neto, Usuário Externo**, em 07/04/2022, às 08:44, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Márcio Medeiros Soares, Usuário Externo**, em 07/04/2022, às 09:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufcg.edu.br/autenticidade>, informando o código verificador **2211362** e o código CRC **41ED8332**.

---



MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**  
POS-GRADUACAO EM FISICA

Rua Aprigio Veloso, 882, - Bairro Universitario, Campina Grande/PB, CEP 58429-900

REGISTRO DE PRESENÇA E ASSINATURAS

REGISTRO DE PRESENÇA E ASSINATURAS

ATA DA DEFESA PARA CONCESSÃO DO GRAU DE MESTRE EM FÍSICA, REALIZADA EM 06 DE ABRIL DE 2022

Aos seis dias do mês de abril do ano de dois mil e vinte e dois, reuniram-se em caráter de solenidade pública, os membros da comissão designada para avaliar **VANESSA CARREÑO DIAZ** ao grau de Mestre em Física, área de concentração Física. Foram componentes da Banca Examinadora os especialistas: o professor **Narcizo Marques de Souza Neto** (Orientador) – Doutor em Física, a professora **Danusa do Carmo** (coorientadora) – Doutora em Física, o professor **Kennedy Leite Agra** – Doutor em Física, o professor **Marcio Medeiros Soares** – Doutor em Física, sendo o primeiro e a segunda integrantes do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS, o terceiro é membro do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Campina Grande, e o quarto, integrante do corpo docente da Universidade Federal da Paraíba. HORA DE INÍCIO: **14h00min** – LOCAL: **Sala Virtual, em virtude da suspensão de atividades na UFCG decorrente do corona vírus**. Dando início aos trabalhos, o Presidente da Banca, professor **Narcizo Marques de Souza Neto**, após declarar os objetivos da reunião, apresentou o(a) candidato(a) **VANESSA CARREÑO DIAZ**, a quem concedeu a palavra para que dissertasse oral e sucintamente sobre o tema apresentado, intitulado **“Estudo do efeito de proximidade em interfaces supercondutora/ferromagnética por espectroscopia de absorção de raios X”**. Após discorrer o referido tema, o(a) candidato(a) foi arguido(a) pelos examinadores na forma regimental. Ato contínuo, passou a Comissão, em caráter secreto, a proceder a avaliação e julgamento do trabalho, concluindo por atribuir-lhe o conceito Aprovado. Face à aprovação, declarou o Presidente estar o(a) avaliado(a), legalmente habilitado(a) a receber o Grau de Mestre em Física, cabendo à Universidade Federal de Campina Grande, providências para a expedição do Diploma a que o(a) mesmo(a) faz jus. Nada mais havendo a tratar, foi lavrada a ata, que será submetida à aprovação da Comissão Examinadora. Campina Grande, 06 de abril de 2022.

**Narcizo Marques de Souza Neto**

**Danusa do Carmo**  
Coorientadora

**Kennedy Leite Agra**  
Examinador Interno

**Marcio Medeiros Soares**  
Examinador Externo

**Vanessa Carreño Diaz**  
Candidato(a)

**João Rafael Lúcio dos Santos**  
Coordenador do Programa

## 2 - APROVAÇÃO

2.1. Segue a presente Ata de Defesa de Tese de Mestrado do(a) candidato(a) **VANESSA CARREÑO DIAZ**, assinada eletronicamente pela Comissão Examinadora acima identificada.

2.2. No caso de examinadores externos que não possuam credenciamento de usuário externo ativo no SEI, para igual assinatura eletrônica, os examinadores internos signatários certificam que os examinadores externos acima identificados participaram da defesa da tese e tomaram conhecimento do teor deste documento.



Documento assinado eletronicamente por **JOAO RAFAEL LUCIO DOS SANTOS, COORDENADOR(A)**, em 06/04/2022, às 18:24, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **Vanessa Carreño Diaz, Usuário Externo**, em 06/04/2022, às 18:41, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **Danusa do Carmo, Usuário Externo**, em 06/04/2022, às 19:05, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **KENNEDY LEITE AGRA, PROFESSOR DO MAGISTERIO SUPERIOR**, em 06/04/2022, às 23:33, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).



Documento assinado eletronicamente por **Narcizo Marques de Souza Neto, Usuário Externo**, em 07/04/2022, às 08:45, conforme horário oficial de



Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).

---



Documento assinado eletronicamente por **Márcio Medeiros Soares, Usuário Externo**, em 07/04/2022, às 09:29, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 8º, caput, da [Portaria SEI nº 002, de 25 de outubro de 2018](#).

---



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site <https://sei.ufcg.edu.br/autenticidade>, informando o código verificador **2211008** e o código CRC **368B4332**.

---

**Referência:** Processo nº 23096.014847/2022-79

SEI nº 2211008

*A meu companheiro da vida, Diego Giraldo Guzman.*

---

---

# AGRADECIMENTOS

---

Primeiramente gostaria de agradecer a Deus, pela oportunidade de realizar mais esse sonho.

Agradeço ao pesquisador Dr. Narcizo M. Souza Neto, meu orientador e, portanto, um dos principais responsáveis pela realização desta dissertação, dando-me a oportunidade de continuar com meus estudos de mestrado, aceitando-me em seu projeto de pesquisa.

À minha co-orientadora Danusa do Carmo por todo o apoio prestado, pela sua orientação, sugestão, estímulo e competência com que conduziu este trabalho.

Ao Rodrigo Torrão e ao professor Flávio Garcia pelo auxílio nos experimentos realizados no CBPF e na análise dos dados, cujos resultados foram, sem dúvida, importantes para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço especialmente a Marina Raboni, minha colega no LNLS, pelo seu tempo e paciência com que me ensinou e me acompanhou em cada processo experimental realizado.

Ao pesquisador Ricardo D. dos Reis e ao Lucas H. Francisco pelo apoio nas medidas na linha de luz EMA e pelo auxílio na análise dos dados obtidos. Todas as discussões foram de grande ajuda e aprendi muito com vocês.

Agradeço ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFCG, ao senhor Helio e ao professor João pela disponibilidade em me auxiliar nos documentos e declarações requeridas pela pós-graduação, e aos demais professores da Unidade Acadêmica de Física da UFCG que contribuíram com a minha formação.

Agradeço aos laboratórios de pesquisa: Micro e Nano fabricação e LME do Laboratório Nacional de Nanotecnologia, LCTE e linha de luz EMA do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron e o Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, nos quais foram realizados os procedimentos experimentais que possibilitaram esse trabalho de pesquisa.

Agradeço ao instituto Serrapilheira e à Fundação Arthur Bernardes (FUNARBE) pelo auxílio financeiro referente a bolsa de Mestrado.

Agradeço aos meus familiares pelo apoio, confiança e incentivo.

E por fim, quero agradecer de forma especial ao meu namorado Diego Giraldo por toda a ajuda, tanto acadêmica quanto pessoal. Seu apoio foi e tem sido fundamental para que eu alcance meus objetivos.

# RESUMO

O estudo de sistemas de camadas de filmes com materiais supercondutores tem despertado grande interesse na pesquisa de novos materiais, visto que além de possuírem ampla aplicabilidade tecnológica, oferecem possibilidades fascinantes de observar novos fenômenos na supercondutividade. Esta última característica é a de maior motivação para este trabalho de dissertação, que trata do estudo do efeito de proximidade que ocorre quando um material supercondutor (SC) está em contato com um material ferromagnético (FM) na forma de camadas de filmes sobrepostos. Como material supercondutor foram crescidos filmes de MoRe através da técnica de *magnetron sputtering* por codeposição, e diferentes técnicas foram utilizadas para as caracterizações magnética, elétrica, química e cristalina desses filmes, a fim de obter os parâmetros de crescimento adequados para a confecção das bicamadas SC/FM. O crescimento dos filmes de MoRe foi um dos desafios, visto que, para poder estudar o efeito de proximidade, esses deveriam ter alta temperatura crítica (próximo de 10 K) e baixa rugosidade. Para o crescimento das bicamadas, como material ferromagnético foram crescidos filmes de Co e Py (NiFe) com espessuras variando entre 1 e 50 nm e um decréscimo da temperatura crítica supercondutora foi observado em função da espessura da camada ferromagnética. Este comportamento da temperatura crítica em bicamadas SC/FM tem sido estudado na literatura, mas muito pouco é relatado sobre o efeito de proximidade do ponto de vista microscópico. Neste trabalho, propomos estudar a transferência de carga que ocorre nas interfaces das bicamadas SC/FM devido ao efeito de proximidade. Para isso foi utilizada a técnica de espectroscopia de absorção de raios X em incidência rasante devido à sua seletividade química e orbital, e pela sua sensibilidade à profundidade do material. Esses espectros de XANES foram realizados nas bordas  $L_{2,3}$  do Re e na borda  $K$  do Co para diferentes temperaturas. Diferenças nos espectros de XANES foram observadas nas bordas  $L_{2,3}$  do Re em baixas temperaturas próximas à transição supercondutora e em temperaturas mais altas bastante distantes desta transição, indicando mudanças na estrutura eletrônica do Re que podem estar associadas a uma transferência de carga pelo efeito de proximidade ou a um acoplamento de spin-órbita nas bordas  $L_{2,3}$  do Re.

**Palavras-chave:** Materiais supercondutores, materiais ferromagnéticos, bicamadas SC/FM, efeito de proximidade, XANES, acoplamento spin-órbita.



# ABSTRACT

The study of thin films systems with superconducting materials has been a great interest in the research of new materials, since in addition to having wide technological applicability, they offer fascinating possibilities to observe new phenomena in superconductivity. This last feature is the main motivation for this dissertation work, which deals with the study of the proximity effect that occurs when a superconducting material is in contact with a ferromagnetic material in the form films. As a superconducting material, MoRe films were grown using *magnetron sputtering* by codeposition, and different techniques were used for the magnetic, electrical, chemical and crystalline characterization of these films, in order to obtain the appropriate growth parameters for the fabrication of SC/FM bilayers. The growth of MoRe films was one of the challenges since, in order to study the proximity effect, they should have a high critical temperature (close to 10 K) and low roughness. For the growth of the bilayers, as ferromagnetic material, Co and Py (NiFe) films were grown with different thicknesses varying between 1 and 50 nm and the decrease of the superconducting critical temperature was observed as a function of the thickness of the ferromagnetic layer. This critical temperature behavior in SC/FM bilayers has been studied in the literature, but very little is reported on the proximity effect from a microscopic point of view. In this work, we propose to study the charge transfer that occurs at the interfaces of the SC/FM bilayers due to the proximity effect. For this, the X-ray absorption spectroscopy technique was used in grazing incidence due to its chemical and orbital selectivity, and its sensitivity to the depth of the material. These XANES spectra were performed at the  $L_{2,3}$  edges of Re and the  $K$  edge of Co for different temperatures. Differences in the XANES spectra were observed at the  $L_{2,3}$  edges of Re at low temperatures close to the superconducting transition and at higher temperatures quite far from this transition, indicating changes in the electronics of Re that may be associated with a transfer of charge by the proximity effect or a spin-orbit coupling at the edges  $L_{2,3}$  of Re.

**Key words:** Superconducting materials, ferromagnetic materials, SC/FM bilayers, proximity effect, XANES, spin-orbit coupling.



---

# LISTA DE ILUSTRAÇÕES

---

Figura 1 – Efeito da presença de um campo magnético nos spins dos elétrons de um material diamagnético (a) antes, (b) durante e (c) depois de aplicar um campo magnético. . . . .	31
Figura 2 – Efeito da presença de um campo magnético nos spins dos elétrons de um material paramagnético (a) antes, (b) durante e (c) depois de aplicar um campo magnético. . . . .	32
Figura 3 – Curva característica de histerese magnética. . . . .	33
Figura 4 – Representação esquemática de um núcleo atômico orbitando um elétron. Figura adaptada da referência [29]. . . . .	38
Figura 5 – Resistência elétrica em função da temperatura para uma amostra de Hg obtida por Kamerlingh Onnes mostrando a transição para o estado supercondutor a uma temperatura de 4,2 K. Figura removida da referência [30]. . . . .	39
Figura 6 – Salto do calor específico no supercondutor de Al em comparação com o calor específico no estado normal. Figura removida da referência [33]. . . . .	41
Figura 7 – Efeito dos procedimentos FC e ZFC para um supercondutor e para um condutor ideal. Os símbolos N, SC e CI denotam, respectivamente, um condutor normal, um supercondutor e um condutor ideal. Figura adaptada da referência [36]. . . . .	42
Figura 8 – Dependência do campo crítico supercondutor com a temperatura para (a) supercondutores do tipo I e (b) supercondutores do tipo II. . . . .	43
Figura 9 – Resposta da magnetização com o aumento do campo magnético aplicado para (a) supercondutores do tipo I e (b) supercondutores do tipo II. . . . .	44
Figura 10 – Penetração do campo magnético na superfície de um supercondutor. . . . .	46
Figura 11 – Representação esquemática da formação de um par de Cooper pela interação elétron-fônon. Figura adaptada da referência [41]. . . . .	49
Figura 12 – Representação das reflexões especular e de Andreev em uma interface metal normal/supercondutor. Figura adaptada da referência [5]. . . . .	52

Figura 13 – Decaimento do parâmetro de ordem supercondutor na interface SC/MN e a separação dos elétrons do par de Cooper ao penetrar o metal normal. . . . .	53
Figura 14 – Diferença entre materiais ferromagnéticos e supercondutores. Em um material ferromagnético (perfeito), todos os spins estão alinhados, resultando em magnetização total diferente de zero. No estado supercondutor, pares de elétrons com spin oposto (singleto) são formados resultando em momento magnético total zero. . . . .	54
Figura 15 – Diagrama geral do comportamento do parâmetro de ordem na interface (a) supercondutor/metal normal e (b) supercondutor-ferromagneto. Figura removida da referência [5]. . . . .	55
Figura 16 – (a) Dependência não monotônica de $T_c$ com a espessura da camada ferromagnética $d_{FeN}$ para bicamadas NbN/FeN com $d_{NbN} \approx 10,3$ nm e $d_{NbN} \approx 6,0$ nm. (b) Dependência de $T_c$ das bicamadas de NbN/FeN com a espessura da camada de NbN. A espessura do FeN foi fixada em 30 nm. Figura removida da referência [55]. . . . .	56
Figura 17 – (a) Temperaturas de transição supercondutoras $T_c$ vs $d_{Gd}$ em multicamadas Nb/Gd com $d_{Nb} = 600 \text{ \AA}$ e $500 \text{ \AA}$ . (b) Temperatura de ordem ferromagnética $T_{curie}$ vs espessura da camada $d_{Gd}$ para duas séries de multicamadas Nb/Gd com $d_{Nb} = 400 \text{ \AA}$ e $500 \text{ \AA}$ . Figura removida da referência [6]. . . . .	57
Figura 18 – (a) Temperaturas de transição supercondutoras $T_c$ vs $d_{Fe}$ em tricamadas Fe/Nb/Fe com $d_{Nb} = 400 \text{ \AA}$ e $450 \text{ \AA}$ . (b) Magnetização do Fe em função da temperatura para amostras Fe/Nb/Fe com $d_{Nb} = 400 \text{ \AA}$ e $d_{Fe} = 0$ (círculos abertos) e $d_{Fe} = 7 \text{ \AA}$ (círculos fechados). A curva sólida representa o comportamento esperado para a magnetização do Fe no estado paramagnético (lei de Curie). Figura removida da referência [53].	58
Figura 19 – Transmissão de raios X através de uma amostra uniforme. . . . .	60
Figura 20 – Representação dos processos de excitação e decaimento (a) Um fóton de raios X com energia suficiente promove um elétron de um nível profundo para níveis desocupados acima do nível de Fermi (b) Um elétron de um nível superior cai para o buraco deixado pelo processo de absorção, e emite um fóton de fluorescência para manter a conservação de energia. Figura adaptada da referência [11]. . . . .	61
Figura 21 – Região próxima a uma borda de absorção XANES. As oscilações após da borda de absorção são chamadas de oscilações EXAFS. Figura adaptada da referência [11]. . . . .	62

Figura 22 – Comparação entre as regiões de EXAFS e XANES em relação às funções de onda de estado final para a excitação de níveis profundos de uma molécula diatômica, em alta energia, representando a região de EXAFS, e em baixa energia, representando a região de XANES. As curvas pontilhadas são as funções de onda do fotoelétron emitido. Figura removida da referência [59]. . . . .	63
Figura 23 – Dados experimentais de XANES ajustados em função da energia e vários ângulos rasantes para um filme de FePt. <i>inset</i> superior: medidas GIXAS aumentando os ângulos rasantes mostrando a dependência das características dos espectros de XANES com a profundidade de penetração ou ângulo rasante. As flechas correspondem a um aumento no ângulo rasante. <i>inset</i> inferior: função peso $w$ para os dois componentes (FePt e Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ), para o perfil de oxidação correspondente ao melhor ajuste. Figura removida da referência [12]. . . . .	67
Figura 24 – Representação do processo de deposição de um filme por <i>co-sputtering</i> (esquerda) e <i>sputtering</i> (direita). . . . .	70
Figura 25 – Representação das diferentes configurações entre filmes supercondutores e ferromagnéticos nos quais acontece o efeito de proximidade. . . . .	73
Figura 26 – (a) Representação geral do funcionamento da Microscopia de Força Atômica (AFM). (b) Comportamento qualitativo da dependência do potencial da força interatômica com a distância entre a ponta de prova e a superfície da amostra. (c) Dependendo do regime de forças escolhido existem três modos de operação: contato, não-contato e contato-intermitente. Figuras adaptadas das referências [70, 72]. . . . .	75
Figura 27 – Representação do processo de medida pela técnica de XRF e dos processos de absorção e emissão de raios X de fluorescência. Figura adaptada da referência [75]. . . . .	76
Figura 28 – Microscópio eletrônico por varredura (MEV-FEG) instalado no LabNano do CBPF. . . . .	77
Figura 29 – Representação do processo de difração de raios X de acordo com a Lei de Bragg. . . . .	79
Figura 30 – (a) Foto do Magnetômetro PPMS DynaCool (Quantum Design) do CBPF. (b) Geometria das bobinas de detecção. Ao lado direito é mostrada uma curva do sinal de tensão em função da posição. Figura adaptada da referência [78]. . . . .	80
Figura 31 – Foto dos contatos para as medidas de resistência elétrica de filmes pelo método de quatro pontas. O filme está sobre um puck. . . . .	81
Figura 32 – Esquema geral (esquerda) e foto (direita) do arranjo experimental usado para medidas de GIXAS. Figura adaptada da referência [11]. . . . .	82

Figura 33 – Diagrama geral do processo de alinhamento da amostra para obter os ângulos de trabalho para as medidas de XANES. . . . .	84
Figura 34 – Fotos da montagem dos sensores de temperatura e dos contatos elétricos da amostra inserida no criostato. . . . .	84
Figura 35 – Representação esquemática da estrutura cristalina cúbica do grupo espacial (a) $Pm - 3n$ e (b) $Im - 3m$ . . . . .	88
Figura 36 – (a) CIF do grupo espacial $Im - 3m$ para Mo(60%)Re(40%) com parâmetro de rede $a = 3,1240 \text{ \AA}$ [89] (b) CIF do grupo espacial $Pm - 3n$ para Mo(70%)Re(30%) com parâmetro de rede $a = 4,9820 \text{ \AA}$ [14]. . . . .	88
Figura 37 – Difratogramas dos filmes de MoRe depositados com diferentes potências e com as temperaturas do substrato de (a) $T_s = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ (b) $T_s = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ . O símbolo asterisco (*) indica que esses são picos pertencentes ao substrato. 89	89
Figura 38 – (a) Momento magnético em função da temperatura de um filme de MoRe (MoRe-CC5) com campo magnético aplicado de 20 Oe. (b) Momento magnético em função do campo magnético aplicado (escala logarítmica) para um filme de MoRe (MoRe-CC5) nas temperaturas de 5 K (azul) e 8 K (magenta). . . . .	89
Figura 39 – Dependência da temperatura crítica com o parâmetro de rede dos filmes de MoRe, calculado pelo pico de difração do plano (210) do grupo espacial $Pm - 3n$ . A linha pontilhada azul marca o valor do parâmetro de rede do CIF de referência [14]. . . . .	91
Figura 40 – Dependência do parâmetro de rede do pico de difração do plano (210) do grupo espacial $Pm - 3n$ com a concentração de Re nos filmes de MoRe crescidos nas temperaturas de 300 °C (círculos vermelhos) e 600 °C (quadrados pretos). O valor do parâmetro de rede do CIF de referência está mostrado em azul [14]. . . . .	92
Figura 41 – Dependência da temperatura crítica com a concentração de Re nos filmes de MoRe crescidos nas temperaturas de 300 °C (círculos vermelhos) e 600 °C (quadrados pretos). . . . .	93
Figura 42 – Dependência do %Re nos filmes de MoRe com a razão entre as taxas de deposição do Mo e do Re para as amostras crescidas a 600 °C. . . . .	94
Figura 43 – Imagens óticas dos “defeitos” na superfície dos filmes (a) MoRe-CC3 (%Re $\sim$ 40) e (b) MoRe-CC5 (%Re $\sim$ 15). . . . .	95
Figura 44 – Imagens por EDS para o filme MoRe-CC5. A composição química do filme é identificada diferenciando cada elemento por cor. (a) Imagem eletrônica, (b) O- $K_{\alpha_1}$ (c) Mo- $L_{\alpha_1}$ (d) Re- $L_{\alpha_1}$ . . . . .	96
Figura 45 – Diferenças na temperatura crítica de filmes de MoRe crescidos a temperatura ambiente com <i>cap layer</i> (azul) e sem <i>cap layer</i> (vermelho) mediante a aplicação de um campo magnético externo. . . . .	97

Figura 46 – (a) Difractogramas de filmes de MoRe crescidos nas mesmas potências e em diferentes temperaturas de deposição. (b) Dependência da temperatura crítica com a temperatura de deposição para amostras de filme MoRe. . . . .	98
Figura 47 – Imagens de AFM da superfície dos filmes de MoRe em diferentes temperaturas do substrato: (a) 26 °C (b) 100 °C (c) 300 °C e (d) 600 °C. . . . .	99
Figura 48 – Dependência da temperatura crítica de filmes de MoRe com a espessura.	100
Figura 49 – Transição supercondutora do filme de MoRe crescido a temperatura ambiente e com espessura de 150 nm. O início ( $T_c$ - <i>onset</i> ) e o final ( $T_c$ - <i>zero</i> ) da transição estão destacados. . . . .	101
Figura 50 – Campo crítico superior do filme de MoRe crescido a temperatura ambiente e com espessura de 150 nm. Os valores foram obtidos por medidas de resistência elétrica. . . . .	102
Figura 51 – Dependência da temperatura de transição supercondutora $T_c$ com a espessura da camada ferromagnética de (a) Co e (b) Py. . . . .	104
Figura 52 – Espectros normalizados de XANES na borda $K$ do Co para a bicamada SC/FM de Mo(150 nm)/Co(50 nm) em 3 temperaturas diferentes. . . . .	106
Figura 53 – Espectros normalizados de XANES para a bicamada SC/FM de Mo(150 nm)/Co(50 nm) em 3 temperaturas diferentes. (a) Borda $L_2$ do Re (b) Borda $L_3$ do Re. . . . .	107
Figura 54 – Resultados para <i>branching ratio</i> obtidos pela intensidade das bordas dos espectros de absorção medidos nas bordas $L_2$ e $L_3$ do Re na bicamada MoRe(150 nm)/Co(50 nm). . . . .	108



---

## LISTA DE TABELAS

---

Tabela 1 – Nomenclatura das bordas de absorção e seus respectivos níveis eletrônicos	62
Tabela 2 – Parâmetros para o crescimento do primeiro conjunto de filmes de MoRe pela técnica de <i>co-sputtering</i> .	72
Tabela 3 – Parâmetros de deposição por <i>sputtering</i> das bicamadas SC/FM.	73
Tabela 4 – Gases utilizados nas câmaras de ionização e suas concentrações para as medidas de XANES em cada uma das bordas de absorção.	83
Tabela 5 – Parâmetros de deposição e as correspondentes estequiometrias obtidas, temperaturas críticas e campos críticos dos filmes de MoRe.	90
Tabela 6 – Rugosidade e espessura dos filmes de MoRe crescidos pelo o método de <i>magnetron sputtering</i> em diferentes temperaturas do substrato.	98
Tabela 7 – Leituras dos sensores de temperatura A e B localizados, respectivamente, no dedo frio do criostato e atrás do porta-amostras, e a resistência elétrica do MoRe durante as medidas de XANES.	105



---

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

---

SC	Supercondutor
FM	Ferromagneto
MN	Metal Normal
XAS	Espectroscopia de Absorção de Raios X (em inglês, X-ray Absorption Spectroscopy)
XANES	Espectroscopia de Absorção de Raios X Próxima à Borda (em inglês, X-ray Absorption Near Edge Structure)
EXAFS	Estrutura Fina de Absorção de Raios X Estendida (em inglês, Extended X-ray Absorption Fine-Structure Spectroscopy )
GIXAS	Espectroscopia de Absorção de Raios X em Incidência Rasante (em inglês, Grazing Incidence X-ray Absorption Spectroscopy)
AFM	Microscopia de Força Atômica (em inglês, Atomic Force Microscopy)
XRF	Fluorescência de Raios X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X
MEV	Microscópio eletrônico por varredura
XRD	Difratometria de Raios X
ZFC	em inglês, Zero Field Cooled
FC	em inglês, Field Cooled
PPMS	em inglês, Physical Property Measurement System
$\vec{H}$	Campo Magnético

$\vec{H}_C$	Campo Magnético Coercivo
$\vec{H}_c$	Campo Magnético Crítico
$\vec{M}$	Magnetização
$\vec{M}_s$	Magnetização de Saturação
$\vec{M}_R$	Magnetização Remanescente
$\vec{B}$	Indução Magnética
$\chi$	Susceptibilidade Magnética
$\mu$	Permeabilidade Magnética
$\mu_r$	Permeabilidade Magnética relativa
$T_C$	Temperatura de Curie
$T_c$	Temperatura de Crítica
$T_s$	Temperatura do substrato
$I_c$	Corrente Crítica
$\vec{E}$	Campo Elétrico
$\vec{F}$	Força Elétrica
$\rho$	Resistividade Elétrica
$\rho_m$	Densidade de Massa
$\vec{J}$	Densidade de Corrente Elétrica
$\vec{J}_s$	Densidade de Corrente Elétrica dos Super Elétrons
$n$	Densidade de Elétrons
$n_n$	Densidade de Elétrons Normais
$n_s$	Densidade de Super Elétrons
$\lambda_L$	Profundidade de Penetração de London
$\vec{A}$	Potencial Vetorial
$\xi_0$	Comprimento de coerência
$\xi_{MN}$	Comprimento de coerência Metal Normal

$\xi_{FM}$	Comprimento de coerência Ferromagneto
$\psi(\vec{r})$	Parâmetro de Ordem Supercondutor
$D$	Coefficiente de difusão dos Elétrons
$d$	Espessura
$E$	Energia
$R$	Rugosidade
$a$	Parâmetro de Rede
$N_a$	Número de Avogadro
$\sigma$	Seção de Choque
$P_{Mo}$	Potência Aplicada no Alvo de Molibdênio
$P_{Re}$	Potência Aplicada no Alvo de Rênio
$l$	Caminho Livre Médio



---

# SUMÁRIO

---

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>23</b>
<b>1.1</b>	<b>Organização do Trabalho</b>	<b>25</b>
<b>2</b>	<b>INTRODUÇÃO AO MAGNETISMO E À SUPERCONDUTIVIDADE</b>	<b>27</b>
<b>2.1</b>	<b>Magnetismo</b>	<b>27</b>
2.1.1	Materiais Diamagnéticos	29
2.1.2	Materiais Paramagnéticos	30
2.1.3	Materiais Ferromagnéticos	32
2.1.3.1	Teoria do campo molecular	34
2.1.3.2	Interação de Troca	35
2.1.4	Acoplamento spin-órbita	37
<b>2.2</b>	<b>Supercondutividade</b>	<b>39</b>
2.2.1	Supercondutores dos tipos I e II	42
2.2.2	Teorias da Supercondutividade	44
2.2.2.1	Teoria de London	44
2.2.2.2	Teoria Ginzburg-Landau	47
2.2.2.3	Teoria BCS	48
<b>3</b>	<b>EFEITO DE PROXIMIDADE</b>	<b>51</b>
<b>3.1</b>	<b>Interface supercondutor/metal normal</b>	<b>51</b>
<b>3.2</b>	<b>Interface supercondutor/ferromagneto</b>	<b>53</b>
<b>4</b>	<b>ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X</b>	<b>59</b>
<b>4.1</b>	<b>A região de XANES</b>	<b>62</b>
<b>4.2</b>	<b>XAS em incidência rasante</b>	<b>64</b>
4.2.1	Dependência com a profundidade dos espectros de absorção	65
<b>5</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>69</b>
<b>5.1</b>	<b>Crescimento das amostras</b>	<b>69</b>
5.1.1	Deposição de filmes por <i>magnetron sputtering</i>	69
5.1.2	Configurações das amostras	71
<b>5.2</b>	<b>Caracterização morfológica por microscopia de força atômica</b>	<b>73</b>
<b>5.3</b>	<b>Fluorescência de raios X</b>	<b>75</b>

5.3.1	Espectroscopia de energia dispersiva . . . . .	76
<b>5.4</b>	<b>Caracterização estrutural por difratometria de raios X . . . . .</b>	<b>78</b>
<b>5.5</b>	<b>Caracterizações magnética e elétrica . . . . .</b>	<b>79</b>
5.5.1	Magnetometria . . . . .	79
5.5.2	Transporte elétrico . . . . .	81
<b>5.6</b>	<b>Caracterização eletrônica por GIXAS . . . . .</b>	<b>82</b>
<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES . . . . .</b>	<b>85</b>
<b>6.1</b>	<b>Filmes supercondutores de MoRe . . . . .</b>	<b>85</b>
6.1.1	Propriedades estruturais e supercondutoras . . . . .	87
6.1.2	Efeito da concentração de Re . . . . .	92
6.1.3	Superfície dos filmes . . . . .	94
6.1.4	Influência da temperatura do substrato . . . . .	96
6.1.5	Dependência com a espessura . . . . .	99
6.1.6	O filme de MoRe escolhido . . . . .	100
<b>6.2</b>	<b>Efeito de proximidade em bicamadas MoRe/Co e MoRe/Py . . . . .</b>	<b>102</b>
6.2.1	Variação da temperatura crítica supercondutora com a espessura da camada ferromagnética . . . . .	103
6.2.2	Medidas de XANES . . . . .	103
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES . . . . .</b>	<b>109</b>
	<b>REFERÊNCIAS . . . . .</b>	<b>113</b>

---

## CAPÍTULO 1

---

# INTRODUÇÃO

---

Filmes supercondutores e sistemas de multicamadas se destacam pelas possibilidades de descoberta de novos fenômenos em supercondutividade e em aplicações tecnológicas. Muitos estudos têm sido realizados pela intercalação de camadas supercondutoras (SC) e não-supercondutoras (NSC), com o objetivo de investigar a interação entre camadas supercondutoras em função do acoplamento de forças entre elas. Nesse sentido, investigações de sistemas de multicamadas levaram a importantes descobertas tecnológicas, como, por exemplo, as junções Josephson, que se baseiam no tunelamento de pares de Cooper e vem sendo utilizadas em diversas aplicações [1]. Além disso, o estudo de multicamadas constituídas por supercondutores e materiais não supercondutores revelou diferentes propriedades e características causadas pelo efeito de proximidade, fenômeno que aparece nas interfaces entre um material SC e um material NSC [2, 3]. Do ponto de vista macroscópico, o efeito de proximidade em uma interface formada por um supercondutor e um metal normal (SC/MN) é bem conhecido, a partir do qual observa-se uma queda exponencial do parâmetro de ordem do supercondutor em função da espessura da camada de metal normal, devido à transferência de carga através da interface entre esses materiais. Uma forma de entender essas transferências de carga pelo efeito de proximidade é através das chamadas reflexões de Andreev, nas quais elétrons normais e pares de Cooper são convertidos entre si na interface [4].

Neste trabalho iremos nos concentrar em estudar o efeito de proximidade em sistemas de bicamadas de filmes supercondutor/ferromagneto. Ao trocar a camada de metal normal (MN) por uma camada ferromagnética (FM), o efeito de proximidade torna-se ainda mais interessante, visto que ferromagnetismo e supercondutividade são considerados fenômenos antagônicos uma vez que este último é destruído na presença do primeiro. Por um lado, os materiais ferromagnéticos caracterizam-se por admitir a presença de um campo magnético aplicado em seu interior e suas propriedades magnéticas são favorecidas com a

aplicação deste campo. Por outro lado, os materiais supercondutores são formados por pares de elétrons com spin oposto, portanto, suas propriedades são afetadas na presença do campo magnético aplicado, uma vez que este campo tenderia a alinhar seus spins, desfazendo os pares de Cooper. Porém, apesar de sua natureza oposta, podemos dizer que esses materiais também possuem similaridade, uma vez que suas propriedades se devem a distribuições eletrônicas que dependem de uma determinada temperatura crítica (e de uma determinada ordem).

A coexistência entre os fenômenos de magnetismo e supercondutividade pode ser estudada através de amostras de camadas de filmes magnéticos e supercondutores sobrepostos, sistemas SC/FM (supercondutor/ferromagneto) [5]. Essa união de materiais dá origem ao efeito de proximidade, em que é possível observar o aparecimento de propriedades supercondutoras em materiais ferromagnéticos devido à passagem dos pares de Cooper do supercondutor pela interface até uma certa distância característica do material com o qual está em contato [5]. Por outro lado, o supercondutor também é modificado pelo efeito de proximidade em sistemas SC/FM, resultando no decaimento oscilatório não monotônico da temperatura crítica supercondutora ( $T_c$ ), em função da espessura da camada ferromagnética devido à transferência de carga nessas interfaces [6].

O efeito de proximidade é observado em diferentes configurações de amostras formadas por filmes supercondutores e ferromagnéticos. Por exemplo, para o caso de sistemas em que duas camadas supercondutoras são separadas por uma camada ferromagnética (SC/FM/SC) [6, 7, 8] é verificado que a função de onda supercondutora se estende ao longo do material ferromagnético com uma fase. A medida que a espessura do filme ferromagnético varia, a fase relativa entre os filmes supercondutores adjacentes varia. Então é possível passar de uma fase 0 entre eles para uma fase  $\pi$ , que se traduz de um máximo na  $T_c$  para um mínimo. Este comportamento não monotônico da temperatura crítica supercondutora com a espessura da camada ferromagnética foi previsto por Buzdin [5] e Radovic [9] no início de 1990 e foi experimentalmente medido por Jiang et al. em sistemas Nb/Gd multicamadas em 1995 [6]. Este resultado foi conclusivo e forneceu a primeira evidência experimental para a fase  $\pi$  prevista em sistemas SC/FM/SC. No caso das bicamadas SC/FM, a oscilação não monotônica da temperatura crítica em função da espessura da camada ferromagnética se deve ao fato de que quando o par de Cooper do material supercondutor consegue cruzar a interface na direção do material ferromagnético, o par encontrará um campo de troca. Suponha que o spin para cima de um dos elétrons que compõem o par de Cooper esteja alinhado paralelamente a esse campo. Sua energia será então diminuída por um valor  $h$ , onde  $h$  é o valor do campo de troca [10]. No entanto, a energia do segundo elétron com spin para baixo será aumentada no mesmo valor. Para compensar a variação de energia sofrida pelo par, o elétron de spin para cima aumentará sua energia cinética, enquanto o elétron de spin para baixo a diminuirá. Como resultado desta compensação, o centro de massa do par adquire um momento  $2q = 2\hbar\Delta p = 2h/v_F$ ,

gerando uma modulação do parâmetro de ordem com período  $\pi v_F/h$  [10].

A maioria dos trabalhos realizados em sistemas híbridos SC/FM tem se concentrado principalmente no estudo do efeito de proximidade do ponto de vista macroscópico, mostrando como as propriedades supercondutoras e magnéticas variam com a sobreposição desses materiais. O objetivo deste trabalho é estudar o efeito de proximidade em sistemas de bicamadas supercondutor/ferromagneto usando espectroscopia de absorção de raios X em incidência rasante (GIXAS) para investigar o que acontece na interface desses filmes à nível microscópico eletrônico (estrutura, ordenamentos, interações, etc). A técnica de GIXAS além de ser uma técnica seletiva ao elemento químico e ao orbital, fornece informações resolvidas em profundidade, dando uma descrição mais detalhada da estrutura local na interface [11, 12]. Como camada supercondutora, foram crescidos filmes de MoRe e no caso da camada ferromagnética filmes de Co e Py (NiFe). Esses materiais foram escolhidos em função dos valores de suas bordas de absorção (Foram investigadas as bordas  $L_{2,3}$  para o caso de Re e a borda  $K$  para o Co) cujos valores podem ser acessados na linha de luz EMA do Sirius (3 - 30 keV) [13]. Além disso, com base em revisões bibliográficas, os filmes supercondutores de MoRe crescidos pelo método de *sputtering*, apresentam temperaturas críticas de até 15 K para espessuras volumétricas em torno de 6  $\mu m$  [14], e essas altas temperaturas ainda persistem para filmes finos de MoRe com espessuras de 20 -10 nm com temperaturas críticas de 12 K e 9,7 K, respectivamente [15, 16]. As propriedades estruturais e supercondutoras de filmes dependem do método de crescimento do filme e dos valores dos parâmetros experimentais utilizados durante o processo de crescimento, como a potência de deposição e a temperatura do substrato. Dessa forma, um dos objetivos desse trabalho é determinar as condições ótimas de crescimento para obter filmes de MoRe com boas propriedades supercondutoras, como alta temperatura crítica, e com a superfície pouco rugosa de forma a obter interfaces SC/FM bem definidas, visto que o efeito de proximidade depende da transparência na interface entre o supercondutor e sua camada vizinha.

## 1.1 Organização do Trabalho

A presente dissertação está organizada em 6 capítulos, dos quais os capítulos 2 e 3 contém uma breve revisão sobre as propriedades físicas do sistema estudado, os capítulos 4 e 5 abrangem as técnicas experimentais e a metodologia empregada e nos capítulos 6 e 7 são apresentados os resultados e as conclusões obtidos com esse trabalho.

No [Capítulo 2](#), apresentamos uma introdução dos conceitos relevantes para o entendimento do magnetismo e a supercondutividade. A revisão dos diferentes tipos de ordenamentos magnéticos e suas principais propriedades, dando mais ênfase aos materiais ferromagnéticos, seu comportamento e teorias. A seguir abordamos as principais caracte-

rísticas dos materiais supercondutores, tipos de supercondutores e as teorias desenvolvidas para explicar a supercondutividade. Mais detalhes sobre os fenômenos de magnetismo e supercondutividade podem ser consultados nos livros das referências [17, 18, 19], e [3, 20] respectivamente.

No [Capítulo 3](#), apresentamos uma revisão sobre o efeito de proximidade para sistemas supercondutor/metal normal e supercondutor/ferromagneto, explicando as bases para a compreensão deste fenômeno e mostrando resultados de alguns trabalhos experimentais relatados na literatura sobre o efeito de proximidade.

No [Capítulo 4](#), apresentamos uma introdução à espectroscopia de absorção de raios X, focando especialmente na região XANES. Em seguida, mostramos que essa técnica pode ser usada em incidência rasante (GIXAS) em torno do ângulo crítico de reflexão para obter informações resolvidas em profundidade em interfaces de filmes, como as que utilizamos nesse trabalho.

No [Capítulo 5](#), são descritos de forma concisa os equipamentos, os materiais e os métodos utilizados na produção e nas caracterizações estrutural, química, elétrica e magnética das amostras, além da configuração experimental para as medidas de XANES que foi utilizada para o estudo apresentado nesse trabalho.

No [Capítulo 6](#), mostramos e discutimos os resultados experimentais obtidos. Inicialmente, apresentamos os resultados que se referem ao crescimento do MoRe supercondutor e a relação das suas propriedades com os parâmetros de crescimento variados e, então, apresentamos os estudos de caráter magnético e eletrônico nas bicamadas SC/FM.

No [Capítulo 7](#), reunimos as principais conclusões e as contribuições desse trabalho e finalizamos expondo algumas perspectivas de novos estudos que possam vir a ser realizados como continuação deste trabalho.

---

**CAPÍTULO 2**

---

---

# INTRODUÇÃO AO MAGNETISMO E À SUPERCONDUTIVIDADE

---

Neste capítulo, serão apresentados conceitos fundamentais sobre as propriedades dos materiais magnéticos e supercondutores a fim de dar uma melhor compreensão do tema de pesquisa desse trabalho, que é o efeito de proximidade em interfaces SC/FM. Para isso, primeiro descreveremos o que é um material magnético, depois, de forma resumida, falaremos sobre alguns dos tipos de materiais magnéticos e suas principais propriedades, abordando com pouco mais de detalhe os materiais ferromagnéticos, seu comportamento e teorias. A seguir faremos uma revisão sobre os materiais supercondutores, suas características fundamentais, tipos de supercondutores e as teorias que foram desenvolvidas a fim de explicar o fenômeno da supercondutividade. Deve-se notar que neste capítulo não vamos descrever toda a física e matemática existentes para o ferromagnetismo e a supercondutividade, mas introduzir algumas bases para compreendê-los. Uma revisão completa para magnetismo é encontrada nas referências [17, 18, 21] e para supercondutividade nas referências [3, 20].

## 2.1 Magnetismo

Os elementos da natureza mostram alguma reação quando são expostos a um campo magnético. Aqueles elementos cuja reação é fraca são normalmente chamados de não magnéticos, enquanto elementos que são mais fortemente perturbados na presença de um campo magnético são denominados materiais magnéticos. A resposta dos materiais magnéticos ao campo magnético aplicado ( $\vec{H}$ ) dependerá da configuração eletrônica de seus átomos e de como os momentos magnéticos dos átomos interagem ou não entre si. Dependendo da natureza desta interação, surgem diferentes estados ordenados, classificando os materiais magnéticos em: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos,

antiferromagnéticos e ferrimagnéticos [17, 19].

Sabemos que o magnetismo está associado à corrente elétrica, ou seja, cargas em movimento. Segundo o modelo clássico, um elétron em órbita constitui uma corrente circulando pela órbita, criando um pequeno momento magnético perpendicular ao plano da órbita (momento magnético orbital). Este modelo nos permite ter uma ideia de como os átomos se comportam sob um campo magnético aplicado. No entanto, esta interpretação clássica não é válida, para uma descrição mais detalhada do fenômeno, precisamos recorrer a uma interpretação baseada na mecânica quântica. Além da contribuição orbital dos elétrons para o momento magnético total, devemos considerar a contribuição devida ao spin de cada um dos elétrons. Portanto, o momento magnético total de um átomo livre submetido a um campo magnético externo  $\vec{H}$  terá contribuições do momento total de spin, que é uma propriedade intrínseca do átomo, e do momento angular orbital, devido à mudança do momento orbital induzida pela aplicação de um campo magnético [19].

Uma das grandezas que deve ser entendida quando se fala de magnetismo é o vetor de magnetização ( $\vec{M}$ ). Em escala macroscópica, o vetor magnetização  $\vec{M}$  representa o estado magnético de um material. O vetor magnetização é definido como a soma dos momentos de dipolo magnético dos átomos  $\vec{\mu}_i$  por unidade de volume  $V$ , dado por [17]:

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i \quad (2.1)$$

onde o somatório é feito sobre todos os pontos  $i$  nos quais há dipolos de momento  $\vec{\mu}_i$ , no interior de um volume  $V$ . No sistema internacional de unidades (SI) a unidade de  $\vec{M}$  é o  $A/m$  e no sistema *cgs* é o  $emu/cm^3$ , sendo o *emu* a unidade de momento magnético.

Outra grandeza importante é o campo magnético. Ele pode ser expresso por: vetor indução magnética  $\vec{B}$  e vetor intensidade de campo magnético  $\vec{H}$ . O campo  $\vec{H}$  é o campo externo aplicado ao material e  $\vec{B}$  é a resposta do material a um campo  $\vec{H}$ . No vácuo não existe magnetização, de modo que [19]:

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (2.2)$$

Em um material magnético,  $\vec{B}$  e  $\vec{H}$  podem ser diferentes em magnitude e em direção devido à magnetização do material, portanto a relação geral é dada por [19]:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \quad (2.3)$$

onde  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética no vácuo. A resposta quantitativa de um material magnético a um campo aplicado  $\vec{H}$  pode ser representada pela suscetibilidade magnética  $\chi$ , que em geral depende da temperatura. No caso mais simples, se a magnetização é medida na mesma direção do campo aplicado,  $\chi$  pode ser escrita como:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (2.4)$$

Este parâmetro  $\chi$  estabelece um critério de classificação para materiais magnéticos e é definida como a relação entre a magnetização  $\vec{M}$  e o campo magnético  $\vec{H}$ . Outro parâmetro que expressa a resposta de um material magnético a ação de um campo magnético é a permeabilidade magnética  $\mu$ , definida através da razão entre  $\vec{B}$  e  $\vec{H}$ :

$$\mu = \frac{\vec{B}}{\vec{H}} \quad (2.5)$$

Substituindo a [Equação 2.4](#) na [Equação 2.3](#) obtemos:

$$\vec{B} = \mu_0(1 + \chi)\vec{H} = \mu_r\mu_0\vec{H} \quad (2.6)$$

onde  $\mu_r = 1 + \chi$  é a permeabilidade relativa do material. A partir dos correspondentes valores de  $\chi$  e  $\mu_r$ , os materiais magnéticos podem ser classificados como [18]:

- Diamagnéticos: quando  $\chi < 0$  e  $\mu_r$  ligeiramente menor que 1
- Paramagnéticos:  $\chi > 0$  e  $\mu_r$  ligeiramente maior que 1
- Ferro- e ferrimagnéticos:  $\chi > 0$ ,  $\mu_r \gg 1$
- Antiferromagnéticos:  $\chi > 0$  e  $\mu_r > 1$ .

### 2.1.1 Materiais Diamagnéticos

O diamagnetismo é um magnetismo fraco no qual a magnetização do material exibe uma direção oposta àquela do campo magnético aplicado. Em materiais diamagnéticos os spins não contribuem para o campo magnético porque seus elétrons são emparelhados e os sistemas atômicos ou iônicos contêm orbitais completamente preenchidos. Em outras palavras, os spins dos elétrons no último nível serão pareados e o momento magnético dos spins é praticamente zero. Do ponto de vista clássico único efeito magnético é dado pelo movimento dos elétrons ao redor do núcleo, que é análogo ao campo gerado por um loop percorrido por uma corrente. Porém, na presença de um campo magnético externo, pequenas correntes são geradas dentro do átomo, por indução. De acordo com a lei de Lenz, estas correntes formam um campo magnético oposto ao campo externo crescente. Portanto, os momentos magnéticos induzidos nos átomos são tais que se opõem ao campo magnético. O fenômeno do diamagnetismo é inteiramente quântico e deve ser tratado como tal [19].

Consideremos, então, o caso de um átomo sem camadas eletrônicas não preenchidas, de modo que o termo paramagnético pode ser ignorado. Se  $\vec{B}$  é paralelo ao eixo  $z$ , então  $\vec{B} \times \vec{r}_i = B(-y_i, x_i, 0)$  e

$$(\vec{B} \times \vec{r}_i)^2 = B^2(x_i^2, y_i^2) \quad (2.7)$$

de modo que o deslocamento de primeira ordem na energia do estado fundamental devido ao termo diamagnético é

$$\Delta E_0 = \frac{e^2 B^2}{8 m_e} \sum_{i=1}^Z \langle 0 | (x_i^2, y_i^2) | 0 \rangle \quad (2.8)$$

onde  $|0\rangle$  é a função de onda do estado fundamental. Se assumirmos um átomo esfericamente simétrico,  $\langle x_i^2 \rangle = \langle y_i^2 \rangle = 1/3 \langle r_i^2 \rangle$  então temos [19]:

$$\Delta E_0 = \frac{e^2 B^2}{12 m_e} \sum_{i=1}^Z \langle 0 | (r_i^2) | 0 \rangle \quad (2.9)$$

Considere, agora, um sólido composto por  $N$  íons (cada um com  $Z$  elétrons de massa  $m$ ) em volume  $V$  com todas as camadas preenchidas. Sua magnetização (em  $T = 0$ ) é [19].

$$\vec{M} = \frac{\partial F}{\partial B} = -\frac{N}{V} \frac{\partial \Delta E_0}{\partial B} = \frac{N e^2 B^2}{6 m_e} \sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle \quad (2.10)$$

onde  $F$  é a função de Helmholtz. Da equação acima podemos extrair a suscetibilidade diamagnética  $\chi = \vec{M}/\vec{H} \approx \mu_0 \vec{M}/\vec{B}$  (assumindo que  $\chi \ll 1$ ) e chegamos no seguinte resultado [19]:

$$\chi = \frac{N e^2 \mu_0}{V 6 m_e} \sum_{i=1}^Z \langle r_i^2 \rangle \quad (2.11)$$

Esta expressão assumiu a teoria de perturbação de primeira ordem. À medida que a temperatura aumenta acima de zero, os estados acima do estado fundamental tornam-se progressivamente mais importantes na determinação da suscetibilidade diamagnética, mas este é um efeito marginal. As suscetibilidades diamagnéticas são geralmente independentes da temperatura [19]. Todos os materiais mostram algum grau de diamagnetismo, com uma suscetibilidade magnética negativa fraca de aproximadamente  $\chi \approx -10^{-6}$ , e sua contribuição só é relevante na ausência das contribuições paramagnéticas ou dos efeitos do magnetismo coletivo.

## 2.1.2 Materiais Paramagnéticos

Os materiais paramagnéticos são compostos de átomos e moléculas que possuem momentos de dipolo magnético permanentes, mesmo na ausência de um campo externo. Esses momentos magnéticos se originam de spins de elétrons desemparelhados em orbitais moleculares e tendem a se alinhar paralelamente a um campo magnético aplicado. Ao contrário dos materiais ferromagnéticos em que os momentos magnéticos estão fortemente acoplados entre si, os materiais paramagnéticos possuem um acoplamento magnético fraco,

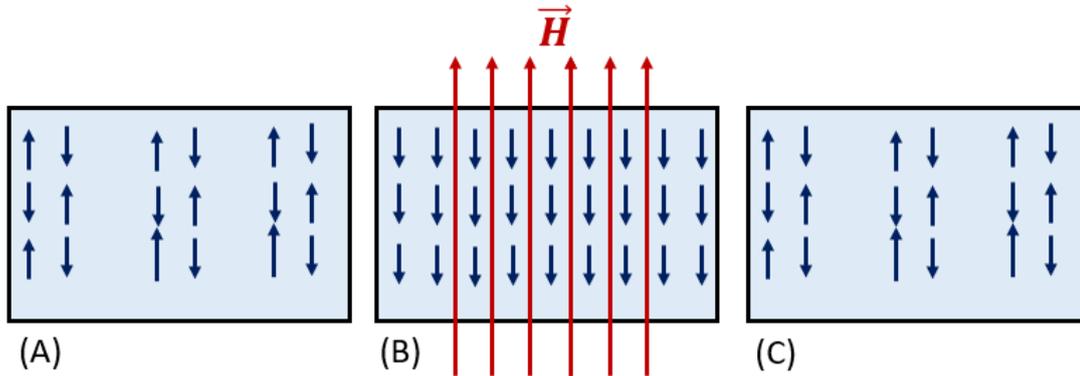


Figura 1 – Efeito da presença de um campo magnético nos spins dos elétrons de um material diamagnético (a) antes, (b) durante e (c) depois de aplicar um campo magnético.

portanto o campo atua de forma independente em cada momento magnético, não havendo interação entre eles. Em materiais ferromagnéticos, esse comportamento também pode ser observado, mas apenas acima de sua temperatura de Curie (temperatura abaixo da qual o material é ferromagnético). Quando não há campo magnético externo, esses momentos magnéticos são orientados aleatoriamente. Na presença de um campo magnético externo tendem a se alinhar paralelamente ao campo e o magnetismo induzido reforça o campo magnético aplicado, porém esse alinhamento é contrabalançado pela tendência dos momentos a serem orientados aleatoriamente devido ao movimento térmico impedindo o alinhamento perfeito, [Figura 2](#). O grau de alinhamento (e, portanto, a magnetização induzida) depende da intensidade da força do campo magnético aplicado. Uma vez que o campo é removido os spins dos elétrons retornam ao seu estado inicial [18, 19].

O paramagnetismo é, em geral, um pouco fraco, uma vez que as forças de alinhamento são relativamente pequenas se comparadas às forças dos movimentos térmicos que desfazem a ordem. Portanto, o paramagnetismo é geralmente sensível à temperatura. Para o paramagnetismo comum, quanto mais baixa for a temperatura mais forte é o efeito. O alinhamento é maior em baixas temperaturas, onde os efeitos de desarranjo das colisões é menor. De acordo com o modelo semi-clássico, a susceptibilidade magnética pode ser escrita como [19]:

$$\chi = \frac{n \mu_0 \mu^2}{3 k_B T} \quad (2.12)$$

onde  $\mu$  é o momento magnético dos spins. Essa dependência com a temperatura é chamada de lei de Curie e é frequentemente escrita como [19]:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.13)$$

onde  $C$  é a constante de Curie [19, 22].

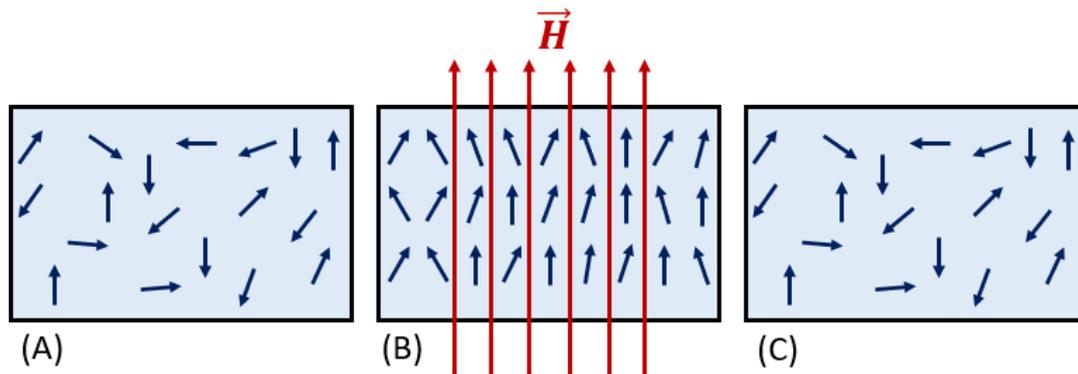


Figura 2 – Efeito da presença de um campo magnético nos spins dos elétrons de um material paramagnético (a) antes, (b) durante e (c) depois de aplicar um campo magnético.

### 2.1.3 Materiais Ferromagnéticos

O ferromagnetismo é o mais interessante e conhecido dos fenômenos magnéticos. A teoria de Weiss considera a formação de pequenas regiões chamadas domínios magnéticos. Em cada um desses domínios todos os momentos magnéticos dos elétrons estão alinhados. Nos limites entre os domínios existe alguma energia potencial. Essas regiões internas são magnetizadas espontaneamente, ou seja, todos os dipolos magnéticos são orientados em uma direção, que será a direção de magnetização daquele domínio. No entanto, em um domínio adjacente, a magnetização tem uma direção diferente fazendo com que uma a outra se cancele e o material não tenha um valor líquido de magnetização.

O processo de magnetização ocorre com o alinhamento paralelo dos elétrons nos domínios na presença de um campo magnético. Em alguns materiais, nesse processo de alinhamento o tamanho dos domínios magnéticos muda devido ao movimento das paredes do domínio. Aqueles domínios em que os dipolos são orientados no mesmo sentido e direção que o campo magnético indutor aumentam de tamanho às custas de outros domínios vizinhos cuja magnetização está menos alinhada com o campo aplicado, e no momento em que é realizado o alinhamento total gera-se um monodomínio. Quando o campo é retirado, os domínios permanecem alinhados preservando a magnetização [17, 18, 23, 24]. A magnetização de materiais ferromagnéticos típicas não é realmente permanente, pois os domínios tendem a relaxar de volta a um estado de desmagnetização. Nesse sentido, os materiais ferromagnéticos são classificados como magneticamente moles e magneticamente duros, dependendo do tempo de que necessitam para relaxamentos significativos.

O comportamento da magnetização de um material ferromagnético diante de um campo magnético aplicado pode ser explicado através de um loop de histerese, como aquele mostrado na Figura 3. Na origem deste gráfico existe um material completamente desmagnetizado e, portanto, os spins dos elétrons são ordenados aleatoriamente, mas os spins dos elétrons estão ordenados ferromagneticamente dentro de cada domínio (A).

Em materiais ferromagnéticos a magnetização não é proporcional ao campo magnético aplicado, existe um limite superior para a magnetização. Portanto, à medida que o campo magnético  $\vec{H}$  aplicado aumenta em uma determinada direção, os spins dos elétrons em cada domínio começam a girar na mesma direção do campo aplicado (**B**), até atingir o ponto limite de magnetização em que todos os elétrons estão alinhados ao campo (**C**); isso é denominado magnetização de saturação  $\vec{M}_s$  e uma vez saturado a magnetização do material não pode aumentar por mais o campo aumente. A mudança na magnetização é uma consequência da mudança de direção da magnetização nos domínios através do deslocamento das paredes magnéticas e da rotação dos spins dentro do domínio. Conforme o campo diminui gradualmente os spins começam a ficar desordenados e uma vez que o campo é completamente retirado uma magnetização remanescente  $\vec{M}_R$  permanece (**D**). Se um campo magnético inverso de magnitude suficiente é aplicado para desmagnetizar o material (coercividade  $\vec{H}_C$ ), um material com elétrons totalmente desordenados é obtido novamente (**E**). Aumentando a intensidade do campo inverso, é possível atingir o valor de saturação no campo negativo, ou seja, até que os elétrons estejam alinhados na direção oposta ao campo inicialmente aplicado (**F**). Posteriormente, tal processo é revertido até que um ciclo de histerese completo seja obtido [17, 18].

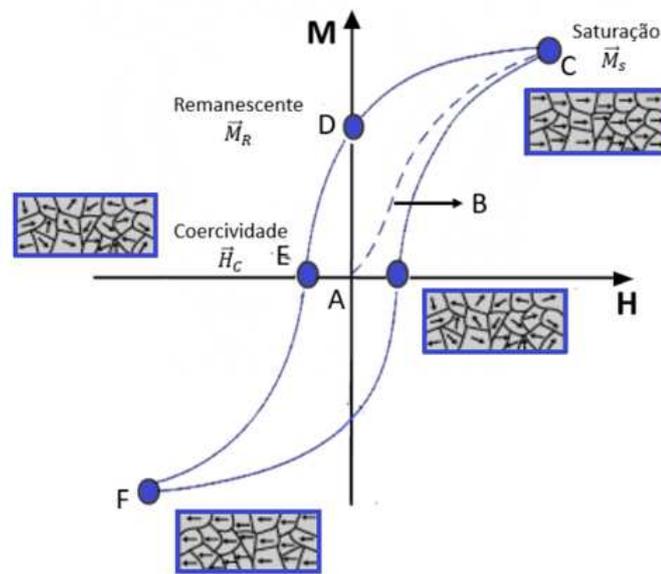


Figura 3 – Curva característica de histerese magnética.

Em materiais ferromagnéticos também há uma tendência à desordem ou orientação aleatória dos dipolos magnéticos, que se torna mais importante com o aumento da temperatura, a qual atua contra o alinhamento magnético cooperativo dos momentos dipolares magnéticos. Em  $T = 0$ , a magnetização espontânea tem valor igual ao da magnetização de saturação  $\vec{M}_s$ , porque todos os momentos estão alinhados. À medida que a temperatura aumenta,  $\vec{M}$  diminui gradualmente devido a agitação térmica dos momentos.

Quando uma temperatura crítica, chamada de temperatura de Curie ( $T_C$ ), característica de cada material, é ultrapassada, o estado ferromagnético torna-se instável. Em  $T > T_C$ , a energia interna é maior do que energia associada ao ordenamento dos momentos, de modo que o material passa a ter comportamento paramagnético [17, 18, 19].

A primeira teoria moderna para o ferromagnetismo que visou esclarecer o mecanismo responsável pelo surgimento da magnetização espontânea foi proposta por Pierre Weiss em 1907. Ao contrário dos materiais paramagnéticos nos quais os momentos magnéticos são tratados como independentes, nos materiais ferromagnéticos os momentos interagem entre si, e essa interação tem que ser levada em conta, pois pode alterar significativamente a resposta magnética do sistema. Para explicar esta interação entre o momento magnético, Weiss supôs a existência de um campo efetivo, chamado de campo molecular, proporcional à magnetização do material ferromagnético. Este campo molecular, atuante no material ferromagnético tanto abaixo quanto acima da temperatura de Curie, foi considerado muito intenso, sendo capaz de magnetizar o material mesmo na ausência de um campo externo aplicado. Deste modo, o material se torna auto saturado ou espontaneamente magnetizado [17, 18, 19]. Um pouco mais de detalhe sobre o formalismo de Weiss é apresentado na subseção 2.1.3.1.

### 2.1.3.1 Teoria do campo molecular

Para explicar o aparecimento de magnetização espontânea nos materiais ferromagnéticos, por volta de 1907, Pierre Weiss propôs a existência de um campo local, chamado por Weiss de campo molecular, que seria responsável pela orientação dos momentos magnéticos. Em sua teoria, cada momento atômico individual é orientado sob a influência de todos os outros momentos magnéticos, por meio de um campo magnético efetivo. Em outras palavras, este campo alinha os momentos magnéticos em paralelo. Weiss supôs que esse campo deveria ser proporcional à magnetização  $\vec{M}$  de forma que o campo total sobre um dipolo seria igual:

$$\vec{H}_{eff} = \vec{H} + \lambda \vec{M} \quad (2.14)$$

em que  $\lambda > 0$ . Assim, mesmo na ausência do campo aplicado  $\vec{H}$ , o dipolo poderia estar sujeito à um campo local, o campo molecular de Weiss, o qual orientaria o dipolo [17, 18]. O parâmetro  $\lambda$  é a constante do campo médio que representa o acoplamento entre domínios.

Para altas temperaturas, em um sistema na fase paramagnética, o campo externo é substituído por um campo total:

$$\vec{M} = \chi_P (\vec{H}_{ext} + \lambda \vec{M}) \quad (2.15)$$

Isolando a magnetização obtemos que:

$$\frac{\vec{M}}{H_{ext}} = \frac{\chi_P}{1 - \lambda \chi_P} = \chi \quad (2.16)$$

Utilizando a lei de Curie definida na [Equação 2.13](#), obtemos:

$$\chi = \frac{C}{T - \lambda C} = \frac{C}{T - \theta_{CW}} \quad (2.17)$$

onde  $\lambda C = \theta_{CW}$  é a temperatura de Curie-Weiss. A [Equação 2.17](#) é chamada de lei de Curie-Weiss e determina o comportamento no estado paramagnético em compostos que apresentam interações entre os momentos magnéticos. O valor de  $\theta_{CW}$  pode ser obtido experimentalmente através do coeficiente linear do gráfico de  $\chi^{-1}$  em função da temperatura. Esse valor é obtido com maior precisão quando  $T \geq 10 \theta_{CW}$ , já que desvios da linearidade normalmente tornam-se mais aparentes em baixas temperaturas. O sinal de  $\theta_{CW}$  determina dois tipos de interações bem distintas [\[25\]](#):

- para  $\theta_{CW} > 0$  temos uma interação ferromagnética com  $\lambda > 0$ ;
- para  $\theta_{CW} < 0$  temos uma interação antiferromagnética com  $\lambda < 0$ .

Se a energia das interações magnéticas se tornam mais fortes que a energia da agitação térmica, o sistema de spins passa de um estado paramagnético para um estado ordenado magneticamente, ferro ou antiferromagnético, os quais se distinguem basicamente pelo alinhamento dos momentos magnéticos dos primeiros vizinhos. Os materiais ferromagnéticos exibem uma ordem de longo alcance que alinha paralelamente os spins. Além disso, possuem uma magnetização espontânea não nula a campo zero para  $T < T_C$ . À medida que a temperatura decresce, aproximando-se de  $\theta_{CW}$ , a curva de  $\chi^{-1}$  afasta-se da reta, cortando o eixo  $T$  numa temperatura  $T_C$ , menor que o valor de  $\theta_{CW}$ . A susceptibilidade diverge nessa temperatura, indicando o estabelecimento de ordem ferromagnética. Para temperaturas menores que  $T_C$  a magnetização do material tende à sua magnetização de saturação quando todos os momentos magnéticos presentes no material apontam na mesma direção [\[25\]](#).

Atualmente, sabe-se que esse campo local proposto por Weiss é gerado por efeitos quânticos, ou seja, pela energia de troca. Isso dá origem ao alinhamento paralelo dos elétrons e, conseqüentemente, à criação de campos magnéticos paralelos. Essa interação de troca quântica será abordada na próxima [subseção 2.1.3.2](#)

### 2.1.3.2 Interação de Troca

O campo molecular postulado por Weiss para descrever o ferromagnetismo permaneceu inexplicado até o nascimento da mecânica quântica. Os campos magnéticos

exigidos pelo modelo de Weiss eram muito maiores do que aqueles associados às interações dipolo magnéticas e, portanto, essa interação não poderia explicar a ordem magnética. Heisenberg mostrou que este campo é o resultado da interação de troca quântica, uma interação de origem eletrostática que resulta da indistinção dos elétrons [17, 21].

A interação de troca é responsável pela ordem de spin encontrada em materiais magnéticos e é o principal mecanismo do ordenamento magnético de longo alcance [17]. Tem sua origem no postulado da simetrização e da interação de Coulomb entre elétrons. Considerando um modelo simples com dois elétrons de coordenadas espaciais  $\vec{r}_1$  e  $\vec{r}_2$ , a função de onda de estado conjunto pode ser descrita como o produto dos estados de um único elétron, com o primeiro elétron no estado  $\psi_a(\vec{r}_1)$  e o segundo elétron no estado  $\psi_b(\vec{r}_2)$ , então a função de onda final é dada por [21]:

$$\Psi(\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2) = \Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)\chi(s_1, s_2) \quad (2.18)$$

onde  $\Phi(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$  é a parte orbital e  $\chi(s_1, s_2)$  é a componente do spin. No entanto, o postulado de simetrização estabelece que a função de onda total  $\Psi(\vec{r}_1, s_1; \vec{r}_2, s_2)$  que descreve um sistema composto por partículas idênticas de spins semi-inteiros (férmions, por exemplo, elétrons) deve ser anti-simétrica em relação à troca de quaisquer duas partículas.

Para que a função de onda total seja antissimétrica, ela deve ser composta do produto de uma função simétrica e antissimétrica. Portanto, quando o componente de spin é antissimétrico ( $\chi_{ant}$ ), a parte orbital é simétrica ( $\Phi_{sim}$ ). Nessas condições, diz-se que o sistema está em um estado denominado singleto ( $\Psi_S$ ), com números quânticos de spin total  $S = 0$  e  $M_S = 0$ . Ao contrário, quando a função de onda do sistema é produto de uma componente de spin simétrica ( $\chi_{sim}$ ) e uma parte orbital antissimétrica ( $\Phi_{ant}$ ), está em um estado chamado tripleto ( $\Psi_T$ ). Este estado tem um número quântico total de spin de  $S = 1$ , com  $M_S = 1; 0; -1$ . Dessa forma, as funções de onda do caso singleto e tripleto podem ser escritas como [17]:

$$\Psi_S = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) + \psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1)]\chi_{ant} \quad (2.19)$$

e

$$\Psi_T = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(\vec{r}_1)\psi_b(\vec{r}_2) - \psi_a(\vec{r}_2)\psi_b(\vec{r}_1)]\chi_{sim} \quad (2.20)$$

As energias para os dois possíveis estados são dadas por [21]:

$$E_S = \int \Psi_S^* H \Psi_S d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.21)$$

e

$$E_T = \int \Psi_T^* H \Psi_T d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (2.22)$$

onde  $H$  é a Hamiltoniana do sistema, e pode ser escrita como [26]:

$$H = \frac{1}{4}(E_S + 3E_T) - (E_S - E_T)\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (2.23)$$

Na [Equação 2.23](#) vemos que  $H$  possui um termo constante e um termo dependente de spin. Considerando que o primeiro termo pode ser absorvido em outras constantes, podemos reescrever o segundo termo da [Equação 2.23](#) de forma que [26]:

$$J = \frac{E_S - E_T}{2} \quad \rightarrow \quad H_{spin} = 2 J \vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 \quad (2.24)$$

onde  $J$  é a integral de troca (também chamado de parâmetro de troca).

O sinal de  $J$  determinará se o estado de spin tripleto ou singleto tem a energia mais baixa. Se  $J > 0$ ,  $E_S > E_T$  e o estado tripleto  $S = 1$  é favorecido, e os spins irão acoplar em paralelo uns com os outros. Por outro lado, se  $J < 0$ , o estado singleto  $S = 0$  é favorecido com  $E_S < E_T$  e, conseqüentemente, o alinhamento antiparalelo entre spins vizinhos será energeticamente mais favorável. A [Equação 2.24](#) pode ser generalizada e aplicada para interações entre dois átomos vizinhos, resultando no surgimento da Hamiltoniana do modelo de Heisenberg [17]:

$$H = \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.25)$$

A integral de troca para materiais ferromagnéticos é maior que zero. Isso tem uma consequência direta, a orientação energeticamente favorável para ambos os spins é aquela em que ambos estão em paralelo. Esta é uma característica distintiva dos materiais ferromagnéticos, pois para a maioria dos materiais a integral de troca é negativa, o que favorece o alinhamento antiparalelo [27].

### 2.1.4 Acoplamento spin-órbita

Partículas elementares (elétron, próton, nêutron, entre outros) possuem entre seus atributos intrínsecos, além de massa e carga, outras propriedades associadas aos números quânticos, dentre as quais se destaca o spin ou momento angular intrínseco. No caso dos elétrons, eles também têm outro tipo de momento angular, pois são presos orbitalmente como parte dos átomos (momento angular orbital). Embora ambos os momentos angulares sejam diferentes, estes podem acoplar-se, gerando um acoplamento spin-órbita [28]. O acoplamento spin-órbita provoca mudanças nos níveis de energia atômica dos elétrons, dando origem a novas linhas no espectro (o que não pode ser explicado sem a suposição deste acoplamento) devido a uma interação entre o momento dipolo magnético de spin e o campo magnético interno do átomo gerado pela órbita do elétron em torno do núcleo [28].

Vamos entender como essa interação spin-órbita acontece. No referencial do núcleo atômico, o elétron se move em torno dele, por outro lado, no referencial do elétron, é o núcleo quem se move em torno do elétron, **Figura 4**. Essa órbita nuclear constitui uma corrente  $\vec{j} = -Ze\vec{v}$ , que produz no elétron um campo magnético:

$$\vec{B} = \frac{\vec{\epsilon} \times \vec{v}}{c^2} \quad (2.26)$$

em que  $\vec{\epsilon} = -\nabla V(r) = -\frac{\vec{r}}{r} \frac{dV(r)}{dr}$  é o campo elétrico no elétron devido ao núcleo e  $V(r)$  é a energia potencial.

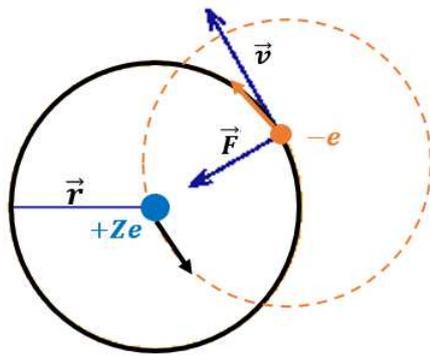


Figura 4 – Representação esquemática de um núcleo atômico orbitando um elétron. Figura adaptada da referência [29].

A Hamiltoniana resultante do acoplamento spin-órbita é escrita como:

$$H_{SO} = \frac{1}{2} \vec{\mu}_S \cdot \vec{B} = \frac{e}{2m^2 c^2} \frac{1}{r} \frac{d(V)}{dr} \vec{S} \cdot \vec{L} \quad (2.27)$$

onde o momento magnético é igual a  $\vec{\mu}_S = (-ge/2m)$ , com  $g = 2$ , e o momento angular orbital é dado por  $\vec{L} = \vec{r} \times m\vec{v}$ . Para um átomo hidrogenoide, o potencial de Coulomb é [26]:

$$\frac{1}{r} \frac{d(V)}{dr} = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r^3} \quad (2.28)$$

dessa forma,  $H_{SO}$  torna-se:

$$H_{SO} = \frac{1}{2m^2 c^2} \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{S} \cdot \vec{L}}{r^3} \quad (2.29)$$

Sabendo que os valores médios de  $1/r^3$  e  $\vec{S} \cdot \vec{L}$  são escritos como [26]:

$$\left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle = \frac{Z^3}{a_0^3 n^3} \frac{1}{l \left( l + \frac{1}{2} \right) (l + 1)} \quad (2.30)$$

e

$$\langle \vec{S} \cdot \vec{L} \rangle = \frac{\hbar}{2} [j(j+1) - l(l+1) - s(s+1)] \quad (2.31)$$

ao substituí-los na [Equação 2.29](#) pode-se observar que a intensidade da interação spin-órbita é proporcional á carga nuclear atômica ( $Z$ ), dado que quanto maior a carga nuclear, maior é a força do campo magnético interno que o elétron sente, assim como maior será a probabilidade dos elétrons estarem mais próximos ao núcleo [26].

## 2.2 Supercondutividade

A era da Física de baixas temperaturas, teve início em 1908, quando o físico holandês Heike Kamerling Onnes, pela primeira vez obteve a liquefação do gás Hélio ( ${}^4\text{He}$ ). Três anos depois, em 1911, enquanto estudava a resistência elétrica do mercúrio (Hg) em função da temperatura ( $T$ ) este mesmo pesquisador observou uma queda abrupta no valor da resistência elétrica do Hg imediatamente abaixo de 4,2 K e chamou este estado de estado superconductor [30]. O trabalho de Kamerlingh Onnes valeu-lhe o prêmio Nobel de Física de 1913 por suas pesquisas sobre as propriedades da matéria em baixas temperaturas e pela produção do hélio líquido [31]. A [Figura 5](#) mostra o gráfico no qual Onnes relata sua descoberta da supercondutividade.

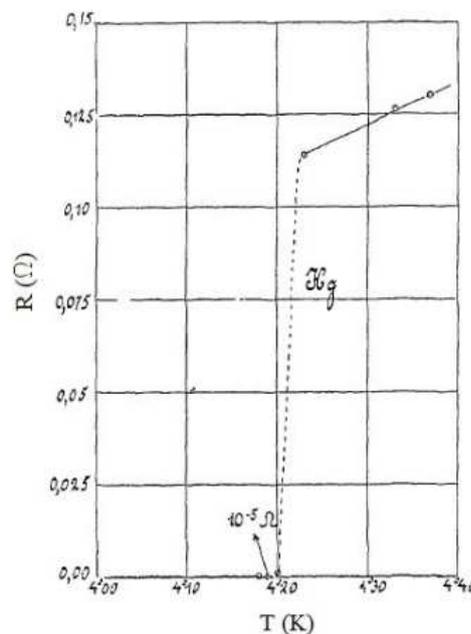


Figura 5 – Resistência elétrica em função da temperatura para uma amostra de Hg obtida por Kamerlingh Onnes mostrando a transição para o estado superconductor a uma temperatura de 4,2 K. Figura removida da referência [30].

No estado superconductor, o material apresenta resistência elétrica nula abaixo de uma determinada temperatura, denominada temperatura crítica ( $T_c$ ). Abaixo de

$T_c$  uma corrente circula pelo supercondutor sem perda de energia e o material passa por uma transição de fase de um estado resistivo (estado normal  $T > T_c$ ) para um estado sem resistência elétrica (estado supercondutor  $T < T_c$ ). No entanto, quando um campo magnético externo ( $\vec{H}$ ) é aplicado ao material no estado supercondutor, ele tenderá a diminuir a temperatura na qual a resistência é cancelada. Para certos valores de campo magnético aplicado maiores do que um determinado valor dependendo do material, a supercondutividade será suprimida. Esse campo em que o material adquire um comportamento elétrico normal, com resistência diferente de zero para qualquer temperatura, é denominado campo crítico ( $\vec{H}_c$ ) o qual está associado por sua vez a uma corrente crítica ( $I_c$ ) que também destruirá o estado supercondutor, uma vez que a mesma corrente gera um campo magnético de acordo com a lei de Ampère. Esses limites de campo e de corrente elétrica restringem as aplicações tecnológicas dos materiais supercondutores, porém a comunidade científica tem se dedicado para superar esses limites, além de buscar por novos supercondutores com valores de  $\vec{J}_c$  e  $\vec{H}_c$  mais altos [32].

As propriedades térmicas como o calor específico nos materiais supercondutores também foram estudadas e comparadas com metais normais. Em um metal normal em baixas temperaturas, o calor específico é descrito pela seguinte equação [33]:

$$C_n = \gamma T + A T^3 \quad (2.32)$$

O termo linear da equação se deve às contribuições dos elétrons de condução, enquanto o termo cúbico se refere às vibrações dos elétrons da rede cristalina (ou seja, devido a excitações via fônons). As constantes  $\gamma$  e  $A$  são características do material.

Porém, em materiais supercondutores existe uma característica especial no comportamento do calor específico. A teoria BCS, que será abordada posteriormente, prevê que a contribuição eletrônica do calor específico mostra uma queda abrupta na transição supercondutora. Quando a temperatura é variada em valores de  $T > T_c$ , o calor específico primeiro salta para um valor muito alto em  $T = T_c$ , e então cai muito rapidamente para abaixo dos valores para um metal normal em ( $T < T_c$ ). Este comportamento da contribuição eletrônica do calor específico para supercondutores é expresso matematicamente pela [Equação 2.33](#) [33]:

$$C_s = \exp(-\Delta/k_B T) \quad (2.33)$$

e ilustrado na [Figura 6](#) comparando-o com o calor específico no estado normal nesse caso, para o Al.

Esse comportamento do calor específico indica que na transição de fase para o estado supercondutor, a parte eletrônica do calor específico é dominante e sugere a existência de um gap de energia que separa o estado supercondutor dos níveis excitados em um

intervalo de energia  $2\Delta$ , ou seja, esse gap é a energia térmica necessária para mover os elétrons do estado fundamental para os estados excitados. Em temperaturas próximas do zero absoluto  $\Delta \rightarrow k_B T$ , mostrando que a energia desse gap é muito pequena, sugerindo que a supercondutividade se manifesta apenas em temperaturas muito baixas [3].

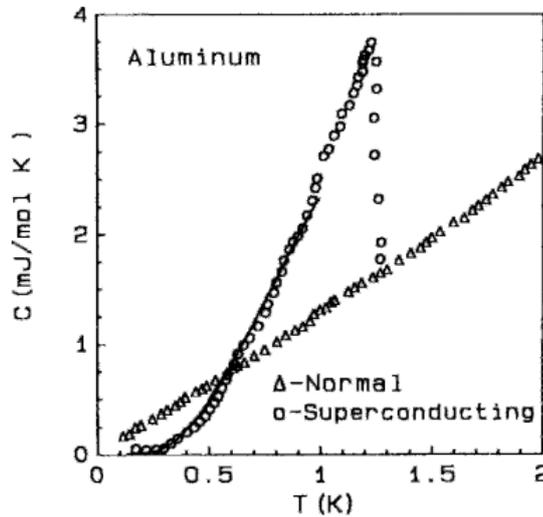


Figura 6 – Salto do calor específico no supercondutor de Al em comparação com o calor específico no estado normal. Figura removida da referência [33].

Outra característica importante dos materiais supercondutores é a capacidade de expulsar o fluxo magnético total (diamagnetismo perfeito). Este fenômeno é denominado efeito Meissner, descoberto em 1933 por Walter Meissner e Robert Ochsenfeld em seus experimentos para investigar o comportamento magnético dos supercondutores. Eles observaram que ao submeter um material supercondutor em seu estado normal a um campo magnético  $H < H_c$  e, em seguida, resfriá-lo abaixo da temperatura de transição  $T_c$  na presença desse campo, as linhas do campo magnético dentro do material serão expulsas, isto é, a indução magnética em seu interior é nula,  $\vec{B} = 0$ . O efeito Meissner foi o que permitiu determinar que a transição supercondutora é uma transição de fase [33, 34].

Um supercondutor difere de um condutor ideal pelo efeito Meissner e esse comportamento não é uma consequência da condutividade perfeita [35]. Para um condutor ideal, o equilíbrio termodinâmico não pode ser usado para explicar o fenômeno, desde que seu estado final num campo magnético depende do que ocorreu primeiro. Ao consideramos a resistividade elétrica nula,  $\rho = 0$  na lei de Ohm:

$$\vec{E} = \rho \vec{J} \quad (2.34)$$

onde  $\vec{E}$  é o campo elétrico,  $\rho$  a resistividade elétrica e  $\vec{J}$  a densidade de corrente elétrica, encontramos que  $\vec{E} = 0$ . Então, pela lei de indução de Faraday,

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.35)$$

onde  $\vec{B}$  é o campo de indução magnética, temos que  $\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0$ . Se o campo magnético for aplicado após o resfriamento, ou seja, no estado onde a resistividade nula é estabelecida, então, o campo deve ser expelido do condutor ideal tal que  $\vec{B} = 0$ . No entanto, se o campo for aplicado antes da amostra ser esfriada abaixo de  $T_c$  (temperatura abaixo da qual o condutor é ideal), então, o campo não deve ser expelido do condutor ideal, o campo seria aprisionado no interior do material e, se o campo for desligado, o condutor reterá a magnetização. Portanto, esse comportamento do condutor ideal difere dos resultados experimentais do efeito Meissner em que o material supercondutor expelle o campo magnético de seu interior, independentemente se o campo magnético externo foi aplicado antes ou depois da amostra ser resfriada abaixo da temperatura crítica. A Figura 7 ilustra uma comparação do comportamento de um supercondutor e de um condutor ideal quando resfriados na ausência de campo magnético ZFC (*zero field cooled*) e na presença de campo magnético FC (*field cooled*).

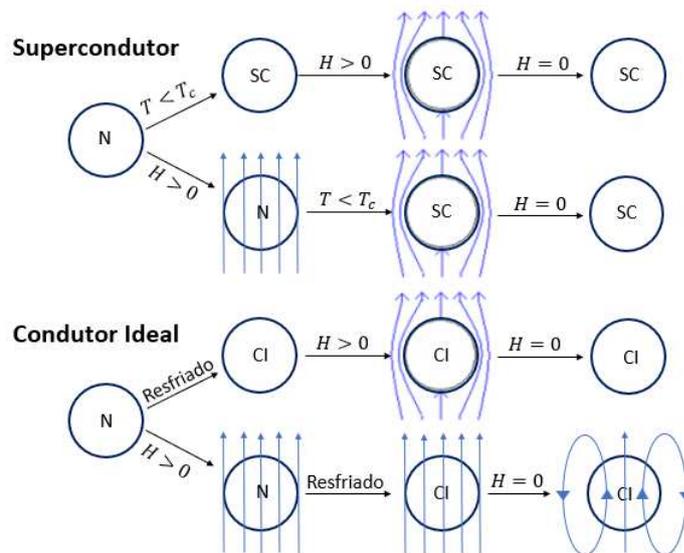


Figura 7 – Efeito dos procedimentos FC e ZFC para um supercondutor e para um condutor ideal. Os símbolos N, SC e CI denotam, respectivamente, um condutor normal, um supercondutor e um condutor ideal. Figura adaptada da referência [36].

### 2.2.1 Supercondutores dos tipos I e II

De acordo com a resposta magnética em relação ao campo magnético aplicado, os supercondutores podem ser classificados em supercondutores do tipo I e supercondutores do tipo II. Os supercondutores do tipo I geralmente têm uma temperatura crítica baixa e são elementos puros. A principal característica desses supercondutores é que eles têm um estado normal e um estado de Meissner perfeito. Esses supercondutores têm um único campo magnético crítico,  $H_c$ . Ao aplicar um campo magnético menor que  $H_c$ , o campo magnético continua a ser completamente expelido pelo supercondutor, uma vez que o supercondutor estabelece correntes de superfície que impedem que o campo

penetrar no material até uma certa distância de superfície onde o campo penetra e logo decai exponencialmente, chamada profundidade de penetração ( $\lambda$ ). Mas quando o campo aplicado ultrapassa esse valor crítico ( $H \geq H_c$ ), o estado supercondutor é destruído e o material sofre uma transição de fase de primeira ordem para o estado normal [3, 20].

Os supercondutores do tipo II são tipicamente ligas metálicas e outros compostos, com exceção dos metais puros como Nb ( $T_c = 9,2$  K), V ( $T_c = 5,4$  K) e Tc ( $T_c = 8,2$  K) e em geral possuem temperaturas críticas mais elevadas que os do tipo I. Os supercondutores do tipo II apresentam dois campos críticos, o inferior,  $H_{c1}$ , e o superior,  $H_{c2}$ . Nos supercondutores do tipo II o estado Meissner é observado para campos menores que o campo crítico inferior  $H_{c1}$ . Entre os estados normal e Meissner ocorre o estado misto, no qual o supercondutor admite a entrada de fluxo magnético, porém, na forma quantizada  $\Phi = n \Phi_0$ , onde  $\Phi_0 = hc/2e$ . Os quanta de fluxo são também chamados de vórtices ou fluxóides [37]. A medida em que se aumenta o campo aplicado, a densidade de vórtices no interior do material também aumenta até que o estado normal é atingido no campo crítico superior  $H_{c2}$  e o estado supercondutor é completamente destruído. Na Figura 8 são mostrados os diagramas de fases dos campos críticos em função da temperatura para os supercondutores dos tipos I e II.

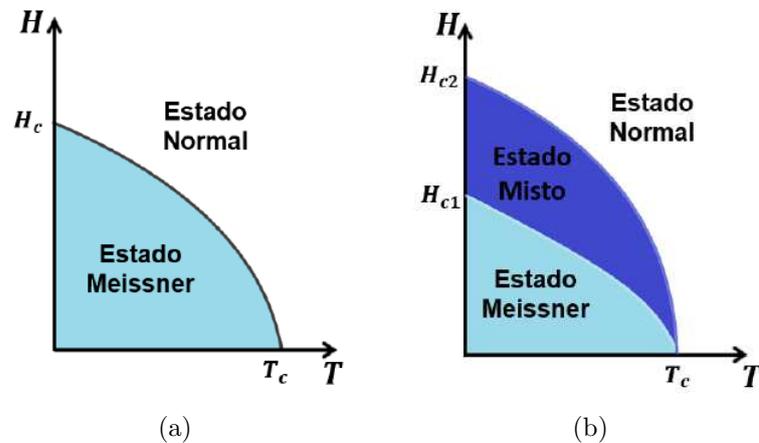


Figura 8 – Dependência do campo crítico supercondutor com a temperatura para (a) supercondutores do tipo I e (b) supercondutores do tipo II.

Os supercondutores dos tipos I e II também são comumente identificados pela dependência da magnetização em função do campo magnético externo. O comportamento da magnetização em função do campo magnético aplicado  $M(H)$  para estes supercondutores está mostrado esquematicamente na Figura 9. Em supercondutores de tipo I, quando o campo magnético externo é aumentado gradativamente a partir de zero, verifica-se o estado Meissner por meio de um comportamento linear de  $M(H)$  em que a magnetização se opõe ao campo aplicado através da relação  $\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M})$  ou seja,  $\vec{M} = -\vec{H}$ . Quando  $H > H_c$  o campo magnético penetra no supercondutor e transiciona para o estado normal

de forma que  $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$  e  $\vec{M} = 0$ . Para o supercondutor do tipo II a diminuição da magnetização entre os campos  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$  ocorre gradualmente em decorrência da entrada de vórtices.

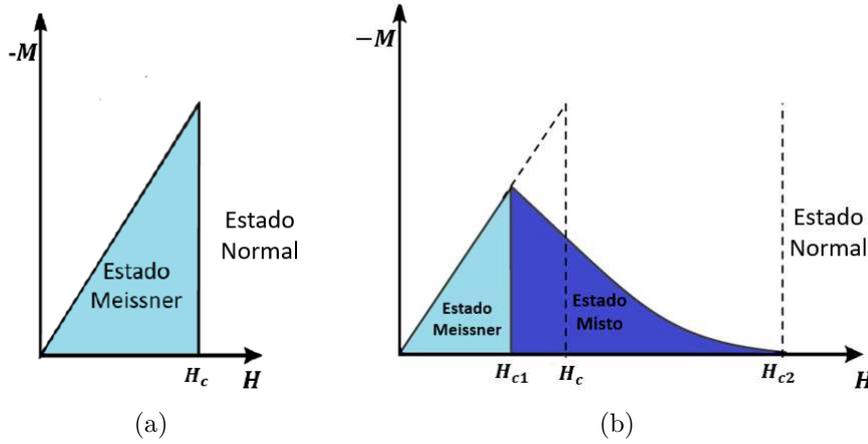


Figura 9 – Resposta da magnetização com o aumento do campo magnético aplicado para (a) supercondutores do tipo I e (b) supercondutores do tipo II.

## 2.2.2 Teorias da Supercondutividade

### 2.2.2.1 Teoria de London

Os irmãos Hans e Fritz London propuseram em 1935 uma descrição macroscópica dos aspectos básicos da supercondutividade como o efeito Meissner, baseado em um modelo de dois fluidos: um superfluido e um fluido normal. Eles propuseram que todos os elétrons livres em um supercondutor podem ser divididos em dois grupos: um de superelétrons, que descreve as propriedades supercondutoras, e o outro de elétrons normais, com densidades de elétrons  $n_s(T)$  e  $n_n(T)$  e velocidades  $v_s$  e  $v_n$ , respectivamente. Essas densidades dependem da temperatura e formam um total de  $n$  elétrons de condução [3, 20].:

$$n = n_n(T) + n_s(T) \quad (2.36)$$

onde  $n_s(T)$  é admitido variar continuamente de um valor nulo em  $T_c$  para o valor limite  $n$  em  $T \ll T_c$ .

Com base na segunda lei de Newton, ao aplicar um campo elétrico os superelétrons estarão sujeitos a uma força elétrica  $\vec{F} = e^* \vec{E}$  e estes serão acelerados na direção do campo da seguinte maneira:

$$m^* \frac{d\vec{v}_s}{dt} = e^* \vec{E} \quad (2.37)$$

onde, de acordo com a teoria BCS,  $m^*$  e  $e^*$  representam a massa e a carga de um par de Cooper  $m^* = 2m$  e  $e^* = 2e$ .

Escrevendo a densidade de corrente dos superelétrons como  $\vec{J}_s = -e^* n_s \vec{v}_s$ , podemos reescrever a [Equação 2.37](#) como:

$$\vec{E} = \frac{m^*}{n_s e^{*2}} \frac{d\vec{J}_s}{dt} \quad (2.38)$$

A [Equação 2.38](#) é conhecida como a primeira equação de London [20].

Isolando  $\vec{J}_s$  na [Equação 2.38](#), aplicando o rotacional em  $\vec{J}$  e lembrando das lei de Faraday  $\vec{\nabla} \times \vec{E} = \frac{\partial \vec{B}}{\partial t}$  e de Amperère  $\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J}$ , chegamos a:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left( \vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{B} + \frac{n_s \mu_0 e^{*2}}{m^*} \vec{B} \right) = 0 \quad (2.39)$$

Desta equação segue-se o efeito Meissner. Então a expressão entre parênteses é nula, pois  $\vec{B} = 0$  no interior do supercondutor. Usando  $\vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{B} = -\vec{\nabla}^2 \vec{B} + \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{B})$  e considerando que  $\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0$ , obtemos:

$$\vec{\nabla}^2 \vec{B} = \frac{n_s \mu_0 e^{*2}}{m^*} \vec{B} = \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{B} \quad (2.40)$$

de onde definimos a profundidade de penetração de London como:

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m^*}{n_s \mu_0 e^{*2}}} \quad (2.41)$$

Este parâmetro quantifica a extensão espacial da penetração de  $\vec{B}$  no material supercondutor [20]. Resolvendo a [Equação 2.40](#) para um contorno plano localizado em  $x = 0$  e que o campo tenha apenas a componente  $B_y$ , que dependa apenas de  $x$ , obtemos:

$$\vec{B}_y(x) = \vec{B}(0) e^{-x/\lambda_L} \quad (2.42)$$

cuja equação mostra que o campo magnético decai exponencialmente com a distância a partir da interface e é cancelado dentro do material. Esse comportamento é mostrado esquematicamente na [Figura 10](#).

Considerando que no estado supercondutor a densidade de corrente é diretamente proporcional ao potencial vetorial  $\vec{A}$  do campo magnético local, onde  $\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A}$ , podemos escrever a densidade de corrente dos superelétrons como:

$$\vec{J}_s = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \vec{A} \quad (2.43)$$

A [Equação 2.43](#) é conhecida como a segunda equação de London [20]. Pela condição da conservação da carga elétrica ( $\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_s = 0$ ), a relação acima é válida apenas sob uma transformação de calibre do tipo London ( $\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0$ ).

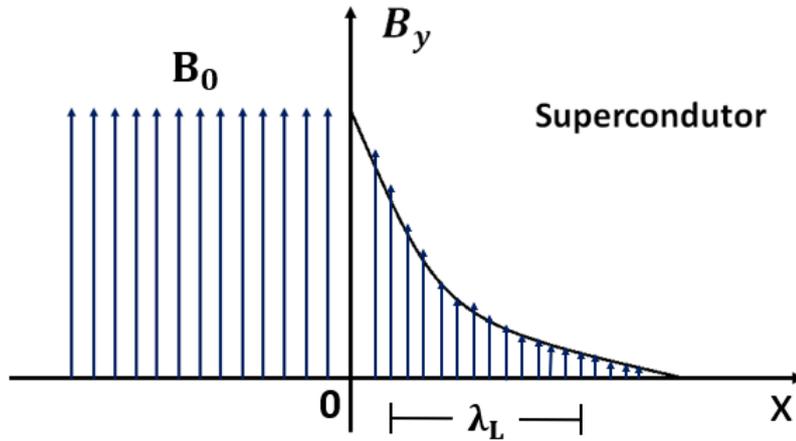


Figura 10 – Penetração do campo magnético na superfície de um supercondutor.

A teoria de London é uma teoria local. Em 1953, A. B. Pippard sugeriu uma generalização não-local da segunda equação de London, argumentando que os superelétrons estão fortemente correlacionados e que  $\vec{B}$  varia consideravelmente com a posição em escalas microscópicas [38]. Isto possibilitou a definição de um novo comprimento característico do supercondutor, denotado por  $\xi$  e chamado de comprimento de coerência. O comprimento de coerência é uma medida da distância dentro da qual a concentração de elétrons supercondutores não pode mudar drasticamente em um campo magnético espacialmente variável. Isso pode ser visto da seguinte maneira: apenas elétrons com  $T_c$  na superfície de Fermi podem desempenhar um papel na transição. O momento correspondente será da ordem,  $\Delta p = \frac{k_B T_c}{v_F}$ , onde  $v_F$  é a velocidade de Fermi. Assim, pelo princípio da incerteza  $\Delta x \geq \frac{\hbar}{\Delta p} \approx \frac{\hbar v_F}{k_B T_c}$ , o comprimento de coerência pode ser expresso por [3, 36]:

$$\xi_0 \approx \frac{\hbar v_F}{k_B T_c} \quad (2.44)$$

A equação de Pippard também sugere uma resposta do comprimento de coerência mediante ao grau pureza do supercondutor. Quando impurezas estão presentes, os elétrons são espalhados em um movimento difusivo, diminuindo o tamanho médio do par de Cooper. Então, é possível estabelecer dois regimes em relação à pureza dos supercondutores: aqueles com  $l > \xi_0$  estão no regime limpo, já os supercondutores com  $l < \xi_0$  encontram-se no regime sujo e a eletrodinâmica torna-se local. Como consequência os supercondutores do regime sujo terão alto valores de  $\lambda$  e pequenos  $\xi_0$ .

Um dos grandes problemas da teoria de London é que embora explique como o campo magnético é expulso do interior do supercondutor (efeito Meissner), ela não leva em consideração a entrada do campo magnético quantizado (vórtices). Este comportamento será levado em consideração na teoria de Ginzburg-Landau.

## 2.2.2.2 Teoria Ginzburg-Landau

Em 1950, Ginzburg e Landau formularam uma teoria fenomenológica da supercondutividade introduzindo uma pseudo-função de onda complexa como um parâmetro de ordem. Eles incorporaram em sua teoria o formalismo da teoria de Landau das transições de fase de segunda ordem [39]. Além disso, o valor absoluto da referida pseudo-função de onda nos dá a densidade dos pares de Cooper, como podemos ver na expressão abaixo:

$$|\psi(\vec{r})|^2 = n_s(\vec{r}) \quad (2.45)$$

Devemos lembrar que naquela época Ginzburg e Landau não tinham conhecimento de que os portadores de carga eram pares de Cooper, conforme explicado posteriormente pela teoria BCS. Portanto, eles propõem que  $n_s$  como uma densidade de carga no estado supercondutor e que essa função  $\psi(\vec{r})$  não muda apreciavelmente dentro de uma distância da ordem de  $\xi$ , conhecida como comprimento de coerência [20].

Ginzburg e Landau propuseram que a diferença de energia livre entre a fase normal e a fase supercondutora para um supercondutor na presença de um campo magnético externo tem a seguinte forma:

$$F_s - F_n = \frac{1}{V} \int \left[ \alpha |\psi|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e^* \vec{A} \right) \psi \right|^2 + \frac{B^2}{2\mu_0} - \mu_0 \vec{H} \cdot \vec{M} \right] d^3r \quad (2.46)$$

onde  $m^*$  e  $e^*$  são a massa efetiva e a carga elétrica que na teoria microscópica BCS tornam-se  $2m$  e  $2e$  respectivamente, e  $\vec{A}$  é o potencial vetor. O parâmetro  $\alpha$  muda de sinal e anula-se em  $T = T_c$ , podendo ser escrito como  $\alpha = \alpha_0(T - T_c)$ , e  $\beta > 0$  na vizinhança de  $T_c$ . Se  $\psi = 0$ , esta equação se reduz à equação para a energia do estado normal [36].

Minimizando a energia livre com respeito ao parâmetro de ordem e ao potencial vetorial, obtemos:

$$\alpha\psi + \beta\psi|\psi|^2 - \frac{1}{2m^*} \left( \frac{\hbar}{i} \vec{\nabla} - e^* \vec{A} \right)^2 \psi = 0 \quad (2.47)$$

e

$$\vec{J} = -\frac{i\hbar e^*}{2m^*} (\psi^* \vec{\nabla} \psi - \psi \vec{\nabla} \psi^*) - \frac{e^{*2} \vec{A}}{m^*} |\psi|^2 \quad (2.48)$$

A [Equação 2.47](#) é conhecida como primeira equação de Ginzburg-Landau e fornece informações sobre como o parâmetro de ordem supercondutor  $\psi(\vec{r})$  varia na presença de um campo magnético. Por outro lado, a [Equação 2.48](#) é conhecida como a segunda equação de Ginzburg-Landau e fornece informações da distribuição de correntes em um supercondutor [20].

Essas equações de Ginzburg-Landau são resolvidas simultaneamente e podem ter duas soluções. Uma solução é quando  $\psi = 0$  que descreve o estado normal, e a outra solução é quando  $\psi = \psi_\infty$ , onde o valor de  $\psi_\infty$  é o valor de  $\psi$  em uma profundidade infinita dentro do supercondutor, em que há blindagem completa de quaisquer campos ou correntes superficiais (descreve o estado supercondutor ordinário com o efeito Meissner perfeito desprezando efeitos de superfície [20]).

Para campos magnéticos fracos,  $\psi$  varia lentamente em torno de  $\psi_\infty$ . Em um caso particular no qual  $\vec{A} = 0$  e tomando  $f = \frac{\psi}{\psi_\infty}$ , a Equação 2.47 torna-se [36]:

$$\frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha|}\nabla^2 f + f + f^3 = 0 \quad (2.49)$$

Podemos, assim, definir o chamado comprimento de coerência de Ginzburg-Landau:

$$\xi(T) = \left( \frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha|} \right)^{1/2} \quad (2.50)$$

Esse comprimento é uma escala típica da variação espacial do parâmetro de ordem  $\psi$ . Uma importante contribuição da teoria de Ginzburg-Landau é a classificação dos supercondutores em tipo I e tipo II usando um novo parâmetro de ordem chamado  $\kappa$ :

$$\kappa = \frac{\lambda(T)}{\xi(T)} \quad (2.51)$$

Materiais com  $\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$  são considerados supercondutores tipo I, isso implica que  $\lambda < \frac{\xi}{\sqrt{2}}$ , portanto, o parâmetro de ordem  $\psi$  varia mais lentamente com a posição em comparação com o campo  $\vec{B}$ . Por outro lado, materiais com  $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$  são considerados supercondutores tipo II e  $\lambda > \frac{\xi}{\sqrt{2}}$ , neste caso  $\psi$  varia mais acentuadamente com a posição do que  $\vec{B}$  [3].

### 2.2.2.3 Teoria BCS

A teoria BCS (cujo nome deriva das iniciais de seus criadores: John Bardeen, Leon Cooper e John Robert Schrieffer) foi proposta em julho de 1957 para tentar explicar o fenômeno da supercondutividade do ponto de vista microscópico [40]. O ponto central da teoria de BCS é que dois elétrons supercondutores são capazes de formar um estado ligado de alguma forma, se, eles experimentarem uma interação atrativa. Para entender melhor essa atração, vamos imaginar que um elétron que se move através da rede cristalina com momento  $\vec{k}_1$  passa perto de um íon positivo. Devido à interação (atrativa) de Coulomb, o íon positivo começará a vibrar, ou seja, um fônon  $\vec{q}$  será gerado, e o momento do elétron diminuirá para  $\vec{k}_1 - \vec{q}$ . Além disso a região da rede pela qual o elétron circula terá uma densidade ligeiramente superior ao normal, e com isso uma densidade mais alta de carga

positiva. Outro elétron que passar por essa região com momento  $\vec{k}_2$  notará a densidade maior de carga positiva e será atraído por ela. Então, se as condições de momento e energia forem favoráveis, é possível que o segundo elétron absorva o fônon criado pelo primeiro elétron, de forma que haja uma transferência de momento entre os dois elétrons. Desse modo, a troca contínua de fônons entre elétrons dá origem a uma interação elétron-elétron efetiva, que é atrativa quando os momentos dos dois elétrons em interação são iguais e opostos  $\vec{k}_2 = -\vec{k}_1$  e suas energias iguais. Esse sistema de dois elétrons é chamado de par de Cooper [3]. Na Figura 11 representamos esquematicamente como tal pareamento ocorre.

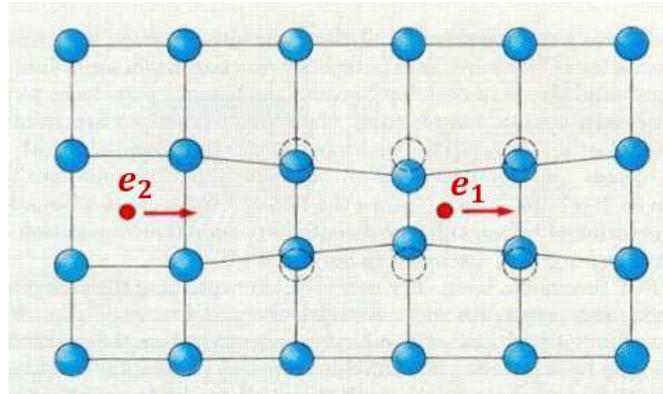


Figura 11 – Representação esquemática da formação de um par de Cooper pela interação elétron-fônon. Figura adaptada da referência [41].

Os pares de Cooper são escritos como  $(+\vec{k}_\uparrow, -\vec{k}_\downarrow)$ , têm momento total zero, spin zero e se comportam como um bóson. Isso implica que no zero absoluto há um único estado de energia e todos os pares de elétrons ou pares de Cooper ocupam o mesmo estado de energia, que é chamado de estado fundamental BCS. É o mesmo que dizer, que em  $T = 0$  o pareamento de elétrons gera um gap de energia no espectro, e esse gap corresponde à energia necessária para quebrar um par de Cooper. A distância máxima à qual os pares de elétrons estão correlacionados para produzir o par de Cooper e a supercondutividade é chamada de comprimento de coerência intrínseca,  $\xi_0$ . Os pares de elétrons podem ser separados por muitos milhares de espaçamentos atômicos, uma vez que é uma interação de longo alcance.  $\xi_0$  é uma compressão característica de um supercondutor puro. Em materiais e ligas impuras, o comprimento de coerência  $\xi$  é menor que  $\xi_0$ , porque impurezas e defeitos perturbam a coerência eletrônica [42].

Um aspecto importante que revela a importância da deformação da rede cristalina quando os dois elétrons formam o par de Cooper é o efeito isotópico. Maxwell [43] e Reynolds [44] analisaram o  $T_c$  dos isótopos de mercúrio e verificaram que a temperatura crítica dos supercondutores depende da massa dos átomos que compõem o material da seguinte forma:

$$T_c = A M^{-\alpha} \quad (2.52)$$

onde  $M$  é a massa do isótopo,  $A$  é uma constante e  $\alpha$  é um expoente cujo valor em muitos casos é próximo a 0.5, mas varia dependendo do material. A [Equação 2.52](#) mostra que  $T_c$  é uma propriedade eletrônica que depende de outra propriedade que é tipicamente nuclear  $M$ , então as vibrações da rede interferem no processo de emparelhamento.

A teoria BCS dá uma explicação precisa para o fenômeno da supercondutividade, uma vez que prevê e demonstra quantitativamente suas principais características, como a transição de fase supercondutora em  $T_c$ , o salto de calor específico em  $T_c$  e seu comportamento exponencial em baixas temperaturas. Também descreve a expulsão do campo magnético dentro do material devido a supercorrentes superficiais, entre outras. Porém, esta teoria apresenta limitações devido ao fato de que para que haja uma interação atrativa entre os elétrons que compõem o par de Cooper é necessário que a temperatura crítica do supercondutor seja inferior a 30 K. Hoje sabemos que a supercondutividade ocorre também em temperaturas mais elevadas, como é o caso dos cupratos [45], até mesmo em temperatura ambiente como é o caso dos superhidretos [46]. Com o surgimento dessas novas classes de supercondutores podemos concluir que a supercondutividade não é um fenômeno confinado ao domínio de temperaturas muito baixas, visto que para este tipo de supercondutores o mecanismo de formação de pares de Cooper não se deve apenas à deformação dinâmica da rede cristalina, mas também pode ser devido a outros tipos de interações que não são descritas na teoria BCS.

Ao final desse capítulo, concluímos que as propriedades supercondutoras e ferromagnéticas dos materiais são de natureza completamente oposta, e reagem de formas diferentes à presença de um campo magnético. Os materiais magnéticos são favorecidos quando são expostos a um campo magnético externo, e dependendo de sua resposta eles podem ser classificados como diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos. Nos materiais ferromagnéticos (utilizados nesse trabalho), a resposta a esse campo está diretamente relacionada ao alinhamento paralelo dos spins de seus elétrons em direção do campo aplicado. Por outro lado, as propriedades supercondutoras são destruídas na presença de campos magnéticos suficientemente altos, uma vez que este campo tenderia a alinhar seus spins, quebrando a formação dos pares de Cooper. Porém, apesar de sua natureza oposta, podemos dizer que esses materiais também apresentam uma semelhança, pois suas propriedades se devem a distribuições eletrônicas que dependem de uma determinada temperatura crítica.

A coexistência entre os fenômenos de magnetismo e supercondutividade pode ser estudada através de amostras de camadas de filmes finos supercondutores e magnéticos sobrepostos, sistemas (SC/FM), que origina o efeito de proximidade, objeto de estudo desse trabalho. Uma revisão sobre o efeito de proximidade será apresentada no próximo capítulo, o [Capítulo 3](#).

---

## CAPÍTULO 3

---

# EFEITO DE PROXIMIDADE

---

Ao colocar uma camada supercondutora em contato com uma camada de outro metal (como um ferromagneto, por exemplo), ocorre o Efeito de Proximidade, no qual é possível observar o aparecimento de propriedades supercondutoras em materiais não supercondutores, induzida pela passagem de pares de Cooper através da interface e que penetram a região não supercondutora até uma certa distância característica do material. Um dos efeitos relacionados à penetração de superelétrons nesse comprimento característico é o decréscimo da temperatura crítica supercondutora. Essa e outras características do efeito de proximidade, tema deste trabalho, serão abordadas neste capítulo, juntamente com alguns resultados experimentais reportados na literatura por diferentes autores na tentativa de explicar esse fenômeno.

### 3.1 Interface supercondutor/metal normal

Em sistemas multicamadas entre materiais supercondutores com algum outro material, dois tipos diferentes de acoplamento podem ocorrer. Um deles é o tunelamento dos pares de Cooper e o outro é o acoplamento por efeito de proximidade, que é a extensão dos pares de Cooper no interior do material não supercondutor (ou outro supercondutor). O tunelamento tem maior relevância em sistemas SC/I (supercondutor/isolante), enquanto o efeito de proximidade é observado em outras multicamadas compostas por supercondutores e metais normais, supercondutores e materiais magnéticos ou outros supercondutores.

Além do efeito de proximidade ordinário, em que pares de Cooper do supercondutor entram no metal normal, também pode acontecer que os elétrons normais do metal penetrem no material supercondutor, causando um enfraquecimento do estado supercondutor que se reflete em uma diminuição em sua temperatura crítica. Este processo é chamado de efeito de proximidade inverso. Um modo de entender este fenômeno é através de reflexões de Andreev, em que a transferência de carga é explicado pela transformação de elétrons

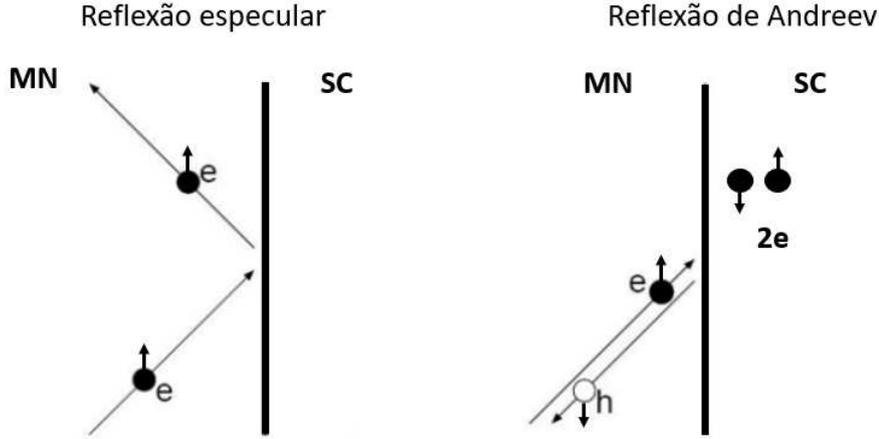


Figura 12 – Representação das reflexões especular e de Andreev em uma interface metal normal/supercondutor. Figura adaptada da referência [5].

normais (corrente dissipativa) em pares de Cooper (corrente não dispersiva) [4]. Este processo implica que um elétron (ou um buraco) com energia acima do nível de Fermi incidente do metal normal em direção à interface supercondutora forma um par de Cooper no supercondutor e um buraco (elétron) deve ser retrorrefletido com spin e velocidade opostas, mas com o mesmo momento do elétron (buraco) incidente, para manter a corrente passando pelo sistema, [Figura 12](#). Vale lembrar que em materiais supercondutores os pares de Cooper são constituídos de 2 elétrons com spin oposto, portanto a transferência de um único elétron é proibida através da interface, e por este motivo um segundo elétron (buraco) do metal normal deve incidir com spin oposto ao primeiro elétron para formar um par de Cooper no supercondutor. Nessas reflexões, a carga elétrica no metal normal não é conservada, mas a energia e o momento são conservados [4].

Devido ao efeito de proximidade, próximo à interface SC/MN a supercondutividade é suprimida ao longo do comprimento de coerência  $\xi_{sc}$ , de modo que o parâmetro de ordem é reduzido próximo da interface quando comparado com o volume. Por outro lado, pares de Cooper podem penetrar no MN até certa distância  $\xi_{MN}$ , cujo valor é da ordem do comprimento de coerência supercondutor.

O comprimento de “extrapolação” da supercondutividade dentro do metal normal pode ser determinado considerando a existência de uma componente da supercorrente normal à interface supercondutor/metal normal  $\vec{j}_n$ , onde  $n$  indica componente normal [20, 47]. Aplicando essa condição de contorno à segunda equação de Ginzburg-Landau, tem-se que:

$$(-i\hbar\nabla - 2e)_n \psi = \frac{1}{\xi_{NM}} \psi \quad (3.1)$$

na qual  $\xi_{NM}$  é o comprimento de coerência no metal normal. A variação do parâmetro de ordem  $\psi$  nas proximidades de uma interface SC/MN é mostrada na [Figura 13](#).

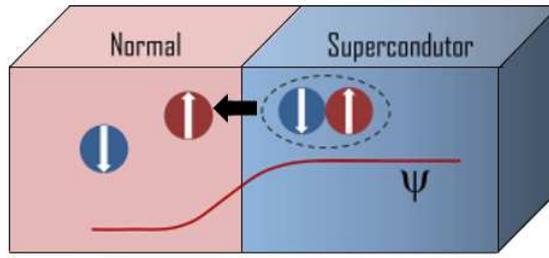


Figura 13 – Decaimento do parâmetro de ordem supercondutor na interface SC/MN e a separação dos elétrons do par de Cooper ao penetrar o metal normal.

Para estruturas SC/MN em que o metal esteja no limite limpo, ou seja, longos livres caminhos médios eletrônicos, este comprimento de coerência em que um decaimento da função de onda dos pares de Cooper é observado, é definido como a razão entre a velocidade de Fermi  $v_{FN}$  de uma quase-partícula pelo tempo  $\frac{\hbar}{2\pi k_B T}$  que ela viaja antes que os elétrons do par de Cooper percam sua fase [48]:

$$\xi_{MN} = \frac{\hbar v_{FN}}{2\pi k_B T} \quad (3.2)$$

Para supercondutores no regime sujo e considerando as interfaces suaves, é necessário estabelecer o coeficiente de difusão para calcular o comprimento de coerência. Nesse caso, têm-se que [48]:

$$\xi_{MN} = \frac{\hbar D}{2\pi k_B T} \quad (3.3)$$

onde  $D$  é o coeficiente de difusão de elétrons definido como  $D = (1/3)v_F l$ , onde  $l$  é o caminho livre médio. A profundidade de penetração dos pares de Cooper depende do ângulo de incidência na interface e diminui devido à dispersão por impurezas.  $\xi_{MN}$  tem valores de aproximadamente 100 - 1000 nm dependendo do material e da temperatura.

Várias investigações têm sido realizadas nas quais é mostrado que o decaimento dos pares de Cooper em sistemas SC/MN ocorre exponencialmente devido ao aumento da espessura da camada de metal normal [49]. Além disso, uma redução na condução térmica também foi observada, uma vez que quando os pares de Cooper penetram no metal normal há uma redução na densidade de estados de quase-partícula no metal [50]. Ao trocar o metal normal por um ferromagneto, as características do efeito de proximidade tornam-se diferentes, como será mostrado na [seção 3.2](#)

## 3.2 Interface supercondutor/ferromagneto

Ferromagnetismo e supercondutividade são considerados fenômenos antagônicos, uma vez que este último é destruído na presença do primeiro devido à natureza oposta

dos mesmos. Em supercondutores a função de onda dos pares de Cooper forma um estado singleto, ou seja, os dois elétrons que compõem o par de Cooper têm spin opostos, ao contrário de materiais ferromagnéticos que em nível atômico tendem a alinhar seus spins paralelamente dentro de um domínio para tentar minimizar a energia de troca. Na Figura 14 é mostrado um esquema geral das diferenças entre as propriedades atômicas de um supercondutor (SC) e um ferromagneto (FM).

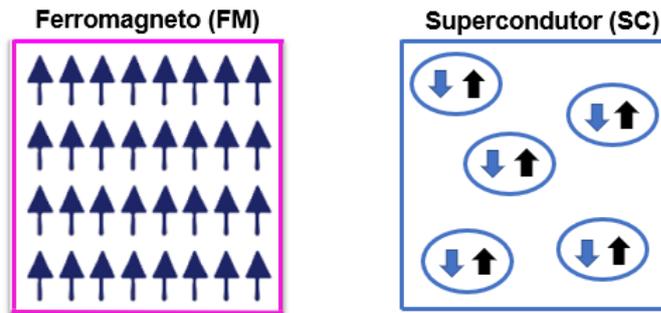


Figura 14 – Diferença entre materiais ferromagnéticos e supercondutores. Em um material ferromagnético (perfeito), todos os spins estão alinhados, resultando em magnetização total diferente de zero. No estado supercondutor, pares de elétrons com spin oposto (singleto) são formados resultando em momento magnético total zero.

Em 1957, Ginzburg formulou uma teoria na qual levantava em conta a interação entre a supercondutividade e um vetor potencial  $\vec{A}$  do campo magnético, mostrando que a supercondutividade era suprimida na presença desse potencial. Então, em 1957, na teoria microscópica de Bardeen, Cooper e Schrieffer, foi estabelecido que o campo de troca dentro de um material ferromagnético destrói a supercondutividade, cancelando a interação entre os pares de Cooper. Portanto, quando os pares de Cooper penetrarem na camada FM, chegará um ponto em que o campo de troca do material ferromagnético será forte o suficiente para alinhar os spins na direção do campo, tornando a supercondutividade desfavorável. Isso torna o estudo do efeito de proximidade em estruturas ferromagnéticas/supercondutoras improvável em compostos volumétricos (ou *bulk*), mas pode ser alcançado mais facilmente em camadas suficientemente finas fabricadas artificialmente [5].

Nanoestruturas formadas por camadas supercondutoras/ferromagnéticas (SC/FM) possibilitam estudar o efeito de proximidade observando o comportamento de elétrons supercondutores sob a influência de um campo de troca que atua sobre os spins dos elétrons. Além da possibilidade de compreender a interação da supercondutividade e do magnetismo podemos observar de forma controlada, variando a espessura dessas camadas, a competição entre esses dois tipos de ordenamento diferentes [5].

Em sistemas de camadas SC/MN, a função de onda decai exponencialmente de acordo com a equação  $F \sim \exp(-|x|/\xi_N)$ , onde  $x$  representa a distância da interface supercondutor/metal normal e  $F(\vec{r}) = \langle \psi_{\uparrow}(\vec{r})\psi_{\downarrow}(\vec{r}) \rangle$  é proporcional à probabilidade de

encontrar um par de Cooper no espaço [48]. Nas estruturas SC/FM, por sua vez, a função de onda não só decai na camada ferromagnética, mas também observa-se um comportamento oscilatório até uma certa distância da interface. A Figura 15 mostra um diagrama geral do comportamento da função de onda nas estruturas SC/MN e SC/FM. O decaimento oscilatório do parâmetro de ordem supercondutor dentro do material ferromagnético pode ser entendido da seguinte forma. Vamos considerar que os dois elétrons com spin oposto que compõem o par de Cooper ao penetrar na camada ferromagnética são afetados pelo campo de troca  $h$ . O elétron que possui spin oposto ao campo aumentará sua energia cinética em um valor  $\Delta E$  e o elétron com spin alinhado ao campo reduzirá sua energia cinética  $\Delta E$ . Como consequência, os elétrons se propagam com diferentes vetores de onda  $\vec{k}$  e os pares de Cooper adquirem um centro de massa com momento  $2q = 2\hbar\Delta p = 2\hbar/v_F$ . Essa variação no momento implica uma modulação do parâmetro de ordem com período  $\pi v_F/h$  [10], gerando o decaimento oscilatório, representado esquematicamente na Figura 15.

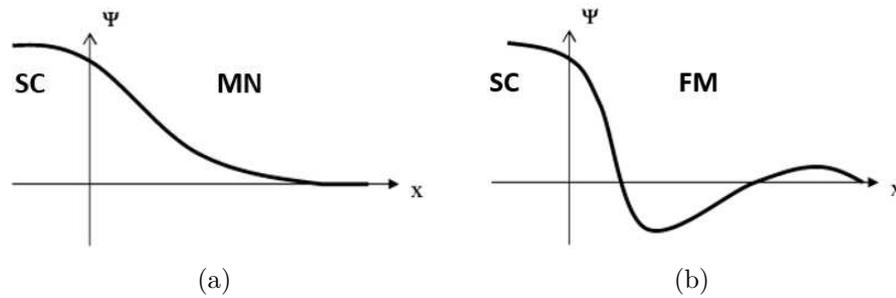


Figura 15 – Diagrama geral do comportamento do parâmetro de ordem na interface (a) supercondutor/metal normal e (b) supercondutor-ferromagneto. Figura removida da referência [5].

As propriedades supercondutoras em sistemas de finas camadas são, portanto, fortemente modificadas na interface com um material magnético. Os parâmetros de ordem característicos, como a temperatura crítica supercondutora  $T_c$ , ou o comprimento de coerência dos pares Cooper dentro do supercondutor  $\xi_{sc}$ , são fortemente influenciados pela energia de troca ( $E_{ex}$ ) dentro do ferromagneto. Para materiais ferromagnéticos mais fortes, esta energia de troca será maior e, portanto, o comprimento de penetração cairá mais rapidamente. No caso do limite sujo ( $l_{FM} \leq \xi_{FM}$ ), o comprimento no qual os pares de Cooper podem atravessar o material ferromagnético,  $\xi_{FM}$ , é dado por [9]:

$$\xi_{FM} = \sqrt{\frac{4\hbar D_F}{E_{ex}}} \quad (3.4)$$

onde  $D_F$  é o coeficiente de difusão dos pares de Cooper na camada ferromagnética. Este comprimento é independente da temperatura e muito menor do que o comprimento correspondente em uma camada de metal normal  $\xi_{MN}$  [9].

Deve-se notar que o comportamento oscilante do parâmetro de ordem também aparece como uma dependência oscilatória da temperatura crítica supercondutora em função da espessura da camada ferromagnética. Diversos trabalhos (teóricos e experimentais) mostram a ocorrência desse decaimento oscilatório de  $T_c$ , como, por exemplo, em multicamadas de V/Co e Nb/Co [7], Nb/Gd [6], Nb/CuMn [8], em bicamadas de Nb/Ni [51], tricamadas de Fe/V/Fe [52], Fe/Nb/Fe [53] e Fe/Pb/Fe [54].

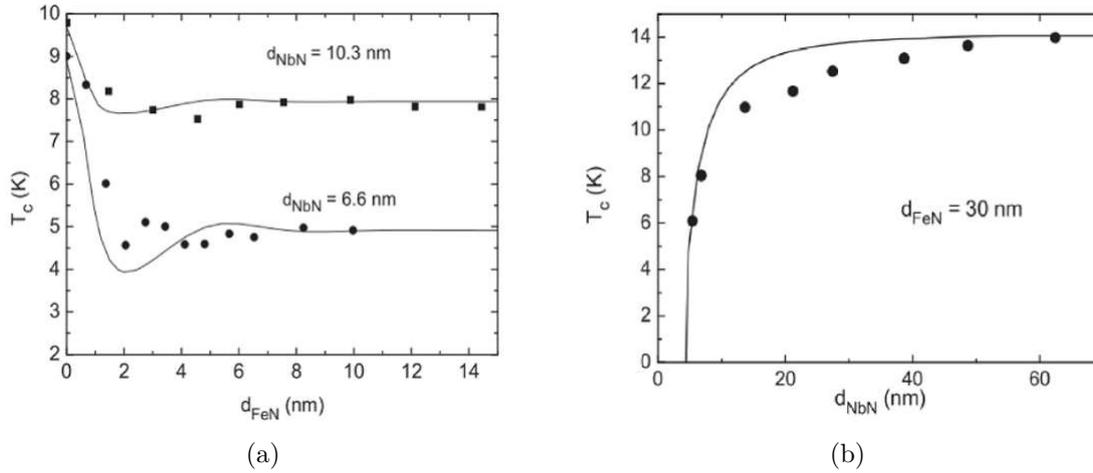


Figura 16 – (a) Dependência não monotônica de  $T_c$  com a espessura da camada ferromagnética  $d_{FeN}$  para bicamadas NbN/FeN com  $d_{NbN} \approx 10,3$  nm e  $d_{NbN} \approx 6,0$  nm. (b) Dependência de  $T_c$  das bicamadas de NbN/FeN com a espessura da camada de NbN. A espessura do FeN foi fixada em 30 nm. Figura removida da referência [55].

Hwang, Tae-Jong and Kim, Dong-Ho [55] cresceram bicamadas SC/FM feitas de NbN supercondutor e FeN como material ferromagnético para seu estudo do efeito de proximidade. Os filmes foram crescidos por *magnetron sputtering* reativo sobre um substrato de Si termicamente oxidado. Em seus resultados eles observaram que, para uma espessura constante da camada supercondutora de NbN ( $d_{NbN}$ ), a temperatura de transição supercondutora  $T_c$  das bicamadas exibia uma dependência não monotônica com a espessura da camada ferromagnética de FeN ( $d_{FeN}$ ), Figura 16(a). Eles atribuíram este comportamento oscilatório da temperatura crítica ao campo de troca do material ferromagnético, dado que o parâmetro de ordem supercondutor é fortemente suprimido pelos estados de spin do elétron na camada ferromagnética, onde o alinhamento de spin paralelo prevalece, desfavorecendo a configuração de spin singlete dos pares de Cooper na camada supercondutora. Além disso, eles também observaram que os parâmetros de crescimento dos filmes podem influenciar o comportamento de  $T_c$ , uma vez que determinam propriedades importantes dos filmes, como o caminho livre médio na camada FM e a transparência da interface definida pela rugosidade. Por fim, para uma espessura constante da camada ferromagnética  $d_{FeN} = 30$  nm e variando a espessura da camada supercondutora,

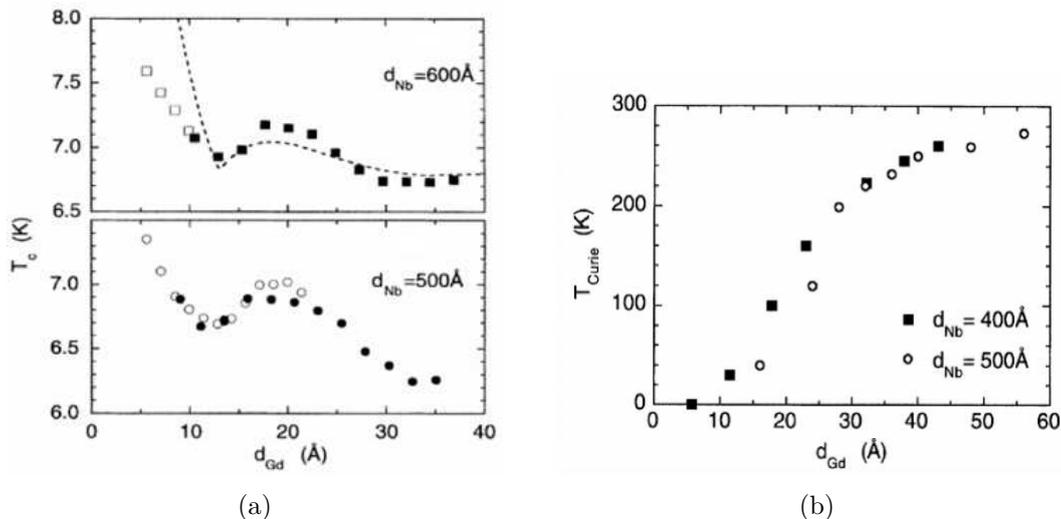


Figura 17 – (a) Temperaturas de transição supercondutoras  $T_c$  vs  $d_{Gd}$  em multicamadas Nb/Gd com  $d_{Nb} = 600 \text{ \AA}$  e  $500 \text{ \AA}$ . (b) Temperatura de ordem ferromagnética  $T_{curie}$  vs espessura da camada  $d_{Gd}$  para duas séries de multicamadas Nb/Gd com  $d_{Nb} = 400 \text{ \AA}$  e  $500 \text{ \AA}$ . Figura removida da referência [6].

$T_c$  diminui com a redução de  $d_{NbN}$  até uma espessura crítica na qual as propriedades supercondutoras desaparecem Figura 16(b).

A dependência não monotônica de  $T_c$  com a espessura da camada ferromagnética também foi observada em multilaminadas de Nb/Gd, crescidas por *magnetron sputtering* DC sobre substratos de Si em temperatura ambiente [6]. Para  $d_{Nb} = 500 \text{ \AA}$  e  $600 \text{ \AA}$ , a oscilação de  $T_c$  ocorre na faixa de  $10 \leq d_{Gd} \leq 40 \text{ \AA}$  onde o ferromagnetismo do Gd está bem estabelecido, como é mostrado Figura 17(a). Os autores atribuíram esse comportamento oscilatório da  $T_c$  ao acoplamento  $\pi$ -Josephson entre as camadas supercondutoras. Quando as camadas supercondutoras são separadas por uma camada ferromagnética, o campo de troca local da camada FM produz uma mudança de fase na função de onda supercondutora quando os pares de Cooper se difundem através das camadas FM. Portanto, para certas espessuras de camada magnética, a diferença de fase das camadas supercondutoras é igual a  $\pi$  e a temperatura de transição é mais alta em comparação com uma diferença de fase igual a zero. Além disso, para uma espessura constante da camada supercondutora  $d_{Nb} = 400 \text{ \AA}$  e  $500 \text{ \AA}$  e variando a espessura da camada ferromagnética  $d_{Gd}$ , a temperatura de Curie decresce conforme  $d_{Gd}$  diminui até uma espessura crítica em que as propriedades ferromagnéticas desaparecem Figura 17(b). Essa redução da ordem ferromagnética parece ser um pouco mais acelerada para o caso em que a espessura do supercondutor é maior.

Experimentos com tricamadas de FM/SC/FM revelaram que o decaimento da temperatura crítica supercondutora também ocorre quando a camada supercondutora encontra-se em contato com uma camada magneticamente morta. Consideremos o sistema Fe/Nb/Fe proposto por Muhge et al. [53], em que em uma das interfaces Nb/Fe o Nb

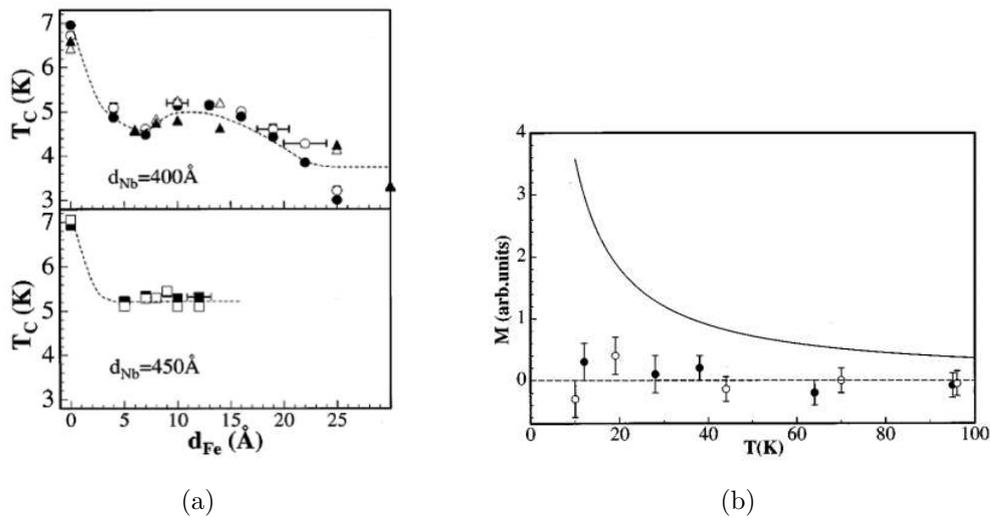


Figura 18 – (a) Temperaturas de transição supercondutoras  $T_c$  vs  $d_{Fe}$  em tricamadas Fe/Nb/Fe com  $d_{Nb} = 400 \text{ \AA}$  e  $450 \text{ \AA}$ . (b) Magnetização do Fe em função da temperatura para amostras Fe/Nb/Fe com  $d_{Nb} = 400 \text{ \AA}$  e  $d_{Fe} = 0$  (círculos abertos) e  $d_{Fe} = 7 \text{ \AA}$  (círculos fechados). A curva sólida representa o comportamento esperado para a magnetização do Fe no estado paramagnético (lei de Curie). Figura removida da referência [53].

está em contato com uma camada magneticamente morta de Fe ( $d_{Fe} < 7 \text{ \AA}$ ) e na outra interface Nb/Fe o Nb está em contato com a camada ferromagnética de Fe ( $d_{Fe} > 10 \text{ \AA}$ ). No topo da Figura 18(a), para o caso do  $d_{Nb} = 400 \text{ \AA}$ , observa-se uma forte depressão inicial de  $T_c$  com um aumento de  $d_{Fe}$  para  $d_{Fe} \approx 7 \text{ \AA}$ . Esse decaimento rápido de  $T_c$  está associado com o magnetismo inexistente do Fe em espessuras abaixo de  $8 \text{ \AA}$ , Figura 18(b). Para  $d_{Fe}$  maiores, o aparecimento de uma camada ferromagnética dentro da camada magneticamente morta modera o efeito destrutivo dos íons Fe na camada morta sobre supercondutividade. Este efeito é causado pela supressão das flutuações de spin pelo campo de troca ferromagnética e leva a um ligeiro aumento na  $T_c$ . Quando  $d_{Fe}$  é aumentado ainda mais, a depressão normal de  $T_c$  pelo campo de troca da camada ferromagnética torna-se o efeito predominante e suprime ainda mais a  $T_c$ .

Concluimos que apesar da natureza oposta dos materiais supercondutores e ferromagnéticos, eles podem coexistir em sistemas de camadas de filmes SC/FM, originando o efeito de proximidade. Esses sistemas SC/FM podem ter várias configurações, como tricamadas SC/FM/SC, FM/SC/FM ou bicamadas SC/FM. Um método que pode ajudar no estudo do efeito de proximidade é a técnica GIXAS, que fornece informações eletrônicas dos materiais resolvidas em ângulo e, portanto, podendo sondar a interface de sistemas SC/FM. Essa técnica será retratada no próximo capítulo, Capítulo 4.

---

**CAPÍTULO 4**

---

---

**ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE  
RAIOS X**

---

Neste capítulo faremos uma revisão sobre a técnica de espectroscopia de absorção de raios X (XAS) utilizada com fontes de luz síncrotron. Primeiramente, será descrito o processo de absorção de raios X e produção de fótons de fluorescência, e então os diferentes tipos de informações que podem ser obtidas com esta técnica, dando ênfase na região próxima à borda de absorção (XANES). Por fim, iremos introduzir à técnica GIXAS que foi utilizada neste trabalho para observar as mudanças eletrônicas que ocorrem nas interfaces dos sistemas de bicamada SC/FM devido ao efeito de proximidade, pois a técnica XAS combinada com essa geometria de incidência rasante do feixe de raios X, além de fornecer informações com seletividade ao elemento químico e ao orbital, é sensível à profundidade das amostras.

A espectroscopia de absorção de raios X é uma técnica bem estabelecida que fornece informações sobre o estado fundamental de elementos químicos selecionados em um material, entre as quais podemos citar simetria local, estados de oxidação e spin, acoplamento spin-órbita, campo cristalino, covalência e transferência de carga [11]. Essas informações podem ser obtidas com seletividade química e orbital, o que mostra o quão poderosa é a técnica de XAS.

A seletividade química se deve ao fato de que, por exemplo, um material pode ser composto de vários elementos diferentes, mas cada um desses elementos pode ser estudado de forma independente, já que cada elemento possui energias de absorção bem definidas. Então é apenas uma questão de sincronizar a energia dos fótons dos raios X incidentes sobre o material para energias próximas às energias de excitação dos níveis profundos característicos de cada elemento a ser estudado. A seletividade orbital está relacionada às regras de seleção para a transição eletrônica ( $\Delta L = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$  transição dipolo

elétrica, transição quadrupolo elétrica e assim por diante). O conjunto completo dessas informações nos permitem conhecer o estado fundamental dos elementos químicos que compõe o material [56].

Em experimentos de XAS o mais importante é determinar a seção de choque de absorção ( $\sigma$ ), que depende da energia e do elemento químico sondado. Em princípio, a seção de choque é uma quantidade relativamente fácil de medir. Para experimentos na geometria de transmissão, um feixe de raios X passa por uma amostra de espessura ( $t$ ) e medidas das intensidades do feixe antes e depois da amostra são realizadas. A intensidade do feixe de raios X transmitido terá uma certa energia ( $I(\omega)$ ), e está relacionado à intensidade que incide sobre a amostra ( $I_0(\omega)$ ) através da lei de Lambert-Beer [57]:

$$I(\omega) = I_0(\omega) e^{-\mu(\omega) t} \quad (4.1)$$

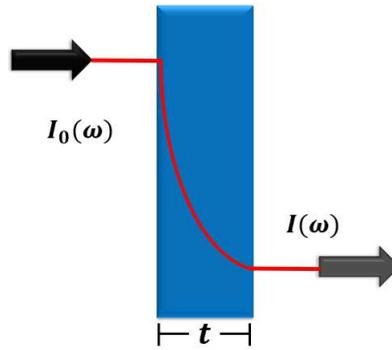


Figura 19 – Transmissão de raios X através de uma amostra uniforme.

Então, reescrevendo a [Equação 4.1](#), podemos determinar o coeficiente de absorção da seguinte forma:

$$\mu(\omega) = \frac{1}{t} \ln \frac{I_0(\omega)}{I(\omega)} \quad (4.2)$$

Portanto, medindo as intensidades  $I(\omega)$  e  $I_0(\omega)$ , podemos obter o coeficiente de absorção  $\mu$  que é uma grandeza que depende do material e descreve a sua capacidade de absorver os raios X. Na [Equação 4.2](#), podemos ver que a intensidade transmitida  $I$  é menor do que a intensidade incidente  $I_0$ , pois sofre uma queda exponencial que é uma função do coeficiente de absorção  $\mu$  e a distância propagada  $t$  [57, 58]. Além disso, o coeficiente de absorção é uma medida macroscópica da seção de choque da interação radiação-matéria e também pode ser escrito da seguinte forma:

$$\mu = \frac{\rho_m N_A}{M} \sigma \quad (4.3)$$

onde  $N_A$ ,  $\rho_m$  e  $M$  são o número de Avogadro, a densidade de massa e a massa molar, respectivamente e  $\sigma$  é a seção de choque da interação do fóton com o átomo. Portanto, ao

medir o coeficiente de absorção do material é equivalente a medir a seção de choque da interação do fóton com o elétron [58].

O coeficiente de absorção total  $\mu_{total}$  segue a lei aditiva, ou seja, será a soma dos coeficientes de absorção de cada um dos elementos presentes no material:

$$\mu_{total} = \sum_{i=0}^{i=N} c_i \mu_N \quad (4.4)$$

onde  $c_i$  é uma fração em massa de cada um dos elementos  $\sum c_i = 1$ .

Existem alguns casos em que a intensidade do feixe de raios X transmitido não pode ser medida porque a amostra tem uma espessura muito grande, portanto, a amostra absorve grande parte do feixe incidente. Nesse caso o coeficiente de absorção  $\mu$  pode ser calculado por fluorescência, sendo proporcional ao número de fótons de fluorescência [11]:

$$\mu_F \sim \frac{I_F}{I_0} \quad (4.5)$$

onde  $I_F$  é a intensidade do fóton de fluorescência. Uma representação esquemática do processo de absorção e produção de fótons por fluorescência é mostrado na Figura 20.

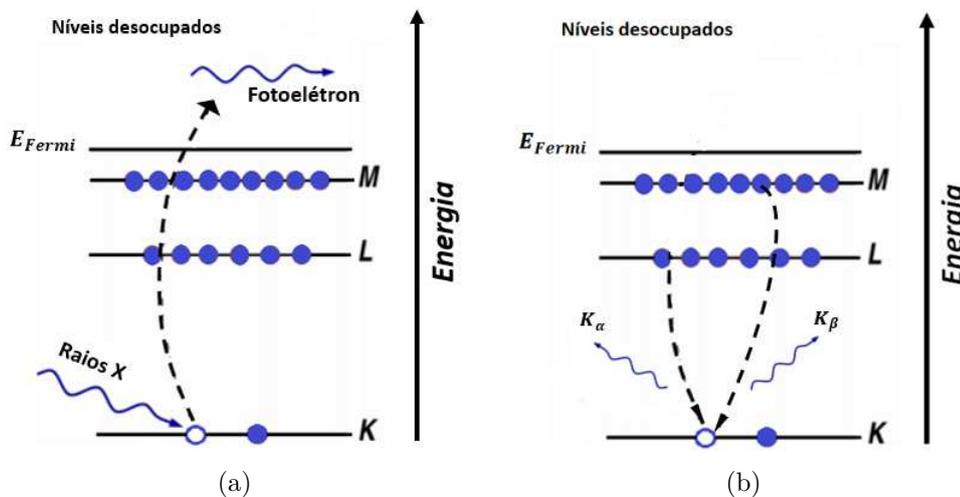


Figura 20 – Representação dos processos de excitação e decaimento (a) Um fóton de raios X com energia suficiente promove um elétron de um nível profundo para níveis desocupados acima do nível de Fermi (b) Um elétron de um nível superior cai para o buraco deixado pelo processo de absorção, e emite um fóton de fluorescência para manter a conservação de energia. Figura adaptada da referência [11].

Quando se observa a absorção dos raios X com variação de energia, percebe-se que conforme a energia aumenta, a absorção diminui (o material fica mais transparente) até o ponto onde a energia dos raios X atinge a energia de ligação necessária para puxar um elétron dos níveis profundos para um nível acima do nível de Fermi Figura 20. Essa

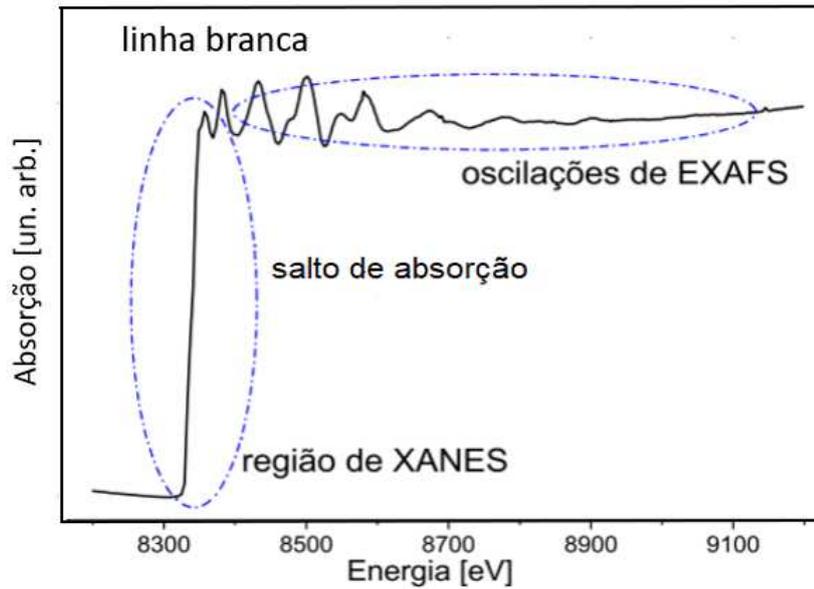


Figura 21 – Região próxima a uma borda de absorção XANES. As oscilações após da borda de absorção são chamadas de oscilações EXAFS. Figura adaptada da referência [11].

promoção dos elétrons causa um rápido aumento na taxa de absorção que se manifesta como um salto no espectro de absorção, e esse salto é conhecido como borda de absorção, Figura 21. As bordas de absorção podem ser classificadas em função da origem do elétron que foi removido e são descritas em função do número quântico principal, ou seja, para  $n = 1$  (borda  $K$ ), para  $n = 2$  (borda  $L$ ), para  $n = 3$  (borda  $M$ ) e assim por diante. Na Tabela 1 é mostrada a relação entre as bordas de absorção e os correspondentes níveis eletrônicos dos elétrons de caroço excitados [56].

Tabela 1 – Nomenclatura das bordas de absorção e seus respectivos níveis eletrônicos

Bordas de absorção	$M_5$	$M_4$	$M_3$	$M_2$	$M_1$	$L_3$	$L_2$	$L_1$	$K$
Subníveis de Energia	$3d_{5/2}$	$3d_{3/2}$	$3p_{3/2}$	$3p_{1/2}$	$3s$	$2p_{1/2}$	$2p_{1/2}$	$2s$	$1s$

## 4.1 A região de XANES

Os espectros de absorção são divididos em duas regiões: XANES (Espectroscopia de Absorção de Raios X Próxima à Borda) e EXAFS (Estrutura Fina de Absorção de Raios X Estendida). A região de XANES fica próxima a borda de absorção de raios X, Figura 21, que aparece quando o fóton incidente tem energia suficiente para excitar um elétron de um nível profundo para um estado acima do nível de Fermi, causando o efeito fotoelétrico. Nesta região o fotoelétron é expelido com baixa energia cinética, o que torna

a região de XANES mais sensível a espalhamento múltiplo. Também é sensível a detalhes do potencial coulombiano local resultante da interação com o átomo central e seus vizinhos, fornecendo informações principalmente sobre a estrutura eletrônica do material [11]. Por outro lado, na região EXAFS, o fotoelétron emitido pelo processo de absorção possui uma energia cinética superior em relação à região de XANES, tornando esta região menos sensível aos detalhes de potencial eletrônico e dominada pelo espalhamento simples do fotoelétron. Desta forma, as oscilações do espectro [Figura 21](#) fornecem informações sobre a distribuição geométrica dos átomos do material, portanto o estudo da região EXAFS é bastante útil para determinar a estrutura local ao redor do átomo absorvedor. Uma comparação entre os regimes XANES e EXAFS é mostrada na [Figura 22](#).

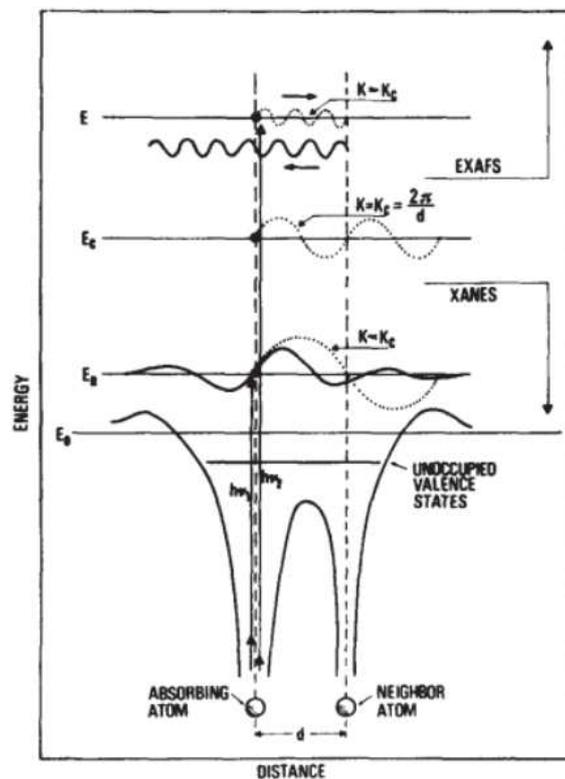


Figura 22 – Comparação entre as regiões de EXAFS e XANES em relação às funções de onda de estado final para a excitação de níveis profundos de uma molécula diatômica, em alta energia, representando a região de EXAFS, e em baixa energia, representando a região de XANES. As curvas pontilhadas são as funções de onda do fotoelétron emitido. Figura removida da referência [59].

O processo de absorção é governado pela regra de ouro de Fermi [Equação 4.6](#) [60]. Esta regra estabelece que o coeficiente de absorção  $\mu$  de um material é proporcional à probabilidade de transição de um estado inicial  $|i\rangle$  para um estado final  $|f\rangle$  considerando um hamiltoniano de interação ( $H_{int}$ ) entre radiação e matéria [25]. Portanto, esta região contém informações sobre a seletividade do estado inicial  $|i\rangle$ , regras de seleção para a transição  $|i\rangle \rightarrow |f\rangle$  e efeitos de relaxamento do estado final  $|f\rangle$ . Ele também contém

informações sobre a posição e a forma da borda que são sensíveis aos estados de oxidação e o tipo de ligação [11].

$$\mu(E) \propto |\langle f | H_{int} | i \rangle|^2 \delta(E_f - E_i) \rho(E_f) \quad (4.6)$$

Além disso, esta equação também depende da densidade de estados desocupados ( $\rho(E_f)$ ) em que o estado final do sistema está embutido, de modo que nesta região de XANES pode-se determinar contribuições de orbitais moleculares e cálculos de estruturas de bandas como opções para explicar os efeitos observados nesta região do espectro [11].

A linha branca nos espectros de XANES, além de fornecer informações sobre a ocupação do elétron, fornece informações sobre o acoplamento spin-órbita. O acoplamento spin-órbita é um efeito relativístico que relaciona as partes orbitais e de spin do momento angular. É um parâmetro importante para o entendimento da estrutura eletrônica dos materiais. Este fenômeno é mais intenso em elementos com maior número atômico (proporcional a  $Z^4$ ) [61]. A técnica XANES mostra-se uma ferramenta poderosa no estudo desses sistemas, uma vez que sonda diretamente as excitações dos estados de caroço  $2p_{1/2}$  e  $2p_{3/2}$  para as bandas de valência 5d nas bordas de absorção  $L_2$  e  $L_3$ , cuja energia envolvida no processo é superior a 10 keV. As interações spin-órbita podem ser quantificadas calculando a razão da intensidade da linha branca nos espectros de absorção dessas bordas. O método proposto por van der Laan e Thole [62, 63], estabelece que a razão das intensidades da linha branca de uma particular borda de absorção separado por efeitos de spin-órbita (como, por exemplo, as bordas  $L_{2,3}$ ) é diretamente proporcional ao valor esperado da parte angular do operador spin-órbita  $\langle \vec{L} \cdot \vec{S} \rangle$ . A razão da intensidade integrada das linhas brancas nessas duas bordas é chamada de *Branching Ratio* (BR), e é definida por:

$$BR = \frac{I_{L_3}}{I_{L_2}} = \frac{2 + r}{1 - r} \quad (4.7)$$

onde  $r = \langle \vec{L} \cdot \vec{S} \rangle / n_h$ , sendo  $n_h$  o número médio de buracos de elétron por átomo no nível energético de destino da transição sondada pela borda. O valor de  $\langle \vec{L} \cdot \vec{S} \rangle$  é expresso em unidades de  $\hbar^2$  (Equação 2.31).

## 4.2 XAS em incidência rasante

A técnica de GIXAS (do inglês: *Grazing Incidence X-ray Absorption Spectroscopy*) é uma técnica derivada da espectroscopia de absorção de raios X. Portanto, GIXAS fornece informações com a mesma seletividade que XAS, mas com sensibilidade em profundidade.

Como os raios X duros (energias  $> 5$  keV) têm um comprimento de atenuação de vários microns, a técnica de espectroscopia de absorção de raios X convencional em

altas energias ( $E > 5$  keV) não é tão sensível para estudar superfícies. Porém, podemos trabalhar com esta técnica em condições de reflexão total, ou seja, utilizando ângulos muito próximos ao ângulo crítico, conseguindo assim o confinamento do feixe de raios X nas primeiras dezenas de angstroms abaixo da superfície refletora. Ao variar o ângulo rasante nas proximidades do ângulo crítico, GIXAS fornece informações resolvidas em profundidade, possibilitando assim um estudo mais detalhado da estrutura local nas regiões das interfaces, além de proporcionar uma grande vantagem no estudo de filmes, pois minimiza os efeitos das contribuições dos substratos como dispersão elástica e fluorescência por outros elementos [12].

Existem diversos estudos teóricos e experimentais voltados para os fenômenos de espalhamento e absorção de raios X, e normalmente as técnicas utilizadas para analisar esses fenômenos o fazem individualmente. No entanto, estudar essas duas técnicas juntas fornece uma seletividade adicional de mais interesse em comparação com o que pode ser alcançado estudando essas técnicas separadamente. Uma técnica que une esses fenômenos e rompe com a regra geral de usar técnicas de espalhamento e absorção de um ponto de vista desconectado é GIXAS, que coleta o feixe especular refletido e a fluorescência integrada em um grande ângulo sólido.

Uma descrição quantitativa do sinal XAS detectado por refletividade torna-se um pouco mais complexa do que a análise de dados em XAS convencional (ou seja, no modo de transmissão em que o feixe de raios X sai perpendicular à superfície da amostra), visto que por refletividade o sinal não depende apenas da parte imaginária (associada à absorção) do índice de refração, mas também da parte real (associada à dispersão) do índice de refração do filme deve ser considerada. Um desenvolvimento matemático proposto para esta técnica pode ser encontrado na referência [11]. Parte dessa análise é apresentada na próxima seção.

#### 4.2.1 Dependência com a profundidade dos espectros de absorção

A deconvolução quantitativa de características espectrais dependentes da espessura é realizada considerando totalmente os formalismos de espalhamento e absorção e leva em consideração o comportamento geral das partes reais e imaginárias envolvidas na interação fóton-matéria. Este método pode ser aplicado diretamente a superfícies relativamente lisas com uma rugosidade limitada a alguns nanômetros, onde nenhum tratamento específico de rugosidade é necessário [12].

Como os raios X têm um comprimento de atenuação de vários micrômetros em qualquer material, os espectros de absorção em experimentos XANES mostram uma mistura de contribuições de diferentes profundidades ao trabalhar com filmes finos de alguns nanômetros. No entanto, ao variar o ângulo de incidência em torno do ângulo crítico de reflexão total, é possível confinar o feixe de raios X nas primeiras dezenas de angstroms

abaixo da superfície refletora. Os espectros experimentais de XANES correspondem a uma integração  $\int_0^t \mu(E, z) dz$  das contribuições infinitesimais de espessura  $dz$  das camadas a uma profundidade  $z$  em relação à superfície da amostra. Portanto, para obter informações quantitativas sobre os espectros XANES, devemos decompor este espectro nas contribuições de absorção em profundidade ( $z$ ), energia ( $E$ ) e ângulo ( $\theta$ ) que cada camada contribui. Para isso, devemos conhecer a amplitude da radiação eletromagnética para somar as contribuições de absorção em função da energia e do ângulo. Assim, os espectros de absorção obtidos experimentalmente para cada ângulo de incidência ( $\theta$ ) serão dados por:

$$\mu_{exp}(E, \theta) = \frac{1}{\Gamma} \int_0^{\infty} I(E, z, \theta) \mu(E, z) dz \quad (4.8)$$

onde  $I(E, z, \theta)$  é a intensidade da radiação em função de  $E$ ,  $z$  e  $\theta$ ,  $\mu(E, z)$  é a contribuição do espectro de absorção para a profundidade  $z$  e  $\Gamma$  é um fator de normalização [11].

O objetivo agora é determinar  $\mu(E, z)$  que convoluído com a intensidade da radiação dá os dados experimentais  $\mu_{exp}(E, \theta)$ . No entanto, esta é a principal dificuldade em resolver a equação, uma vez que este cálculo não pode ser feito analiticamente porque a dependência de  $\mu_{exp}(E, \theta)$  com a profundidade  $z$  não é conhecida. Este cálculo dependerá de como as camadas do filme refratam e refletem dinamicamente a radiação incidente em função da energia e da profundidade [11, 12].

Os espectros XANES para cada profundidade são ajustados como uma combinação linear das contribuições espectrais de cada camada. Portanto, para determinar a dependência de profundidade de  $\mu_{exp}$ , devemos tentar encontrar um conjunto de dados  $\mu(E, z)$  que convolveu com  $I(E, z, \theta)$  e ajustar  $\mu_{exp}$  medido para vários ângulos na [Equação 4.8](#). Uma maneira um pouco mais fácil de fazer isso é reescrever a equação de uma forma discreta, considerando a soma em  $z$  com delta  $\Delta z$  passos em profundidade:

$$\mu_{exp}(E, \theta) = \frac{1}{\Gamma} \sum_{i=0}^{\infty} I(E, z_i, \theta) \mu(E, z_i) \quad (4.9)$$

onde  $z_0 = 0$ ,  $z_{\infty} = \infty$ ,  $z_{i+1} - z_i = \Delta z$  e  $\Gamma = \sum_{i=0}^{\infty} I(E, z_i, \theta)$ .

Considerando que a combinação linear para os espectros de XANES em  $\mu_{exp}(E, \theta)$  pode ser escrita em função de um número  $q$  de contribuições espectrais  $j$  com um certo peso  $w_j$ , então:

$$\mu_{exp}(E, \theta) = \frac{1}{\Pi} \sum_{j=1}^q \mu_j(E) w_j(\theta) \quad (4.10)$$

onde  $\Pi$  é um fator de normalização definido com  $\Pi = \sum_{j=1}^q \mu_j(\theta)$ .

Levando em conta a [Equação 4.9](#) e a [Equação 4.10](#), cada  $\mu(E, z_i)$  pode ser escrito como:

$$\mu(E, z_i) = \frac{1}{\Pi} \sum_{j=1}^q \mu_j(E) w_j(\theta) \quad (4.11)$$

onde  $\Pi(z_i) = \sum_{j=1}^q w_j(z_i)$ . Logo:

$$\mu_{exp}(E, \theta) = \frac{1}{\Gamma} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{1}{\Pi} \sum_{j=1}^q I(E, z_i, \theta) \mu_j(E) w_j(z_i) \quad (4.12)$$

O problema agora fica resumido em encontrar todas as contribuições de absorção  $\mu_j(E)$  e o peso equivalente  $w_j(z_i)$  para cada profundidade  $z_i$  que possam ser ajustados aos espectros experimentais  $\mu_{exp}(E, \theta)$  com a [Equação 4.12](#).

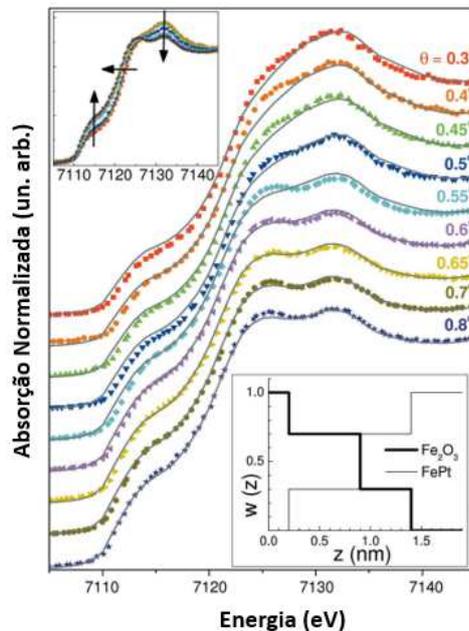


Figura 23 – Dados experimentais de XANES ajustados em função da energia e vários ângulos rasantes para um filme de FePt. *inset* superior: medidas GIXAS aumentando os ângulos rasantes mostrando a dependência das características dos espectros de XANES com a profundidade de penetração ou ângulo rasante. As flechas correspondem a um aumento no ângulo rasante. *inset* inferior: função peso  $w$  para os dois componentes ( $\text{FePt}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), para o perfil de oxidação correspondente ao melhor ajuste. Figura removida da referência [12].

A [Figura 23](#) mostra os dados experimentais de XANES ajustados em função da energia e vários ângulos rasantes para um filme de FePt crescido pela técnica de *sputtering* de elementos puros de Fe e Pt em substrato MgO (100). Os espectros na [Figura 23](#) foram simulados usando a [Equação 4.12](#). A análise do perfil de profundidade mostra claramente que o óxido não apenas cobre o filme de FePt, mas também penetra abaixo do filme, dando origem a uma camada enterrada fracionada composta pelo óxido e FePt. O melhor modelo

para se adequar aos dados experimentais consistiu em um gradiente entre uma superfície fina oxidada com uma camada pura de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e camadas intermediárias de óxido e liga metálica até 1,4 nm da superfície. A camada superior de 100% de óxido tem espessura de 0,2 nm, seguida de duas camadas mistas com 70 e 30% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e espessuras de 0,7 e 0,5 nm, respectivamente [12].

O processo de simulação para determinar a relação entre o ângulo de incidência  $\theta$  do feixe de raios X e a profundidade de penetração  $z$  nas camadas do filme é bastante complicado e leva muito tempo. Uma alternativa é crescer sistemas de camadas com diferentes espessuras e tentar determinar experimentalmente a relação entre o  $\theta$  e a profundidade de penetração do feixe, evitando o processo de simulação.

Conforme vimos ao decorrer deste capítulo, a espectroscopia de absorção de raios X em incidência rasante (GIXAS) fornece informações resolvidas em profundidade, dando uma descrição mais detalhada da estrutura local na interface. Desta forma, com GIXAS podemos nos aproximar do entendimento do efeito da proximidade em estruturas SC/FM, analisando a interação eletrônica nas interfaces entre os materiais supercondutores e ferromagnéticos, para tentar explicar o efeito de proximidade e a supercondutividade nesses sistemas. Detalhes sobre a fabricação das amostras, caracterização e a configuração experimental para as medidas de GIXAS serão apresentados no [Capítulo 5](#).

---

## CAPÍTULO 5

---

# MATERIAIS E MÉTODOS

---

Neste capítulo serão apresentadas as técnicas experimentais que foram utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho. Primeiro é descrito o processo de crescimento de filmes por *magnetron sputtering* e a configuração das camadas supercondutoras e magnéticas que foram produzidas. Em seguida, são apresentadas: a técnica de microscopia de força atômica utilizada na caracterização morfológica da superfície dos filmes, as técnicas de espectroscopia por energia dispersiva e fluorescência de raios X para conhecer a composição química dos filmes supercondutores de MoRe e a técnica de difratometria de raios X utilizada para a caracterização estrutural dos filmes. Na sequência são apresentadas as técnicas de magnetometria e de transporte elétrico utilizadas para a caracterização das propriedades supercondutoras das amostras. Ao final, é apresentada a configuração experimental utilizada para as medidas de espectroscopia de absorção de raios X com incidência rasante e investigação das propriedades eletrônicas nas interfaces SC/FM.

## 5.1 Crescimento das amostras

### 5.1.1 Deposição de filmes por *magnetron sputtering*

Para o estudo do efeito de proximidade em interfaces supercondutor/ferromagneto (SC/FM), o processo de crescimento dos filmes é de grande importância. A escolha do método e dos parâmetros de deposição irão determinar as características dos filmes, que, em nosso caso, estamos interessados em amostras com baixa rugosidade na interface SC/FM. O método que utilizamos para o crescimento desses filmes é a técnica de deposição por *sputtering* (ou pulverização catódica). O processo de *sputtering* consiste na colisão de uma partícula (íons, elétrons, fótons, nêutrons, etc ...) na superfície de algum material sólido (alvo) com energia suficiente para quebrar ligações e, desta forma, remover átomos do material. Mais informações sobre deposição de filmes por *sputtering* podem ser obtidas

na referência [64].

O crescimento de filmes por *sputtering* pode ser feita da seguinte forma. Uma câmara com ambiente de alto vácuo  $10^{-4}$  a  $10^{-8}$  Torr é preenchida com um gás nobre de alta pureza, como o argônio (*Ar*), por exemplo, com pressão  $10^{-3}$  a  $10^{-4}$  Torr. Então, através de uma diferença de potencial entre a câmara (aterrada) e o canhão para alvos (disco do material que queremos formar o filme) o gás inerte é ionizado e os íons do gás ( $Ar^+$ ) são acelerados em direção ao alvo e colidem com sua superfície removendo átomos do material do alvo. Este processo é baseado na transferência de momento e energia cinética da partícula incidente para os átomos superficiais, portanto, não depende da carga da partícula. Os átomos removidos (ou átomos desbastados) são direcionados para o substrato (que é colocado na posição anódica) onde alguns deles irão depositar-se no substrato formando, assim, um filme de material sobre o substrato [65]. Um esquema geral desse processo de deposição de filmes por *sputtering* está mostrado na Figura 24.

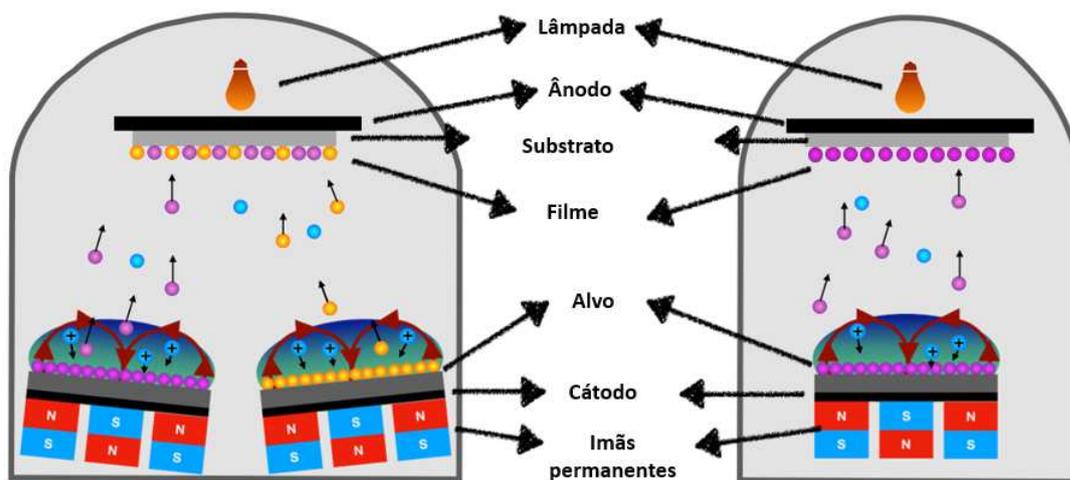


Figura 24 – Representação do processo de deposição de um filme por *co-sputtering* (esquerda) e *sputtering* (direita).

Dependendo das características do material a partir do qual queremos formar o filme, o sinal de tensão aplicado ao alvo varia. A pulverização de material de alvos metálicos geralmente é feita com uma fonte de corrente contínua, fonte DC, caracterizando o que chamamos de *sputtering* DC. No entanto, esse tipo de processo possui uma taxa de deposição baixa, portanto, dificulta o crescimento de filmes finos de alvos isolantes, pois necessitam de uma maior taxa de deposição. Além disso, fontes DC apresentam dificuldade para o uso em ambientes de gases reativos como  $O_2$  e  $N_2$ , devido ao fato de que estes tipos de gases oxidam a superfície do alvo condutor, tornando-a isolante. Para otimizar as propriedades de crescimento de materiais isolantes ou metálicos com este tipo de atmosfera, é necessário utilizar fontes de tensão com sinal RF, ou *sputtering* RF. Tensões alternadas entre o ânodo e o cátodo evitam o acúmulo de cargas na superfície do alvo [66]. A eficiência do processo de *sputtering* pode ser aumentada usando canhões

com ímãs que fornecem um campo magnético para confinar o plasma perto do alvo e longe do substrato, produzindo um maior número de colisões entre os íons do gás e os átomos do alvo, e conseqüentemente a taxa de deposição do material aumentará. Essa técnica de crescimento é chamada de *magnetron sputtering* e apresenta algumas vantagens, como fluxo direcionado de partículas no substrato, deposição de filmes menos densos e homogêneos, os átomos retirados do alvo aderem melhor ao substrato e é possível controlar melhor a espessura de filme.

A formação de filme por *sputtering* envolve a consideração de diferentes parâmetros de crescimento, como a temperatura do substrato, a pressão do gás, a distância alvo-substrato, a potência de deposição, entre outros, e que são muito importantes na determinação das características físicas dos filmes. Neste trabalho, a técnica de *sputtering* foi utilizada para o crescimento de bicamadas SC/FM. As camadas supercondutoras são ligas metálicas de Mo e Re ( $\text{Mo}_x\text{Re}_{1-x}$ ) e as camadas magnéticas são de Co e Py ( $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ ). Os filmes de MoRe foram crescidos por codeposição a partir de alvos de elementos puros. Na técnica de codeposição se utiliza mais de um alvo de materiais diferentes, que são desbastados ao mesmo tempo e a potência de cada alvo pode ser controlada de forma independente, de forma a obter ligas ou compostos destes elementos em diferentes estequiometrias. Os equipamentos utilizados para produzir as amostras foram um sistema de *magnetron sputtering* modelo Orion 8 Phase II, da empresa AJA Internacional Inc, do Laboratório de Microfabricação do LNNano no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), e um sistema ATC Flagship Series Sputtering Systems, também da AJA, do Laboratório de Superfícies e Nanoestruturas - LabSurf do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

### 5.1.2 Configurações das amostras

Os materiais supercondutores e ferromagnéticos foram escolhidos a fim de atender certas características para o estudo do efeito de proximidade. A primeira refere-se aos valores de suas bordas de energia, (borda  $L$  para materiais  $5d$  (Re) e borda  $K$  para materiais  $3d$  (Co e Py ( $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ ))), que possibilitasse as medidas de GIXAS na linha de luz EMA que trabalha nessas bandas de energia de  $3 - 30 \text{ keV}$  [13]. O segundo ponto para a escolha dos materiais foi a temperatura de transição. No caso dos filmes de MoRe, com base em trabalhos reportados na literatura [16, 67] verificou-se que eles atingem temperaturas críticas altas o suficiente para realizar os experimentos de GIXAS quando os filmes estão no estado supercondutor ( $T < T_c$ ), lembrando que nos sistemas SC/FM a  $T_c$  do filme supercondutor tende a cair consideravelmente devido à influência do material magnético. Para atingir temperaturas abaixo de 10 K, atualmente a linha EMA usa criostatos comerciais adaptados, dotados de janelas óticas na entrada e saída do feixe, bem como nas laterais.

Os filmes supercondutores de MoRe e magnéticos de Co e Py foram obtidos a partir de alvos elementares com pureza 99,99% garantida pelo fabricante. Os filmes foram crescidos sobre substratos de silício Si (100) os quais foram submetidos a um processo de limpeza antes do crescimento dos filmes. Utilizou-se detergente neutro para remoção da gordura contida na superfície dos substratos. Os substratos foram limpos individualmente com esponja sala limpa e sabão neutro (10%), seguido de banho em ultrassom por 10 minutos com sabão neutro. O sabão foi retirado dos substratos com enxágue em água corrente. Em seguida os substratos foram submetidos a banhos em ultrassom com acetona por 10 minutos e isopropanol por 10 minutos e foram secos com nitrogênio.

Inicialmente, filmes supercondutores e ferromagnéticos foram crescidos separadamente, variando parâmetros como temperatura do substrato, potência de deposição e espessura dos filmes devido a sua influência direta no efeito de proximidade. A temperatura de crescimento é um parâmetro que pode determinar a rugosidade na superfície dos filmes. A rugosidade é importante uma vez que, conforme previsto pela [Equação 3.4](#), o comprimento de penetração dos pares de Cooper depende da transparência da interface, portanto, a formação de rugosidade nessas interfaces afetará a mobilidade dos pares Cooper. Outro parâmetro importante é a potência de crescimento que determina a estequiometria dos filmes de MoRe, pois dependendo da porcentagem de Re os filmes supercondutores de MoRe podem experimentar temperaturas críticas mais altas [15]. A espessura nos filmes também pode causar alterações nas propriedades supercondutoras como  $T_c$ , uma vez que para filmes menos espessos a quantidade de defeitos aumenta reduzindo o livre caminho médio e causando peculiaridades na interação elétron-elétron [68] e elétron-fônon [69]. Na [Tabela 2](#) são mostrados os parâmetros de crescimento do primeiro conjunto de filmes individuais de MoRe e na [Tabela 3](#) são mostrados os parâmetros escolhidos para os sistemas de bicamadas SC/FM.

Tabela 2 – Parâmetros para o crescimento do primeiro conjunto de filmes de MoRe pela técnica de *co-sputtering*.

Amostra	$T_s$ (°C)	$P_{Mo}$ (W)	$P_{Re}$ (W)	d(nm)	Taxa(Å/s)
MoRe-B2	600	250	200	273	2,28
MoRe-B4		200	200	277	2,31
MoRe-B6		100	80	156,6	1,04
MoRe-B7		100	200	194	1,67
MoRe-CC1	300	200	200	277,1	2,31
MoRe-CC2		250	200	231,6	2,57
MoRe-CC3		100	200	190	1,58
MoRe-CC4		100	80	154	1,02
MoRe-CC5		150	100	163,8	1,36

Tabela 3 – Parâmetros de deposição por *sputtering* das bicamadas SC/FM.

Alvo	I (mA)	P <sub>Tr</sub> (mTorr)	$\phi_{Ar}$ (sccm)	T <sub>s</sub> (°C)	Taxa(Å/s)
Al	75	3	20	Ambiente	0,69
Mo	150				0,84
Re	100				0,73
Py	150				1,37
Co	100				0,72

Uma vez que este primeiro conjunto de filmes supercondutores individuais foi obtido, eles procederam à sua caracterização magnética, elétrica, estrutural, morfológica e de composição química a fim de escolher aqueles parâmetros que otimizassem suas propriedades supercondutoras e então realizar o crescimento de sistemas de bicamadas SC/FM. É mostrado no [Capítulo 3](#) que o efeito de proximidade é observado para diferentes configurações entre filmes supercondutores e ferromagnéticos, representados na [Figura 25](#). Por razões de simplicidade, tempo e condições de medidas na linha de luz, o sistema de bicamada SC/FM foi escolhido. Os resultados obtidos dos filmes de MoRe, Co, Py e bicamadas SC/FM estão apresentados no [Capítulo 6](#).

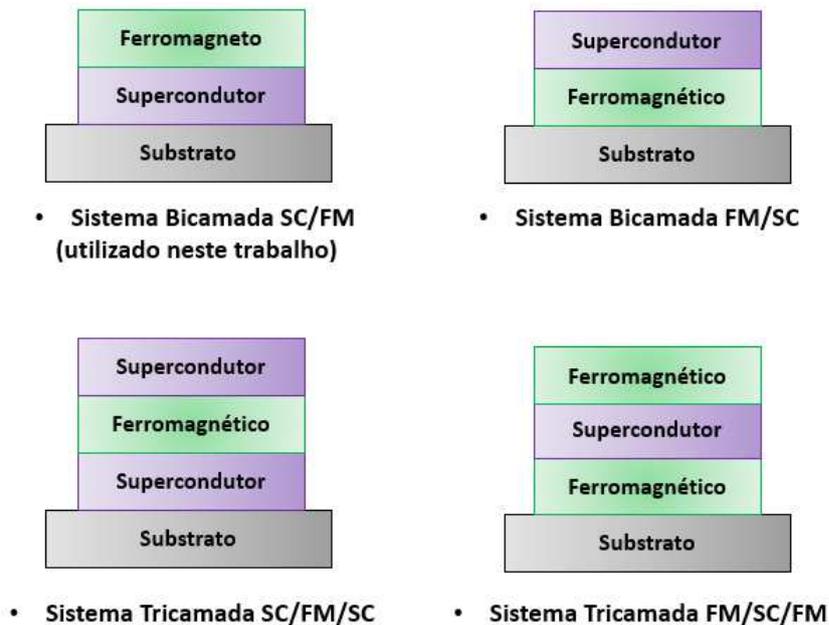


Figura 25 – Representação das diferentes configurações entre filmes supercondutores e ferromagnéticos nos quais acontece o efeito de proximidade.

## 5.2 Caracterização morfológica por microscopia de força atômica

A microscopia de força atômica (AFM) é um tipo de microscopia de sonda de varredura que permite a geração de imagens com resolução atômica proporcionando um estudo das estruturas topográficas da superfície de uma amostra condutiva ou não

condutiva. Essa técnica coleta informações por meio da interação física entre os átomos que formam uma sonda pontiaguda com os átomos que constituem a superfície da amostra. Esta interação pode ser atrativa ou repulsiva dependendo da distância entre a ponta e a amostra. Quando há repulsão é devido ao fato dos átomos da ponta e da amostra estarem muito próximos, por outro lado a atração pode ser devida a diferentes tipos de força, uma delas é a força de Van der Waals [70, 71].

Uma varredura por AFM consiste em uma ponta muito afiada (com um raio de curvatura típico da ordem de 5 – 10 nm) fixada na parte inferior de um cantilever. Esta ponta, ao interagir com a superfície da amostra através de uma varredura, causa deflexões no cantiléver na direção da amostra quando as forças são atrativas ou na direção oposta quando as forças são repulsivas. Essa movimentação faz com que um laser incidente no cantilever seja desviado conforme ilustrado na [Figura 26\(a\)](#). O laser é detectado por um fotodiodo sensível aos desvios da posição do cantiléver que então envia esta informação para o controle de feedback que ajusta a posição da amostra (ou da ponta) e esta informação é coletada por um computador onde a imagem digitalizada da superfície da amostra é construída [70].

Na microscopia de força atômica existem 3 modos de operação para formar a imagem: modo de contato, modo não-contato e modo de contato intermitente. No modo de contato a força entre a ponta e a amostra é repulsiva. A ponta exerce contato físico com a superfície da amostra e o cantilever atua como uma mola com uma deflexão proporcional à força entre a ponta e a amostra,  $s = F/k$ , onde  $k$  é a constante da mola do cantilever. No modo sem contato a força entre a ponta e a amostra é atrativa, portanto, o cantiléver deve ser rígido com elevada constante elástica. O cantilever é forçado a oscilar próximo à sua frequência de ressonância e, como não há contato físico com a amostra, não há preocupação com danos diretos à amostra ou contaminação na ponta. Conforme a ponta AFM se aproxima da superfície, a interação entre a ponta e a amostra muda a frequência de ressonância do cantilever e esta mudança na oscilação de amplitude ou oscilação de frequência pode ser usada como um sinal de feedback para gerar a imagem. O modo sem contato fornece imagens com menos detalhes, pois a ponta estará sempre afastada da amostra no momento da varredura, mas é muito útil quando precisamos evitar danos à superfície do filme. Finalmente, no modo de contato intermitente o cantilever oscila quase na sua frequência de ressonância com uma constante elástica maior que a do modo de contato e alta amplitude, mantendo contato intermitente com a amostra (tocando periodicamente a superfície da amostra). Este modo AFM é capaz de fornecer contraste de fase à imagem, onde é possível obter informações sobre a heterogeneidade da amostra [70, 72].

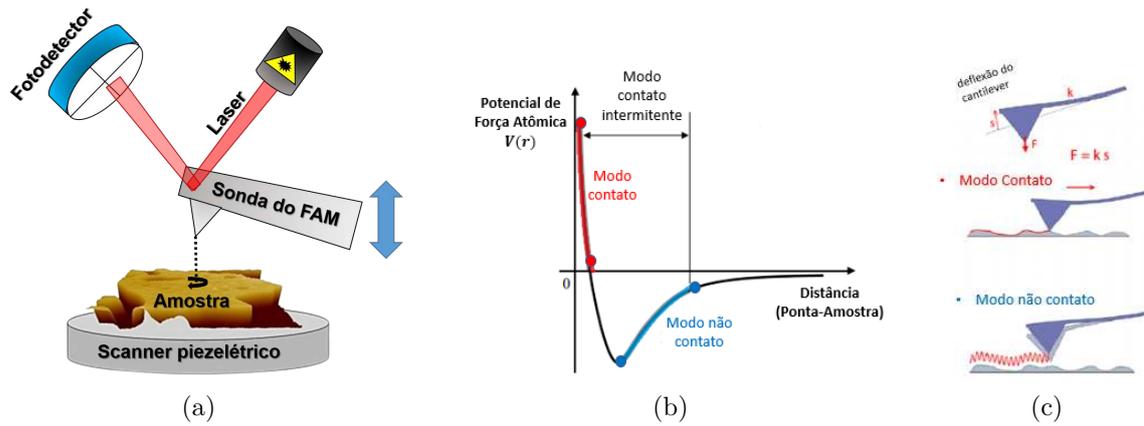


Figura 26 – (a) Representação geral do funcionamento da Microscopia de Força Atômica (AFM). (b) Comportamento qualitativo da dependência do potencial da força interatômica com a distância entre a ponta de prova e a superfície da amostra. (c) Dependendo do regime de forças escolhido existem três modos de operação: contato, não-contato e contato-intermitente. Figuras adaptadas das referências [70, 72].

A técnica de microscopia de força atômica foi utilizada para o desenvolvimento deste trabalho com o objetivo de conhecer a rugosidade dos filmes visto que, como mencionado anteriormente, a rugosidade entre as camadas SC/FM influencia no efeito de proximidade. As imagens de AFM foram realizadas no microscópio AFM MultiMode8, disponível no LNNano/CNPEM. Este AFM é um instrumento indicado para análises de alta resolução, permitindo varreduras em áreas de  $500 \text{ nm} \times 500 \text{ nm}$  até  $10 \text{ }\mu\text{m} \times 10 \text{ }\mu\text{m}$ . A limitação nas dimensões das amostras é no máximo de 15 mm de diâmetro e 2 mm de espessura [73]. As varreduras nos filmes de MoRe foram realizadas no modo sem contato. O software Gwyddion (64bit) foi utilizado para obter o valor da rugosidade das imagens obtidas pelo microscópio de força atômica.

### 5.3 Fluorescência de raios X

Fluorescência de Raios X (XRF) é uma técnica que fornece informações qualitativas e quantitativas sobre a composição química elementar de amostras sólidas ou líquidas. A técnica de fluorescência de raios X nasceu por volta de 1912, com o trabalho apresentado por Henry Moseley, quando ele demonstrou a relação entre o número atômico de um determinado elemento químico e seu espectro característico de raios X [74]. Os espectros produzidos por esta técnica originam-se da interação radiação-matéria. Nessa interação, elétrons com energia na região de raios X colidem com a amostra e são absorvidos pelos elétrons dos átomos do material, excitando um elétron do átomo de um nível profundo para estados desocupados, causando um buraco no nível de energia do qual o elétron foi ejetado. Assim, um elétron de uma camada mais externa do átomo pode ocupar o buraco

da camada mais interna e emitir um fóton com energia correspondente à diferença de energia entre os níveis atômicos para retornar o átomo ao seu estado fundamental. Como este processo envolve níveis de energia que são característicos de cada elemento, a radiação emitida para cada transição é também característica. Desta maneira, a energia da radiação emitida pode ser utilizada na identificação do elemento químico em questão [56]. Essa realocação eletrônica dá origem ao fenômeno da fluorescência de raios X.

A técnica de XRF foi utilizada no desenvolvimento deste trabalho para determinar a composição química de filmes supercondutores de MoRe crescidos pelo método de *sputtering*. O equipamento utilizado para medir as concentrações de Mo e Re nesses filmes foi um espectrômetro de fluorescência de raios X, modelo Axiosmaxsequencial da PANalytical, localizado no LabNano do CBPF. Este equipamento possui um tubo de raios X primário *STT – mAX* que ejeta os elétrons que interagem com a amostra. Os raios X emitidos pelas transições dos elétrons são separados por seu comprimento de onda através de 4 cristais (*LiF200, PE002, Ge e Px1*) do equipamento. As amostras foram quantificadas em um programa de análise semi-quantitativo o software SuperQ do próprio equipamento, indicando, pelo comprimento de onda ou energia, o átomo e a transição responsável pelos picos detectados. Além disso, o software é capaz de quantificar a proporção dos elementos contidos na amostra (exceto quando muito baixas) com base na relação das intensidades dos picos.

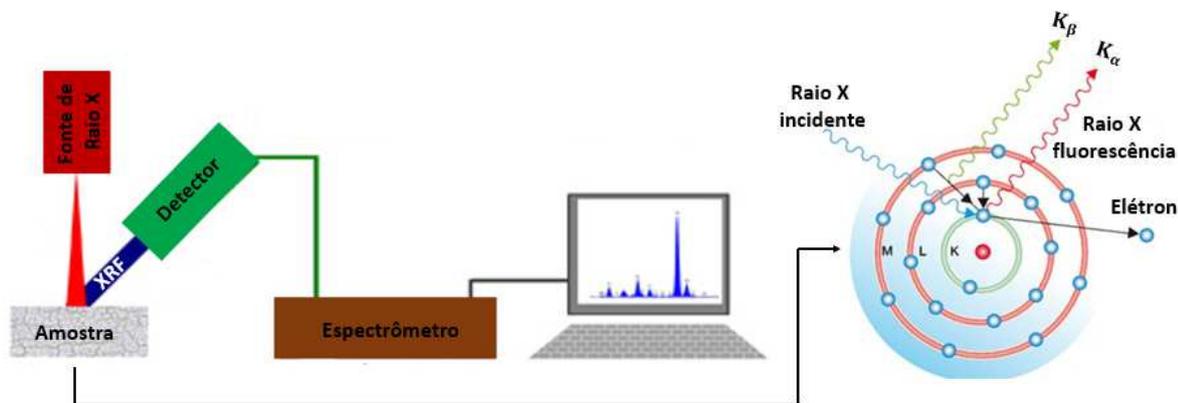


Figura 27 – Representação do processo de medida pela técnica de XRF e dos processos de absorção e emissão de raios X de fluorescência. Figura adaptada da referência [75].

### 5.3.1 Espectroscopia de energia dispersiva

A Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS) é uma técnica analítica que permite a caracterização química e análise elementar de materiais. A espectroscopia de raios X de energia dispersiva é baseada na detecção de raios X emitida pelo material excitado por um feixe de elétrons focado em uma área muito pequena. Quando o feixe de elétrons interage com os átomos do material, podem ocorrer diferentes processos que

irão gerar uma determinada resposta. I) O elétron passa pela amostra de forma limpa, sem interagir com seus átomos, II) o elétron passa próximo o suficiente do núcleo para ser atraído por sua carga positiva, sofrendo um desvio de sua trajetória inicial (espalhamento elástico), III) o elétron sofre um desvio de sua trajetória e uma perda de energia, ou seja, que experimenta espalhamento inelástico. IV) Outra possibilidade é que o elétron incidente interaja com um dos elétrons locais nos orbitais internos e acabe expelindo-o do átomo. Esses elétrons, com energia da ordem de dezenas de keV, produzem transições energéticas nos átomos. Essas transições, que envolvem os níveis atômicos mais internos, produzem fótons no espectro de raios X que são característicos de cada tipo de átomo em cada material. Assim, pela análise de contagem dos fótons emitidos, é possível determinar quais átomos estão presentes no material e suas proporções. Esta, finalmente, é a base da espectrometria de espalhamento de energia de raios X.



Figura 28 – Microscópio eletrônico por varredura (MEV-FEG) instalado no LabNano do CBPF.

O microscópio eletrônico por varredura (MEV-FEG) utilizado neste trabalho foi um Jeol JSM-7100F, [Figura 28](#). Este equipamento foi utilizado para estudar a superfície dos filmes supercondutores de MoRe e obter suas diferentes concentrações e distribuições dos elementos. Possui resolução de 1,2 nm e possibilita a observação de nanoestruturas, têm capacidade de operação em baixas voltagens (2,0 nm a 1 kV), possibilidade de desaceleração de elétrons na amostra, pré-câmara para carregamento das amostras. Seu feixe de elétrons é emitido através de um canhão de emissão por campo térmico. Uma ferramenta disponível no equipamento é a análise elementar por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) [\[76\]](#). O microscópio eletrônico utilizado neste trabalho está instalado nas dependências do LabNano do CBPF. Este é um laboratório multiusuário aberto à comunidade científica e faz parte do Sistema Nacional de Laboratórios em Nanotecnologia (SISNANO).

## 5.4 Caracterização estrutural por difratometria de raios X

Na interação dos raios X com a matéria, basicamente dois processos podem ocorrer: I) processo de absorção, Capítulo 4 e seção 5.3 e II) processo de espalhamento, no qual os raios X que incidem sobre o material com ângulo  $\theta$  e comprimento de onda da mesma ordem das distâncias interatômicas ( $\sim 10^{-10}$ ) são difratados como ondas esféricas pelos elétrons que circundam os átomos do material. O feixe de raios X que surge após essa interação contém informações sobre a estrutura cristalina do material. Nesse processo, as ondas podem ser espalhadas com o mesmo comprimento de onda incidente (espalhamento Thomson) ou com um comprimento de onda maior que o comprimento de onda inicial (espalhamento Compton). Nesta seção, vamos nos concentrar no espalhamento Thomson já que ele é fundamental para a difração de raios X para um cristal.

Em 1913, W. L. Bragg apresentou uma explicação geométrica para feixes difratados por um cristal [27]. Quando um feixe de raios X incide em um ângulo  $\theta$  (medido entre os feixes incidentes e os planos cristalinos) em um conjunto de planos atômicos paralelos separados por uma distância  $d_{hkl}$  entre eles, parte do feixe de raios X será espalhado por cada plano em todas as direções devido aos átomos presentes no cristal, dando origem a um conjunto de ondas espalhadas em todas as direções, com o mesmo comprimento de onda incidente. Uma vez espalhadas, essas ondas se interferem construtivamente ou destrutivamente, dependendo da diferença de fase ou da diferença de caminho percorrido entre elas [77]. A Figura 29 ilustra o caminho óptico percorrido por dois raios, 1 e 2, quando refletidos por dois planos consecutivos de uma dada família de planos cristalinos. Para que haja interferência construtiva entre os raios refletidos, 1' e 2', a diferença de caminho óptico percorrida por 1' e 2' deve ser igual a um número inteiro ( $n$ ) de comprimentos de onda ( $\lambda$ ). Tal condição, necessária para a ocorrência desta interferência construtiva, é conhecida como a lei de Bragg e pode ser escrita como [77]:

$$2 d_{hkl} \text{sen}(\theta) = n \lambda \quad (5.1)$$

onde  $n$  é um inteiro,  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação incidente,  $\theta$  o ângulo de incidência do feixe de raios X e  $d$  a distância interplanar para o conjunto de planos  $hkl$  (índices de Miller) da estrutura cristalina.

A técnica de difratometria de raios X (XRD) é bastante útil para extrair diferentes informações sobre a estrutura cristalina da amostra. Cada pico está relacionado a uma família de planos cristalinos, característicos da estrutura do material. Através da posição angular de cada pico ( $2\theta$ ) podemos determinar a distância interplanar e o tipo de célula unitária, e comparando os parâmetros de rede medidos com àquele de referência do material podemos identificar, por exemplo, a existência de estresse na sua estrutura. Cada célula unitária tem uma relação específica entre a distância interplanar com o parâmetro da rede,

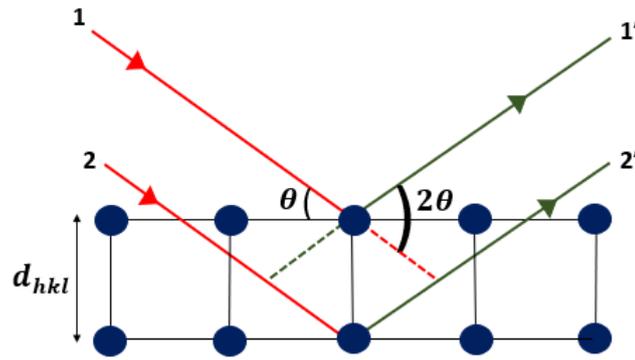


Figura 29 – Representação do processo de difração de raios X de acordo com a Lei de Bragg.

que podem ser deduzidas a partir das relações dos vetores unitários da rede recíproca e direta [27]. Por exemplo, a Equação 5.2 relaciona o plano de crescimento de uma rede cúbica e a distância interplanar  $d_{hkl}$ :

$$d_{hkl} = \frac{a}{(h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}} \quad (5.2)$$

onde  $a$  é o parâmetro de rede. Esta equação foi utilizada nesse trabalho para calcular o parâmetro de rede dos filmes supercondutores de MoRe, visto que os mesmos crescem em estrutura cúbica dos tipos  $Pm - 3n$  ou  $Im - 3m$ .

O difratômetro utilizado para realizar as medidas de difração de raios X dos filmes de MoRe é o difratômetro Empyrean - panalytical, disponível no CBPF. Este difratômetro possui goniômetro na geometria de Bragg-Brentano, também chamada de  $\theta - 2\theta$ . Filtros são usados para selecionar apenas o comprimento de onda característico da transição eletrônica da camada  $L$  para a camada  $K$  de um átomo do alvo de cobre  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ . Os difratogramas feitos por este equipamento são comparados com os padrões obtidos no *CIF* das bases de dados cristalográficos (Crystallography Open Database) para obter dados quantitativos como, por exemplo, o parâmetro de rede das estruturas cristalinas dos filmes crescidos.

## 5.5 Caracterizações magnética e elétrica

### 5.5.1 Magnetometria

A magnetometria é uma técnica não destrutiva utilizada para a caracterização magnética de amostras, obtendo o seu momento magnético em função da temperatura e do campo magnético aplicado.

Para realizar a caracterização magnética em um magnetômetro, a amostra é fixada em uma vareta de quartzo ou em um canudo plástico (ambos magneticamente inerte)

de forma que não se movimenta durante a extração (movimentação) da amostra pelo equipamento. Após a montagem, o material é colocado em um campo magnético uniforme de modo que os spins da amostra magnética fiquem alinhados na direção do campo, ou seja, induzimos uma magnetização na amostra. O campo magnético externo é gerado por um ímã supercondutor, composto por uma bobina supercondutora que produz um campo bastante estável e homogêneo. Então, conforme a amostra se move verticalmente dentro das bobinas coletoras, uma força eletromotriz (Lei de Faraday) é gerada devido à mudança no fluxo magnético dentro das bobinas, que por sua vez gera uma corrente mensurável cuja intensidade é proporcional ao momento magnético da amostra. Um esquema do funcionamento do magnetômetro é apresentado na Figura 30(b). Por meio de uma comparação do sinal medido com o sinal de uma amostra com um momento magnético conhecido (como o Paládio), o equipamento fornece as informações sobre o momento magnético da amostra que estamos estudando [78].

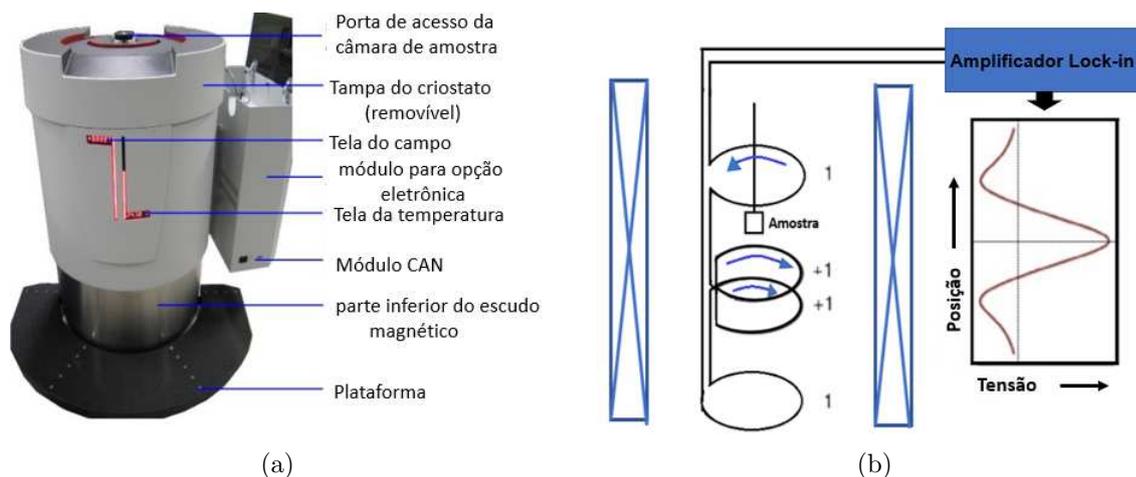


Figura 30 – (a) Foto do Magnetômetro PPMS DynaCool (Quantum Design) do CBPF. (b) Geometria das bobinas de detecção. Ao lado direito é mostrada uma curva do sinal de tensão em função da posição. Figura adaptada da referência [78].

A técnica de magnetometria foi usada para determinar as características supercondutoras dos filmes individuais de MoRe e das bicamadas (SC/FM) de MoRe/Co e MoRe/Py. As medidas de magnetização foram feitas em função da temperatura ( $M(T)$ ) para determinar as temperaturas de transição supercondutora ( $T_c$ ) e as medidas de magnetização em função de campo magnético ( $M(H)$ ) para encontrar a histerese supercondutoras para determinar os campos críticos  $H_{c2}$ . Essas medidas foram feitas usando o magnetômetro Quantum Design PPMS DynaCool, Figura 30(a) disponível no CBPF. O equipamento pode trabalhar em faixas de temperatura que vão de 300 K a 1,9 K, também possui ímãs de 9 T, 12 T, 14 T. Isso permite realizar medições de transporte elétrico, magnetometria, medições térmicas, entre outras [79].

### 5.5.2 Transporte elétrico

As medidas de transporte elétrico dos filmes de MoRe e das bicamadas SC/FM foram realizadas em um PPMS DynaCool fabricado pela Quantum Design Inc. disponível no LNNano/CNPEM. Este equipamento possibilita medidas de transporte elétrico para uma faixa de temperatura entre 1,8 K e 400 K no modo convencional, além de aplicar campos magnéticos com intensidade de até 14 T [80].

As medidas de resistividade em função da temperatura ( $R(T)$ ) nos filmes foram realizadas no modo AC e utilizando o método de 4 pontas linear. Este método consiste em organizar linearmente 4 terminais que são conectados à amostra. A corrente é aplicada aos dois eletrodos externos e a diferença de potencial na amostra é medida em função da temperatura entre os dois eletrodos internos. O método de quatro pontas é particularmente útil para medir amostras com baixa resistência, pois elimina as contribuições fios e soldas na resistência total.

As amostras foram montadas sobre um puck preparado para receber os contatos. Os contatos elétricos entre a amostra e o puck foram instalados com o equipamento Wire Bonder TPT HB10 do LNNano/CNPEM. Este sistema consiste em unir um fio metálico entre o filme e o porta-amostra (puck) por meio de uma vibração ultrassônica, aplicada através de uma agulha enquanto o fio é pressionado pela agulha contra o ponto de contato no material. Os parâmetros importantes para a aplicação dos contatos são: amplitude de vibração, força de contato e tempo de aplicação. Esses parâmetros dependem do material em que o contato é feito e do tipo de fio. Para os filmes de MoRe e as bicamadas SC/FM foi utilizado fio de Al de  $33 \mu m$  de diâmetro. Uma vez que os contatos foram feitos e testados para verificar seu funcionamento, a montagem foi inserida no PPMS para realizar medidas de  $R(T)$ . A [Figura 31](#) mostra a preparação dos filmes sobre o puck.

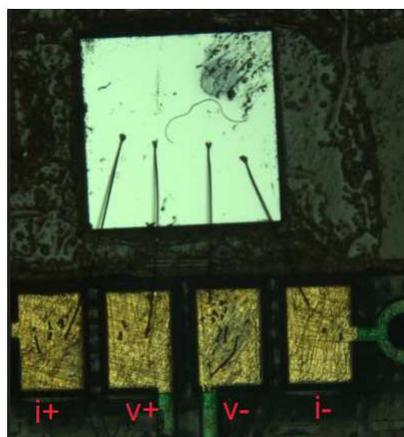


Figura 31 – Foto dos contatos para as medidas de resistência elétrica de filmes pelo método de quatro pontas. O filme está sobre um puck.

A resistividade dos filmes foi calculada pela [Equação 5.3.](#):

$$\rho = \frac{R A}{l} \quad (5.3)$$

onde  $\rho$  é a resistividade elétrica do filme,  $R$  é a resistência elétrica medida,  $l$  representa a distância entre os dois eletrodos onde é medida a tensão elétrica e  $A$  é a área da secção reta perpendicular à direção da corrente elétrica.

## 5.6 Caracterização eletrônica por GIXAS

Os estudos de caráter eletrônico dos sistemas SC/FM foram feitos por espectroscopia de absorção de raios X com incidência rasante, o GIXAS. Neste tipo de configuração experimental, coletam-se dados de fluorescência e reflexão da amostra ao mesmo tempo. Um esquema geral para medidas de GIXAS está mostrado na [Figura 32](#). Primeiro, um feixe de raios X com a energia selecionada para a borda de energia com a qual se deseja trabalhar, incide em um espelho de focalização KB, que foca o feixe na posição da amostra. Uma primeira câmara de ionização é colocada para medir a intensidade do feixe incidente. Em seguida, a amostra é colocada em um porta-amostras conectado a um goniômetro de alta precisão para que se tenha o controle do ângulo  $\theta$ . Um bloco pós-amostra é usado para cortar as contribuições do feixe direto que alcançam a segunda câmara de ionização. Finalmente, uma segunda câmara de ionização é colocada para medir a intensidade do feixe de saída da reflexão. Os fótons de fluorescência são medidos usando um detector de fluorescência posicionado na lateral da amostra.

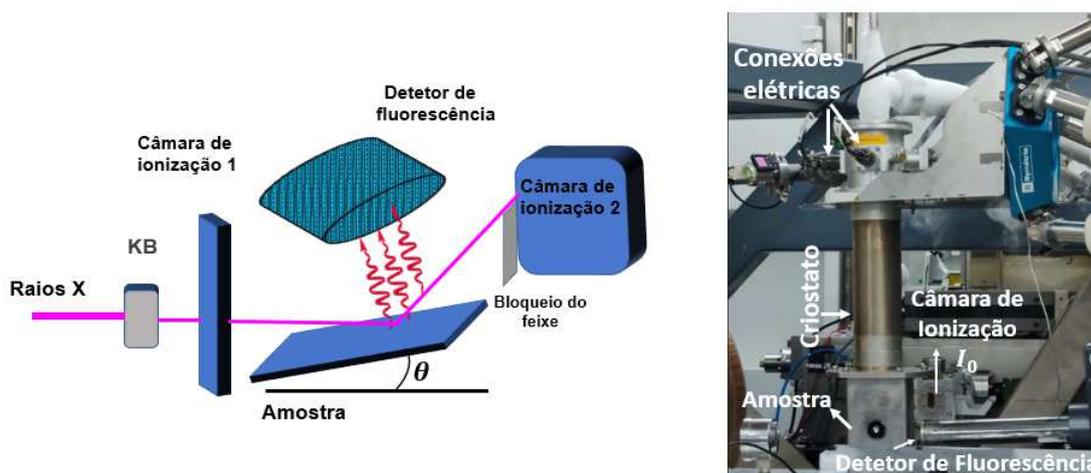


Figura 32 – Esquema geral (esquerda) e foto (direita) do arranjo experimental usado para medidas de GIXAS. Figura adaptada da referência [11].

O funcionamento dessas câmaras de ionização consiste em preenchê-las com uma combinação de gases que depende do tamanho da câmara, da pressão e da borda de

Tabela 4 – Gases utilizados nas câmaras de ionização e suas concentrações para as medidas de XANES em cada uma das bordas de absorção.

Borda de Absorção	E (keV)	CI	L (cm)	Gás	% de Gás	%Absorvida
<b>L<sub>3</sub> Re</b>	10,535	$I_0$	13,5	He	88	11,58
				Ar	12	
		$I_1$	22	Ar	100	87,89
<b>L<sub>2</sub> Re</b>	11,959	$I_0$	13,5	He	88	8,21
				Ar	12	
		$I_1$	22	Ar	100	76,94
<b>K Co</b>	7,709	$I_0$	13,5	He	95	10,03
				Ar	5	
		$I_1$	22	He	65	80,68
				Ar	35	

\*Concentrações de gases calculadas para a pressão de 1 bar.

energia a ser sondada. Quando o feixe de raios X incide sobre as câmaras, o gás irá ser ionizado gerando uma corrente mensurável. A [Tabela 4](#) mostra os gases utilizados e suas concentrações para as medidas de XANES em cada uma das bordas de absorção de Re e Co. Essas concentrações são calculadas de forma que o gás possa absorver uma porcentagem de cerca de 10% na câmara  $I_0$  e 90% na câmara  $I_1$  para ter um bom sinal na intensidade do feixe incidente e ainda ter uma boa quantidade de feixe após a amostra.

Os espectros de XANES foram obtidos por fluorescência de raios X e o ângulo de trabalho para essas medidas foi escolhido quando o pico de fluorescência de cada borda marcava uma intensidade máxima. Para isso, primeiro a amostra foi alinhada paralelamente à primeira câmara de ionização ( $I_0$ ). Logo, a segunda câmara de ionização ( $I_1$ ) foi posicionada de forma que o feixe direto não pudesse alcançar esta câmara. Em seguida a amostra foi movida na direção do feixe incidente e a posição onde a amostra atingiu o feixe incidente e parte do feixe foi refletido e medido pela câmara de ionização ( $I_1$ ) foi tomada como o ângulo zero. Ou seja, o ângulo de  $\theta = 0^\circ$  foi tomado como o menor ângulo no qual era possível obter um sinal do feixe refletido. Na [Figura 33](#), é mostrado um diagrama geral do processo de alinhamento da amostra.

Para o estudo do efeito de proximidade, as medidas de XANES foram realizadas na linha de luz EMA [13] do Sirius/LNLS nas bordas de absorção  $L_2$  (11,959 keV) e  $L_3$  (10,535 keV) do Re e borda  $K$  (7,709 KeV) do Co, na amostra MoRe/Co(50 nm). Para o estudo do efeito de proximidade as medidas de XANES foram realizadas com a amostra MoRe/Co dentro ( $T < T_c$ ) e fora ( $T > T_c$ ) do estado supercondutor, a fim de observar alguma diferença na linha branca dos espectros XANES nesses dois estados diferentes e ser capaz de relacionar essa diferença a uma transferência de carga na interface entre o MoRe e Co quando a camada de MoRe entra no estado supercondutor. Para conseguir atingir baixas temperaturas a amostra foi inserida em um criostato comercial (Janis ST-100)

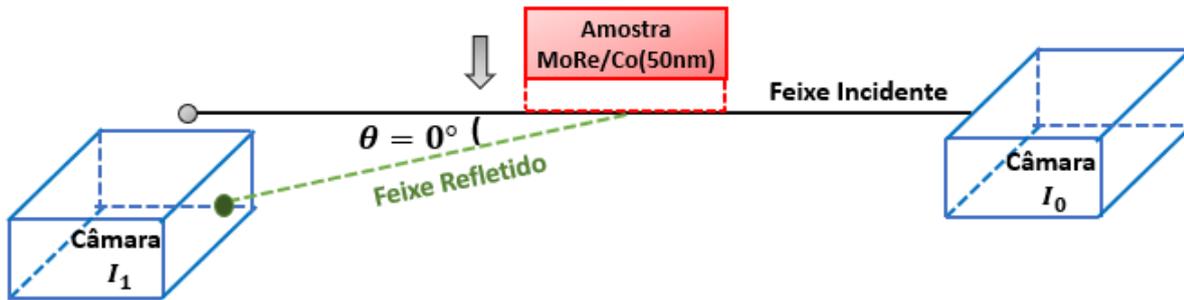


Figura 33 – Diagrama geral do processo de alinhamento da amostra para obter os ângulos de trabalho para as medidas de XANES.

adaptado para as medidas de XANES, com janelas óticas na entrada e na saída do feixe, bem como em sua lateral para coletar o feixe de fluorescência da amostra, [Figura 32](#).

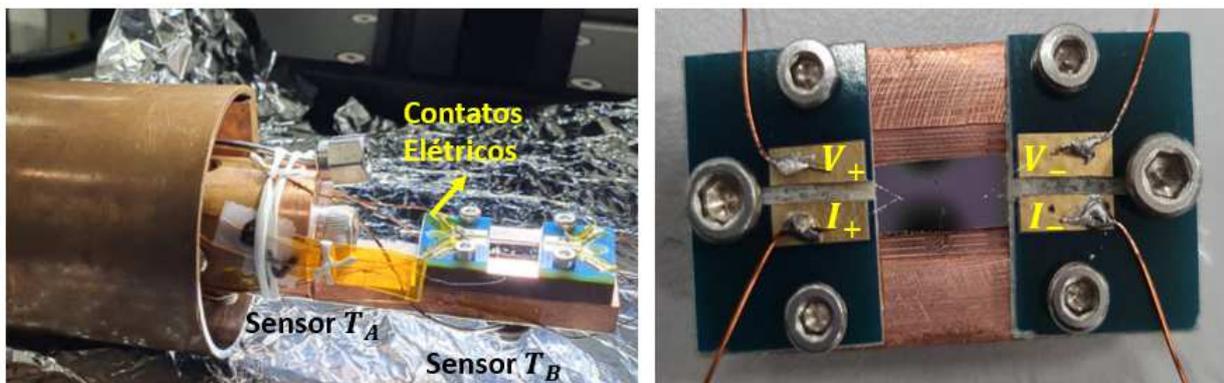


Figura 34 – Fotos da montagem dos sensores de temperatura e dos contatos elétricos da amostra inserida no criostato.

Para saber a temperatura da amostra durante as medidas de XANES, sensores de temperatura foram colocados em diferentes posições, [Figura 34](#) à esquerda. Um primeiro sensor foi localizado na base do dedo frio do criostato ( $T_A$ ), e um segundo sensor foi localizado na parte traseira do porta-amostra ( $T_B$ ). Além disso, 4 contatos elétricos foram conectados na amostra para monitorar a resistência elétrica durante as medidas de XANES, [Figura 34](#) à direita. Os contatos elétricos foram fixos no filme e no pad com o Wire Bonder TPT HB10 do LNNano. A conexão entre os pads e o conector elétrico (Amphenol) no topo do criostato foram feitos com fios de cobre. A resistência da amostra foi medida pelo método de quatro pontas com um multímetro de bancada, Agilent 34410A. Através dos valores de resistência elétrica foi possível avaliar se a amostra estava ou não no estado supercondutor.

Os resultados obtidos através das técnicas e caracterizações mencionadas neste capítulo de metodologia estão organizados no [Capítulo 6](#).

---

## CAPÍTULO 6

---

# RESULTADOS E DISCUSSÕES

---

O efeito de proximidade em interfaces SC/NSC vem sendo estudado a bastante tempo conforme mostrado no [Capítulo 3](#). No entanto, grande parte dos trabalhos experimentais retratam esse efeito do ponto de vista macroscópico, evidenciando o aparecimento de supercondutividade nas camadas NSC ou a diminuição da temperatura crítica  $T_c$  da camada SC. Nessa dissertação, propomos estudar o efeito de proximidade do ponto de vista eletrônico utilizando a técnica de espectroscopia de absorção de raios X em incidência rasteira (GIXAS) em interfaces SC/FM. Esta técnica, além de fornecer informações seletivas ao elemento químico e ao orbital atômico, fornece informações resolvidas em profundidade usando ângulos perto do ângulo crítico de reflexão total. Dessa forma, pode-se investigar as modificações na estrutura eletrônica na região da interface formada entre dois materiais.

Os resultados por nós obtidos estão apresentados nesse capítulo, o qual está dividido em duas partes. Na primeira parte apresentamos os resultados referentes à produção, por meio da técnica de *magnetron sputtering* de filmes supercondutores de MoRe de qualidade e suas caracterizações magnética, elétrica, estrutural, morfológica e de composição química. Na segunda parte desse capítulo apresentamos os resultados dos estudos do efeito de proximidade em bicamadas SC/FM, inicialmente caracterizadas do ponto de vista macroscópico por magnetometria e então a sua investigação eletrônica através da técnica de espectroscopia GIXAS.

### 6.1 Filmes supercondutores de MoRe

Para estudar o efeito de proximidade em sistemas de bicamada supercondutor/ferromagneto (SC/FM), um dos desafios mais importantes é obter filmes supercondutores com menor rugosidade superficial e com temperaturas críticas de transição suficientemente altas. Para o desenvolvimento deste trabalho como material supercondutor,

o MoRe foi escolhido para atingir estes desafios.

As propriedades supercondutoras do sistema Mo-Re foram relatadas pela primeira vez como parte de estudos sistemáticos de temperaturas de transição supercondutoras em metais de transição [15, 81]. O  $T_c$  máximo de 12 K foi observado para ligas de estrutura  $\alpha$ -Mo (bcc) compostas por aproximadamente 40% de Re, o limite de fase para a estrutura  $\alpha$ -Mo [82]. O interesse no sistema Mo-Re foi renovado quando compostos metaestáveis formados por deposição de fase de vapor apresentaram temperaturas de transição de até 15 K. Usando a técnica de *sputtering* DC, Gavaler et al. [83] cresceram filmes com a fase A-15 ( $A_3B$  onde A é um metal de transição e B pode ser qualquer elemento) e o máximo valor  $T_c = 15$  K foi obtido para um filme com composição Mo-38%Re. Póstnikov et al. [14] mostraram que resultados semelhantes podem ser obtidos pela coevaporação por feixe de elétrons em filmes de Mo-(25-35%)Re. A temperatura crítica dos filmes de MoRe depende, portanto, da razão estequiométrica entre os elementos Mo e Re, enquanto sua estrutura depende da temperatura do substrato durante a deposição [81, 83, 84]. A capacidade de crescer filmes com fases A-15 tem um significado especial na supercondutividade, uma vez que, como é sabido, esta estrutura, por razões não totalmente compreendidas, é particularmente favorável à obtenção de altas temperaturas de transição [83].

A fabricação de filmes supercondutores de alguns nanômetros de espessura com as propriedades desejadas é um desafio, pois a supercondutividade tende a diminuir sua robustez com a redução da espessura do filme. Um desafio, portanto, é obter filmes ultrafinos com propriedades supercondutoras mais próximas às de um material volumétrico. Nesse sentido, um material supercondutor promissor é liga Mo-Re. Quando crescidos pelo método de *sputtering* DC, filmes de MoRe espessos apresentam temperaturas críticas de até 15 K para espessuras de  $6 \mu m$  [83]. No entanto, alguns trabalhos mostram que essas altas temperaturas críticas persistem para espessuras muito menores, por exemplo,  $T_c = 12$  K para espessuras de 20 nm [15] e  $T_c = 9,7$  K para espessuras de 10 nm [16]. Essa alta temperatura crítica foi um dos motivos que levou esse material a ser escolhido como supercondutor para as bicamadas SC/FM, além de possuir bordas de energia acessíveis (borda  $L$  para sondar nível  $5d$  do Re) que permitem as medidas de GIXAS na linha EMA do Sirius que trabalha em energias de 3 – 30 keV [13].

Filmes supercondutores de MoRe possuem diversas aplicações, dentre as quais podemos citar cavidades RF devido ao seu alto  $T_c$  independente da técnica utilizada para deposição [15, 67], valores elevados do campo magnético crítico para uma concentração de 25-40%Re [85, 86] e a baixa solubilidade do oxigênio [67, 87]. Por apresentar temperaturas relativamente altas para espessuras de alguns nanômetros e sua capacidade de suportar altas densidades de corrente elétrica, os filmes supercondutores de MoRe são usados na fabricação de detectores supercondutores de fóton único (SSPD) [16]. Mais recentemente, filmes Mo-Re de estrutura  $\alpha$ -Mo tem sido utilizados em junções túnel como eletrodos e

contra eletrodos [15, 88].

No presente trabalho, os filmes de MoRe foram utilizados na fabricação de bicamadas SC/FM para estudo do efeito de proximidade. Os filmes de MoRe foram crescidos por codeposição utilizando a técnica *magnetron sputtering* DC, na qual foram variados diferentes parâmetros de deposição, a fim de encontrar o conjunto de parâmetros que proporcionem filmes supercondutores com alta temperatura crítica e menor rugosidade e, assim, facilitar a observação do efeito de proximidade nas interfaces com um material ferromagnético. O processo de crescimento dos filmes supercondutores de MoRe e os principais resultados obtidos através de diferentes caracterizações são mostrados na [subseção 6.1.1](#) a [subseção 6.1.6](#).

### 6.1.1 Propriedades estruturais e supercondutoras

É sabido que as diferentes estequiometrias nos filmes de MoRe e a temperatura do substrato durante a deposição podem influenciar diretamente na estrutura cristalina e nas propriedades supercondutoras como  $T_c$  [81, 83, 84]. Uma forma de variar a estequiometria nos filmes de MoRe e que foi utilizada neste trabalho é aplicar diferentes potências aos alvos de Mo e Re durante o processo de crescimento por codeposição pela técnica de *sputtering*. Além disso, os filmes de MoRe foram crescidos em diferentes temperaturas, a fim de obter um certo conjunto de filmes e avaliar aqueles parâmetros de potência e temperatura do substrato que fornecem filmes com  $T_c$  mais altos.

Os filmes de MoRe em geral tendem a crescer com uma estrutura cristalina cúbica e em dois grupos espaciais diferentes:  $Pm-3n$  ([Figura 35\(a\)](#)) e  $Im-3m$  ([Figura 35\(b\)](#)), dependendo da sua composição [83]. O grupo espacial  $Pm-3n$  ocorre para os filmes supercondutores com estequiometria de Mo(70%)Re(30%) e com parâmetro de rede  $a = 4,9820 \text{ \AA}$  [14] enquanto que o grupo espacial  $Im-3m$  ocorre para aqueles filmes com estequiometria Mo(60%)Re(40%) e parâmetro de rede  $a = 3,1240 \text{ \AA}$  [89]. Na [Figura 36](#) estão mostrados os padrões CIF retirados da base cristalográfica Crystallography Open Database para ambos os grupos espaciais  $Im-3m$  ([Figura 36\(a\)](#)) e  $Pm-3n$  ([Figura 36\(b\)](#)), os quais foram usados como referência para os estudos de nossos filmes de MoRe.

Medidas de difração de raios X, realizadas entre os ângulos  $15^\circ < 2\theta < 85^\circ$  e na energia  $K_\alpha$  do cobre ( $\lambda = 1,54059 \text{ \AA}$ ), revelaram que os filmes de MoRe produzidos nas várias potências e temperaturas de  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ , [Figura 37\(a\)](#) e [Figura 37\(b\)](#) respectivamente, apresentam picos de difração de ambos os CIFs, ou seja, os filmes de MoRe cresceram com uma mistura das duas fases cristalinas. Nossos resultados estão de acordo com o trabalho de Gavalier et al. em que filmes de MoRe foram depositados por coevaporação de feixe de elétrons em ultra-alto vácuo na faixa de composição entre 25% e 40% de Re apresentaram esses mesmos dois grupos cristalinos  $Pm-3n$  e  $Im-3m$  com parâmetro de rede  $4,980 \pm 0,001 \text{ \AA}$  e  $3,130 \pm 0,005 \text{ \AA}$  respectivamente [83].

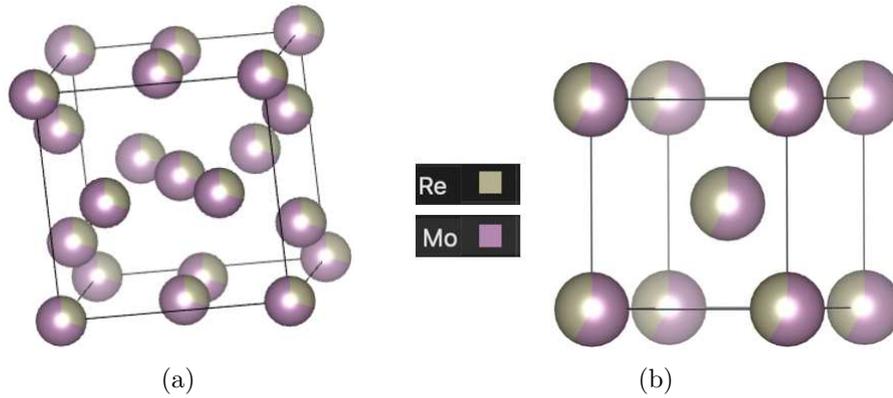


Figura 35 – Representação esquemática da estrutura cristalina cúbica do grupo espacial (a)  $Pm - 3n$  e (b)  $Im - 3m$ .

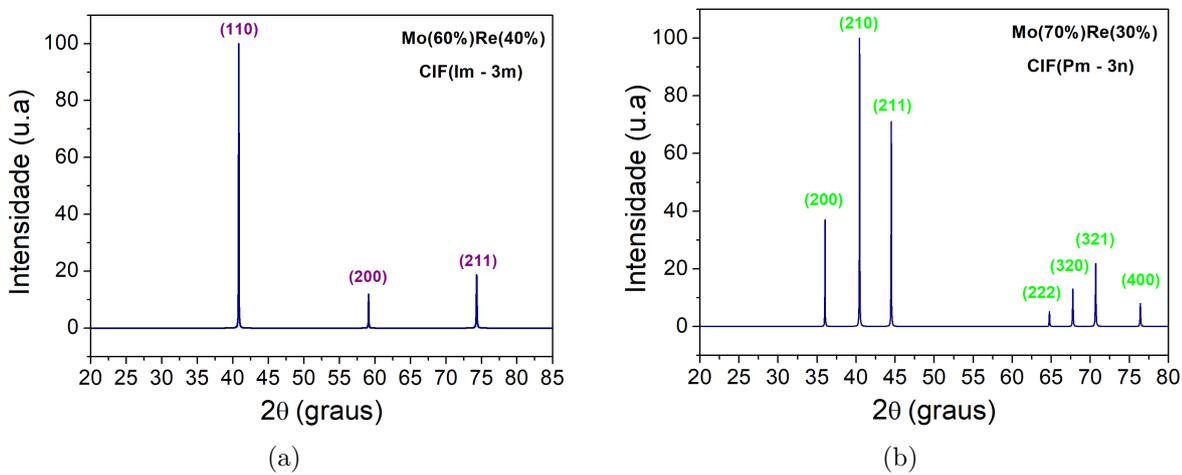


Figura 36 – (a) CIF do grupo espacial  $Im - 3m$  para Mo(60%)Re(40%) com parâmetro de rede  $a = 3,1240 \text{ \AA}$  [89] (b) CIF do grupo espacial  $Pm - 3n$  para Mo(70%)Re(30%) com parâmetro de rede  $a = 4,9820 \text{ \AA}$  [14].

Todos os filmes de MoRe que crescemos variando a potência de deposição ( $P$ ) e temperatura do substrato ( $T_s$ ), os quais foram discutidos anteriormente do ponto de vista estrutural, são supercondutores. As suas temperaturas críticas ( $T_c$ ) variam entre 8,4 K e 13,3 K (Tabela 5) e tais valores foram tomados no início da transição supercondutora, como mostra a Figura 38(a). As medidas de momento magnético em função da temperatura ( $M(T)$ ) foram realizadas utilizando o protocolo ZFC (*Zero Field Cooling*). Em um procedimento ZFC a amostra é resfriada na ausência de campo magnético externo até uma temperatura abaixo da transição supercondutora e então um campo magnético baixo é aplicado e o momento magnético da amostra é medido na subida da temperatura e na presença desse campo. Para nossos filmes, foram aplicados campos magnéticos de intensidade entre 20 Oe e 50 Oe e na direção perpendicular ao plano do filme. A Figura 38(a) mostra a medida  $M(T)$  para a amostra MoRe-CC5 e a forma com que o valor de  $T_c$  foi obtido. O mesmo protocolo foi utilizado para determinar os valores de  $T_c$  para

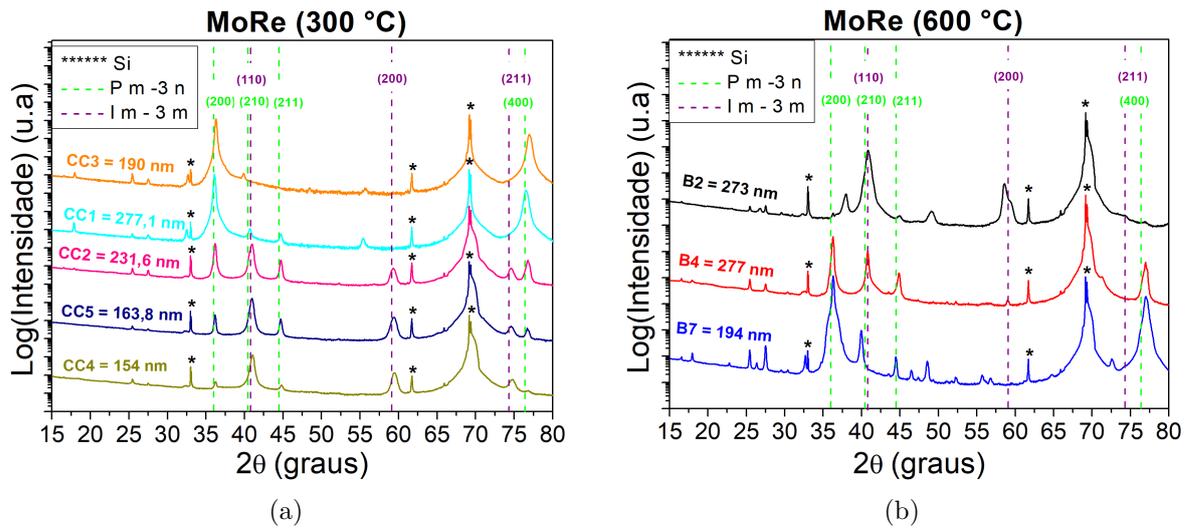


Figura 37 – Difractogramas dos filmes de MoRe depositados com diferentes potências e com as temperaturas do substrato de (a)  $T_s = 300\text{ °C}$  (b)  $T_s = 600\text{ °C}$ . O símbolo asterisco (\*) indica que esses são picos pertencentes ao substrato.

todas as outras amostras de MoRe, cujos valores estão listados na [Tabela 5](#).

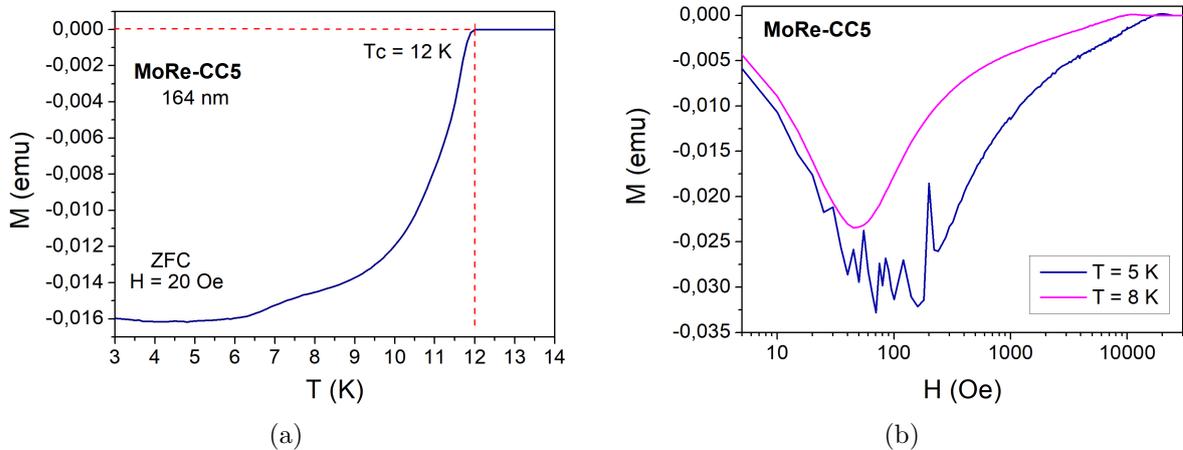


Figura 38 – (a) Momento magnético em função da temperatura de um filme de MoRe (MoRe-CC5) com campo magnético aplicado de 20 Oe. (b) Momento magnético em função do campo magnético aplicado (escala logarítmica) para um filme de MoRe (MoRe-CC5) nas temperaturas de 5 K (azul) e 8 K (magenta).

Embora os filmes de MoRe tenham mostrado temperaturas críticas relativamente altas, de aproximadamente  $T_c = 12\text{ K}$  para o conjunto de amostras MoRe-CC2-CC4-CC5, podemos verificar na [Figura 38\(a\)](#) que os filmes não apresentam uma largura de transição supercondutora estreita. Isso indica que regiões não-supercondutoras ou com a supercondutividade reduzida estão se formando nos filmes. Como veremos na [subseção 6.1.3](#) os filmes de MoRe são suscetíveis à oxidação e isso pode ser um dos motivos desse alargamento da transição. Devido ao fato da amostra MoRe-CC5 apresentar alta

Tabela 5 – Parâmetros de deposição e as correspondentes estequiometrias obtidas, temperaturas críticas e campos críticos dos filmes de MoRe.

Amostra de MoRe	$P_{\text{Mo}}$ (W)	$P_{\text{Re}}$ (W)	$T_s$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	Mo(At)%	Re (At)%	$T_c$ (K)	$H_{c_2}$ (T)
MoRe-B2	250	200	600	79,127	20,873	11,7	
MoRe-B4	200	200		75,799	24,201	13,3	7,0
MoRe-B6	100	80		85,841	14,159	10,6	
MoRe-B7	100	200		59,503	40,497	8,8	
MoRe-CC1	200	200	300	76,073	23,927	10,2	
MoRe-CC2	250	200		82,433	17,578	12,2	4,0
MoRe-CC3	100	200		60,839	39,161	8,4	
MoRe-CC4	100	80		85,744	14,256	12	
MoRe-CC5	150	100		87,883	12,117	12	3,2

$T_c$  com campo aplicado de 20 Oe.

$H_{c_2}$  na temperatura de 2 K.

temperatura crítica, os parâmetros utilizados em sua deposição foram escolhidos para os demais estudos como a temperatura do substrato (subseção 6.1.4), espessura dos filmes (subseção 6.1.5) e, por fim, no crescimento das bicamadas SC/FM, pois um dos fatores mais importantes e de dificuldade em estudar o efeito de proximidade nestas interfaces por espectroscopia de absorção de raios X é diminuir a temperatura o suficiente para realizar as medidas dentro e fora do estado superconductor. A largura de transição é um fator que também poderia dificultar o estudo do efeito de proximidade, pois para garantir que os filmes MoRe estão completamente dentro do estado superconductor, as amostras deveriam ser resfriadas à temperaturas abaixo de 6 K, entrando nos limites de temperatura no qual o criostato consegue atingir. Mais adiante mostramos que essa largura de transição se torna mais estreita (subseção 6.1.6).

Além das medidas  $M(T)$ , foram feitas medidas de momento magnético em função do campo magnético  $M(H)$  nas temperaturas de 2 - 10 K, a fim de obter os valores de campo críticos  $H_c$  dos filmes de MoRe. Através das curvas  $M(H)$  para o filme MoRe-CC5, mostrada na Figura 38(b), podemos ver que os filmes de MoRe são supercondutores do tipo II. Este tipo de superconductor admite a entrada de fluxo na forma de vórtices ao serem submetidos a um campo magnético  $H > H_{c_1}$ . Ordinariamente, essa penetração de campo ocorre de uma forma suave, com uma alta concentração de vórtices na borda da amostra que diminui gradativamente para o interior. Porém, na Figura 38(b) observa-se que em temperaturas mais baixas como 5 K ocorrem pequenas perturbações na forma de saltos, que podem estar relacionadas à entrada abrupta de fluxo magnético na forma de avalanches. Essas avalanches de fluxo magnético são decorrentes de um processo termomagnético instável provocado pela variação de um parâmetro externo como campo magnético, corrente elétrica ou temperatura [90]. Em nosso trabalho esse fenômeno não será considerado, visto que as medidas de GIXAS serão tomadas em temperaturas fixas e

na ausência de campo.

A supercondutividade de um material é intimamente ligada a sua estrutura cristalina. Filmes supercondutores, por exemplo, podem ter a sua temperatura crítica reduzida dependendo do quão estressado estiver o filme. Uma maneira de analisar isso é comparar a sua temperatura crítica com o parâmetro de rede ( $a$ ) da célula unitária. Para o caso dos filmes de MoRe produzidos nesse trabalho, o parâmetro de rede foi calculado através da [Equação 5.2](#), utilizando como referência o pico de difração pertencente ao plano cristalográfico (210) do grupo espacial  $Pm - 3n$ . Conforme constatamos na [Figura 37](#), os picos de difração pertencentes aos planos cristalográficos (210) ou (110) dos grupos espaciais  $Pm - 3n$  e  $Im - 3m$ , respectivamente, estão presentes nos difratogramas de todas as amostras, então assumimos que esses picos têm uma influência direta em propriedades supercondutoras como a temperatura crítica dos filmes de MoRe. Como esses picos caem na mesma posição, foi apenas uma questão de escolha usar um ou outro pico para as análises. A [Figura 39](#) mostra o comportamento da temperatura crítica em função do parâmetro de rede do pico (210) do grupo espacial  $Pm - 3n$ . Em ambas as temperaturas de deposição (300 °C e 600 °C) a temperatura crítica dos filmes de MoRe diminui com o aumento do parâmetro de rede, mostrando que esse comportamento é, de certa forma, geral para todos os filmes. Quando comparamos com o valor de  $a$  do CIF de referência (4,9820 Å), vemos que os filmes de MoRe com menores volumes da célula unitária (MoRe-CC2 e CC5) apresentam  $T_c$  mais altos em comparação com aqueles cuja célula unitária é maior (MoRe-C3 e MoRe-B7).

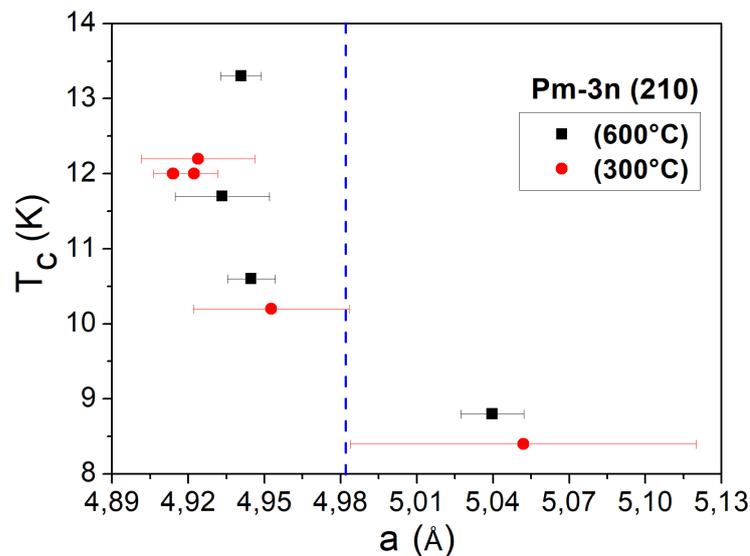


Figura 39 – Dependência da temperatura crítica com o parâmetro de rede dos filmes de MoRe, calculado pelo pico de difração do plano (210) do grupo espacial  $Pm - 3n$ . A linha pontilhada azul marca o valor do parâmetro de rede do CIF de referência [14].

### 6.1.2 Efeito da concentração de Re

Os filmes de MoRe foram crescidos pela técnica de *magnetron sputtering* com diferentes potências aplicadas aos alvos de Mo e Re. As diferentes potências de deposição produziram filmes de MoRe com estequiometrias distintas, ou seja, diferentes percentagens de Mo e Re para cada filme, cujos valores estão listados na [Tabela 5](#). Essa diferença na quantidade de Re em filmes de MoRe está diretamente relacionada à variação da temperatura crítica [81, 84, 83]. Para avaliar o efeito da concentração de Re na estrutura cristalina e na supercondutividade dos filmes de MoRe crescidos nesse trabalho, comparamos o parâmetro de rede e a temperatura crítica com a porcentagem de Re contida nos filmes.

A [Figura 40](#) mostra a variação do parâmetro de rede do pico de difração correspondente ao plano cristalográfico (210) do grupo espacial  $Pm-3n$  em função da concentração de Re para os filmes de MoRe crescidos nas temperaturas de 300 °C e 600 °C. Em ambos os conjuntos de filmes, observa-se o aumento do parâmetro de rede com o aumento do %Re, ou seja, quanto mais Re é incorporado à liga de MoRe, maior é o volume da célula unitária. Para concentrações de Re em torno de 40%, vemos que o valor do parâmetro de rede é superior àquele de referência,  $a = 4,9820 \text{ \AA}$  para Mo(70%)Re(30%) [14]. Esse parece ser um resultado óbvio, visto que a referência contém menos Re, no entanto, quando comparamos esse dado de estrutura cristalina com as temperaturas críticas desses filmes, 8,8 K ( $T_s = 300 \text{ °C}$ ) e 8,4 K ( $T_s = 600 \text{ °C}$ ), vemos que são àqueles com a menor temperatura crítica.

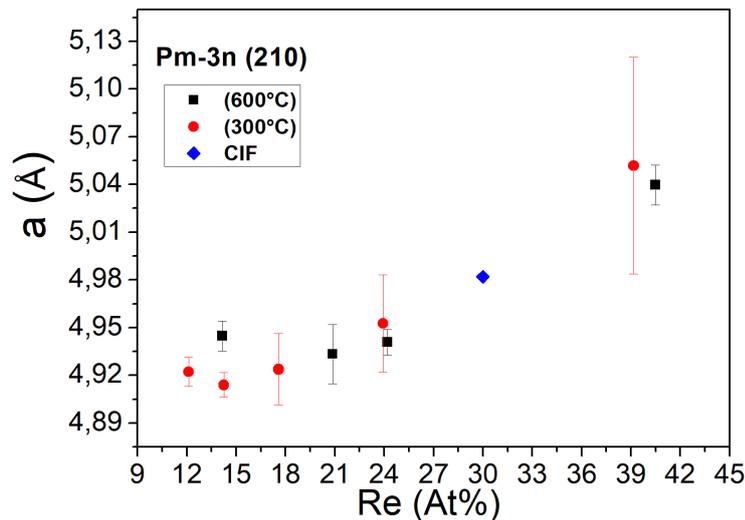


Figura 40 – Dependência do parâmetro de rede do pico de difração do plano (210) do grupo espacial  $Pm-3n$  com a concentração de Re nos filmes de MoRe crescidos nas temperaturas de 300 °C (círculos vermelhos) e 600 °C (quadrados pretos). O valor do parâmetro de rede do CIF de referência está mostrado em azul [14].

O comportamento da temperatura crítica dos filmes supercondutores de MoRe em função da concentração de Re é mostrado na [Figura 41](#). No caso de filmes de MoRe

crescidos a 300 °C, a temperatura crítica mantém-se aproximadamente constante em  $T_c = 12$  K para baixas concentrações de Re. Quando a concentração de Re ultrapassa 24% a temperatura crítica diminui até atingir seu menor valor, 8,4 K com 40% de Re. Por outro lado, para os filmes de MoRe crescidos a 600 °C, a  $T_c$  apresenta um comportamento um pouco diferente das amostras crescidas a 300 °C. Até a concentração de 24% de Re, a temperatura crítica dos filmes de MoRe com  $T_s = 600$  °C aumenta quase que linearmente atingindo seu máximo valor em 13,3 K. Em concentrações mais elevadas de Re, a temperatura crítica decresce drasticamente para 8,8 K, 2/3 daquele máximo. De forma global, podemos notar que, independente da temperatura do substrato, filmes de MoRe com altas porcentagens de Re (em torno de 40%) apresentam as menores temperaturas críticas. Este resultado difere de outros, que relatam atingir os maiores  $T_c$  para concentrações de Re de 40% [16, 81, 84].

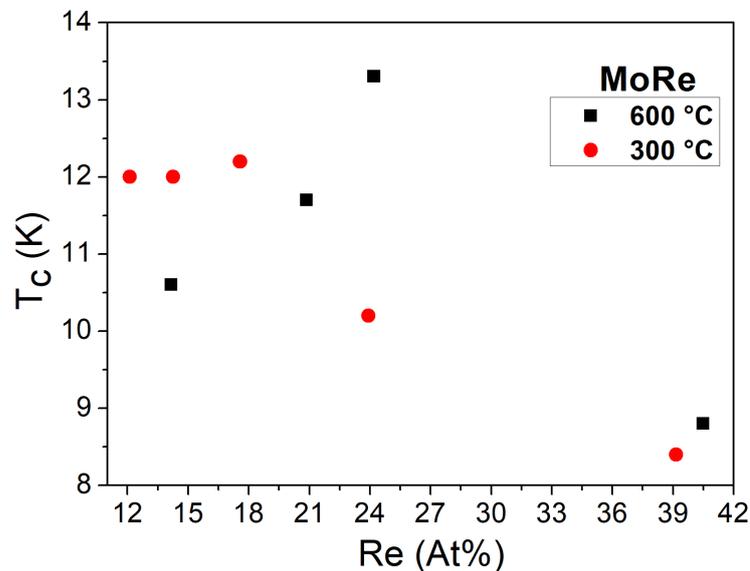


Figura 41 – Dependência da temperatura crítica com a concentração de Re nos filmes de MoRe crescidos nas temperaturas de 300 °C (círculos vermelhos) e 600 °C (quadrados pretos).

Por fim, no que se refere aos parâmetros de deposição variados no crescimento de filmes de MoRe, quando a razão entre as taxas de deposição do Mo e do Re (Taxa Mo/Taxa Re) é menor, a porcentagem de Re nos filmes aumenta, Figura 42. Porém, para as amostras MoRe-B2 e MoRe-B6 que apresentam valores da razão das taxa Mo/Re muito próximos entre si, 1,609 e 1,636 respectivamente, obtiveram concentrações de Re ligeiramente diferentes, 20,873% para MoRe-B2 e 14,159% para a amostra MoRe-B6. A diferença no processo de crescimento entre essas duas amostras está apenas nas potências de crescimento aplicadas aos alvos Mo e Re. No caso da amostra MoRe-B2, foram aplicadas potências maiores aos alvos de Mo e Re em comparação às potências utilizadas para a amostra MoRe-B6. Isso indica que o crescimento de filmes de MoRe com uma estequiometria

específica não está apenas relacionado às taxas de deposição, mas também as potências devem ser levadas em consideração.

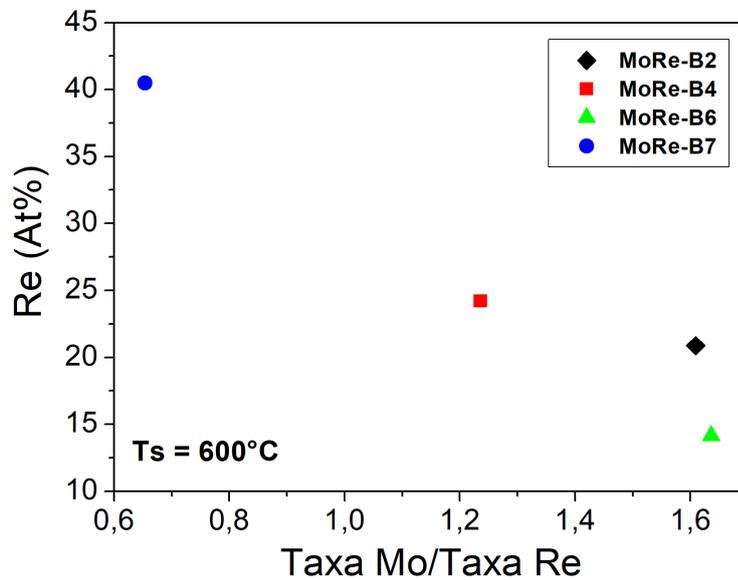


Figura 42 – Dependência do %Re nos filmes de MoRe com a razão entre as taxas de deposição do Mo e do Re para as amostras crescidas a 600 °C.

Os resultados apresentados ao longo da [subseção 6.1.1](#) e [subseção 6.1.2](#) revelaram que temperaturas críticas mais elevadas são obtidas naqueles filmes de MoRe que contém menores concentrações de Re em sua composição. Por esta razão, as potências utilizadas para a amostra MoRe-CC5,  $P_{Mo} = 150 W$  e  $P_{Re} = 100 W$ , foram escolhidas como base para o crescimento das bicamadas SC/FM, [seção 6.2](#).

### 6.1.3 Superfície dos filmes

Imagens óticas dos filmes de MoRe revelaram a formação de certas estruturas ou “defeitos” em sua superfície. Ao comparar as amostras, vimos que os “defeitos” parecem aumentar em quantidade e tamanho à medida que a %Re aumenta nos filmes. A [Figura 43](#) mostra as imagens da superfície de duas amostras com estequiometrias diferentes obtidas com diferentes potências aplicadas aos alvos Mo e Re durante a deposição: MoRe-CC3 ( $P_{Mo} = 100 W$ ;  $P_{Re} = 200 W$ ) e MoRe-CC5 ( $P_{Mo} = 150 W$ ;  $P_{Re} = 100 W$ ).

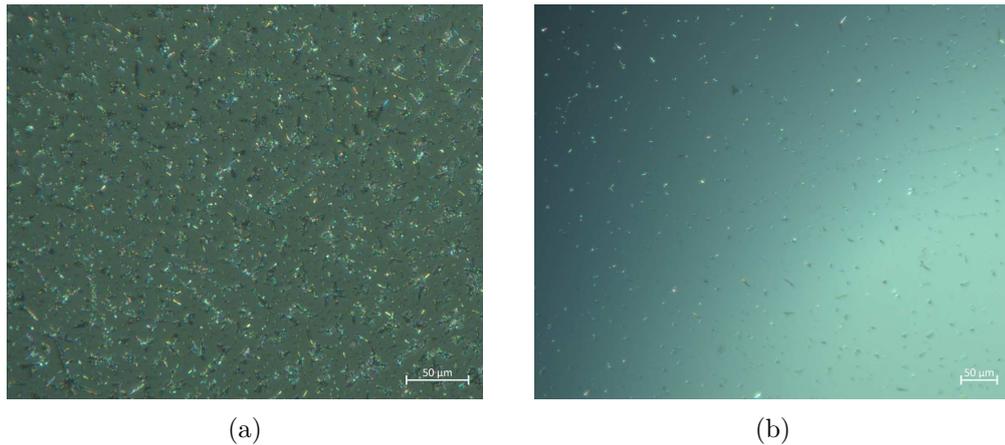


Figura 43 – Imagens óticas dos “defeitos” na superfície dos filmes (a) MoRe-CC3 (%Re  $\sim$  40) e (b) MoRe-CC5 (%Re  $\sim$  15).

A fim de entender a origem dessas estruturas nas superfícies dos filmes de MoRe, foram realizadas imagens por contraste químico (EDS). A Figura 44 mostra imagens EDS para o filme de MoRe-CC5. Cada elemento que está presente no filme de MoRe foi diferenciado por uma determinada cor. Na Figura 44(a) temos uma imagem por varredura em que vemos estruturas granulares de poucos micrometros na superfície da amostra. Quando fazemos a diferenciação da imagem por elemento químico, verifica-se que o Mo (cor vermelha, Figura 44(c)) e o Re (cor azul, Figura 44(d)) estão uniformemente distribuídos por todo o filme de MoRe. No entanto, uma alta concentração de oxigênio também foi encontrada na superfície do filme (cor amarela, Figura 44(b)), o que indica que a superfície dos filmes de MoRe tem tendência à oxidação. Além disso, também podemos observar que os “defeitos” que se formam na superfície dos filmes são em sua maioria formados por O e Re, pois nas Figura 44(d) e 44(d) os “defeitos” são mais contrastados em relação à Figura 44(c), onde o elemento destacado é o Mo.

Para evitar a oxidação na superfície dos filmes de MoRe, optamos por crescer uma fina camada *cap layer* de Al sobre os filmes, além de uma camada *buffer* de Al para melhorar a adesão entre os filmes de MoRe e o substrato de Si. Conforme vimos no Capítulo 3, a existência de uma camada metálica normal em contato com o supercondutor pode induzir o efeito de proximidade e enfraquecer suas propriedades, como a temperatura crítica. De fato, a adição das camadas *buffer* e *cap* de Al nos filmes de MoRe afetaram a sua supercondutividade, no entanto, por serem camadas muito finas, esse efeito foi pouco perceptível. Na Figura 45 está mostrado o comportamento da temperatura crítica em função do campo magnético aplicado para dois filmes de MoRe de 150 nm, um deles MoRe sem e o outro com *cap layer* de Al (3 nm). Ambos foram crescidos em temperatura ambiente e com *buffer* de Al de 5 nm. Os valores de  $T_c$  foram obtidos por medidas de transporte elétrico com vários campos aplicados. Conforme o campo magnético aplicado aumenta, a temperatura crítica diminui, como esperado. Em todas as medidas vemos

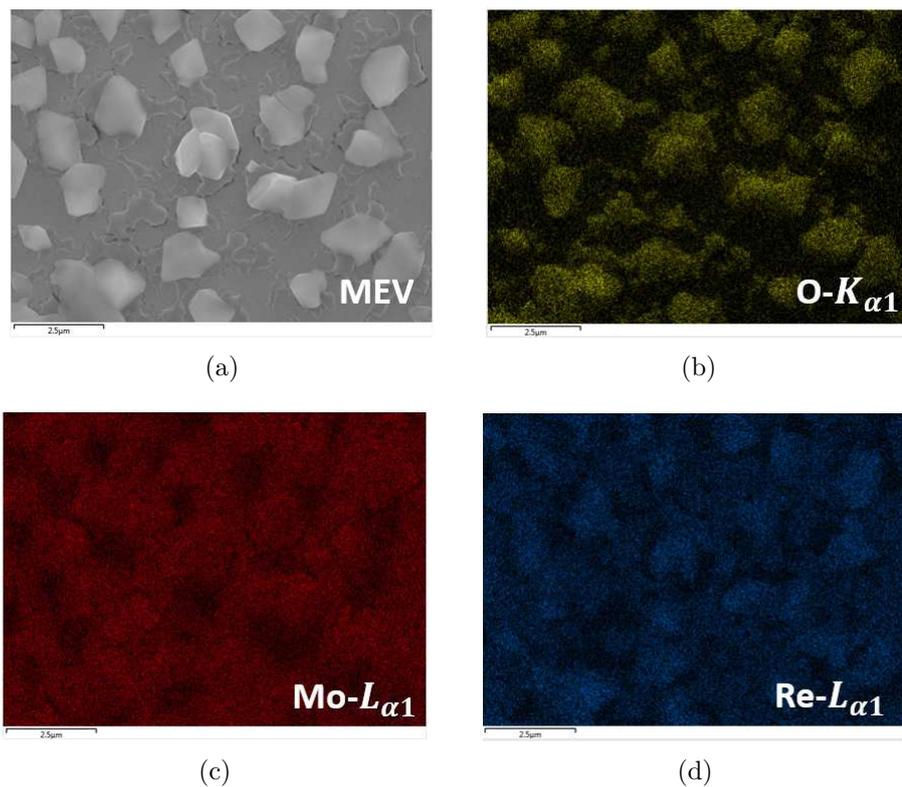


Figura 44 – Imagens por EDS para o filme MoRe-CC5. A composição química do filme é identificada diferenciando cada elemento por cor. (a) Imagem eletrônica, (b) O- $K_{\alpha 1}$  (c) Mo- $L_{\alpha 1}$  (d) Re- $L_{\alpha 1}$ .

que a  $T_c$  do filme com *cap layer* é um pouco menor do que a  $T_c$  do filme sem *cap layer*. Para o campo magnético nulo até 10 T a diferença entre as  $T_c$  é praticamente constante. Ao final, vemos que a supercondutividade no filme de MoRe sem *cap layer* sobrevive à campos magnéticos aplicados de até 12 T (valor máximo aplicado), enquanto no filme de MoRe com *cap* de Al encontra-se no estado normal nesse mesmo campo. De qualquer forma, para as análises apresentadas nas próximas subseções, a existência de *cap layer* não é um fator que irá influenciar negativamente nos resultados, pelo contrário, garante que as amostras estejam nas mesmas condições em todas as caracterizações, sem o problema de oxidação que ocorre nos filmes sem camada protetora com o passar dos dias.

#### 6.1.4 Influência da temperatura do substrato

A temperatura do substrato também foi variada nesse trabalho, a fim de obter filmes de MoRe que fossem supercondutores em temperaturas de deposição menos elevadas e que apresentassem baixa rugosidade, visto que esse é um fator crítico para o estudo do efeito de proximidade. Para isso, foi crescido um conjunto de filmes de MoRe com os mesmos parâmetros de crescimento: potências  $P_{Mo} = 150 W$  e  $P_{Re} = 100 W$ , espessura de  $\sim 200$  nm com *buffer* de Al de 5 nm de espessura e camada *cap* de Al de 3 nm e diferentes temperaturas do substrato, de 26 °C a 600 °C. Esses parâmetros foram escolhidos com

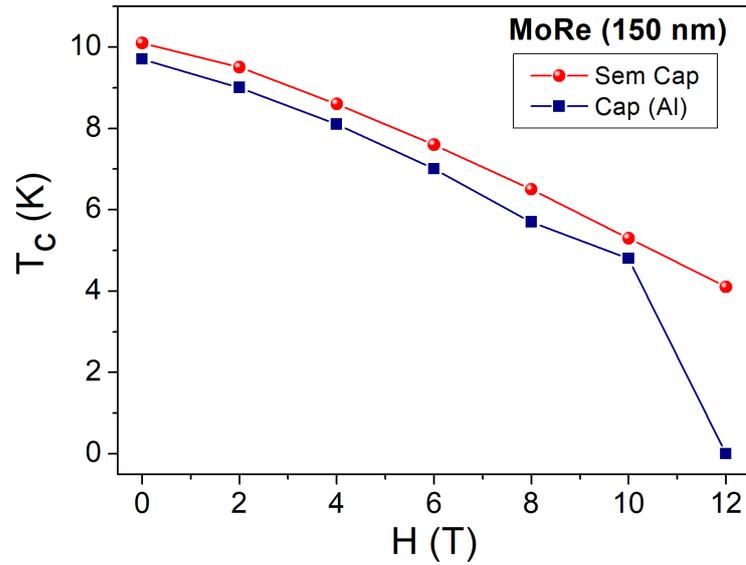


Figura 45 – Diferenças na temperatura crítica de filmes de MoRe crescidos a temperatura ambiente com *cap layer* (azul) e sem *cap layer* (vermelho) mediante a aplicação de um campo magnético externo.

base nos resultados obtidos na [subseção 6.1.1](#) e [subseção 6.1.2](#), mais especificamente, esses são os mesmos parâmetros utilizados na amostra MoRe-CC5.

A [Figura 46\(a\)](#) contém os difratogramas medidos nesse novo conjunto de amostras. Podemos observar que os filmes de MoRe depositados em temperaturas menores que 300 °C apresentam estrutura cristalina cúbica do grupo espacial  $Im - 3m$ . Por outro lado, o filme depositado na temperatura mais alta de 600 °C tem a sua estrutura cristalina composta pelos dois grupos espaciais  $Pm - 3n$  e  $Im - 3m$ . Quando comparamos esse comportamento da estrutura cristalina com a temperatura crítica desses filmes, vemos que ambos os resultados estão intimamente relacionados. Na [Figura 46\(b\)](#), vemos que a temperatura crítica dos filmes de MoRe aumenta com a temperaturas de deposição até 300 °C. No caso da maior temperatura de deposição 600 °C,  $T_c$  diminui e isso pode estar relacionado ao fato deste filme ter uma estrutura cristalina diferente da estrutura dos demais filmes de MoRe depositados em temperaturas mais baixas. Uma melhora em  $T_c$  devido a mudanças na formação da estrutura cristalina devido a diferentes temperaturas de deposição em filmes de MoRe também foi observado por Testardi et al. [91]. Por fim, podemos ver que as propriedades supercondutoras ainda persistem para filmes de MoRe crescidos em temperatura ambiente, que é um parâmetro importante para esse trabalho.

A temperatura de deposição, além de influenciar na estrutura cristalina e na temperatura crítica dos filmes de MoRe, também é um fator que afeta a rugosidade dos filmes de MoRe. Como o MoRe será usado na parte inferior das bicamadas SC/FM sua rugosidade deve ser a menor possível para garantir a transparência na interface com o ferromagneto. A transparência está relacionada ao limite de resistência que os elétrons

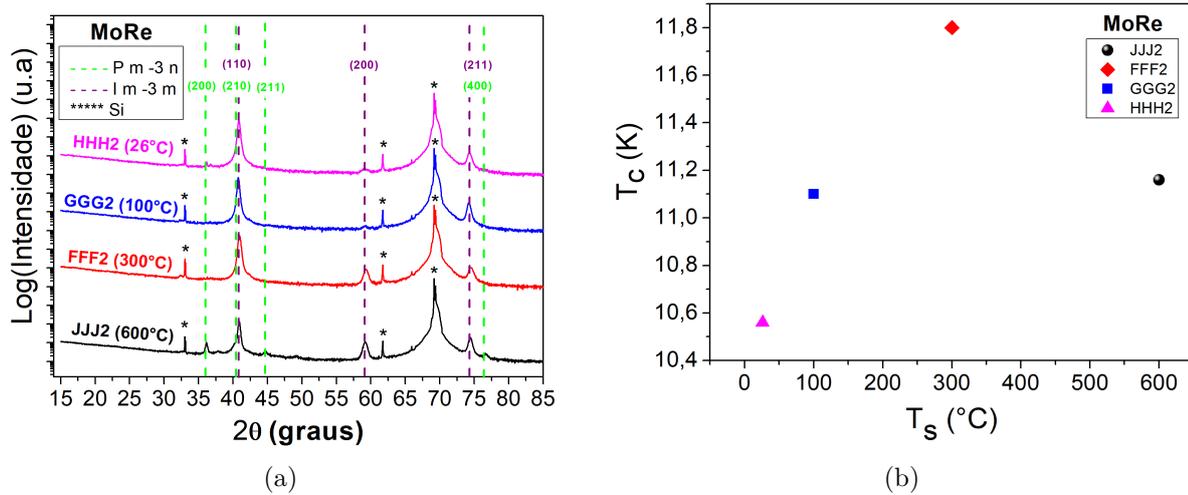


Figura 46 – (a) Difratomogramas de filmes de MoRe crescidos nas mesmas potências e em diferentes temperaturas de deposição. (b) Dependência da temperatura crítica com a temperatura de deposição para amostras de filme MoRe.

Tabela 6 – Rugosidade e espessura dos filmes de MoRe crescidos pelo o método de *magnetron sputtering* em diferentes temperaturas do substrato.

T <sub>s</sub> (°C)	26	100	300	600
R (nm)	1,1	2,6	2,0	2,4
d (nm)	62	61	61	57

encontram na interface e depende de fatores como imperfeições nas interfaces devido à rugosidade e que afetam a movimentação de cargas entre camadas [92]. Alguns trabalhos têm investigado a transparência de interface à luz do efeito de proximidade [54, 93]. Garifyanov et al. [93] mostraram que a rugosidade da interface relativamente grande reduz essencialmente a amplitude das oscilações da temperatura crítica supercondutora em função da espessura da camada ferromagnética, portanto, o tipo de substrato, a qualidade da superfície do filme e os parâmetros de crescimento devem fornecer uma rugosidade de interface tão pequena quanto possível para poder observar o comportamento oscilatório de  $T_c$  que é esperado devido ao efeito de proximidade.

A Figura 47 mostra imagens de AFM da superfície de filmes de MoRe com espessura de aproximadamente 50 nm crescidos em diferentes temperaturas. Dessas imagens foram extraídos os valores de rugosidade dos filmes de MoRe, os quais e encontram-se listados na Tabela 6. Ao comparar os valores máximos na escala vertical das imagens e os valores de rugosidade dos filmes, vemos que o filme de MoRe crescido em temperatura ambiente é aproximadamente 2x menos rugoso que àqueles depositados com o substrato aquecido. Isso nos levou a escolher esta temperatura (ambiente) para o crescimento dos sistemas de bicamada SC/FM, pois a rugosidade influencia no estudo do efeito de proximidade.

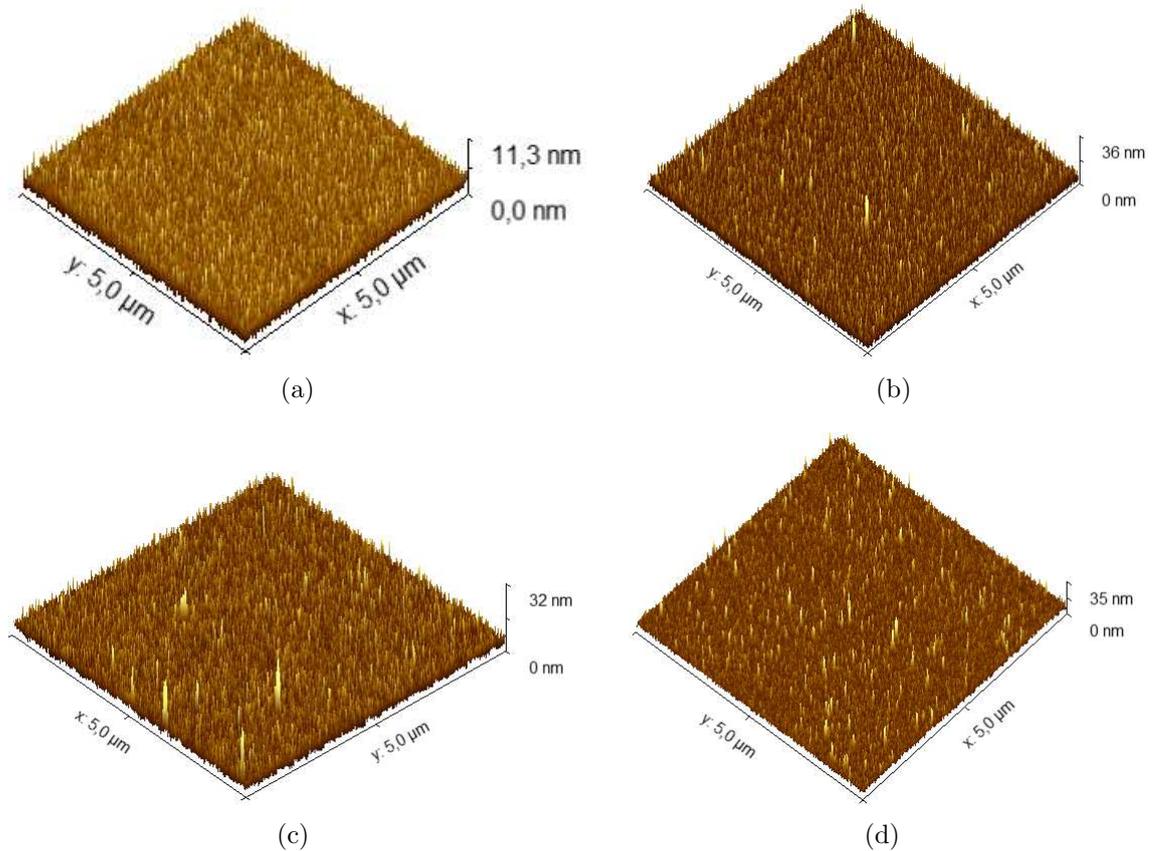


Figura 47 – Imagens de AFM da superfície dos filmes de MoRe em diferentes temperaturas do substrato: (a) 26 °C (b) 100 °C (c) 300 °C e (d) 600 °C.

### 6.1.5 Dependência com a espessura

Mudanças nas propriedades supercondutoras são esperadas quando o material tem seu tamanho reduzido abaixo de seus comprimentos característicos (comprimento de penetração de London  $\lambda_L(T)$  e o comprimento de coerência  $\xi(T)$ ). Nos filmes finos, as mudanças na supercondutividade estão associadas a sua espessura  $d$ . Em relação à forma volumétrica, filmes finos apresentam um aumento na quantidade de defeitos na estrutura cristalina, reduzindo o livre caminho médio e causando peculiaridades na interação elétron-elétron [68] e elétron-fônon [69]. Por esta razão, os parâmetros de crescimento e a espessura são parâmetros que podem influenciar nas propriedades supercondutoras desses materiais.

Para observar a dependência das propriedades supercondutoras, como  $T_c$ , em função da espessura dos filmes, uma série de amostras de MoRe com diferentes espessuras foram crescidas. Os filmes foram crescidos com os mesmos parâmetros da amostra MoRe-CC5 e a espessura foi controlada pelo tempo de deposição. A determinação da temperatura crítica foi realizada através de medidas de resistividade em função da temperatura pois resistência nula é uma das assinaturas do estado supercondutor. Assim como nas medidas de magnetização, o valor de  $T_c$  foi tomado no início da transição supercondutora.

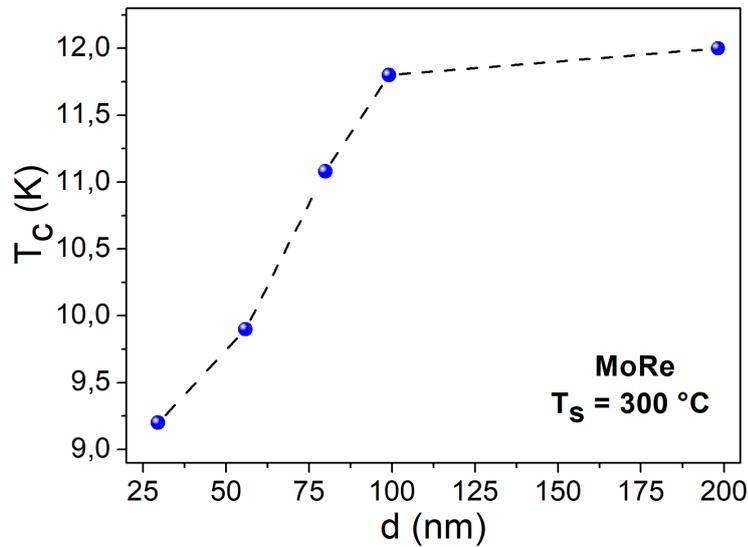


Figura 48 – Dependência da temperatura crítica de filmes de MoRe com a espessura.

A Figura 48 mostra a queda da temperatura crítica quando a espessura do filme de MoRe diminui. A linha pontilhada adicionada ao gráfico funciona como um guia para os olhos. Para espessuras mais elevadas, entre 100 - 200 nm não foi observada uma queda muito pronunciada na temperatura de transição supercondutora, então podemos supor que para uma espessura de 150 nm a temperatura crítica do MoRe não seria muito afetada. A espessura de 150 nm foi escolhida para a camada supercondutora de MoRe, que junta com o material ferromagnético irá compor as bicamadas (SC/FM) para estudar o efeito de proximidade. Seguindo a linha do gráfico até seu extremo inferior, vemos que os filmes de MoRe continuam supercondutores e com  $T_c$  bastante elevado em finas espessuras, o que é particularmente interessante para aplicações em baixas temperaturas [15, 16].

### 6.1.6 O filme de MoRe escolhido

Através das diferentes caracterizações e estudos descritos entre a subseção 6.1.1 e a subseção 6.1.5 foi possível escolher aqueles parâmetros de crescimento que fornecem filmes supercondutores de MoRe de boa qualidade e que facilitam a observação e o estudo do efeito de proximidade em sistemas de bicamada SC/FM, ou seja, com temperatura crítica alta e baixa rugosidade. Como parâmetros de crescimento para os filmes supercondutores de MoRe para serem utilizados nas amostras de bicamadas, optou-se por escolher as potências aplicadas aos alvos  $P_{Mo} = 150 W$  e  $P_{Re} = 100 W$ , pois essas potências resultaram em uma menor %Re que se reflete em um aumento na temperatura crítica supercondutora. Como esperado, as propriedades supercondutoras nos filmes possuem uma forte dependência da espessura, porém, em nossos resultados observou-se que para espessuras em torno de 100 - 200 nm a temperatura crítica não caiu acentuadamente, então escolhemos usar a espessura de 150 nm. A menor rugosidade na superfície do filmes de MoRe foi alcançada

com deposições em temperatura ambiente. Portanto, para o crescimento das bicamadas SC/FM o substrato não será aquecido.

Os filmes de MoRe foram crescidos com esses parâmetros específicos e caracterizados através das diferentes técnicas já mencionadas a fim de conhecer as propriedades supercondutoras desses filmes que, posteriormente, serão modificadas ao formar os sistemas de bicamadas SC/FM, como veremos na [seção 6.2](#). Esses filmes resultaram em uma estequiometria de Mo~80% e Re~20%, temperatura crítica elevada de 10,1 K e largura de transição  $\Delta T_c \sim 1$  K, [Figura 49](#). Uma maneira de validar se o filme de MoRe é supercondutor é aplicar campos magnéticos externos à amostra e observar o deslocamento da temperatura crítica para valores mais baixos com o aumento do campo aplicado. A [Figura 50](#) mostra esse comportamento para o filme de MoRe submetido a vários campos magnéticos. Um resultado interessante que deve ser destacado é o fato desses filmes apresentarem campos críticos elevados, pois uma vez que uma camada ferromagnética com diferentes espessuras é depositada sobre o filme supercondutor o campo de troca ferromagneto enfraquece a supercondutividade.

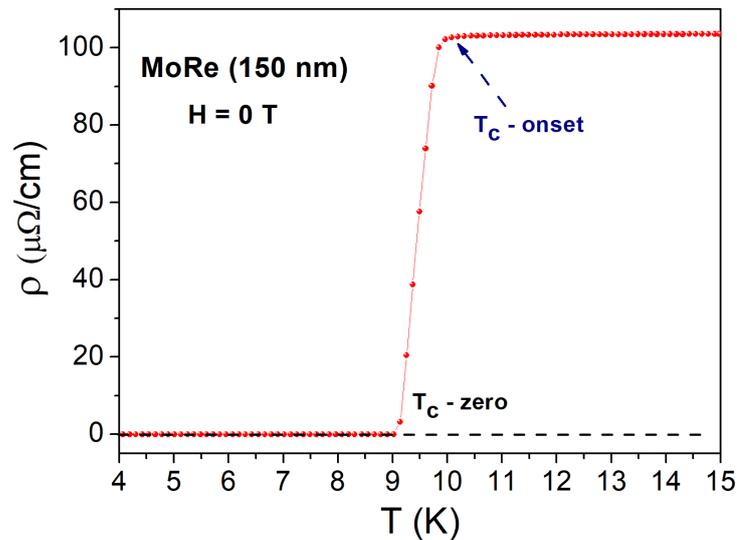


Figura 49 – Transição supercondutora do filme de MoRe crescido a temperatura ambiente e com espessura de 150 nm. O início ( $T_c$  - onset) e o final ( $T_c$  - zero) da transição estão destacados.

Por fim, quando comparamos o filme MoRe crescido com espessura de 150 nm em relação ao filme de 50 nm mostrado na [subseção 6.1.4](#), ambos depositados com os mesmos parâmetros, verificamos que a rugosidade diminui com o aumento da espessura, de 1,1 nm no filme de 50 nm ([Tabela 6](#)) para 0,6 nm no filme de 150 nm. Agora que definimos os parâmetros de deposição para um filme de MoRe supercondutor e suas características, vamos apresentar na [seção 6.2](#) os estudos com as bicamadas MoRe/FM.

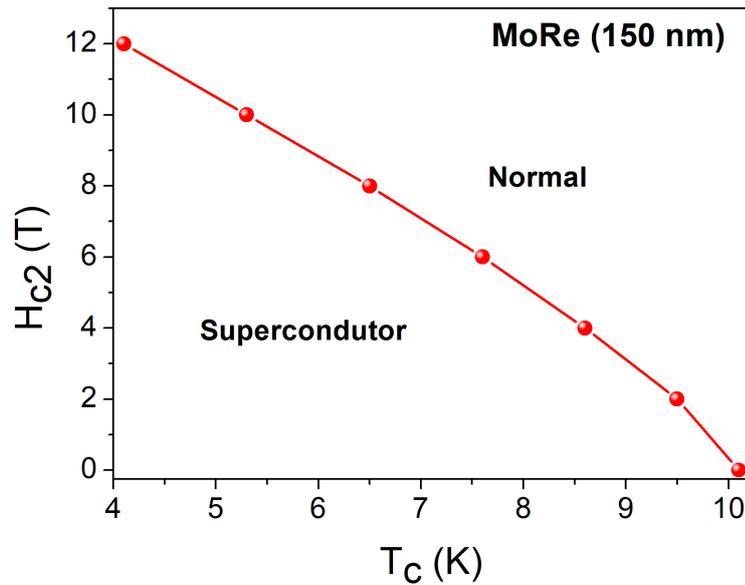


Figura 50 – Campo crítico superior do filme de MoRe crescido a temperatura ambiente e com espessura de 150 nm. Os valores foram obtidos por medidas de resistência elétrica.

## 6.2 Efeito de proximidade em bicamadas MoRe/Co e MoRe/Py

Embora o ferromagnetismo e a supercondutividade sejam amplamente incompatíveis devido à natureza oposta da estrutura de spin de seus parâmetros de ordem, eles ainda podem coexistir, por exemplo, em sistemas de nanocamadas SC/FM por meio de efeitos de proximidade [5]. Conforme mencionado no Capítulo 3, uma característica fundamental do efeito de proximidade em heteroestruturas SC/FM é o comportamento oscilatório amortecido do parâmetro de ordem supercondutor na região FM [5, 94]. Qualitativamente, a razão por trás desse comportamento é que um par de Cooper entrando na camada ferromagnética e interagindo com o campo de troca adquire um momento magnético que afeta os momentos dos elétrons individuais que compõem os pares de Cooper gerando uma modulação no parâmetro de ordem supercondutor [10]. Este comportamento incomum do parâmetro de ordem supercondutor leva a um comportamento oscilatório da temperatura de transição supercondutora  $T_c$  com a espessura  $d$  da camada ferromagnética em bicamadas SC/FM [5]. Nessa seção 6.2, vamos apresentar os resultados obtidos no estudo do efeito de proximidade em sistemas de bicamadas de filmes MoRe/FM. Inicialmente, vamos abordar o efeito de proximidade do ponto de vista macroscópico através de caracterizações magnéticas em bicamadas MoRe/Co e MoRe/Py que revelam o comportamento característico de  $T_c$  em função das espessuras das camadas ferromagnéticas de Py e Co. Posteriormente, serão mostrados os resultados obtidos por espectroscopia GIXAS, que foi realizada em uma das amostras com o objetivo de entender o efeito de proximidade de forma microscópica, observando mudanças nos espectros associadas à transferência de carga nas interfaces desses sistemas.

### 6.2.1 Variação da temperatura crítica supercondutora com a espessura da camada ferromagnética

Para observar o efeito de proximidade em sistemas SC/FM, foram crescidos filmes de MoRe com espessura de 150 nm como camada supercondutora e filmes Co e Py ( $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ ) com espessuras variando entre 1 - 50 nm como camada ferromagnética para a formação de diferentes sistemas de bicamada SC/FM. Camadas de *buffer* e *cap* de Al foram usadas para melhorar a adesão do filme supercondutor MoRe ao substrato de Si (100) e para evitar a oxidação dos filmes ferromagnéticos de Co e Py. Os parâmetros de deposição para esses sistemas estão listados na [Tabela 3](#).

A [Figura 51](#) mostra os resultados da temperatura crítica  $T_c$  em função da espessura  $d$  das camadas ferromagnéticas de Co e Py, onde observamos o comportamento oscilatório da  $T_c$  devido ao efeito de proximidade nestes sistemas de bicamada de MoRe com Co [Figura 51\(a\)](#) ou Py [Figura 51\(b\)](#). A temperatura crítica inicial do filme de MoRe sem qualquer camada de material ferromagnético é 10,7 K. Logo, ao colocar uma camada ferromagnética de Co com uma espessura de 1 nm sobre o filme MoRe,  $T_c$  cai drasticamente para uma temperatura de 8,6 K, em comparação com a camada de Py que com a mesma espessura de 1 nm, faz com que a  $T_c$  do MoRe diminua para temperatura de 10,1 K. Para a bicamada com Py, a temperatura crítica continua diminuindo para espessuras de Py de 2 nm e 5 nm e então torna a aumentar em espessuras mais elevadas, chegando a 9,5 K em  $d_{Py} = 50$  nm, gerando uma oscilação. No caso do Co, também foi observado um comportamento oscilatório semelhante ao da bicamada de Py, porém as oscilações apresentadas na amostra de MoRe com camada de Co são um pouco mais estreitas. Esse estreitamento do período das oscilações de  $T_c$  é devido ao Co ser um material ferromagnético mais forte que Py. Conforme definido pela [Equação 3.4 \(Capítulo 3\)](#), em materiais em que o campo de troca  $E_{ex}$  é maior, o comprimento de coerência na camada ferromagnética  $\xi_{FM}$  é menor. Portanto, a quebra de pares de Cooper ocorre mais rapidamente na camada de Co do que na camada de Py. Além disso, a amplitude e o período de oscilação do parâmetro de ordem também são menores, e, como consequência (direta e macroscópica), as temperaturas de transição supercondutora das bicamadas SC/FM têm dependências não monotônicas incomuns com a espessura da camada FM [10, 51].

### 6.2.2 Medidas de XANES

Uma vez que os filmes supercondutores de MoRe foram crescidos e caracterizados para escolher aquele conjunto de parâmetros que resultou em filmes com altas temperaturas críticas e menor rugosidade, pudemos observar o comportamento oscilatório da temperatura crítica em função da espessura da camada ferromagnética de Co e Py característica do efeito de proximidade em sistemas SC/FM. Nesta seção mostraremos os resultados obtidos do efeito de proximidade do ponto de vista eletrônico. Para isso, usamos a técnica GIXAS,

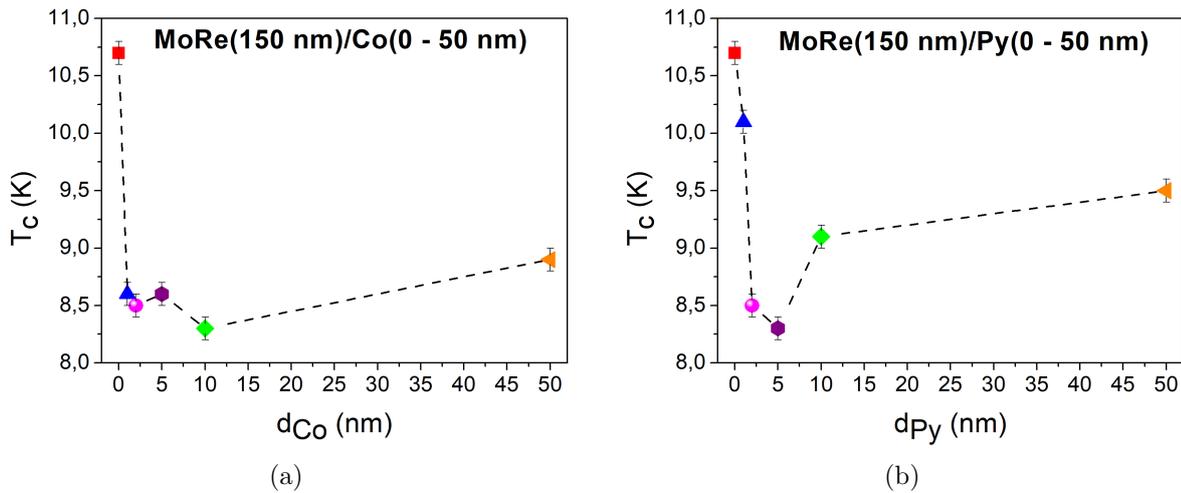


Figura 51 – Dependência da temperatura de transição supercondutora  $T_c$  com a espessura da camada ferromagnética de (a) Co e (b) Py.

pois, como foi mostrado no [Capítulo 4](#), esta técnica possui seletividade química, orbital e em profundidade, podendo fornecer informações sobre a transferência de carga que ocorre na interface entre a camada supercondutora de MoRe e a camada ferromagnética de Co em seus espectros de absorção.

As medidas de XANES foram realizadas na linha de luz EMA (*Extreme condition Methods of Analysis*) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron no CNPEM. A amostra escolhida para essas medidas foi a bicamada MoRe(150 nm)/Co(50 nm) por apresentar uma camada de Co mais espessa, o que facilita as medidas de XANES na borda do Co, pois em filmes muito finos o sinal de intensidade é muito fraco, tornando o experimento de XANES mais difícil. As medidas de XANES foram feitas nas bordas  $L_2$  (11,959 keV) e  $L_3$  (10,535 keV) do Re e na borda  $K$  (7,709 keV) do Co para diferentes temperaturas, variando desde a temperatura mais baixa na qual o criostato usado conseguiu atingir de 6,9 K até 100,2 K.

A temperatura do experimento foi definida a partir de um sensor de temperatura adicionado atrás do porta-amostras, portanto a temperatura real na amostra é maior. Além dos sensores de temperatura, 4 contatos elétricos foram colocados na amostra para verificar se a mesma entrou no estado supercondutor, caracterizado pela queda na resistência elétrica. Durante as medidas de XANES, embora a resistência tenha caído com a diminuição da temperatura, não foi observada uma queda abrupta na resistência da amostra, o que mostrou que não alcançamos temperaturas baixas o suficiente para entrar totalmente no estado supercondutor. No entanto, chegamos próximos da transição, o que foi suficiente para obter mudanças nos espectros de XANES com a temperatura como veremos nos resultados contidos nessa seção. Na [Tabela 7](#) são mostradas as leituras de temperatura e da resistência elétrica durante as medidas de XANES. A resistência

Tabela 7 – Leituras dos sensores de temperatura A e B localizados, respectivamente, no dedo frio do criostato e atrás do porta-amostras, e a resistência elétrica do MoRe durante as medidas de XANES.

$T_A$ (K)	$T_B$ (K)	$R(\Omega)$
3,6	6,9	2,209
8,1	9,3	2,209
10,9	11,8	2,209
99,9	100,2	2,410

foi medida pelo método de quatro pontas, que remove a contribuição da resistência do circuito e revela apenas a resistência da amostra, nesse caso do MoRe. Essa metodologia foi desenvolvida e implementada em colaboração com o grupo LCTE do Sirius, que auxiliou nas preparações para o experimento de XANES na linha de luz EMA.

Os ângulos para as medidas de XANES foram escolhidos quando o sinal de fluorescência apresentou o maior pico de intensidade. No caso das bordas  $L_2$  e  $L_3$  do Re, as medidas de XANES foram feitas com um ângulo de incidência de  $\theta_{Re} = -1,6^\circ$  e na borda do Co no ângulo de  $\theta_{Co} = -2,5^\circ$ , esses ângulos foram pegados devido ao fato de apresentar uma maior intensidade na fluorescência. Para cada borda de absorção foram coletados 3 espectros e foi calculada sua média a fim de ter certa estatística e melhorar o sinal resultante de XANES. Para realizar uma análise comparativa dos espectros de XANES medidos nas diferentes condições e identificar alterações na pré-borda ou no pico da linha branca, um processo de normalização desses espectros foi necessário. Essa normalização consiste em um primeiro ajuste de uma reta na região pré-borda e sua subtração do espectro para eliminação de sua inclinação. Após a subtração da reta ajustada à pré-borda, é realizada a normalização do salto de absorção com uma nova reta ajustada à região de pós-borda, e o espectro é, então, dividido pela nova reta, obtendo um salto unitário e finalizando o processo de normalização. Essa normalização foi realizada para todos os espectros XANES medidos em cada uma das bordas de absorção, ângulos e nas diferentes temperaturas.

Os espectros de XANES consistem na medida da probabilidade de um elétron fazer a transição de um nível eletrônico de um estado inicial para um estado final em uma dada energia. No caso da borda  $K$  do cobalto, se está realizando uma transição eletrônica do nível  $1s$  para um nível  $p$  em uma transição dipolar ( $\Delta l = \pm 1$ ), porém o Co apresenta uma forte hibridização entre a banda  $p$  e  $d$ , aumentando a probabilidade de ter uma transição quadrupolar (transição proibida do nível  $s$  para o nível  $d$ ), gerando nos espectros de XANES um segundo pico de transição eletrônica na região pré-borda. Portanto, em espectros de XANES de Co, são observadas 2 transições eletrônicas diferentes, uma transição dipolar do nível  $s$  para o nível  $p$  na região da borda do espectro e uma segunda transição quadrupolar do nível  $s$  para o nível  $d$  na região da pré-borda do espectro. Agora, como a banda de condução do cobalto está principalmente no nível  $d$ , qualquer

diferença nos espectros de XANES deve ocorrer nesta região da pré-borda.

A Figura 52 mostra o conjunto de espectros de XANES normalizados para a borda  $K$  do Co, obtidos em 3 temperaturas diferentes na amostra de MoRe/Co(50 nm). Nenhuma diferença significativa foi observada nos espectros de XANES medidos entre a temperatura mais baixa de 6,9 K e a temperatura mais alta de 11,8 K. Na temperatura de 6,9 K, esperava-se observar alguma diferença nos espectros de XANES que poderíamos relacionar a uma transferência de carga devido ao efeito de proximidade, devido a esta temperatura estar mais próxima da temperatura crítica de MoRe no estado supercondutor.

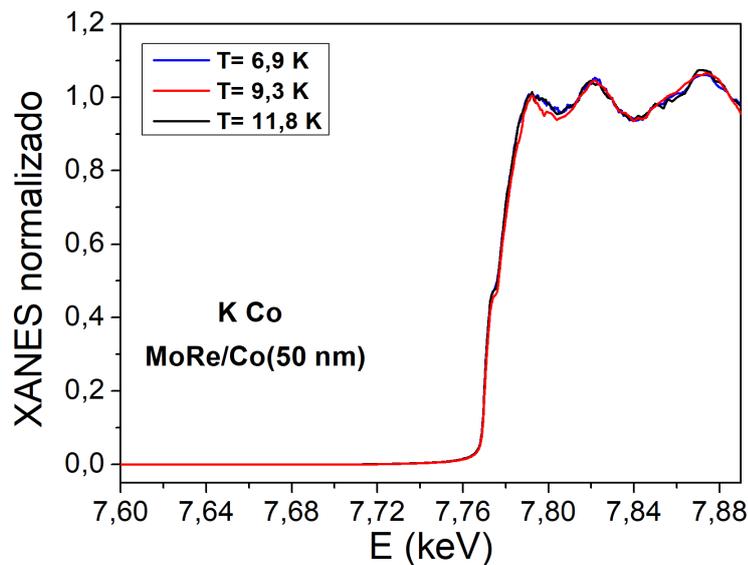


Figura 52 – Espectros normalizados de XANES na borda  $K$  do Co para a bicamada SC/FM de Mo(150 nm)/Co(50 nm) em 3 temperaturas diferentes.

No caso das bordas  $L_3$  e  $L_2$  do Re, elétrons dos níveis  $2p_{3/2}$  e  $2p_{1/2}$  estão sendo excitados para níveis de energia desocupados acima do nível de Fermi, neste caso com uma transição dipolar, e, cumprindo as regras de seleção, o elétron excitado deve ocupar um estado desocupado no nível de energia  $s$  ou  $d$ . Entretanto, a transição para o estado  $d$  tem uma probabilidade maior de ocorrer porque o nível  $s$  é um nível pequeno com 2 elétrons e o nível  $d$  forma a banda de condução do Re.

Na Figura 53 são mostrados os espectros de XANES normalizados medidos em diferentes temperaturas nas bordas  $L_2$  e  $L_3$  do Re, respectivamente. Uma diferença perceptível é mostrada na intensidade da linha branca entre a temperatura mais baixa de 6,9 K e a temperatura mais alta de 100,2 K em ambas as bordas. A diminuição na linha branca dos espectros XANES (densidade dos estados desocupados), significa que nestas bordas de energia, principalmente na borda  $L_3$ , está ocorrendo um ganho de elétrons. Como não há diferença na borda  $K$  do Co, podemos supor que as diferenças nos espectros de XANES nas bordas  $L_3$  e  $L_2$  do Re em baixas temperaturas podem ser devido à distribuição de carga no próprio MoRe quando em temperaturas que se aproximam do

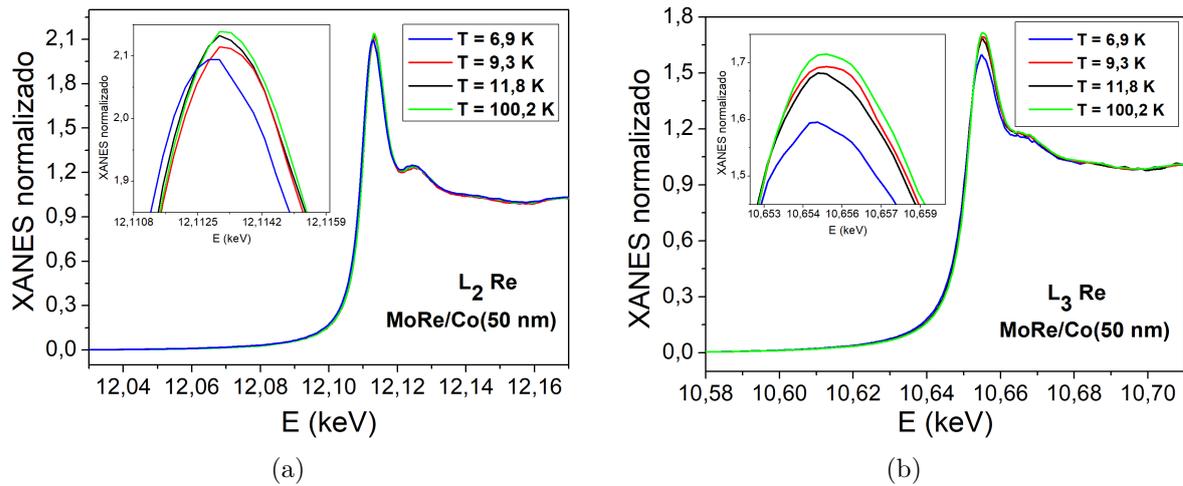


Figura 53 – Espectros normalizados de XANES para a bicamada SC/FM de Mo(150 nm)/Co(50 nm) em 3 temperaturas diferentes. (a) Borda  $L_2$  do Re (b) Borda  $L_3$  do Re.

estado supercondutor.

Concluindo, o que podemos dizer é que o estado supercondutor modifica a estrutura eletrônica do Re fazendo com que haja uma concentração de carga nos níveis  $5d$  do Re, mas não podemos ter certeza de onde vêm esses elétrons. Uma razão para essas diferenças nos espectros pode ser devido a uma mudança na interação do acoplamento spin-órbita entre as bordas  $L_3$  e  $L_2$  do Re. Isso poderia explicar o fato de que a diferença nos espectros de XANES para baixas e altas temperaturas é mais perceptível na borda  $L_3$  do que na borda  $L_2$ .

A fim de avaliar como o acoplamento spin-órbita é modificado pelo estado supercondutor (ou pela sua proximidade) na bicamada MoRe(150 nm)/Co(50 nm) determinamos a razão das intensidades da linha branca (*Branching Ratio* -  $BR$ ) dos espectros de XANES medidos nas bordas  $L_3$  e  $L_2$  do Re. Nesse processo, a borda  $L_3$  é normalizada para a borda unitária, e a borda  $L_2$  é normalizada para metade desse salto. A relação 2:1 foi escolhida de acordo com o valor estatístico previsto pela [Equação 4.7](#) na ausência de acoplamento spin-órbita. As intensidades  $I_{L_3}$  e  $I_{L_2}$  foram obtidas integrando os picos correspondentes às linhas brancas após a subtração de um *background* gerado pelo ajuste da função tipo arcotangente às posições e larguras das bordas de absorção.

Os resultados de  $BR$  para as bordas  $L_2$  e  $L_3$  do Re em função da temperatura estão apresentados na [Figura 54](#). Nesta figura, uma diferença perceptível do  $BR$  é observada para a menor temperatura que foi possível atingir de 6,9 K próximo da transição supercondutora na bicamada MoRe(150 nm)/Co(50 nm). Isso indica que o acoplamento spin-órbita de baixa intensidade das bordas  $L_{2,3}$  do Re pode ser um fator que favorece o aparecimento de supercondutividade nesse sistema de bicamada SC/FM.

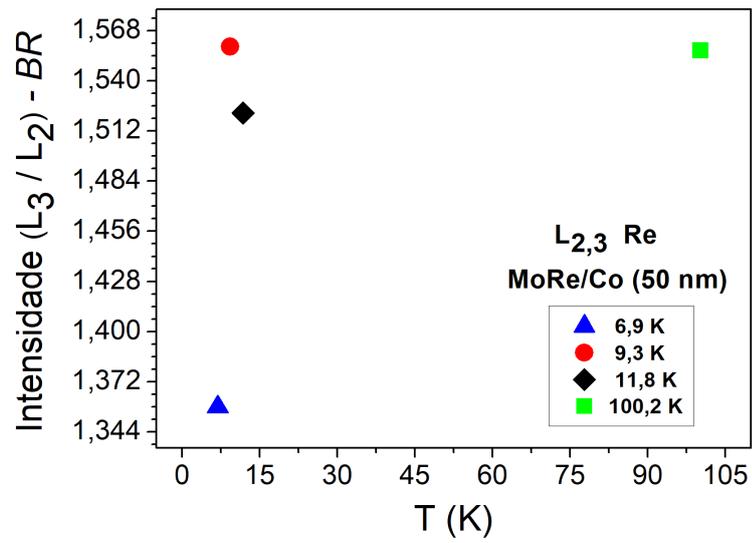


Figura 54 – Resultados para *branching ratio* obtidos pela intensidade das bordas dos espectros de absorção medidos nas bordas  $L_2$  e  $L_3$  do Re na bicamada MoRe(150 nm)/Co(50 nm).

---

## CAPÍTULO 7

---

# CONCLUSÕES

---

Neste trabalho, o efeito de proximidade em sistemas SC/FM foi investigado do ponto de vista macroscópico como um comportamento oscilatório da temperatura crítica do material supercondutor em função da espessura da camada ferromagnética, e do ponto de vista microscópico, em que a técnica de espectroscopia de absorção de raios X em incidência rasante foi empregada e nos revelou modificações na estrutura eletrônica desse sistema SC/FM quando a temperatura se aproxima da transição supercondutora.

Para que o efeito de proximidade ocorra, é necessário que a interface entre as camadas SC e FM seja transparente, ou seja, com baixa rugosidade. Além disso, é preciso que a temperatura crítica do supercondutor seja o mais alto possível, para facilitar sua observação usando sistemas criogênicos de refrigeração (como criostatos). Portanto, o crescimento de filmes supercondutores de MoRe de boa qualidade (baixa rugosidade e alta temperatura crítica) foi um dos objetivos desse trabalho.

Os filmes supercondutores de MoRe foram produzidos pela a técnica de deposição *magnetron sputtering*, por codeposição de alvos de Mo e Re. Esses filmes de MoRe apresentaram temperaturas críticas relativamente altas em torno de 12 K e rugosidades abaixo de 3 nm, e ambas características dependem diretamente dos parâmetros de deposição, como as potências aplicadas aos alvos de Mo e Re e da temperatura do substrato durante o crescimento.

Observamos que as propriedades supercondutoras dos filmes individuais de MoRe, como a temperatura crítica, estão relacionadas à sua estequiometria. De forma geral, os filmes de MoRe apresentam temperaturas críticas mais elevadas para menores %Re. As altas concentrações de Re fazem com que o pico (210) ou (110) pertencente aos grupos cristalinos  $Pm - 3n$  e  $Im - 3m$ , respectivamente, sejam deslocados para ângulos mais baixos. Constatamos também que a superfície dos filmes de MoRe oxida quando exposta ao ambiente, então, para evitar a oxidação e melhorar a adesão dos filmes de MoRe ao

substrato de Si(100), adicionamos camadas *cap* e *buffer* de Al, que se mostraram eficientes para esse propósito.

Os filmes de MoRe apresentam uma relação entre temperatura crítica e espessura. Como esperado,  $T_c$  diminui para espessuras baixas nos filmes de MoRe, no entanto, o interessante é que para finas espessuras em torno de 25 nm os filmes de MoRe apresentam temperaturas de transição apreciáveis,  $T_c \sim 8 K$ . Em relação à temperatura do substrato, conhecida por melhorar a temperatura crítica de filmes supercondutores, observamos que mesmo para o crescimento dos filmes de MoRe à temperatura ambiente a temperatura crítica continua sendo relativamente alta,  $T_c \sim 10 K$ . Nesta temperatura a rugosidade é baixa em torno de 1,1 nm e diminui com o aumento da espessura do filme ( $R = 0,6$  nm para  $d = 150$  nm), lembrando que esses resultados incluem a rugosidade da camada *cap layer* de Al. A partir desses estudos, definimos os parâmetros experimentais do sistema de deposição, tais como:  $P_{Mo} = 150 W$  e  $P_{Re} = 100 W$  (menor %Re para aumentar  $T_c$ ), temperatura do substrato  $T_s = Ambiente$  (diminuir a rugosidade) e espessura de 150 nm para as bicamadas SC/FM.

O processo de crescimento e caracterização dos filmes individuais de MoRe mencionados foi de grande importância para a obtenção daqueles parâmetros de deposição que permitissem a observação desse efeito em sistemas de bicamadas MoRe/FM. Mudanças nas propriedades supercondutoras foram observadas, como o comportamento oscilatório da temperatura crítica em função da espessura da camada ferromagnética de Cobalto (Co 1 - 50 nm) e Permalloy (Py 1 - 50 nm). Verificamos que as amplitudes e as larguras das oscilações em  $T_c$  são mais estreitas quando o ferromagnetismo da camada FM é mais forte, nesse caso o Co.

Para entender o efeito de proximidade do ponto de vista microscópico, ou seja, alterações eletrônicas devido à transferência de carga nas interfaces desses sistemas, foram feitas medidas de XANES na borda  $L_{2,3}$  do elemento Re (5d) e a borda do  $K$  do elemento Co (3d) para diferentes temperaturas. Nos espectros de XANES realizados na borda  $K$  do Co não foi observada diferença significativa com a temperatura. No entanto, nos espectros de XANES realizados nas bordas  $L_{2,3}$  do Re, para a temperatura mais baixa próxima à transição supercondutora, uma diferença notável foi observada na intensidade da linha branca em comparação com os espectros de XANES realizados em temperaturas mais altas. Tais observações indicam que esta diferença de intensidades na linha branca não está necessariamente relacionada a uma transferência de carga devido ao efeito de proximidade entre as camadas supercondutoras e ferromagnéticas, mas sim a uma mudança no acoplamento spin-órbita das bordas  $L_{2,3}$  do Re perto do estado supercondutor. Para isso, foram realizados cálculos de *Branching Ratio*, mostrando a diferença no acoplamento spin-órbita entre a temperatura próxima à transição supercondutora e as temperaturas mais altas.

Por fim, realizamos o crescimento de filmes supercondutores de MoRe com qualidade suficiente para a observação e estudo do efeito de proximidade em sistemas de bicamada SC/FM. No entanto, apesar de não conseguimos realizar as medidas de GIXAS quando a amostra estava completamente no estado supercondutor, mudanças significativas foram observadas em temperaturas próximas, e que podem estar relacionadas com a transição para o estado supercondutor. Portanto, a técnica de GIXAS se mostrou uma ferramenta poderosa, revelando que o efeito de proximidade vai além da transferência de cargas na interface, como alterações no acoplamento spin-órbita. Como perspectivas deste trabalho, assim que possível, esperamos realizar experimentos de GIXAS em temperaturas abaixo da  $T_c$  do filme supercondutor. Esperamos, também, realizar experimentos de GIXAS variando o ângulo de incidência do feixe de raios X para obter informações relacionadas ao comprimento de penetração na transferência de carga nesses sistemas de bicamada. Além disso, esperamos entender as investigações por GIXAS para as demais amostras de bicamadas SC/FM com diferentes espessuras da camada ferromagnética a fim de obter um amplo conjunto de informações sobre como o efeito de proximidade varia na interface desses sistemas SC/FM.



---

## REFERÊNCIAS

---

- 1 KETTERSON, J. B. et al. Applications for superconductor-insulator multilayers. *Proc. SPIE* 2157, v. 2157, p. 274–284, 1994. Citado na página 23.
- 2 GENNES, P. D. Boundary effects in superconductors. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 36, n. 1, p. 225, 1964. Citado na página 23.
- 3 TINKHAM, M. *Introduction to superconductivity*. [S.l.]: Courier Corporation, 2004. Citado 9 vezes nas páginas 23, 26, 27, 41, 43, 44, 46, 48 e 49.
- 4 ANDREEV, A. The thermal conductivity of the intermediate state in superconductors. *Soviet Physics. JETP.19*, v. 46, n. 5, p. 1823–1828, 1964. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 52.
- 5 BUZDIN, A. I.; RYAZANOV, V. V. Proximity effect in superconductor–ferromagnet heterostructures. *Comptes Rendus Physique*, Elsevier, v. 7, n. 1, p. 107–115, 2006. Citado 7 vezes nas páginas 9, 10, 24, 52, 54, 55 e 102.
- 6 JIANG, J. et al. Oscillatory superconducting transition temperature in Nb/Gd multilayers. *Physical review letters*, APS, v. 74, n. 2, p. 314, 1995. Citado 4 vezes nas páginas 10, 24, 56 e 57.
- 7 OBI, Y. et al. Oscillation phenomenon of transition temperatures in Nb/Co and V/Co superconductor/ferromagnet multilayers. *Physica C: Superconductivity*, Elsevier, v. 317, p. 149–153, 1999. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 56.
- 8 MERCALDO, L. et al. Superconducting-critical-temperature oscillations in Nb/CuMn multilayers. *Physical Review B*, APS, v. 53, n. 21, p. 14040, 1996. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 56.
- 9 RADOVIĆ, Z. et al. Transition temperatures of superconductor-ferromagnet superlattices. *Physical Review B*, APS, v. 44, n. 2, p. 759, 1991. Citado 2 vezes nas páginas 24 e 55.
- 10 DEMLER, E. A.; ARNOLD, G.; BEASLEY, M. Superconducting proximity effects in magnetic metals. *Physical Review B*, APS, v. 55, n. 22, p. 15174, 1997. Citado 5 vezes nas páginas 24, 25, 55, 102 e 103.

- 11 NETO, N. M. d. S. *Perfis de ordem local e anisotropia magnética em filmes finos: A contribuição de espectroscopias de raios X em incidência rasante*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2007. Citado 11 vezes nas páginas 10, 11, 25, 59, 61, 62, 63, 64, 65, 66 e 82.
- 12 SOUZA-NETO, N. M. et al. Depth-dependent local structures in thin films unraveled by grazing-incidence x-ray absorption spectroscopy. *Journal of Applied Crystallography*, Wiley Online Library, v. 42, n. 6, p. 1158–1164, 2009. Citado 6 vezes nas páginas 11, 25, 65, 66, 67 e 68.
- 13 REIS, R. D. dos et al. Preliminary overview of the extreme condition beamline (EMA) at the new brazilian synchrotron source (Sirius). In: IOP PUBLISHING. *Journal of Physics: Conference Series*. [S.l.], 2020. v. 1609, n. 1, p. 012015. Citado 4 vezes nas páginas 25, 71, 83 e 86.
- 14 POSTNIKOV, V. Superconductivity in Mo-Re system alloy films produced by electron beam evaporation in high vacuum. *Physica Status Solidi*, v. 39, n. 11, p. K21–K2. Citado 7 vezes nas páginas 12, 25, 86, 87, 88, 91 e 92.
- 15 TALVACCHIO, J.; JANOCKO, M.; GREGGI, J. Properties of evaporated Mo-Re thin-film superconductors. *Journal of Low Temperature Physics*, Springer, v. 64, n. 5, p. 395–408, 1986. Citado 5 vezes nas páginas 25, 72, 86, 87 e 100.
- 16 SELEZNEV, V. et al. Deposition and characterization of few-nanometers-thick superconducting Mo-Re films. *Superconductor Science and Technology*, IOP Publishing, v. 21, n. 11, p. 115006, 2008. Citado 5 vezes nas páginas 25, 71, 86, 93 e 100.
- 17 COEY, J. M. *Magnetism and magnetic materials*. [S.l.]: Cambridge university press, 2010. Citado 8 vezes nas páginas 26, 27, 28, 32, 33, 34, 36 e 37.
- 18 CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to magnetic materials*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011. Citado 7 vezes nas páginas 26, 27, 29, 31, 32, 33 e 34.
- 19 BLUNDELL, S. *Magnetism in condensed matter*. [S.l.]: American Association of Physics Teachers, 2003. Citado 6 vezes nas páginas 26, 28, 29, 30, 31 e 34.
- 20 POOLE, C. P. et al. *2 - Phenomenon of Superconductivity*. Second edition. Amsterdam: Academic Press, 2007. 23 - 59 p. ISBN 978-0-12-088761-3. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780120887613500247>>. Citado 8 vezes nas páginas 26, 27, 43, 44, 45, 47, 48 e 52.
- 21 BLUNDELL, S. Magnetism in condensed matter: Oxford master series. *Condensed Matter Physics (Oxford Series Publications, 2001)*, p. 29, 2001. Citado 2 vezes nas páginas 27 e 36.
- 22 FEYNMAN, R. P.; LEIGHTON, R. B.; SANDS, M. *Lições de física de Feynman: edição definitiva*. [S.l.]: Bookman, 2008. Citado na página 31.
- 23 GETZLAFF, M. *Fundamentals of magnetism*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2007. Citado na página 32.
- 24 JILES, D. *Introduction to magnetism and magnetic materials*. [S.l.]: CRC press, 2015. Citado na página 32.

- 25 REIS, R. D. d. et al. Efeitos da hibridização (4f/5f)/(5d, 6d) no magnetismo de compostos intermetálicos. Tese (Doutorado) - Unicamp, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 63.
- 26 VEIGA, L. S. I. et al. Estrutura eletrônica e magnética sob altas pressões: metais de transição 3d/5d e terras raras. Tese (Doutorado) - Unicamp,, 2015. Citado 3 vezes nas páginas 37, 38 e 39.
- 27 CULLITY, B. D. *Elements of X-ray Diffraction*. [S.l.]: Addison-Wesley Publishing, 1956. Citado 3 vezes nas páginas 37, 78 e 79.
- 28 MAJUMDAR, S.; MAJUMDAR, H.; ÖSTERBACKA, R. 1.05 - Organic Spintronics. In: ANDREWS, D. L.; SCHOLE, G. D.; WIEDERRECHT, G. P. (Ed.). *Comprehensive Nanoscience and Technology*. Amsterdam: Academic Press, 2011. p. 109–142. ISBN 978-0-12-374396-1. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123743961000234>>. Citado na página 37.
- 29 ÓRBITA circular no átomo de um único elétron. Url:[https://www.if.ufrgs.br/~betz/iq\\_XX\\_A/modBohr/aModBohrFrame.htm](https://www.if.ufrgs.br/~betz/iq_XX_A/modBohr/aModBohrFrame.htm). Acessado 27-02-2022. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 38.
- 30 ONNES, H. K. Further experiments with liquid helium. C. on the change of electric resistance of pure metals at very low temperatures etc. IV. the resistance of pure mercury at helium temperatures. v. 13, p. 1910–1911, 1911. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 39.
- 31 ONNES, H. K. Investigations into the properties of substances at low temperatures, which have led, amongst other things, to the preparation of liquid helium. *Nobel lecture*, v. 4, p. 306–336, 1913. Citado na página 39.
- 32 PUREUR, P. Supercondutividade e materiais supercondutores. *Parte I: Supercondutividade*. Porto Alegre: Instituto de Física-UFRGS, 2004. Citado na página 40.
- 33 POOLE, C. K.; FARACH, H. A.; CRESWICK, R. J. *Handbook of superconductivity*. [S.l.]: Elsevier, 1999. Citado 3 vezes nas páginas 9, 40 e 41.
- 34 MEISSNER, W.; OCHSENFELD, R. *Naturwissenschaften*. vol, v. 21, p. 787, 1933. Citado na página 41.
- 35 CYROT, M.; PAVUNA, D. *Introduction to superconductivity and high-Tc materials*. [S.l.]: World Scientific Publishing Company, 1992. Citado na página 41.
- 36 CARMO, D. Produção de filmes supercondutores de nióbio e de sistemas híbridos crescidos por magnetron sputtering dc. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Santa Maria, 2012. Citado 5 vezes nas páginas 9, 42, 46, 47 e 48.
- 37 ABRIKOSOV, A. A. Type ii superconductors and the vortex lattice. *Nobel Lecture, December*, Citeseer, v. 8, p. 2003, 2003. Citado na página 43.
- 38 PIPPARD, A. B.; BRAGG, W. L. An experimental and theoretical study of the relation between magnetic field and current in a superconductor. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, The Royal Society London, v. 216, n. 1127, p. 547–568, 1953. Citado na página 46.

- 39 LANDAU, L.; LIFSHITZ, E. 1958statistical physics. London: Pergamon Press, 1967. Citado na página 47.
- 40 BARDEEN, J.; COOPER, L. N.; SCHRIEFFER, J. R. Theory of superconductivity. *Physical Review*, APS, v. 108, n. 5, p. 1175, 1957. Citado na página 48.
- 41 ZHOU, T. Mechanism of high temperature superconductivity the bcs theory and a new electron pairing medium. *viXra*, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 9 e 49.
- 42 DARRIBA, A. P. Double proximity effect in lateral s-nf-s junctions. 2016. Citado na página 49.
- 43 MAXWELL, E. Isotope effect in the superconductivity of mercury. *Physical Review*, APS, v. 78, n. 4, p. 477, 1950. Citado na página 49.
- 44 REYNOLDS, C. et al. Superconductivity of isotopes of mercury. *Physical Review*, APS, v. 78, n. 4, p. 487, 1950. Citado na página 49.
- 45 MÜLLER, K. A.; BEDNORZ, J. G. The discovery of a class of high-temperature superconductors. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 237, n. 4819, p. 1133–1139, 1987. Citado na página 50.
- 46 SNIDER, E. et al. Room-temperature superconductivity in a carbonaceous sulfur hydride. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 586, n. 7829, p. 373–377, 2020. Citado na página 50.
- 47 PUREUR, P. IX<sup>a</sup>. escola do CBPF, curso: Supercondutividade: uma introdução. 26 de Julho de 2012. Citado na página 52.
- 48 DEUTSCHER, G.; GENNES, P. D. Superconductivity. *Marcel Dekker, New York*, v. 2, p. 1005, 1969. Citado 2 vezes nas páginas 53 e 55.
- 49 WERTHAMER, N. Theory of the superconducting transition temperature and energy gap function of superposed metal films. *Physical Review*, APS, v. 132, n. 6, p. 2440, 1963. Citado na página 53.
- 50 JIANG, Z.; CHANDRASEKHAR, V. Quantitative measurements of the thermal resistance of Andreev interferometers. *Physical Review B*, APS, v. 72, n. 2, p. 020502, 2005. Citado na página 53.
- 51 SIDORENKO, A. S. et al. Oscillations of the critical temperature in superconducting Nb/Ni bilayers. *Annalen der Physik*, Wiley Online Library, v. 12, n. 1-2, p. 37–50, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 56 e 103.
- 52 TAGIROV, L. et al. Re-entrant superconductivity in the V/Fe superconductor/ferromagnet layered system. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 240, n. 1-3, p. 577–579, 2002. Citado na página 56.
- 53 MÜHGE, T. et al. Magnetism and superconductivity of Fe/Nb/Fe trilayers. *Physical Review B*, APS, v. 55, n. 14, p. 8945, 1997. Citado 4 vezes nas páginas 10, 56, 57 e 58.
- 54 LAZAR, L. et al. Superconductor/ferromagnet proximity effect in Fe/Pb/Fe trilayers. *Physical Review B*, APS, v. 61, n. 5, p. 3711, 2000. Citado 2 vezes nas páginas 56 e 98.

- 55 HWANG, T.-J.; KIM, D.-H. Variation of superconducting transition temperature by proximity effect in NbN/FeN bilayers. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, Elsevier, v. 540, p. 16–19, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 10 e 56.
- 56 MOBILIO, S.; BOSCHERINI, F.; MENEGHINI, C. *Synchrotron Radiation*. [S.l.]: Springer, 2016. Citado 3 vezes nas páginas 60, 62 e 76.
- 57 PHILIP, W. *An Introduction to Synchrotron Radiation*. [S.l.]: John Wiley & Sons, UK, 2011. Citado na página 60.
- 58 ALS-NIELSEN, J.; MCMORROW, D. *Elements of modern X-ray physics*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011. Citado 2 vezes nas páginas 60 e 61.
- 59 X-RAY absorption: principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS, and XANES. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 63.
- 60 LYTLE, F. W. The exafs family tree: a personal history of the development of extended x-ray absorption fine structure. *Journal of Synchrotron Radiation*, International Union of Crystallography, v. 6, n. 3, p. 123–134, 1999. Citado na página 63.
- 61 PYSHKIN, P.; SHERMAN, E. Y.; WU, L.-A. Quantum mechanics and speed limit of ultrafast local control in spin chains. *Physical Review A*, APS, v. 100, n. 6, p. 063401, 2019. Citado na página 64.
- 62 THOLE, B.; LAAN, G. Van der. Branching ratio in x-ray absorption spectroscopy. *Physical Review B*, APS, v. 38, n. 5, p. 3158, 1988. Citado na página 64.
- 63 LAAN, G. Van der; THOLE, B. Local probe for spin-orbit interaction. *Physical Review Letters*, APS, v. 60, n. 19, p. 1977, 1988. Citado na página 64.
- 64 WASA, K.; KITABATAKE, M.; ADACHI, H. *Thin film materials technology: sputtering of control compound materials*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2004. Citado na página 70.
- 65 SARKAR, J. *Sputtering materials for VLSI and thin film devices*. [S.l.]: William Andrew, 2010. Citado na página 70.
- 66 SCHUEGRAF, K. K.; SESHAN, K. *Handbook of thin film deposition processes and techniques: principles, methods, equipment and applications*. [S.l.]: Elsevier, 2001. Citado na página 70.
- 67 ANDREONE, A. et al. Characterization of superconducting thin films by Mo 75 Re 25 target for rf cavity applications. *Journal of Superconductivity*, Springer, v. 2, n. 4, p. 493–500, 1989. Citado 2 vezes nas páginas 71 e 86.
- 68 ALTSHULER, B. L.; ARONOV, A.; KHMELNITSKY, D. Effects of electron-electron collisions with small energy transfers on quantum localisation. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, IOP Publishing, v. 15, n. 36, p. 7367, 1982. Citado 2 vezes nas páginas 72 e 99.
- 69 SCHMID, A. Electron-phonon interaction in an impure metal. *Zeitschrift für Physik*, Springer, v. 259, n. 5, p. 421–436, 1973. Citado 2 vezes nas páginas 72 e 99.

- 70 PINTO, E. P.; RAMOS, G. Q.; FILHO, H. D. da F. O microscópio de força atômica (AFM): importante ferramenta no estudo da morfologia de superfícies na escala nanométrica. *Estação Científica (UNIFAP)*, v. 3, n. 2, p. 41–50, 2015. Citado 3 vezes nas páginas 11, 74 e 75.
- 71 ZANETTE, S. I. Introdução à microscopia de força atômica. *São Paulo: Livraria da Física*, p. 112, 2010. Citado na página 74.
- 72 ONCINS, G.; DIAZ, J. *Microscopía de Fuerzas Atómicas*. [S.l.: s.n.], 2014. 27-37 p. ISBN 9788447538669. Citado 3 vezes nas páginas 11, 74 e 75.
- 73 LNNANO/CNPEM. *Microscopia de Força Atômica*. Url: <https://lnnano.cnpem.br/instalacoes/microscopia-e-criomicroscopia/microscopia-de-forca-atomica/>. Acessado 18-01-2022. Citado na página 75.
- 74 MOSELEY, H. G. J. The number of  $\beta$ -particles emitted in the transformation of radium. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, The Royal Society London, v. 87, n. 595, p. 230–255, 1912. Citado na página 75.
- 75 REBOLLO, F. J. A. *Modelo atômico para el método de Análisis de Fluorescencia de Rayos X*. Url: <https://wpo-altertechnology.com/es/xrf-x-ray-fluorescence-spectroscopy-hi-rel-parts/>. Acessado 27-02-2022. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 76.
- 76 CBPF. *Microscópio Eletrônico de Varredura de Alta Resolução Jeol 7100FT*. 2021. Url: <https://portal.cbpf.br/teste-idiomias/pt-br/lamp/labnano/infraestrutura>. Acessado 14-01-2022. Citado na página 77.
- 77 KITTEL, C.; MCEUEN, P.; MCEUEN, P. *Introduction to solid state physics*. [S.l.]: Wiley New York, 1996. v. 8. Citado na página 78.
- 78 MANUAL, H. C. O. U. Physical property measurement system. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 80.
- 79 DESIGN, Q. *Quantum Design Physical Property Measurement System (PPMS) DynaCool*. Url: <https://www.qdusa.com/products/dynacool.html>. Acessado 14-01-2022. Citado na página 80.
- 80 LNNANO/CNPEM. *Physical Property Measurement System (PPMS)*. Url: <https://lnnano.cnpem.br/instalacoes/micro-e-nanofabricacao/medidas/>. Acessado 18-01-2022. Citado na página 81.
- 81 BLAUGHER, R. D.; TAYLOR, A.; HULM, J. K. The superconductivity of some intermetallic compounds. *IBM Journal of Research and Development*, IBM, v. 6, n. 1, p. 116–118, 1962. Citado 4 vezes nas páginas 86, 87, 92 e 93.
- 82 KNAPTON, A. The molybdenum-rhenium system. *J. Inst. Metals, Associated Electrical Industries, Ltd., Aldermaston, Berks, Eng.*, v. 87, 1958. Citado na página 86.
- 83 GAVALER, J.; JANOCKO, M.; JONES, C. A-15 structure Mo-Re superconductor. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 21, n. 4, p. 179–180, 1972. Citado 3 vezes nas páginas 86, 87 e 92.

- 84 DEAMBROSIS, S. et al. A15 superconductors: An alternative to niobium for RF cavities. *Physica C: Superconductivity*, Elsevier, v. 441, n. 1-2, p. 108–113, 2006. Citado 4 vezes nas páginas 86, 87, 92 e 93.
- 85 JOINER, W.; BLAUGHER, R. Magnetic and resistive transitions of some Mo-Re alloys. *Reviews of Modern Physics*, APS, v. 36, n. 1, p. 67, 1964. Citado na página 86.
- 86 ECHARRI, A. et al. Dependence of the lower critical field on normal state resistivity in superconducting alloys. *Philosophical Magazine*, Taylor & Francis, v. 18, n. 155, p. 1089–1092, 1968. Citado na página 86.
- 87 BROPHY, J.; ROSE, R.; WULFF, J. On the solubility of interstitial elements in binary transition metal alloys. *Journal of the Less Common Metals*, Elsevier, v. 5, n. 1, p. 90–91, 1963. Citado na página 86.
- 88 TARUTANI, Y.; YAMADA, K.; KAWABE, U. Superconducting tunneling junctions of V3Si-SiOx-Mo3Re2. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 37, n. 2, p. 239–240, 1980. Citado na página 87.
- 89 STEWART, G.; GIORGI, A. A search for strong coupling superconductivity. *Solid State Communications*, Elsevier, v. 28, n. 12, p. 969–972, 1978. Citado 3 vezes nas páginas 12, 87 e 88.
- 90 CARMO, D. *Manipulação da penetração regular de fluxo magnético e avalanches termomagnéticas em filmes supercondutores*. Tese (Doutorado), 2017. Citado na página 90.
- 91 TESTARDI, L.; HAUSER, J.; READ, M. Enhanced superconducting Tc and structural transformation in Mo-Re alloys. *Solid State Communications*, Elsevier, v. 9, n. 21, p. 1829–1831, 1971. Citado na página 97.
- 92 AARTS, J. et al. Interface transparency of superconductor/ferromagnetic multilayers. *Physical Review B*, APS, v. 56, n. 5, p. 2779, 1997. Citado na página 98.
- 93 GARIF'YANOV, N. et al. Proximity effect in Fe/Pb/Fe trilayers. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, Springer, v. 1, n. 4, p. 405–407, 1998. Citado na página 98.
- 94 ESCHRIG, M. Spin-polarized supercurrents for spintronics. *Physics Today*, v. 64, n. 1, p. 43, 2011. Citado na página 102.