Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

Marcel Miyamura Bonilha

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE SUPER-REDES YBCO/ISOLANTE/LCMO

Bauru

2016

Marcel Miyamura Bonilha

ESTUDO DAS PROPRIEDADES DE SUPER-REDES YBCO/ISOLANTE/LCMO

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do título de Mestre à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, sob Orientação do Profa. Dra. Dayse Iara dos Santos.

Bauru
2016

Bonilha, Marcel Miyamura.
Estudo das propriedades de super-redes YBCO/isolante/LCMO / Marcel Miyamura Bonilha, 2016
90 f. : il.

Orientadora: Dayse Iara dos Santos

Dissertação (Mestrado)-Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2016

1. Supercondutores. 2. Super-redes. 3. Filmes finos. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Câmpus de Bauru

Faculdade de Ciências

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MARCEL MIYAMURA BONILHA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS.

Aos 29 dias do mês de agosto do ano de 2016, às 14:00 horas, no(a) Sala 1-Seção Téc de Pós-Graduação Faculdade de Ciências/Bauru, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Profª Drª DAYSE IARA DOS SANTOS - Orientador(a) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. PABLO ANTONIO VENEGAS URENDA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - UNESP/Bauru, Profa. Dra. NELCY DELLA SANTINA MOHALLEM do(a) Departamento de Química / UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de MARCEL MIYAMURA BONILHA, intitulada **Estudo das propriedades de super-redes YBCO/isolante/LCMO**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovado _____. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Profª Drª DAYSE IARA DOS SANTOS

Prof. Dr. PABLO ANTONIO VENEGAS URENDA

Profa. Dra. NELCY DELLA SANTINA MOHALLEM

Dedico este trabalho à todas as pessoas que me apoiaram durante esse período.

Agradecimentos

Agradeço à minha namorada Samanta por sempre estar ao meu lado nos bons e maus momentos.
À minha família por todo o apoio durante esse período.
Aos meus amigos Diego, Caio, Pedro e Roberto pelo companheirismo.
À professora Dayse, pela orientação e conselhos.
À Anne, pelas contribuições e auxílios neste trabalho.
À professora Nelcy, à técnica Luciana e à Universidade Federal de Minas Gerais pela grande ajuda com as medidas de microscopia.
Ao professor Pablo por me mostrar os caminhos da pesquisa.
À CAPES, pelo apoio financeiro que possibilitou a plena execução deste estudo.
E a todos que eu não mencionei mas que de alguma maneira ajudaram nesse trabalho.

Muito obrigado!

“Here it is standing: atoms with consciousness; matter with curiosity. Stands at the sea, wonders at wondering: I, a universe of atoms, an atom in the universe.”

Richard Feynman

BONILHA, M. M. **Estudo das propriedades de super-redes YBCO/isolante/LCMO**. 2016. 90f. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2016.

RESUMO

Heteroestruturas que combinam camadas supercondutoras (SC) com ferromagnéticas (FM), e, em alguns casos, ainda com camadas isolantes (I) entre as primeiras, possuem propriedades que não são observadas para os filmes isolados devido a interação entre elas. Este trabalho busca contribuir para a elucidação das propriedades de super-redes do tipo SC/I/FM feitas por PLD (Pulsed Laser Deposition), utilizando o $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) como supercondutor, o $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ (LCMO) como ferromagneto e o $PrBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ (PBCO), o $SrTiO_3$ (STO) e o CeO_2 (CEO) como isolantes. A sequência utilizada foi $(YBCO_{20nm}/I_{di}/LCMO_{20nm})_{x20}$, e as espessuras do isolante PBCO foram de 0,5, 2, 4, 8 e 20nm, e de 2nm para o STO e para o CEO. Também foi analisada uma amostra com a inversão da ordem de deposição do supercondutor e ferromagneto. As análises de difração de raios X confirmaram o crescimento preferencial na direção 00ℓ e parâmetros de rede comparáveis com os valores encontrados na literatura para o YBCO. A microscopia eletrônica de varredura evidenciou poros na superfície do filme de LCMO e crescimento extra de cristais na superfície do filme de YBCO. As análises de AFM mostraram que a textura da superfície depende da espessura e da natureza do isolante assim como a distribuição de cargas observada por EFM. Medidas elétricas realizadas pelo método de Quatro Pontas comprovou temperatura crítica em torno de 90K, e somente para a amostra com 20nm de PBCO foi notado grande distinção do comportamento da resistividade ao longo do aquecimento a partir de 25K com a aplicação de campo magnético de 0,8T, o que pode indicar uma interação diferenciada entre as camadas de LCMO e YBCO nesta configuração. Pequenos picos de magnetorresistência foram observados sempre próximos da transição supercondutora. A intensidade e sinal do pico sofreram algumas variações com a direção do campo.

Palavras-chave: supercondutores, super-redes, filmes finos.

BONILHA, M. M. **Study of properties of superlattices YBCO/insulator/LCMO**. 2016. 90p. Dissertation (Master in Materials Science and Technlogy) - UNESP, Faculdade de Ciências, Bauru, 2016.

ABSTRACT

Heterostructures that combine superconducting (SC) layers with ferromagnetic (FM) layers, and in, some cases, with insulating (I) layers between the first ones, have properties that are not observed in single layers due the interaction between them. This work aims to contribute for elucidation of properties of SC/I/FM superlattices made by PLD deposition, using $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) as superconductor, $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ (LCMO) as ferromagnetic and $PrBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ (PBCO), $SrTiO_3$ (STO) and CeO_2 (CEO) as insulator materials. The used sequence was $(YBCO_{20nm}/I_{di}/LCMO_{20nm})_{x20}$, and the thicknesses of the insulating PBCO were 0.5, 2, 4, 8 and 20nm, and 2nm for STO and CEO. It was also analyzed a sample with inverted deposition order of superconductor and ferromagnetic. The analysis of X-ray diffraction confirmed the preferential growth toward 00ℓ and network parameters comparable to the values found in the literature for the YBCO. The scanning electron microscopy showed pores on the surface of LCMO film and extra crystal growth on the surface of the YBCO film. The AFM analyzes showed that the surface texture depends on the thickness and nature of the insulation as well as the charge distribution observed by EFM. Electrical measurements made by Four Probe method proved critical temperature around 90K, and only for the sample with 20nm PBCO has been noted large distinction of the resistivity behavior over heating from 25K with the application of magnetic field of 0.8T, which may indicate a different interaction between the layers of YBCO and LCMO for this configuration. Small magnetoresistance peaks were observed always close to the superconducting transition. The intensity and peak signal underwent some changes with the direction of the applied field.

Keywords: superconductors, superlattices, thin films.

Lista de ilustrações

Figura 1.1 – Comportamento do campo magnético externo (B) aplicado em um supercondutor acima e abaixo de T_C.....16
Figura 1.2 – Superfície que mostra a dependência das grandezas H_C, T_C e J_C para um supercondutor hipotético. 17
Figura 1.3 – Curva de magnetização de supercondutores do Tipo I e Tipo II ideais. 18
Figura 1.4 – Esquema do momento magnético associado ao spin do elétron.....19
Figura 1.5 – Ilustração do alinhamento dos dipolos magnéticos de um material ferromagnético com a aplicação de um campo H. 20
Figura 1.6 – A estrutura do $YBa_2Cu_3O_6$ e $YBa_2Cu_3O_7$, tetragonal e ortorrômbica, respectivamente. 22
Figura 1.7 – Valor de T_C em função de δ, a fração não estequiométrica de oxigênio. 23
Figura 1.8 – Cela unitária da manganita $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ (LCMO). 24
Figura 1.9 – Diagrama de fases do $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, em função da temperatura de caracterização. As fases presentes são: (CAF) ferromagnética obliquo, (FI) isolante ferromagnética, (CO) ordenamento de carga, (FM) metal ferromagnética, (AF) antiferromagnética e (PM) paramagnética. 25
Figura 1.10 – Curvas de resistividade em função da temperatura de camadas de YBCO e de LCMO depositadas sobre substrato de YSZ. 26
Figura 1.11 – Estrutura cristalina ortorrômbica do $PrBa_2Cu_3O_7$.....27
Figura 1.12 – Cela unitária do STO na fase cúbica. 27
Figura 1.13 – Cela unitária do CeO_2 de estrutura cúbica do tipo fluorita. 28
Figura 1.14 – Compatibilidade entre os parâmetros das estruturas do YBCO e CEO. 28
Figura 1.15 – Interface entre um metal normal (NM) e um supercondutor (SC) em $T < T_C$, quando os pares de Cooper difundem no metal normal dentro de uma ordem de penetração de ξ_{prox}. 31
Figura 1.16 – Interface entre um ferromagneto (FM) e um supercondutor (SC) em $T < T_C$, quando a magnetização difunde no material supercondutor dentro de uma ordem de penetração ξ_{fm}. 31

Figura 1.17 – Curvas de ρ x T para as amostras preparadas com camadas de PBCO de 0,5nm (PB05), 2nm (PB2), 4nm (PB4), 8nm (PB8) e 20nm (PB20) sem campo magnético aplicado e com um campo de 5T aplicado paralelamente aos planos da super-rede. 33
Figura 1.18 – Magnetorresistência em função da temperatura obtida para o conjunto de amostras com isolante PBCO. Inserção: altera a escala para melhor visualizar os picos: (1)85K, (2)43K, (3)64K, (4)86K, (5) 86K, (6)17K, (7) 70K, (8) 70K, (9)68K e (10)87K. 34
Figura 2.1 – Diagrama esquemático de uma câmara para deposição por PLD. 35
Figura 2.2 – Esquema da sequência de deposição dos filmes das super-redes estudadas no presente trabalho. 37
Figura 2.3 – Representação da difração de raios X. 40
Figura 2.4 – Esquema de funcionamento do AFM. 42
Figura 2.5 – Ilustração do modelo considerado para o cáculo da rugosidade (R_{SM}). 43
Figura 2.6 – Esquema dos sinais gerados em função da distância entre a ponteira e a superfície da amostra. 44
Figura 2.7 – Esquema dos componentes de um microscópio eletrônico de varredura. 44
Figura 2.8 – Esquema de montagem do Método de Quatro Pontas. 45
Figura 2.9 – Vareta do criostato com os contatos e a amostra conectada. 46
Figura 2.10 – Sistema com criostato de ciclo fechado utilizado nas medidas elétricas. 46
Figura 2.11 – As duas condições de campo aplicado nas quais foram realizadas as medidas: paralelo e perpendicular à superfície da super-rede. 48
Figura 3.1 – Difratogramas de raios X das amostras PB05, PB2, PB4, PB8, PB8inv, PB20, de um filme de YBCO de 600 nm e do substrato de LAO. 50
Figura 3.2 – Difratograma das amostras PB2, ST2, CE2, do filme de YBCO e do substrato de LAO. 53
Figura 3.3 – Imagens da topografia das amostras PB05, PB4, PB8, PB8inv, PB20 e SL1-0. 57
Figura 3.4 – Imagem de AFM da amostra PB8inv observada em área de 0,81 μm^2. 59

Figura 3.5 – Topografia 3D das PB2, ST2 e CE2 em uma região de 1 x 1 μm^2. 60
Figura 3.6 – AFM mostrando a topografia 2D da super-rede ST2 (2 x 2 μm^2). 61
Figura 3.7 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura e emissão de campo (FEG-MEV) de superfície da super-rede $(LCMO\text{-}3\ nm/STO\text{-}3\ nm)_{x30}$ preparada por Fedoseev et al. 2013. 61
Figura 3.8 – MEV das amostras PB05, PB8, PB8inv e PB20 (2kx e 6kx). 63
Figura 3.9 – EFM com tensão negativa das amostras PB05, PB4, PB8, PB8inv, PB20 e SL1-0 em uma região de 5x5μm^2. 66
Figura 3.10 – Curvas de ρ x T obtidas sem e com campo magnético de 0,8T aplicado paralelo e perpendicularmente aos planos da super-rede PB05. As curvas de magnetorresistência são apresentadas para ambos os campos no gráfico inferior. .70
Figura 3.11 – Curvas de ρ x T obtidas sem e com campo magnético de 0,8T aplicado paralelo e perpendicularmente aos planos da super-rede PB2. As curvas de magnetorresistência são apresentadas para ambos os campos no gráfico inferior. .71
Figura 3.12 – Curvas de ρ x T obtidas sem campo aplicado e com campo de 0,8T aplicado perpendicular e paralelamente aos planos da super-rede PB8inv. No gráfico inferior são apresentadas as curvas de magnetorresistência para ambos os campos. 72
Figura 3.13 – Curvas de ρ x T obtidas sem campo aplicado e com campo de 0,8T aplicado perpendicular e paralelamente aos planos da super-rede PB8inv. No gráfico inferior são apresentadas as curvas de magnetorresistência para ambos os campos. 74
Figura 3.14 – Curvas de ρ x T obtidas sem campo aplicado e com campo de 0,8T aplicado perpendicular e paralelamente aos planos da super-rede PB20. No gráfico inferior são apresentadas as curvas de magnetorresistência para ambos os campos. 76
Figura 3.15 – Curvas características V x I obtidas sem e com campo de 0,8T aplicado paralela e perpendicularmente aos planos das super-redes nas temperaturas indicadas. 78

Lista de tabelas

Tabela 1.1 – Dados da literatura sobre o $YBa_2Cu_3O_7$. 23
Tabela 1.2 – Temperaturas de Curie estimadas para as super-redes deste estudo. 34
Tabela 2.1 – Nomenclatura adotada para as super-redes estudadas. 38
Tabela 2.2 – Variação dos parâmetros a e b dos compostos YBCO, PBCO, STO, CEO e LCMO. 38
Tabela 2.3 – Estimativa do número de monocamadas necessárias para cada material atingir as espessuras de deposição. 39
Tabela 3.1 – Parâmetro de rede c dos picos encontrados nos difratogramas e suas respectivas dispersões calculadas para cada plano (DPP) e para cada amostra (DPA). 51
Tabela 3.2 – Parâmetro de rede c dos picos encontrados nos difratogramas das amostras PB2, ST2 e CE2 e suas respectivas dispersões para cada amostra (DPA). 54
Tabela 3.3 – Tamanho médio dos cristalitos calculados com as informações do pico de difração referente ao plano Y(007). 55
Tabela 3.4 – Rugosidade, R_{SM}, calculada para algumas amostras utilizando as áreas listadas. 58
Tabela 3.5 – Rugosidade, R_{SM}, calculada para as áreas listadas abaixo. 62
Tabela 3.6 – Percentual em peso dos elementos encontrados pelo EDS nas amostras PB8 e PB8inv. 64

Lista de abreviaturas e siglas

AFM – Microscopia de Força Atômica.

BYTO – (Ba_2YTaO_6)

CEO – (CeO_2) Óxido de Cério.

d_i – Espessura da camada do isolante.

DRX – Difração de Raios X.

EDS – Espectrometria de energia dispersiva.

EFM – Micriscopia de Força Eletrostática.

FM – Ferromagneto.

H_C – Campo magnético crítico.

I – Isolante.

J_C – Densidade de corrente crítica.

LAO – ($LaAlO_3$) Aluminato de Lantânio.

LCMO – ($La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$) Manganita de Lantânio e Cálcio.

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura.

PBCO – ($PrBa_2Cu_3O_{6+\delta}$) Cuprato de Praseodímio e Bário.

PLD – Pulsed Laser Deposition (Deposição por Laser Pulsado).

SC – Supercondutor.

STO – ($SrTiO_3$) Titanato de Estrôncio.

T_C – Temperatura crítica.

YBCO – ($YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$) Cuprato de Ítrio e Bário.

Sumário

1. Introdução 15
1.1 Supercondutividade 15
1.2 Ferromagnetismo 19
1.3 Cuprato de Ítrio e Bário (YBCO) 21
1.4 Manganita de Lantânio e Cálcio (LCMO) 24
1.5 Óxido de Praseodímio, Bário e Cobre (PBCO) 26
1.6 Titanato de Estrôncio (STO) 27
1.7 Óxido de Cério (CEO) 28
1.8 Super-Redes 29
1.9 Resultados Anteriores 32
2. Materiais e Métodos 35
2.1 Método de Deposição 35
2.2 Descrição e Discussão sobre as Amostras 36
2.3 Difração de Raios X (DRX) 40
2.4 Microscopia de Força Atômica (AFM) e EFM 41
2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura 44
2.6 Medidas Elétricas 45
3. Resultados e Discussões 48
3.1 Difração de Raios X (DRX) 48
3.2 Microscopia de Força Atômica (AFM) 56
3.4 Medidas Elétricas feitas no EFM 64
3.5 Medidas Elétricas 67
4. Conclusões 79
5. Referências Bibliográficas 83
Anexos 87

1. Introdução

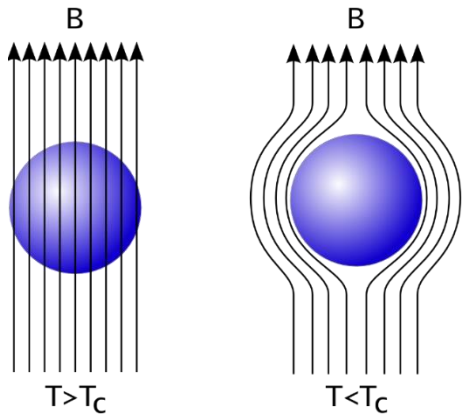
Nesta sessão são abordados os conceitos teóricos fundamentais para entendimento do trabalho. É feito uma introdução sobre a supercondutividade, em seguida são descritos as principais características de cada material e, por fim, a heteroestrutura.

1.1 Supercondutividade

A resistividade elétrica nos materiais condutores é causada pelas imperfeições da rede cristalina, uma vez que elas causam a dissipação da energia do elétron. Até mesmo a vibração térmica dos átomos em temperaturas acima do zero absoluto já os deslocam da posição perfeita da rede. Portanto, esperava-se que seria observada resistência elétrica nula apenas em condutores com a rede cristalina perfeita no zero absoluto (ZHOU, 1999). Contudo, Heike Kamerlingh Onnes descobriu a resistividade elétrica nula em materiais com a temperatura diferente do zero absoluto. Os materiais que apresentam essas características foram denominados supercondutores e o limiar de temperatura em que transitam para esse estado é a temperatura crítica (T_C). O primeiro material supercondutor descoberto foi o mercúrio, com T_C de 4,2K (ONNES, 1911).

Além da condução elétrica sem resistividade, uma outra característica do estado supercondutor é a expulsão do campo magnético de seu interior, causando o diamagnetismo perfeito. Esse fenômeno foi observado pela primeira vez por Walther Meissner e Robert Ochsenfeld em 1933 enquanto realizavam medidas do campo magnético exterior ao supercondutor e concluiram que o campo magnético no interior do supercondutor era nulo, independentemente das condições iniciais. (ZHOU, 1999) Este fenômeno é chamado de Efeito Meissner, e está representado na Figura 1.1.

Figura 1.1 – Comportamento do campo magnético externo (B) aplicado em um supercondutor acima e abaixo de T_C.

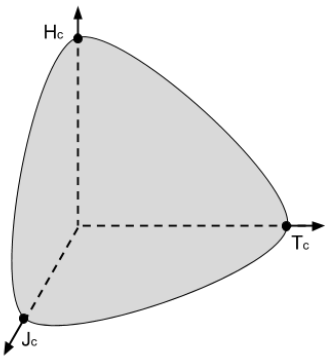


FONTE: (<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:EXPULSION.png> acesso em: 02/11/2015)

Esse diamagnetismo perfeito ocorre em função das correntes de blindagem, que ocorrem na superfície do supercondutor, que geram um campo magnético contrário ao aplicado (POOLE JUNIOR *et al*., 1995).

Posteriormente, em 1913 H. K. Onnes constatou que o comportamento supercondutor é alterado em função da densidade de corrente e intensidades de campo magnético. Foi observado que quando o supercondutor é imerso em um campo magnético externo a supercondutividade pode ser destruída, se a mesma possuir uma intensidade relativamente forte. Porém o estado supercondutor é reestabelecido quando a intensidade desse campo magnético diminui ou é completamente removido. O valor de campo magnético mínimo necessário para destruir a supercondutividade, chamado de campo crítico (H_C), depende de fatores como a geometria do material, orientação, bem como da temperatura em que ele se encontra (TINKHAN, 1996). Além disso, a supercondutividade de um material também pode ser destruída em decorrência da densidade de corrente a qual ele é submetido. O valor mínimo de densidade de corrente necessária para anular o estado supercondutor do material é denominado densidade de corrente crítica (J_C). Portanto, o estado supercondutor é função de três grandezas físicas: temperatura crítica (T_C), campo crítico (H_C) e densidade de corrente crítica (J_C); ou seja, somente quando o material se encontra abaixo desses três parâmetros críticos é que se pode observar a supercondutividade. A Figura 1.2 ilustra a superfície formada pelos limites desses três parâmetros para um supercondutor hipotético.

Figura 1.2 – Superfície que mostra a dependência das grandezas H_C, T_C e J_C para um supercondutor hipotético.



FONTE: Elaborada pelo autor.

Existem dois tipos de supercondutores: os do Tipo I e os do Tipo II, que reagem diferentemente em meio a algumas situações. Os parâmetros característicos ao estado supercondutor que explicam os distintos comportamentos, são: a profundidade de penetração e o comprimento de coerência. A profundidade de penetração (λ) está relacionada a distância que o campo magnético aplicado consegue penetrar no supercondutor até ser anulado. Esse parâmetro foi apresentado pela primeira vez nas Equações de London. O comprimento de coerência (ξ), oriundo da Teoria de Ginzburg-Landau, está relacionado as variações de densidade do componente supercondutor, bem como com a distância entre os elétrons formadores dos pares de Cooper (POOLE JUNIOR *et al*., 1995).

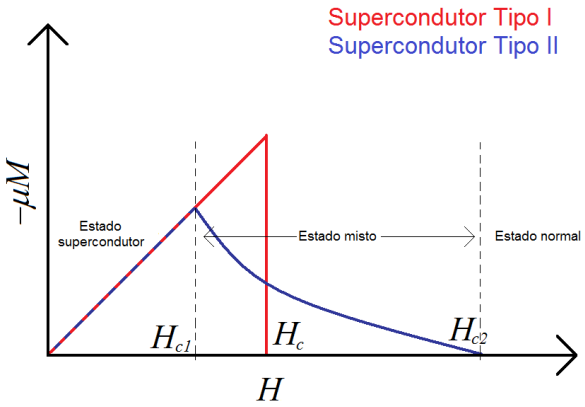
A relação entre a profundidade de penetração e o comprimento de coerência revela qual o tipo de supercondutor. Chamado de Parâmetro de Ginzburg-Landau (κ), é um importante parâmetro para classificação dos materiais supercondutores, sendo ele:

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} \tag{1.1}$$

Os materiais que possuem $\kappa < 1/\sqrt{2}$ classificam-se como supercondutores do Tipo I e os que possuem $\kappa > 1/\sqrt{2}$ classificam-se como supercondutores do Tipo II (TINKHAM, 1996).

Supercondutores do Tipo I são materiais que apresentam resistividade nula ao estarem a uma temperatura abaixo de T_C e a densidade de corrente estarem abaixo de J_C, e quando submetidos a um campo magnético externo com intensidade abaixo de H_C apresentarão diamagnetismo perfeito. Para valores acima de H_C a supercondutividade do material é completamente anulada. Supercondutores do Tipo II apresentam um comportamento diferente quando submetidos a um campo magnético. Eles apresentam diamagnetismo perfeito quando o campo magnético externo é baixo, porém após uma certa intensidade a energia livre diminui em certas regiões do material, e nessas regiões as linhas de campo penetram indicando um comportamento normal, nessa situação o material está em estado misto. Os fluxos de campo são confinados do resto do material por meio de correntes de blindagem, e essas regiões são denominadas vórtices. Conforme o campo magnético externo aumenta, mais vórtices aparecem no supercondutor até um ponto onde a supercondutividade deixa de existir. O valor de campo em que os primeiros vórtices são formados é denominado H_{C1}, e o valor de campo no qual a supercondutividade cessa no material é denominado H_{C2} (POOLE JUNIOR *et al.*, 1995). A Figura 1.3 mostra como é o comportamento dos dois tipos de supercondutor quando submetidos a um campo magnético variável. Neste pode-se observar apenas duas fases para o supercondutor do Tipo I e três fases para o Tipo II.

Figura 1.3 – Curva de magnetização de supercondutores do Tipo I e Tipo II ideais.



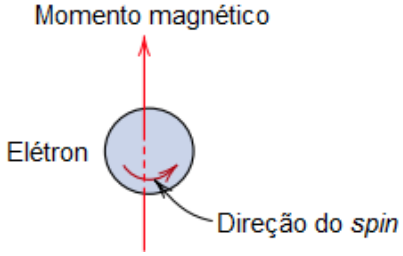
FONTE: (Adaptada de: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Magnetisation_and_superconductors.png> acesso em 02/11/2015)

Os HTSCs, que são supercondutores do Tipo II, têm sido aplicados em diversos tipos de situações e dispositivos. Empresas de transmissão de energia no Japão já utilizam cabos supercondutores de até 100 metros. Também foram utilizadas fitas supercondutoras para gerar campo magnético que mantém o trem Maglev se movimentando sem atrito entre as rodas e o trilho, produzindo velocidade de cerca 500 km/h. Outro exemplo de aplicação é o SQUID (Superconductor Quantum Interference Device), que é muito sensível ao fluxo magnético. É possível utilizar o HTSC $YBa_2Cu_3O_7$ para criação deste dispositivo, que, apesar de não apresentar a mesma sensibilidade que os supercondutores convencionais do Tipo I, pode operar em temperaturas mais altas e, consequentemente, com custos mais baixos. Espera-se que sua sensibilidade seja aperfeiçoada com o avanço dos processos de manufatura. Uma aplicação prevista para os HTSC é a utilização de um conjunto de SQUIDs na magnetocardiografia, que consiste em avaliar o campo magnético criado pelas atividades elétricas do coração. (TANAKA, 2006)

1.2 Ferromagnetismo

O ferromagnetismo é o fenômeno físico no qual ocorre o ordenamento dos momentos magnéticos oriundos do momento angular intrínseco (*spin*) e do momento angular orbital (embora com pequena contribuição) dos elétrons no átomo que compõe um material (Figura 1.4). Alguns materiais magnéticos são bem conhecidos, tais como o ferro, a magnetita e alguns aços. Porém, todos os materiais são influenciados por campo magnético aplicado em maior ou menor escala, e a magnetização resultante da aplicação do campo está relacionada a susceptibilidade magnética de cada material (CALLISTER JR.; RETHWISCH, 2010).

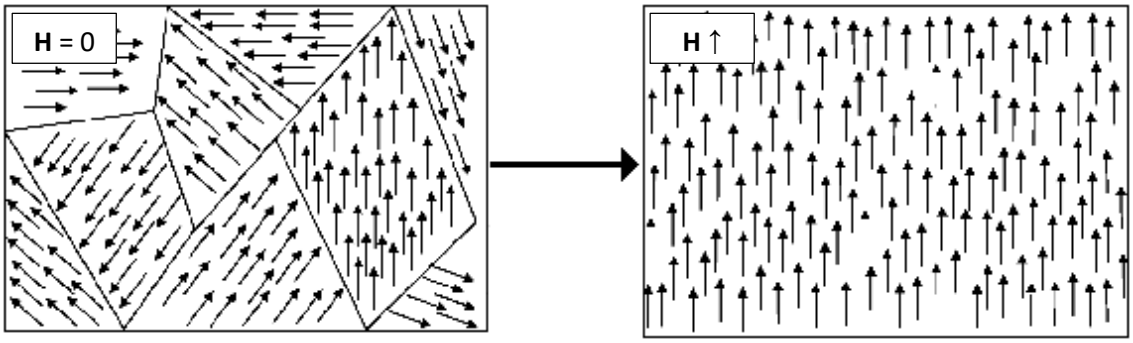
Figura 1.4 – Esquema do momento magnético associado ao *spin* do elétron.



FONTE: (Adaptada de: CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010)

Dentre os materiais que apresentam algum tipo de propriedade magnética, o ferromagneto é aquele que apresenta o alinhamento dos dipolos magnéticos atômicos por toda sua extensão quando exposto a um campo magnético externo. Devido a forte interação (acoplamento) entre seus dipolos magnéticos, os materiais ferromagnéticos tendem a preservar a magnetização mesmo após a remoção do campo. Este alinhamento dos *spins* pode existir em um grande volume de um cristal e são chamados de domínios, como esquematizado na Figura 1.5. (CALLISTER JR; RETHWISCH, 2010).

Figura 1.5 – Ilustração do alinhamento dos dipolos magnéticos de um material ferromagnético com a aplicação de um campo H.



FONTE: (Adaptada de: < https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Dominios.png> acesso em 29/08/2016)

A magnetização (M) que surge em um material devido à aplicação de um campo magnético pode ser calculado da seguinte maneira:

$$\mathrm{B} = \mu_0 \mathrm{H} + \mu_0 \mathrm{M} \tag{1.2}$$

Sendo H a intensidade do campo magnético aplicado, B é o fluxo magnético – a magnitude do campo magnético interno, μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo ($4\pi \times 10^{-7}\,\mathrm{H/m}$), e M é a magnetização do material. A magnetização se relaciona diretamente ao campo aplicado pela relação:

$$\mathrm{M} = \chi_\mathrm{m} \mathrm{H} \tag{1.3}$$

Onde χ_m, a susceptibilidade magnética, é uma grandeza intrínseca de cada material que estabelece a quanto o material se magnetiza em função de um estímulo magnético.

Se o material magnetizado não sofrer variações de temperatura e de campos magnéticos aplicados, a sua magnetização pode durar um tempo indeterminado. Para desmagnetizá-lo é preciso aumentar a sua temperatura ou submetê-lo a um campo magnético na direção oposta. Os efeitos de alinhamento dos *spins*, em materiais ferromagnéticos, só ocorrem quando os mesmos se encontram abaixo de uma temperatura característica, chamada temperatura de Curie. O acréssimo da temperatura gera uma ampliação na magnitude das vibrações termicas. Como os momentos magnéticos podem rotacionar livremente a vibração tende a aumentar a desordem da direção. (KITTEL, 2004)

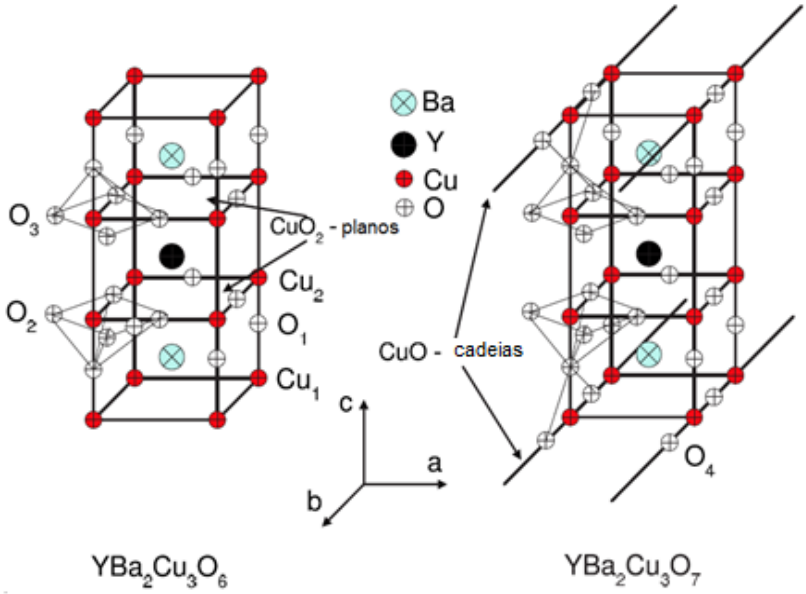
Neste trabalho utilizou-se como camada de ferromagneto a manganita de lantânio e cálcio ($La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$), que, na forma de *bulk*, apresenta ordenamento ferromagnético em 265K (T_{Curie}). Em filmes, esta temperatura de transição depende da espessura, e fica sempre abaixo deste valor. Como exemplo cita-se a estrutura $LCMO_{50nm}/STO_{5nm}/YBCO_{100nm}$, *trilayer*, cujas medidas de magnetização evidenciaram T_{Curie} ~135K [SOLTAN, 2005]. Mais especificamente para o caso do estudo de super-redes do tipo $(YBCO_{20nm}/PBCO/LCMO_{20nm})_{x20}$, anterior a este, YONAMINE (2014) obteve os valores de T_{Curie} entre 189 e 254K dependendo da espessura da camada de PBCO, o cuprato $PrBa_2Cu_3O_{6+\delta}$.

1.3 Cuprato de Ítrio e Bário (YBCO)

O primeiro supercondutor cerâmico produzido foi o $La_{1,85}Ba_{0,15}CuO_4$ (BEDNORZ; MULLER, 1986), que apresentou temperatura crítica de cerca de 30K. Este fato não era consistente com a teoria aceita na época, a Teoria BCS (J. Bardeen, L. Cooper e J. Schreiffer), e por esta razão causou enorme comoção no meio científico e promoveu intensas pesquisas nesta linha. O supercondutor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, YBCO, descoberto em seguida (WU *et al*., 1987), recebeu muita atenção por ter sido o primeiro supercondutor de temperatura crítica acima de 77 K, exigindo apenas resfriamento por nitrogênio líquido. Este composto atinge o estado supercondutor a aproximadamente 90 K, quando possui estequiometria de oxigênio dada por x ~ 0,1.

Sua estrutura cristalina pode ser comparada a união de três unidades perovskita na direção *c*. A característica do YBCO pode ser isolante ou supercondutora. Quando $x = 1$, sua estrutura cristalina é tetragonal, e seu comportamento é isolante. Enquanto que se $x = 0$, sua estrutura é ortorrômbica e possui propriedades supercondutoras (POOLE JUNIOR *et al*., 1995). A Figura 1.6 representa o arranjo molecular para cada uma destas duas estequiometrias do YBCO.

Figura 1.6 – A estrutura do $YBa_2Cu_3O_6$ e $YBa_2Cu_3O_7$, tetragonal e ortorrômbica, respectivamente.

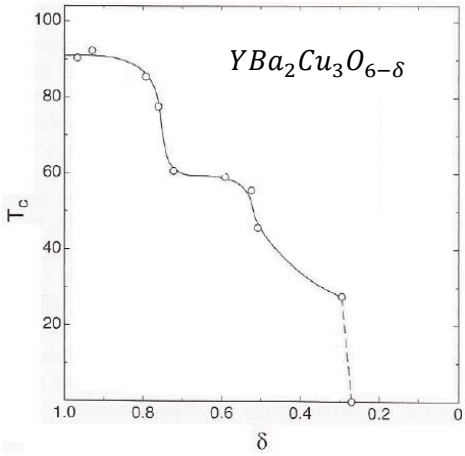


FONTE: (SOLTAN, 2005)

O Par de Cooper, o portador de carga no material supercondutor (Teoria BCS), é formado pela interação elétron-fônon e consiste de dois elétrons dispostos a uma distância equivalente ao chamado comprimento de coerência, ξ. No YBCO é suposto que os pares percorram o material ao longo dos planos CuO_2. Como observado na Figura 1.6 os planos em que eles se encontram são perpendiculares à direção *c*. Sendo assim o material apresenta boa condução no plano *ab* e baixa condução na direção *c*, evidenciando uma anisotropia na condutividade elétrica. (PANG, 2004)

Pode-se também representar o composto como $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$. Quando $\delta < 0{,}3$ a estrutura é tetragonal e quando $\delta > 0{,}3$ a estrutura é ortorrômbica (BENNEMANN; KETTERSON, 2008). A Figura 1.7 mostra como a T_C decresce para baixa estequiometria de oxigênio, e seu salto para valores de δ que se encontram acima de 0,7.

Figura 1.7 – Valor de T_C em função de δ, a fração não estequiométrica de oxigênio.



FONTE: (BENNEMANN; KETTERSON, 2008)

Na Tabela 1.1 constam algumas informações sobre as características experimentais do YBCO encontradas na literatura.

Tabela 1.1 – Dados da literatura sobre o $YBa_2Cu_3O_7$.

Parâmetro	**Valor**		
Temperatura crítica	$T_c = \sim 90K$		
Parâmetros da rede ortorrômbica	$a = 3{,}83$ Å	$b = 3{,}88$ Å	$c = 11{,}68$ Å
Resistividade (100K)	$70 - 250\ \mu\Omega$ cm		
	$9 - 18\ \mu\Omega$ cm		
Comprimento de coerência	$\xi_{ab} = 1{,}2 - 4{,}3$ nm		
	$\xi_c = 0{,}2 - 0{,}8$ nm		
Profundidade de penetração	$\lambda_{ab} = 26 - 260$ nm		
	$\lambda_c = 125 - 550$ nm		

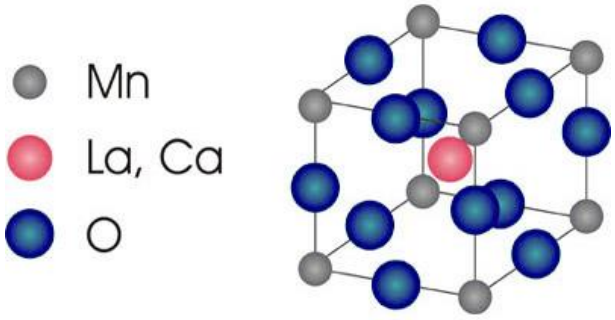
FONTE: (POOLE JUNIOR *et al*., 1995)

1.4 Manganita de Lantânio e Cálcio (LCMO)

A manganita de lantânio e cálcio ($La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ – LCMO) tem a cela unitária ortorrômbica com a estrutura da perovskita. Os parâmetros de rede do LCMO são $a = 5{,}4683\ Å$, $b = 5{,}4524\ Å$ e $c = 7{,}7220\ Å$. (HOPPLER, 2009)

A Figura 1.8 representa a disposição dos átomos na cela unitária do $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$, sendo que a estrutura completa é formada pelo empilhamento de três celas da ilustração.

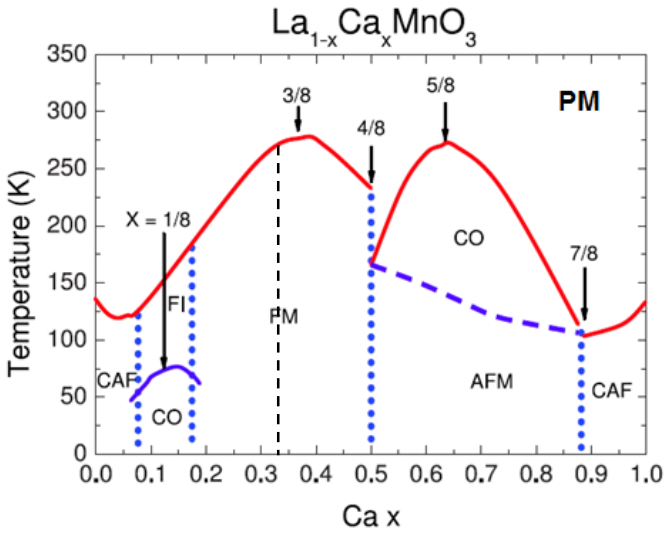
Figura 1.8 – Cela unitária da manganita $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$ (LCMO).



FONTE: (<http://www.emg.tu-bs.de/forschung/material/lanthan_d.html> acesso em: 04/11/2015)

O LCMO torna-se ferromagnético em temperaturas abaixo de 265 K (T_{Curie} no caso *bulk*). Na Figura 1.9 pode-se observar o seu diagrama de fases em função da proporção de cálcio e lantânio. Esta manganita pode ter comportamento paramagnético, metal ferromagnético, isolante ferromagnético, antiferromagnético, ferromagnético obliquo ou de ordenamento de carga.

Figura 1.9 – Diagrama de fases do $La_{1-x}Ca_xMnO_3$, em função da temperatura de caracterização. As fases presentes são: (CAF) ferromagnética obliquo, (FI) isolante ferromagnética, (CO) ordenamento de carga, (FM) metal ferromagnética, (AF) antiferromagnética e (PM) paramagnética.



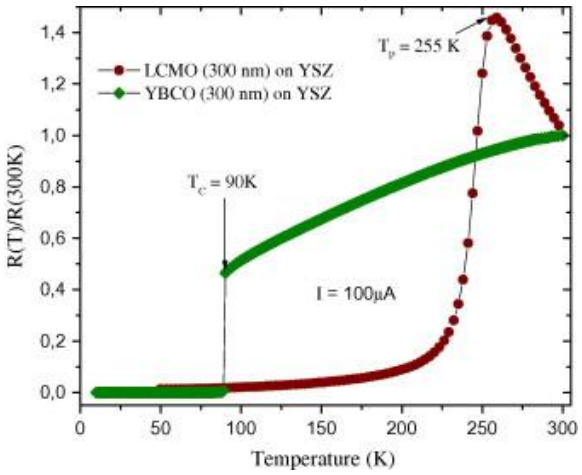
FONTE: (CHEONG; HWANG, 2000)

Portanto, segundo o gráfico acima, o LCMO utilizado nesse trabalho, que possui $x = 1/3 \approx 0{,}34$, apresenta comportamento ferromagnético abaixo de aproximadamente 275K (linha preta vertical tracejada na Fig.1.9).

FEDOSEEV *et al*. (2012) estudou as propriedades magnéticas e condutoras de estruturas do tipo supercondutor/isolante/ferromagneto utilizando YBCO, STO e LCMO. Ao analisar o comportamento de filmes de YBCO e de LCMO depositados separadamente em substratos de YSZ (Zirconia estabilizada com ítria) observou que, em temperatura pouco abaixo da ambiente (300 K), a camada de YBCO é muito menos resistiva que a de LCMO. Porém, quando o LCMO ultrapassa a temperatura de transição isolante-metal, a 255 K, a resistividade do LCMO reduz rapidamente e se torna menos resistiva que o YBCO, até que este se torne supercondutor (Figura 1.10).

Logo a condução elétrica na super-rede formada das camadas destes dois materiais pode ter influência distinta do comportamento individual de cada camada para cada região de temperatura. As transições que ocorrem em ambos materiais também podem originar descontinuidades na resistividade deste dispositivo.

Figura 1.10 – Curvas de resistividade em função da temperatura de camadas de YBCO e de LCMO depositadas sobre substrato de YSZ.



FONTE: (FEDOSEEV *et al*. 2012)

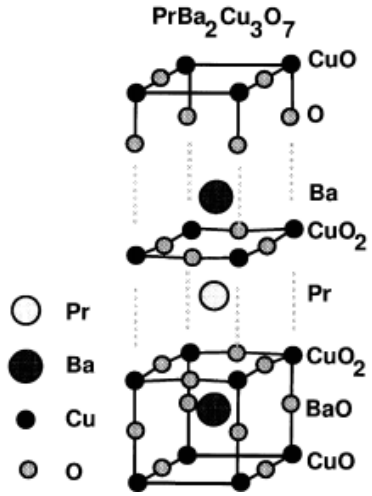
1.5 Óxido de Praseodímio, Bário e Cobre (PBCO)

O óxido de praseodímio, bário e cobre ($PrBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ – PBCO) é um dos compostos da família do $REBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ – onde RE é um metal terra rara. Apesar de ser um material estável, suas propriedades são muito sensíveis a qualquer tipo de dopagem, contaminação ou substituição. Sabe-se que sua supercondutividade, em T_C ~90 K (ARAUJO-MOREIRA *et al*., 2000) (BLACKSTEAD *et al*., 1996), é desfeita por completo quando ~10% de íons de Pr ocupam os sítios do Ba, o que modifica suas propriedades eletrônicas e magnéticas (BLACKSTEAD; DOW, 2000).

A estrutura ortorrômbica tipo perovskita do $PrBa_2Cu_3O_7$ pode ser observada na Figura 1.11. Os seus parâmetros de rede são: $a = 3{,}874\ Å$, $b = 3{,}928\ Å$, e $c = 11{,}710\ Å$ (JOSTARNDT *et al*, 1992).

Existem diversos estudos de heteroestruturas do tipo YBCO-PBCO, onde o PBCO atua como isolante para cada camada de YBCO. (TRISCONE *et al*., 1990) (EOM *et al*., 1991) (SAWADA *et al*., 1995) (ZHAO; SHEN; ZHAO, 2000)

Figura 1.11 – Estrutura cristalina ortorrômbica do $PrBa_2Cu_3O_7$.

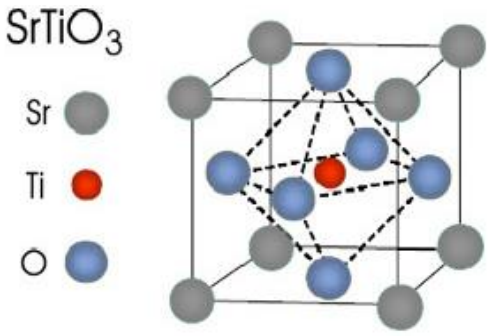


FONTE: (BLACKSTEAD; DOW, 2000)

1.6 Titanato de Estrôncio (STO)

O titanato de estrôncio ($SrTiO_3$ – STO) é mais um material que possui a estrutura peroviskita, como pode ser observado na Figura 1.12. Os parâmetros de rede do STO são próximos aos dos cupratos supercondutores citados acima e da manganita. Por este motivo os substratos de STO são amplamente utilizados para crescimentos epitaxiais de filmes finos destes materiais. A sua cela unitária é pseudo cúbica e seu parâmetro de rede é $3{,}905\text{Å}$. (HOPPLER, 2009)

Figura 1.12 – Cela unitária do STO na fase cúbica.



FONTE: (CORREIA, 2008)

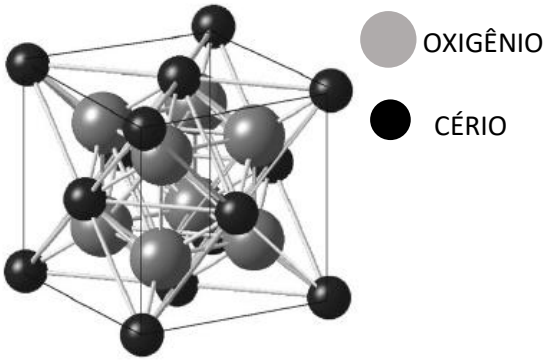
Em temperatura ambiente o STO é um material ferroelétrico, e em, aproximadamente, 105K sua estrutura passa de cúbica para tetragonal. Como é

comumente utilizado para fabricação de filmes finos, existem diversas pesquisas relacionadas a sua mudança de fase. (LOETZSCH *et al*., 2010)

1.7 Óxido de Cério (CEO)

O óxido de cério (IV) (CeO_2 – CEO) apresenta estrutura cúbica do tipo fluorita. Sua cela unitária pode ser observada na Figura 1.13, e seu parâmetro de rede é $a = 5{,}39 Å$ (SKORODUMOVA *et al*., 2001).

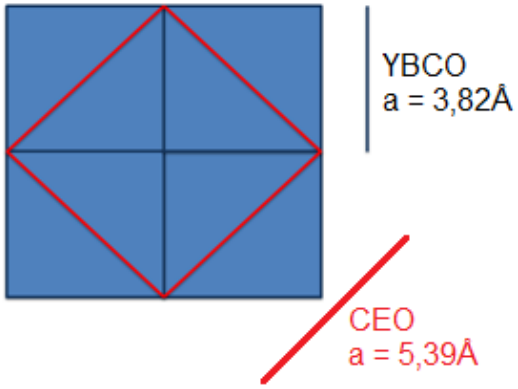
Figura 1.13 – Cela unitária do CeO_2 de estrutura cúbica do tipo fluorita.



FONTE: (SKORODUMOVA *et al.*, 2001)

Este composto é mais compatível com o parâmetro de rede do LCMO do que com o do YBCO. Porém, o crescimento epitaxial ainda é possível em decorrência da diagonal da cela unitária do YBCO possuir um valor de, aproximadamente $5{,}40\ Å$, o que é compatível com o parâmetro de rede do CeO_2. A Figura 1.14 é a ilustração do sistema descrito. (CHEN *et al*., 2011)

Figura 1.14 – Compatibilidade entre os parâmetros das estruturas do YBCO e CEO.



FONTE: (Adaptada de CHEN *et al.*, 2011)

O óxido de cério possui alta constante dielétrica ($\varepsilon = 23$) e apresenta o comportamento paramagnético. (YAMAMOTO *et al*.; 2005) (ZHANG *et al.*, 2014)

1.8 Super-Redes

Segundo a IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) super-rede é uma rede periódica de multicamadas produzida sinteticamente, cuja célula unitária, que consiste de camadas quimicamente diferentes, é repetida por inúmeras vezes.

Pode-se também defini-las como estruturas coerentes de camadas alternadas de dois ou mais materiais (EL TAHAN, 2010).

A propriedade da super-rede pode ser totalmente distinta da propriedade de cada um dos materiais de que é construída, o que justifica a importância do seu estudo.

As super-redes que combinam YBCO/LCMO, supercondutor e ferromagneto, são objetos de estudo de diversas pesquisas há algum tempo. Suas estruturas de redes possuem parâmetros estruturais próximos e possuem grande compatibilidade química. Por isso é possível obter deposições de heteroestruturas de filmes finos com alta qualidade (MALIK *et al*., 2012). De acordo com Chien *et al* (2013), as interações entre esses dois materiais de características antagônicas ainda não foram esclarecidas visto que ainda não foi elucidado a interação entre os Pares de Cooper de spins singleto pareados, nem o campo originado pelo ordenamento no material ferromagnético submetido a um campo magnético aplicado. A compreensão dessas interações irá certamente gerar grandes avanços tecnológicos apesar de envolver grandes desafios para a pesquisa em Física do Estado Sólido (HOPPLER *et al*., 2009). O efeito de proximidade existente entre as camadas supercondutoras e metálicas, por exemplo, pode acarretar em aplicações de eletrônica supercondutora (ZHANG *et al*., 2009), bem como de microeletrônica e spintrônica (BLAGOEV *et al*., 2013). Transistores são dispositivos eletrônicos que podem podem ter um grande avanço com a exploração do *spin* dos elétrons ao invés de suas cargas, podendo apresentar respostas mais rápidas se baseados em spintrônica. Os altos valores de

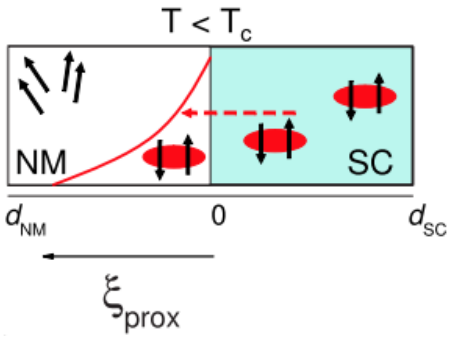
magnetorresistência que esses materiais conseguem obter são de grande interesse para aplicação para discos rígidos.

Como as camadas das super-redes são depositadas com um certo grau de orientação, é importante definir a direção na qual as grandezas físicas são avaliadas e a orientação na qual os campos são aplicados. Mesmo o próprio YBCO possui um comportamento anisotrópico quanto à condutividade elétrica e à profundidade de penetração do campo magnético (POOLE JUNIOR *et al*., 1995). Portanto a direção do campo e o sentido da corrente devem ser especificados a fim de possibilitar a mínima identificação dos mecanismos dos fenômenos observados e a criação de dispositivos eficientes que os utilizem. Mais um exemplo desta dependência é citada no artigo de ROUCO *et al.* (2014), onde é observado que a orientação do campo magnético aplicado em filmes finos de YBCO-BYTO (YBCO-Ba_2YTaO_6) pode influenciar consideravelmente o valor de J_C e até suprimi-lo. Esse fenômeno pode ocorrer em função das propriedades anisotrópicas do material – mostradas na Tabela 1.1, os vórtices são gerados em seu interior de maneira distinta, o que pode alterar a J_C.

Complementando a descrição das super-redes em estudo, deve-se considerar que a junção de materiais com propriedades magnéticas distintas, tais como um ferromagneto e um supercondutor, pode apresentar comportamento ainda distinto de cada um dos materiais depositados, visto que deve existir um alcance do campo gerado na ou expulso da região vizinha, tornando complexa a sua definição ao longo da enorme interface e consequentemente no todo.

Por exemplo, no caso do supercondutor, considera-se que seus portadores de carga, os pares de Cooper, possuem spins opostos. E, quando a junção é feita com um metal normal, estes pares avançam para além da interface ampliando a região supercondutora de uma distância $\xi_{prox,}$ como mostrado no esquema da Figura 1.15. O pares se tornam elétrons independentes após um período de tempo no metal.

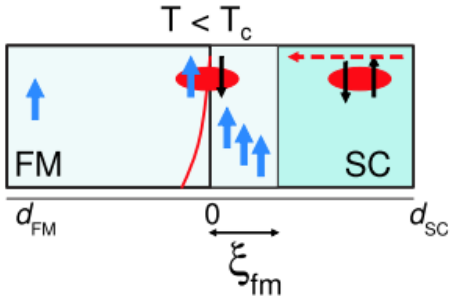
Figura 1.15 – Interface entre um metal normal (NM) e um supercondutor (SC) em T < T_C, quando os pares de Cooper difundem no metal normal dentro de uma ordem de penetração de ξ_{prox}.



Fonte: (SOLTAN, 2005)

Entretanto, quando a junção é feita com o ferromagneto, nesta região ocorre o alinhamento dos momentos magnéticos ao intensificar o campo aplicado. Neste momento, supõem-se que ocorre a injecção das chamadas quasi-partículas spin-polarizadas para dentro da região que seria supercondutora até um comprimento de difusão ξ_{fm}, como esquematizado na Figura 1.16. Ocorre, portanto, uma redução do volume supercondutor em função da área de interface com o ferromagneto.

Figura 1.16 – Interface entre um ferromagneto (FM) e um supercondutor (SC) em T < T_C, quando a magnetização difunde no material supercondutor dentro de uma ordem de penetração ξ_{fm}.



Fonte: (SOLTAN, 2005)

Neste caso, ao inserir uma camada espaçadora entre os dois filmes, seria possível limitar ou evitar a passagem das quasipartículas, e moldar as propriedades da supercondutividade das camadas e consequentemente da super-rede. Variando a espessura dessa camada isolante pode ser possível manipular o número e a região de formação das quasi-partículas em função da aplicação desejada.

O presente trabalho visa aprofundar o conhecimento das características estruturais das super-redes YBCO/ISOLANTE/LCMO e investigar, sob campo magnético aplicado paralelo e perpendicular, como suas propriedades elétricas

anisotrópicas podem estar relacionadas à espessura do material isolante usado como espaçador entre o supercondutor e o ferromagneto.

1.9 Resultados Anteriores

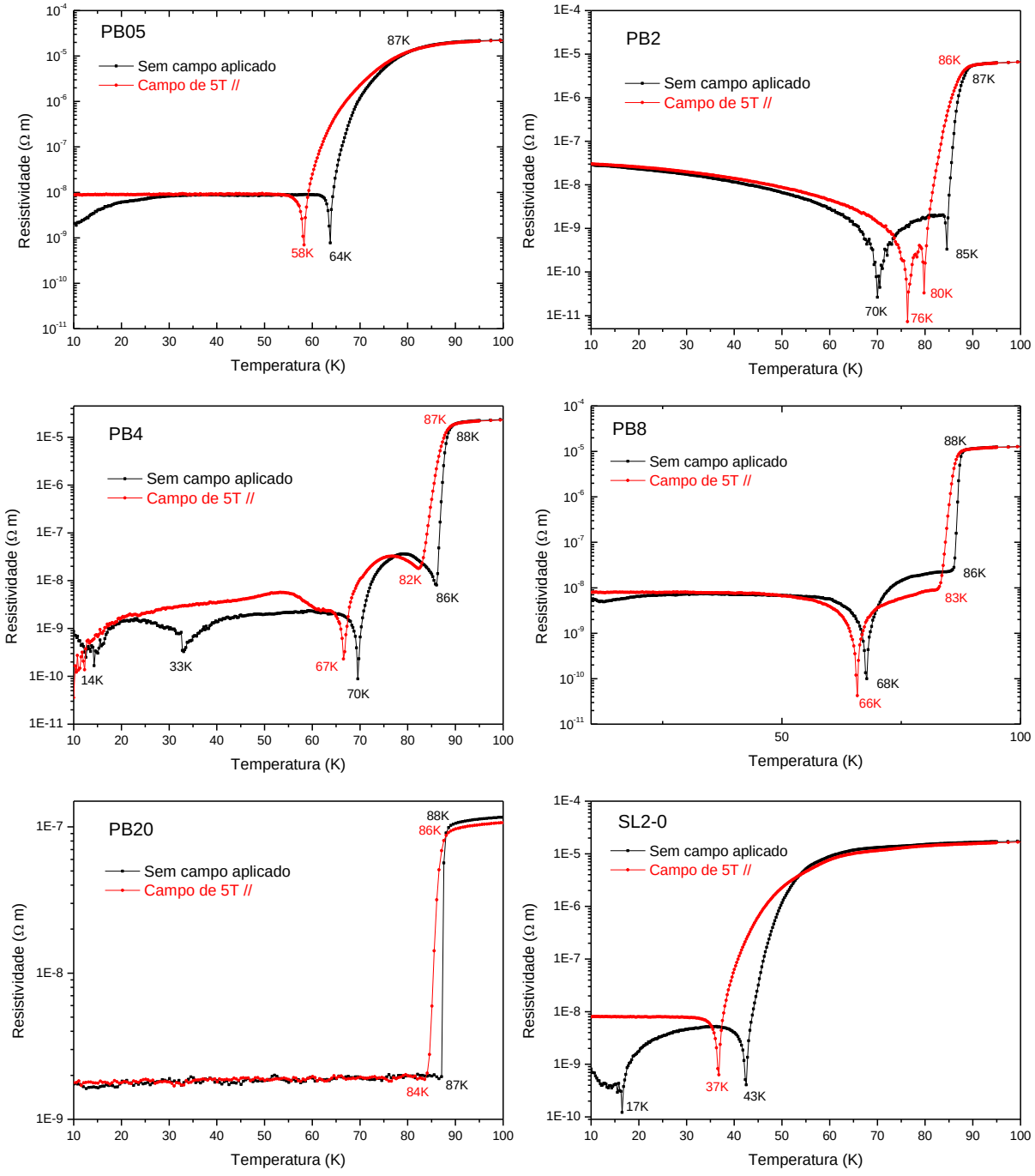
Anteriormente a este trabalho, YONAMINE (2014), utilizando o Método de Quatro Pontas com corrente aplicada de 10μA, com equipamentos sensíveis (PPMS – *Physical Property Measurement System)*, realizou medidas de resistividade com e sem aplicação de campo magnético de 5T paralelo à superfície das super-redes utilizadas neste trabalho. Na sequência, seus gráficos serão apresentados como referência para as temperaturas críticas observadas e como motivação deste trabalho.

Na Figura 1.17 são apresentadas as curvas de resistividade de super-redes preparadas com uma camada de PBCO como isolante entre as camadas de supercondutor e de ferromagneto. A nomenclatura PB05, PB2, PB4, PB8 e PB20, foi utilizada para denotar amostras com PBCO nas espessuras de 0,5, 2, 4, 8 e 20nm, respectivamente. Os gráficos foram mantidos em escala logarítmica visto a larga faixa de valores da resistividade ao longo do aquecimento a partir de 10K.

Em quase todas as medidas foram encontrados valores de resistividade que ocorrem ao fim e/ou abaixo da transição supercondutora. Estes vales se deslocaram quando um campo magnético de 5T foi aplicado paralelo à superfície da super-rede, o que sugere um mecanismo de acoplamento entre os portadores de carga no supercondutor (Pares de Cooper) e o momento magnético da camada de ferromagneto. A exceção foi encontrada para a amostra com 20nm de PBCO, o que sugere que esta espessura é suficiente para bloquear completamente a interação entre os dois materiais de propriedades antagônicas, o supercondutor e o ferromagneto. As propriedades estruturais da camada isolante também devem ter influenciado estas ocorrências, posto que estes vales não foram observados para outros materiais isolantes.

Este trabalho e outros estão ainda sendo conduzidos com a finalidade de agregar informações que permitam desvendar os mecanismos envolvidos no fenômeno observado.

Figura 1.17 – Curvas de ρ x T para as amostras preparadas com camadas de PBCO de 0,5nm (PB05), 2nm (PB2), 4nm (PB4), 8nm (PB8) e 20nm (PB20) sem campo magnético aplicado e com um campo de 5T aplicado paralelamente aos planos da super-rede.



FONTE: (YONAMINE, 2014)

Ainda no estudo de YONAMINE (2014) citado acima foram estimadas, por meio de medidas magnéticas, as temperaturas T_{Curie} de cada amostra, abaixo das quais ocorre o ordenamento magnético do LCMO. Pelo que se observa na Tabela 1.2, a

transição ferromagnética na super-rede é sensível também à espessura do filme de PBCO, embora não mostre correlação clara.

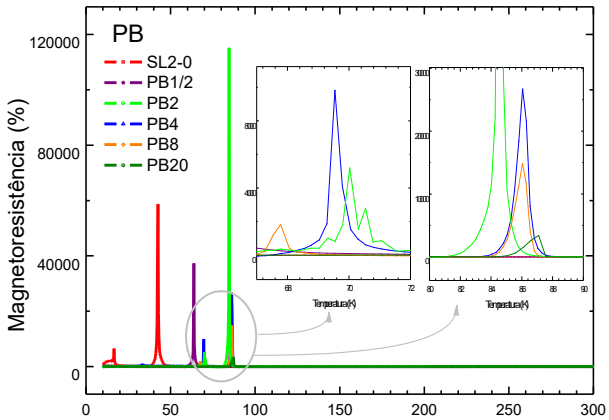
Tabela 1.2 – Temperaturas de Curie estimadas para as super-redes deste estudo.

Amostra	T_{Curie} (K)
PB05	254
PB2	189
PB4	223
PB8	234
PB20	212
SL2-0	238

FONTE: (YONAMINE, 2014)

Na Figura 1.18 e na respectiva tabela são também apresentados dados importantes sobre a magnetorresistência destas super-redes. Estes foram obtidos com a aplicação de um campo magnético de 5T na direção paralela aos planos da super-rede. Alguns destes dados evideciaram a existência de CMR, magnetorresistência colossal, que uma vez confirmada poderá ser adaptada para criação de novos dispositivos eletrônicos.

Figura 1.18 – Magnetorresistência em função da temperatura obtida para o conjunto de amostras com isolante PBCO. Inserção: altera a escala para melhor visualizar os picos: (1)85K, (2)43K, (3)64K, (4)86K, (5) 86K, (6)17K, (7) 70K, (8) 70K, (9)68K e (10)87K.



* Indica CMR, magnetorresistência colossal.

PBCO	Pico 1		Pico 2	
	T (K)	MR(%)	T (K)	MR(%)
PB1/2	64	37241*	-	-
PB2	70	5100	85	115192*
PB4	70	9832	86	26730*
PB8	68	1825	86	18878*
PB20	87	3408	-	-

FONTE: (YONAMINE, 2014)

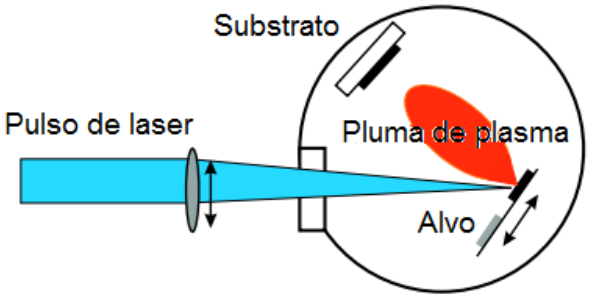
2. Materiais e Métodos

Neste capítulo primeiramente serão descritas as amostras estudadas e seu método de preparação. Em seguida, serão brevemente comentadas as análises estruturais que foram realizadas para verificar a qualidade e a influência de cada tipo de isolante e suas espessuras nas super-redes produzidas. Neste capítulo também são descritos o sistema e o procedimento utilizado para avaliar a dependência da resistividade elétrica e da densidade de corrente crítica sobre a orientação do campo magnético aplicado.

2.1 Método de Deposição

As super-redes estudadas neste trabalho foram produzidas por meio de deposição por laser pulsado (*Pulsed Laser Deposition* – PLD) durante o estágio de doutorado de Anne Hitomi Yonamine (Posmat, 2014) junto ao *Thin Film Technology Group* do *Institute for Superconducting and Electronic Materials* na *University of Wollongong,* Austrália. A Figura 2.1 representa um diagrama esquemático de uma câmara para deposição por PLD. Nesta técnica, um laser pulsado é colimado para incidir em alvo feito da própria fase a qual se deseja depositar. A energia incidente produz uma pluma (plasma) que irá transferir o material para o substrato. O substrato e o alvo se encontram optimizadamente posicionados dentro de uma câmara de atmosfera e temperatura controladas, sendo que diversos alvos podem ser utilizados sequencialmente.

Figura 2.1 – Diagrama esquemático de uma câmara para deposição por PLD.



FONTE: (Adaptada de KREBS *et al.*, 2003)

Especificamente nestas amostras, a deposição foi feita utilizando um laser excimer de KrF de comprimento de onda de 248 nm, com excitação por um fluxo de energia de 3-4 J/cm^2 e frequência de 5Hz. Todo o procedimento é controlado por programa desenvolvido pelo próprio grupo australiano.

Como base dos filmes foi utilizada uma placa de aluminato de lantânio ($LaAlO_3$ – LAO) de orientação (100) e dimensões de 1x1cm^2. A limpeza foi feita com uma lixa de papel de baixa rugosidade e detergente adequado. Para sua fixação no suporte da câmara foi utilizada tinta prata comercial e fluxo de ar quente aplicado por aproximadamente 10 minutos.

O suporte com o substrato e as conexões do aquecedor e do termopar que regulam a temperatura, foi colocado dentro da câmara de deposição. Em seguida utilizou-se uma bomba de alto vácuo por aproximadamente 20 minutos para a obtenção de pressão de 300 torr, seguido de, no mínimo, 6 horas de utilização da bomba turbo para atingir pressão abaixo de 10^{-6} torr. Após esta etapa, o substrato passa a ser aquecido a uma taxa de 20°C/min até a temperatura de deposição de 780°C. Alcançando os parâmetros de temperatura e vácuo desejados a bomba turbo é desligada e a bomba de alto vácuo volta a ser ligada. Cria-se um fluxo de oxigênio na câmara a 300 mtorr para formação da pluma de plasma necessária para a deposição.

No programa são inseridos os parâmetros do laser incidente e a sequência de alvos no carrossel, enquanto o substrato é aproximado dos alvos até uma distância de 35 mm. A partir de então o processo de deposição é iniciado.

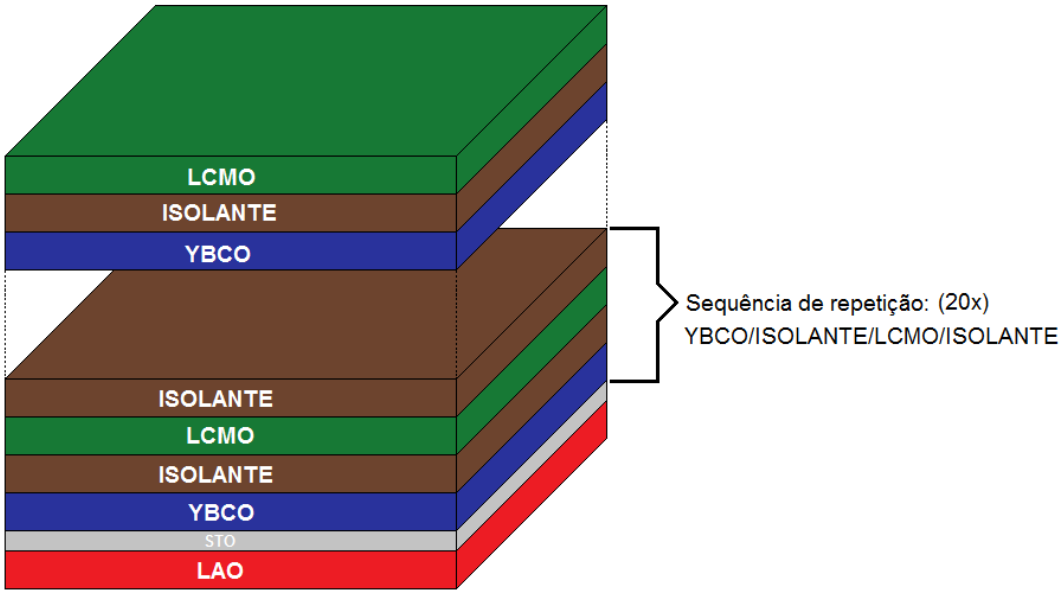
Após a deposição, a temperatura da câmara é reduzida até 400°C a uma taxa de 20°C/min. Essa temperatura é mantida por algumas horas para o recozimento dos filmes. Durante este período também é fornecido 1 atm de oxigênio para que a estequiometria do YBCO seja a desejada. Após esse processo a câmara é resfriada naturalmente até a temperatura ambiente.

2.2 Descrição e Discussão sobre as Amostras

As super-redes são do tipo supercondutor/isolante/ferromagneto (SC/I/FM), cuja sequência é repetida por 20 vezes. Os filmes de YBCO e LCMO possuem 20nm de espessura, enquanto que a espessura da camada do isolante PBCO, d_i, variou

como mostra a Tabela 2.1. Entre o substrato e a primeira camada de filme YBCO foi feita a deposição de filme de titanato de estrôncio ($SrTiO_3$ – STO), de aproximadamente 4 nm, que serviu como barreira (*buffer)* e auxiliou na orientação epitaxial da primeira camada. Algumas propriedades foram também caracterizadas para super-redes com camadas isolantes STO e CEO. A Figura 2.1 ilustra a sequência de deposição, e a Tabela 2.1 lista as nomenclaturas das amostras.

Figura 2.2 – Esquema da sequência de deposição dos filmes das super-redes estudadas no presente trabalho.



FONTE: Elaborada pelo autor.

Tabela 2.1 – Nomenclatura adotada para as super-redes estudadas.

$(YBCO_{20nm}/I_{di}/LCMO_{20nm})_{x20}$

Nome da Amostra	Espessura do Isolante d_i (nm)	Espessura Total da Super-rede (nm)
PB05	0,5	800
PB2	2	840
PB4	4	880
PB8	8	960
PB8inv *	8	960
PB20	20	1200
ST2	2	840
CE2	2	840
SL1-0**	0	600
SL2-0***	0	800

*A amostra PB8inv tem a ordem de deposição invertida e a primeira camada depositada sobre o substrato é a de ferromagneto: $LCMO_{20nm}/I_{di}/YBCO_{20nm})_{x20}$.
** Super-rede com arquitetura $(YBCO_{20nm}/LCMO_{10nm})_{x20}$.
*** Super-rede com arquitetura $(YBCO_{20nm}/LCMO_{20nm})_{x20}$.

Na Tabela 2.2 constam os valores esperados de *a* e *b* para os compostos YBCO, PBCO, STO, CEO e LCMO, juntamente com os percentuais relativos das diferenças entre os parâmetros do YBCO e entre os do LCMO.

Tabela 2.2 – Variação dos parâmetros *a* e *b* dos compostos YBCO, PBCO, STO, CEO e LCMO.

Material rede	***a* (Å)**	Δ% YBCO	Δ% LCMO	***b* (Å)**	Δ% YBCO	Δ% LCMO
YBCO ort	**3,83**	-	0,4[1]	**3,88**	-	0,0
PBCO ort	**3,87**	1,0	0,9[1]	**3,93**	1,3	1,3
STO cúb	**3,91**	2,1	1,1[1]	**3,91**	0,8	1,5[1]
CEO cúb	**5,39**	1,1[2]	1,5	**5,39**	1,1[2]	1,1
LCMO ort	**5,47**	0,4[2]	-	**5,45**	0,0	**-**

Obs.: A estrutura cristalina do STO passa de cúbica para tetragonal em 105K.

[1] A diagonal da base *ab* de cada cela foi comparada com o respectivo parâmetro do LCMO.

[2] A diagonal da base *ab* da cela ortorrombica do YBCO foi usada como referência (5,45 Å).

Dentre os isolantes, o PBCO é o que apresenta maior compatibilidade com o YBCO e o LCMO, tanto em relação aos parâmetros de rede quanto ao tipo de rede cristalina que é ortorrômbica (ort).

O STO e o CEO apresentam pequenas variações com relação aos parâmetros *a* e *b* do YBCO e do LCMO. Estes isolantes possuem estruturas cúbicas (cúb) e estas diferenças podem ocasionar defeitos na rede da camada depositada logo acima os quais podem ser propagados e ampliados à medida que a sequência de camadas da super-rede é depositada.

Especificamente para o caso do STO, nota-se ainda que o seu parâmetro *a* é o que apresenta maior diferença comparado com o do YBCO. E seu parâmetro *b* é o que apresenta maior diferença comparado com o do LCMO. Logo, dentre as 5 monocamadas depositadas para obtenção de 2nm de STO (conforme mostrado na Tabela 2.3), a monocamada inferior do isolante fica sob maior tensão em uma direção e a monocamada superior permanece sob tensão maior na outra direção. Cabe salientar que a liberação de tensões estruturais (relaxação) foi citada como origem de efeitos e fenômenos nas propriedades elétricas e magnéticas destas super-redes (YONAMINE *et al.* 2014).

A Tabela 2.3 mostra as estimativas de quantas monocamadas, com parâmetro de rede *c* de cada material precisaram ser depositadas para alcançar as espessuras trabalhadas.

Tabela 2.3 – Estimativa do número de monocamadas necessárias para cada material atingir as espessuras de deposição.

Material $_{rede}$	***c* (Å)**	2nm[#]	4nm[#]	8nm[#]	20nm[#]
YBCO $_{ort}$	**11,68**				17,1
PBCO $_{ort}$	**11,71**	1,7	3,4	6.8	17,1
STO $_{cúb}$	**3,91**	5,1			
CEO $_{cúb}$	**5,39**	3,7			
LCMO $_{ort}$	**7,72**				26,0

[#] Número aproximado de celas para cada espessura de camada.

A necessidade de maior número de estruturas unitárias para a formação do filme pode levar à produção de camadas menos uniformes como foi observado para os filmes de YBCO em rabalho anterior (PAN *et al.* 2007). Os efeitos de tunelamento

de corrente elétrica, assim como o alcance do campo magnético gerado dentro da camada do ferromagneto LCMO dependem da espessura da camada do isolante e deve também depender do número de celas nela presente.

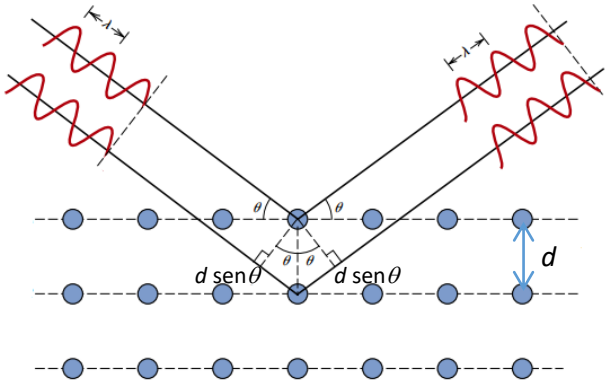
2.3 Difração de Raios X (DRX)

A técnica de difração de raios X consiste em incidir um feixe monocromático sobre a superfície do material a ser analisado e detectar o feixe refletido. Por meio da difração construtiva dos raios refletidos, um pico de intensidade variável é produzido na posição 2θ, descrita pela Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \tag{2.1}$$

Na expressão, *n* é um número inteiro de comprimentos de onda da radiação incidente, λ; d é a distância entre os planos e θ é o ângulo de incidência, chamado de ângulo de Bragg. A Figura 2.2 ilustra a difração ocorrida em função da periodicidade na estrutura do material.

Figura 2.3 – Representação da difração de raios X.



FONTE: (CALLISTER JUNIOR; RETHWISCH, 2010)

Neste trabalho esta técnica foi utilizada para confirmar a presença individual dos compostos depositados, assim como detectar possíveis alterações nos parâmetros de rede de cada camada devido ao seu crescimento sobre outro material.

A distância interplanar (*d*) é uma função dos índices de Miller (*hkl*) e dos parâmetros de rede. O espaçamento entre os planos *hkl* para a estrutura ortorrômbica é dado por:

$$\frac{1}{\mathrm{d}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \tag{2.2}$$

As análises foram realizadas no equipamento multiusuário Rigaku DMAX pertencente ao Departamento de Física da Faculdade de Ciências da UNESP – Bauru. As medidas foram feitas com a radiação $K_{\alpha 1}$ do cobre (que possui comprimento de onda 1,5406 Å), utilizando o método do pó (*2θ/θ*), velocidade de varredura de 2 °/min, passo de 0,05°, com a voltagem de 40kV e corrente 20mA, em temperatura ambiente.

Uma informação que pode ser obtida a partir dos resultados de difração de raios X é o tamanho médio dos cristalitos. Essa estimativa é feita pela equação de Scherrer, que consta abaixo.

$$\tau = \frac{\mathrm{K}\,\lambda}{\beta \cos\theta} \tag{2.3}$$

Nesta expressão τ é o tamanho médio do diâmetro dos cristalitos, K a constante referente à esfericidade do cristalito (considerado como 0,9), λ o comprimento de onda da radiação utilizada, β a largura à meia altura do pico de difração e θ o ângulo de Bragg. Nestes cálculos não foi considerado a deformação introduzida pelo equipamento de difração de raios X.

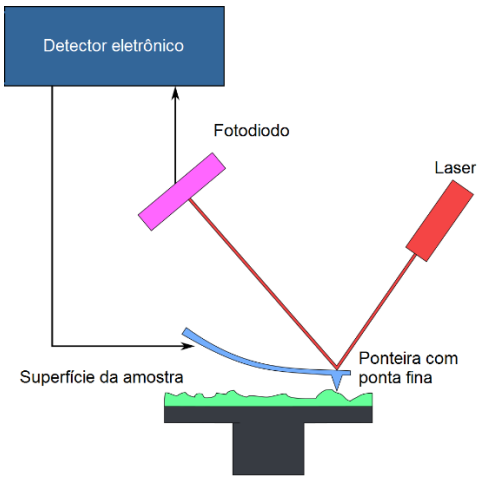
2.4 Microscopia de Força Atômica (AFM) e EFM

Com este tipo de microscópio é possível estudar a superfície de amostras de diversas naturezas, sem necessidade de uma preparação específica. Este faz uso de uma ponteira muito fina para mapear a superfície e realizar alguns tipos de medidas. Dependendo da distância entre a ponta e a superfície da amostra, pode-se observar forças de atração ou de repulsão, e essa interação fornece dados sobre a superfície da amostra. A intensidade da força existente entre elas pode ser medida pela

deformação que a ponteira sofre em função da proximidade. Essa deformação, por sua vez, é medida por meio da reflexão causada no feixe de laser que incide na parte de cima da ponteira. O feixe é refletido sobre um fotodetector e a partir dessa informação a amostra é movimentada na horizontal e na vertical até que toda a superfície a ser analisada seja percorrida.

O estudo da topografia da amostra pode ser realizado de duas formas: contato e não contato. No modo contato a ponta da ponteira toca a superfície da amostra, com isso pode-se detectar facilmente irregularidades na superfície. No modo não contato a ponteira se movimenta apenas devido à repulsão coulombiana. Medidas nesse modo tendem a preservar a integridade física da amostra e da ponteira.

Figura 2.4 – Esquema de funcionamento do AFM.



FONTE: (Adaptada de: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Ficheiro:Atomic_force_microscope_block_diagram.svg> acesso em 06/11/2015)

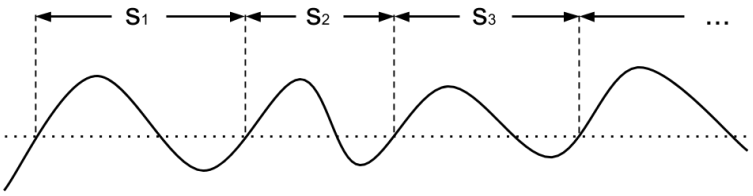
Com esta técnica é possível determinar a rugosidade presente na superfície dos materiais. Esta pode ser avaliada de duas maneiras: por parâmetros verticais ou horizontais de cada elemento do perfil.

Neste trabalho foi realizado o cálculo da rugosidade (R_{SM}) considerando o parâmetro de espaçamento entre os elementos presentes no perfil da superfície da amostra e utilizou-se a seguinte expressão:

$$R_{SM} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} s_n \qquad (2.4)$$

Onde, *n* é o número e s_n é o espaçamento entre os elementos observados, conforme é mostrado na Figura 2.5. A linha mediana (horizontal tracejada), que corresponde ao plano de referência, é posicionada de maneira a delimitar regiões acima e abaixo dela de mesma área superficial.

Figura 2.5 – Ilustração do modelo considerado para o cáculo da rugosidade (R_{SM}).



FONTE: Elaborada pelo autor.

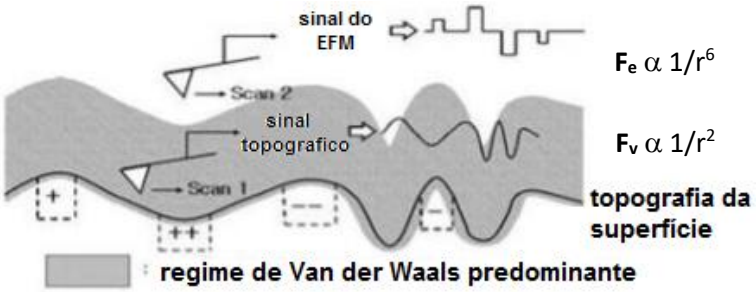
As análises foram realizadas em tempeartura ambiente em dois equipamentos:

- Equipamento Multiusuário Park Systems XE7 do Departamento de Física da Faculdade de Ciências na UNESP – Bauru. Medidas feitas em modos contato e não contato em áreas de 1 x 1 μm^2 até 3 x 3 μm^2.

- Equipamento Asylum Research MFP 3D Standalone do Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais – Belo Horizonte. Medidas feitas em modo contato.

Neste último equipamento foram realizadas também análises de EFM (Electronic Force Microscopy). Estas são feitas no modo não contato com ponteira sob oscilação em frequência de ressonância. Para isto, a ponteira precisa ser mantida a uma altura tal que a forças de curto alcance, como as de van der Waals ($F_v \alpha 1/r^2$), tenham influência desprezível sobre seu movimento. Nesta situação a imagem é gerada quando uma diferença de potencial aplicada entre a base da amostra e a ponteira provoca a variação da sua posição devido às forças eletrostáticas de longo alcance ($F_e \alpha 1/r^6$). Desta forma as regiões onde existem concentrações de carga maiores apresentam uma amplitude maior de sinal, como é ilustrado na Figura 2.6.

Figura 2.6 – Esquema dos sinais gerados em função da distância entre a ponteira e a superfície da amostra.



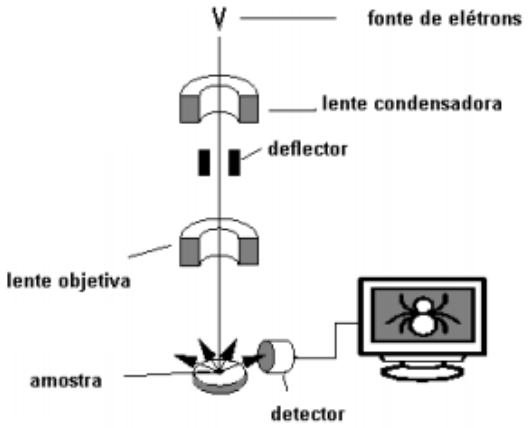
FONTE: (Adaptada de: <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=2551> acesso em 05/08/2016)

2.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é de extrema importância para a análise microestrutural da superfície. Com esse estudo é possível estabelecer relações entre a microestrutura e seus defeitos com as suas propriedades.

Nesse tipo de microscópio o material que se deseja analisar é irradiado por um feixe de elétrons, e não por luz – como nos microscópios ópticos. As condições de energia do feixe incidente sobre a amostra determinam a técnica de análise: por meio do retro-espalhamento dos elétrons incidentes (BSE), por meio do feixe de elétrons secundários provenientes da superfície da amostra (SEM), a análise dos raios X característicos provenientes da interação entre o feixe e a amostra (EDS), entre outras. As informações são captadas por sensores específicos e são convertidas para a obtenção da imagem e da composição da superfície da amostra.

Figura 2.7 – Esquema dos componentes de um microscópio eletrônico de varredura.



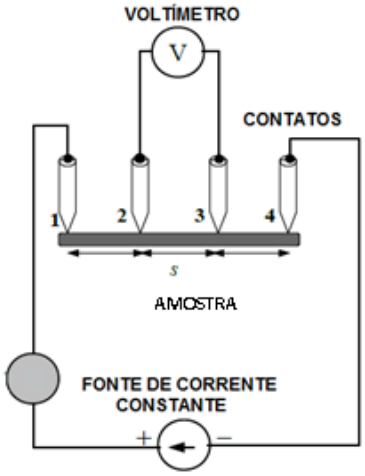
Fonte: (Adaptada de DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007)

As imagens e análises de EDS apresentadas neste trabalho foram realizadas no equipamento Carls Zeiss, modelo EVO-015 disponível no Laboratório de Equipamento Multiusuário do Departamento de Física da UNESP – Bauru.

2.6 Medidas Elétricas

As medidas elétricas foram realizadas conforme o Método de Quatro Pontas (VAN DER PAUW, 1958), no qual são conectados quatro eletrodos na superfície da amostra: dois, utilizados para aplicação de corrente elétrica, são posicionados nas extremidades da amostra (1 e 4); e dois são posicionados entre os eletrodos anteriores em pontos aproximadamente equidistantes dos primeiros (2 e 3), e são utilizados para a medida da tensão, como mostrado na Figura 2.8.

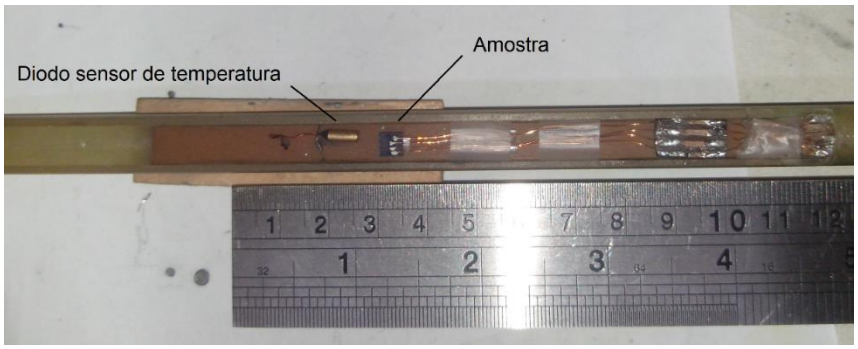
Figura 2.8 – Esquema de montagem do Método de Quatro Pontas.



FONTE: (Adaptada de GIROTTO; SANTOS, 2002)

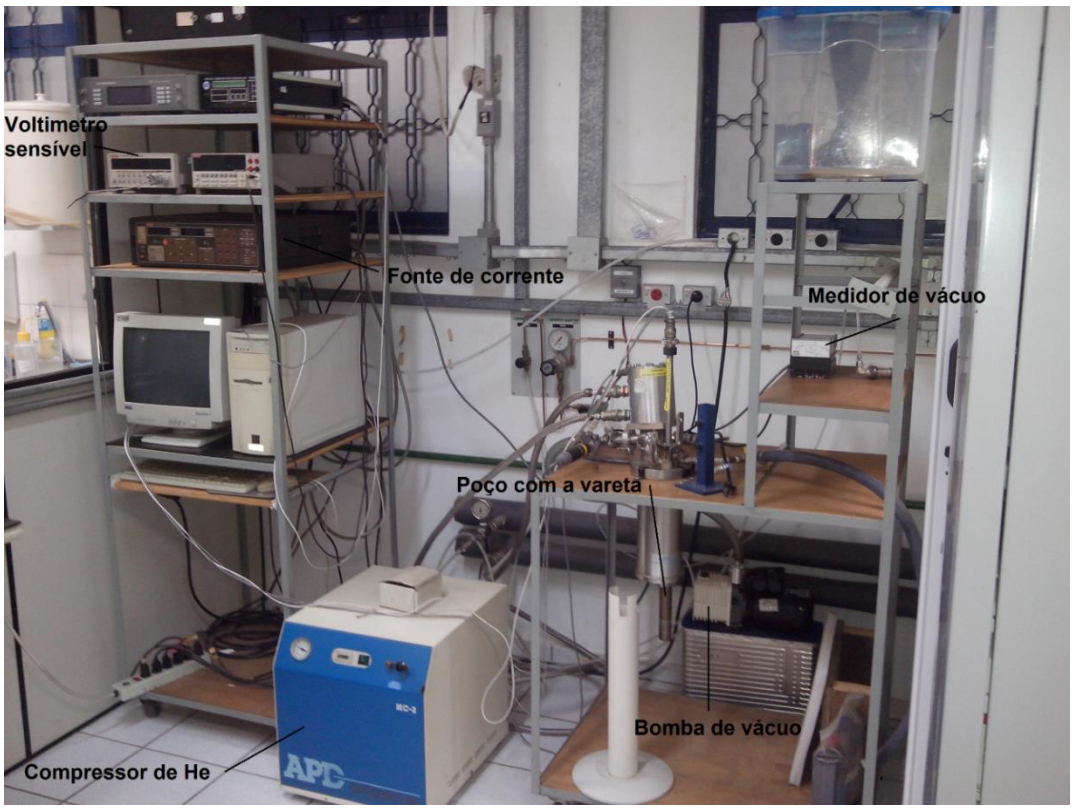
Os contatos na amostra foram feitos utilizando tinta de prata e grafite, com uma distância entre eles de aproximadamente 0,5mm. A outra extremidade dos eletrodos se encontravam soldados à placa que suporta a fiação da vareta do criostato (Criostato de ciclo fechado de hélio, marca DISPLEX APD) que faz a conexão entre a amostra e o voltímetro sensível Keithley 182 e a fonte de corrente constante Keithley 228A. A Figura 2.9 mostra detalhes da vareta do criostato e a Figura 2.10 apresenta o sistema de medidas elétricas em baixa temperatura citados acima.

Figura 2.9 – Vareta do criostato com os contatos e a amostra conectada.



FONTE: Elaborada pelo autor.

Figura 2.10 – Sistema com criostato de ciclo fechado utilizado nas medidas elétricas.



FONTE: Elaborada pelo autor.

No trabalho aqui apresentado foram realizadas medidas de tensão (V) em função da temperatura (T), e de tensão (T) em função da corrente aplicada (I). Os valores da resistência (R) podem ser calculados pela Lei de Ohm a partir do valor de tensão:

$$\mathrm{V} = \mathrm{R}\,\mathrm{I} \tag{2.5}$$

Por outro lado, a resistividade (ρ) pode ser descrita em função da distância percorrida entre os eletrodos de tensão (ℓ) e a área da secção transversal da amostra (A):

$$\rho = \frac{\mathrm{R}\,\mathrm{A}}{\ell} \tag{2.6}$$

Por fim, relacionando as equações (5) e (6) obtemos:

$$\rho = \frac{\mathrm{A}}{\ell\,\mathrm{I}} V \tag{2.7}$$

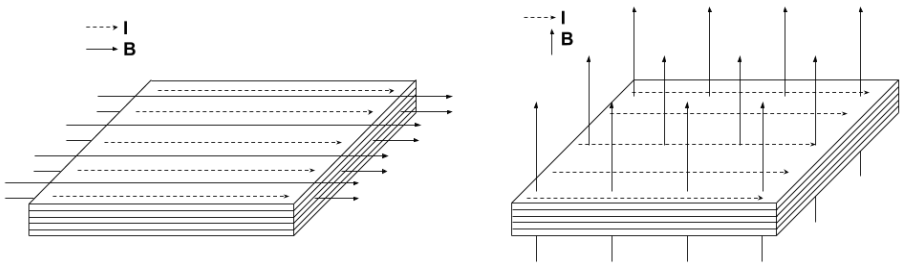
A área da secção transversal foi estimada pela secção da super-rede, supondo que a corrente flue uniformemente por todas as suas camadas.

As medidas da tensão foram realizadas em três condições: sem campo aplicado e com campo magnético aplicado paralelamente e perpendicularmente à superfície da amostra. As condições com o campo podem ser observadas na Figura 2.11. A Magnetoresistência (MR) foi calculada usando a seguinte equação:

$$MR = \frac{\rho_{com\ campo\ aplicado} - \rho_{sem\ campo\ aplicado}}{\rho_{sem\ campo\ aplicado}}\ \mathrm{x}\ 100 \tag{2.8}$$

Dentre os materiais constituintes das super-redes, sabe-se que o filme de YBCO não apresenta magnetorresistência e o filme de LCMO apresenta magnetorresistência negativa. (CHAHARA *et al.*, 1992) Pode ser considerado como magnetorresistência colossal (MRC) valores de magnetorresistência acima de 10000%. (FEDOSEEV *et al.*, 2013)

Figura 2.11 – As duas condições de campo aplicado nas quais foram realizadas as medidas: paralelo e perpendicular à superfície da super-rede.



FONTE: Elaborada pelo autor.

3. Resultados e Discussões

Nesta sessão são apresentados e discutidos os resultados obtidos para as super-redes citadas utilizando as técnicas descritas no capítulo anterior.

3.1 Difração de Raios X (DRX)

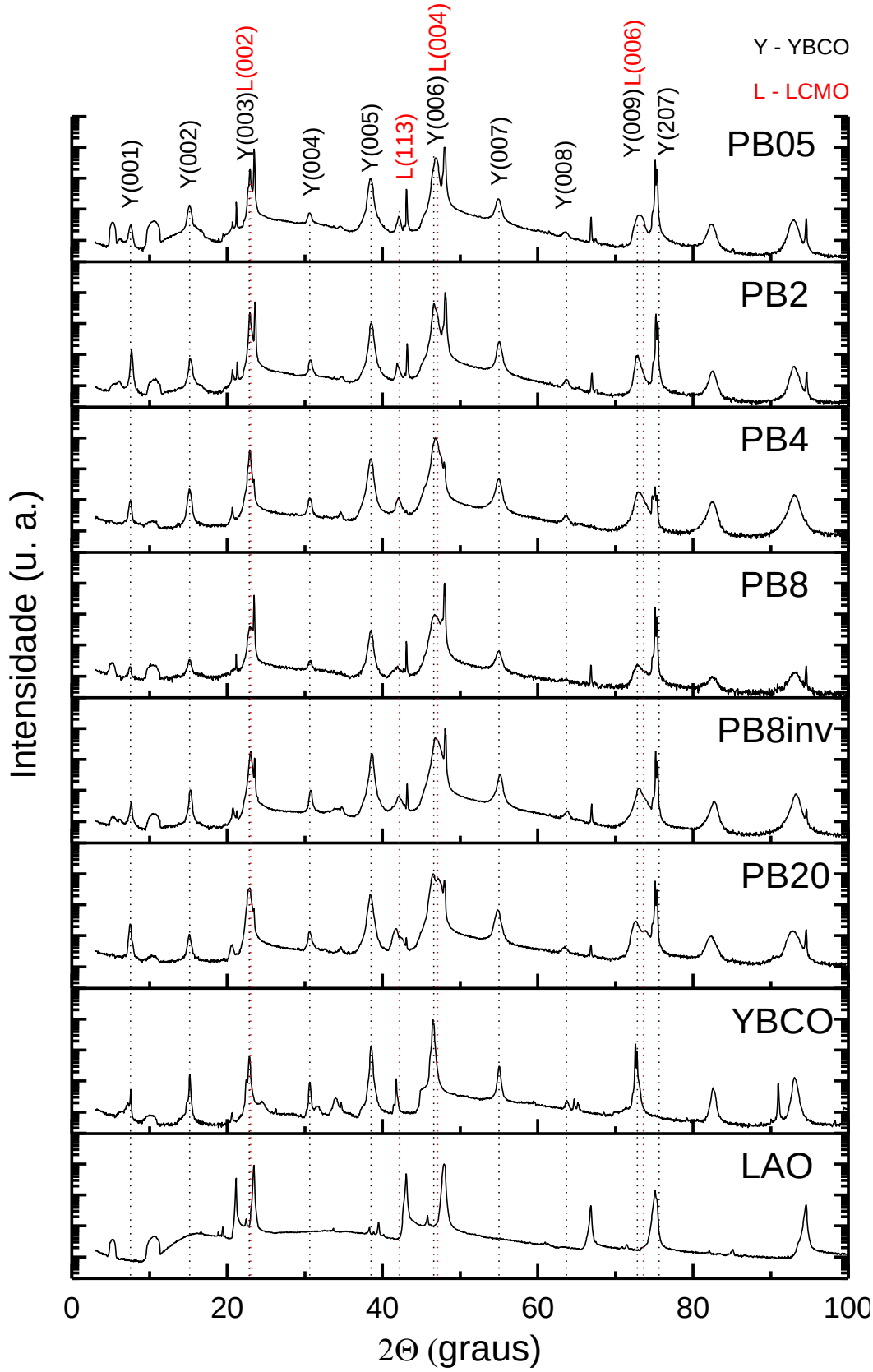
Os difratogramas obtidos para as super-redes YBCO/PBCO/LCMO preparadas com diferentes espessuras do isolante podem ser observados na Figura 3.1. As indexações dos picos foram feitas utilizando as fichas JCPDF 89-5732 ($YBa_2Cu_3O_7$) e JCPDF 89-6933 ($La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$). Os picos do PBCO, referentes à família (00ℓ), coincidem com os picos do YBCO e não foram indicados. Como referências foram também apresentados os difratogramas do substrato de LAO e do filme de 600 nm de YBCO depositado em substrato de LAO para efeito de comparação dos picos.

Pelos difratogramas é possível observar que os filmes possuem preferencialmente os planos da família (00ℓ). Vários picos do YBCO apresentam alargamento, que pode ser em decorrência da deformação da rede cristalina (CULLITY, 1956) ou uma variação no tamanho de cristalito. Este fato está mais evidenciado para a amostra com camada de PBCO de 0,5nm, PB05, e para a de 20nm, PB20. O que pode indicar que uma camada de PBCO de espessura média pode favorecer o ordenamento cristalino do YBCO.

Embora as análises das amostras tenham sido realizadas em configurações idênticas de equipamento, ao comparar-se os difratogramas das super-redes depositadas com camadas de 8nm de PBCO, observa-se que a PB8inv apresenta picos do YBCO com intensidades maiores relativas as do substrato LAO do que

aquelas do YBCO da PB8. Além disto, os picos do YBCO na amostra crescida com a primeira camada sendo de LCMO, mostram maior alargamento comparado com aqueles do PB8. Estas características podem estar relacionadas a uma cristalinidade menor da PB8inv, que parece apresentar maior número e menor dimensão de cristalitos espalhadores da radiação. Conclui-se que uma sequência de maior ordenamento cristalino é obtida quando o YBCO é depositado antes do LCMO.

Figura 3.1 – Difratogramas de raios X das amostras PB05, PB2, PB4, PB8, PB8inv, PB20, de um filme de YBCO de 600 nm e do substrato de LAO.



Na Tabela 3.1 constam os valores do parâmetro de rede calculados utilizando a posição observada para alguns picos do YBCO para os quais não se observa sobreposição entre eles. Para isso foram usadas as equações (2.1) e (2.2) com os índices h e k nulos conforme ocorre para os planos observados no difratograma. Nesta também é apresentada a dispersão do conjunto de valores obtidos para cada plano (DPP) e a dispersão para cada amostra (DPA).

Tabela 3.1 – Parâmetro de rede *c* dos picos encontrados nos difratogramas e suas respectivas dispersões calculadas para cada plano (DPP) e para cada amostra (DPA).

	c (Å)						
Pico	PB05	PB2	PB4	PB8	PB8inv	PB20	DPP
Y(001)	11,62	<u>11,47</u>	11,70	11,70	<u>11,55</u>	11,78	11,63 ±0,10
Y(002)	11,64	<u>11,62</u>	11,68	11,68	<u>11,58</u>	11,68	11,65 ±0,04
Y(004)	11,64	11,64	11,64	11,64	11,64	11,64	11,64
Y(005)	11,70	<u>11,65</u>	11,70	11,70	<u>11,65</u>	11,70	11,68 ±0,02
Y(007)	11,69	11,69	11,69	11,69	<u>11,62</u>	11,69	11,68 ±0,03
Y(008)	11,68	11,68	11,68	11,68	11,68	11,68	11,68
DPA	11,66 ±0,03	<u>11,63</u> ±0,07	11,68 ±0,02	11,68 ±0,02	<u>11,62</u> ±0,04	11,70 ±0,04	

Obs: Sublinhados se encontram os menores valores de *c* encontrados para cada plano.

Na tabela pode-se observar que as super-redes apresentam o valor médio do parâmetro *c* muito próximo aos encontrados na literatura para o YBCO (11,68 Å) e para o PBCO (11,71 Å). As amostras PB2 e PB8inv foram aquelas que produziram os mais baixos e mais distantes valores médios deste parâmetro, sendo estes distantes de 0,4 e 0,5%, respectivamente.

Quanto a relativamente alta dispersão observada para o caso da PB2, pode-se supor apenas que este processo de deposição produziu mais defeitos do que nos outros casos.

As amostras PB4 e PB8 apresentaram as menores diferenças em relação aos valores da literatura, provando melhores condições de espessura para a deposição de filmes altamente ordenados.

No caso do PB20, o valor médio encontrado se aproxima do próprio parâmetro do PBCO refletindo a proporção significativa deste cuprato na super-rede.

Analisando a dispersão calculada para cada plano da família (00ℓ), apenas para o pico Y(001) foi observado uma faixa larga de valores de *c*, o que pode estar relacionado a precisão limitada do equipamento nesta faixa de posição 2θ.

As mesmas configurações de equipamento foram utilizadas para analisar as amostras ST2 e CE2 cujos resultados estão na Figura 3.2. Da mesma forma que na figura anterior, os difratogramas do YBCO e do LAO são adicionados para referência e os picos do YBCO e do LCMO são indexados.

Na Tabela 3.2 estão os parâmetros de rede calculados com as equações (2) e (3) para alguns picos do YBCO. A dispersão do conjunto de valores obtidos para cada amostra (DPA - Dispersão dos Parâmetros para cada Amostra) pode ser utilizada para avaliar o grau de distorção do parâmetro de rede.

Figura 3.2 – Difratograma das amostras PB2, ST2, CE2, do filme de YBCO e do substrato de LAO.

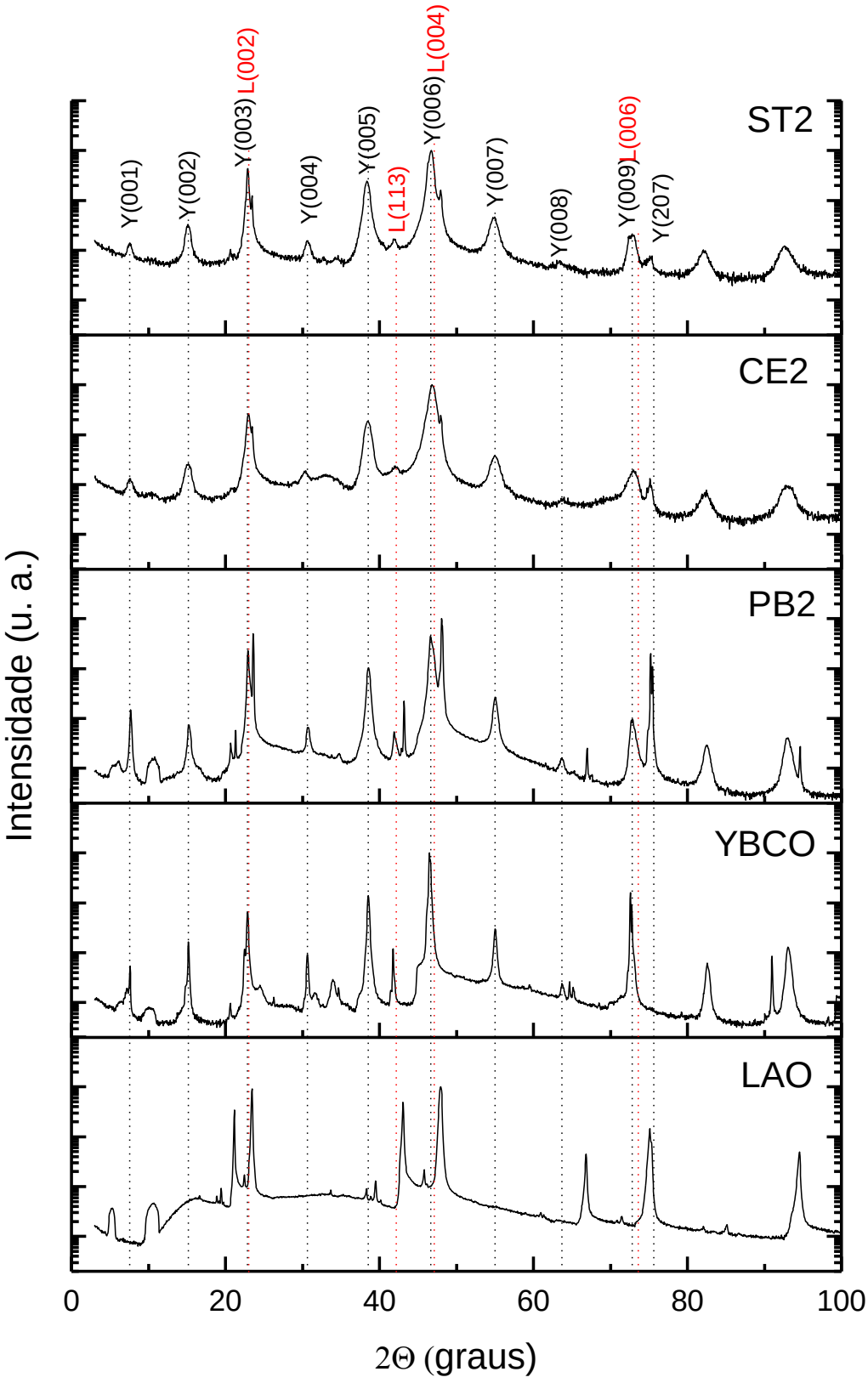


Tabela 3.2 – Parâmetro de rede *c* dos picos encontrados nos difratogramas das amostras PB2, ST2 e CE2 e suas respectivas dispersões para cada amostra (DPA).

	c (Å)		
Pico	PB2	ST2	CE2
Y(001)	11,47	11,70	11,70
Y(002)	11,62	11,69	11,65
Y(004)	11,64	11,64	11,68
Y(005)	11,65	11,73	11,68
Y(007)	11,69	11,69	11,69
Y(008)	11,68	11,69	11,66
DPA	11,63 ±0,07	11,69 ±0,03	11,68 ±0,02

Os parâmetros encontrados para as amostras com 2nm de espessura de isolante estão todos em concordância com o parâmetro *c* do YBCO, indicando que a estrutura do supercondutor está presente em todas as super-redes apesar das distorções que são normalmente introduzidas pela variação das estruturas cristalinas das camadas depositadas em sequência.

Normalmente, o grau de distorção da rede cristalina é diretamente proporcional ao número de monocamadas necessárias para formar a camada do material. Entretanto, não foi observada esta tendência para os valores de *c* encontrados para os três isolantes de 2nm de espessura.

A estrutura cristalina do óxido de cério (CEO) apresenta compatibilidade com a diagonal da célula unitária do YBCO, e são necessárias cerca de 4 monocamadas para completar a camada de 2nm.

O STO apresenta parâmetros *a* e *b* muito próximos aos do YBCO, contudo, seu parâmetro *c*, é quase 1/3 do valor do YBCO, portanto é preciso ter um empilhamento de 5 células unitárias para se atingir a espessura de 2nm de filme.

Levando em consideração que a amostra PB2 foi, dentre as super-redes com PBCO, a que apresentou valores de *c* mais distantes do esperado, e que novamente se destacou entre as super-redes com outros isolantes de mesma espessura, conclui-se que realmente o processo de deposição desta amostra foi prejudicado.

Utilizando os dados de posição (2θ) e de largura a meia altura (FWHM) do pico Y(007) na equação 2.3, calculou-se o tamanho médio dos cristalitos apresentados na Tabela 3.3. Este cálculo foi realizado apenas para o Y(007) em virtude deste pico apresentar boa definição em todos os difratogramas e não sofrer sobreposição. As informações sobre o cristalito estão relacionadas à estrutura do YBCO, embora possa existir influência do pico do PBCO.

Tabela 3.3 – Tamanho médio dos cristalitos calculados com as informações do pico de difração referente ao plano Y(007).

Amostra	2θ (°)	FWHM (rad)	τ (nm)
PB05	54,9	0,015	10,3
PB2	55,1	0,011	14,1
PB4	54,9	0,013	11,6
PB8	55,0	0,018	8,8
PB8inv	55,1	0,011	14,6
PB20	54,9	0,013	12,0
ST2	54,9	0,025	6,4
CE2	55,0	0,028	5,7

Embora os dados de tamanho dos cristalitos não mostrem uma tendencia em função do aumento da espessura do isolante PBCO e estejam substimados devido à ausência de correção da deformação introduzida pelo difratômetro, algumas considerações podem ser feitas e reforçadas pelas texturas observadas nas análises de microscopia de força atômica que serão apresentadas na sequência.

Por exemplo, a ordem de deposição a partir do substrato modifica significativamente a cristalinidade da camada de YBCO, como se observa no aumento do tamanho médio de cristalito do PB8inv relativo ao PB8.

Em segundo lugar, a super-rede com isolante de óxido de cério apresenta os menores cristalitos de YBCO de todo o conjunto, e pode produzir uma textura de camada, seja de YBCO ou de LCMO, mais uniforme que os outros isolantes.

Uma vez que os cristalitos são da ordem de uma dezena de nanometros, pode-se classificar as camadas como policristalinas com orientação preferencial dos planos (00l). As observações ao AFM que serão mostradas na seção seguinte indicarão que

a rugosidade das superfícies, embora muito maior que os cristalitos, são influenciadas por suas dimensões. O densidade de corrente crítica (J_C) sofre influência do contorno de grãos do filme, essas regiões, no YBCO, podem ser consideradas como uma junção supercondutor-normal-supercondutor (AGHABAGUERI *et al.*, 2016). Sendo assim, quanto maior o número de grãos, menor será J_C e maior será a resistividade.

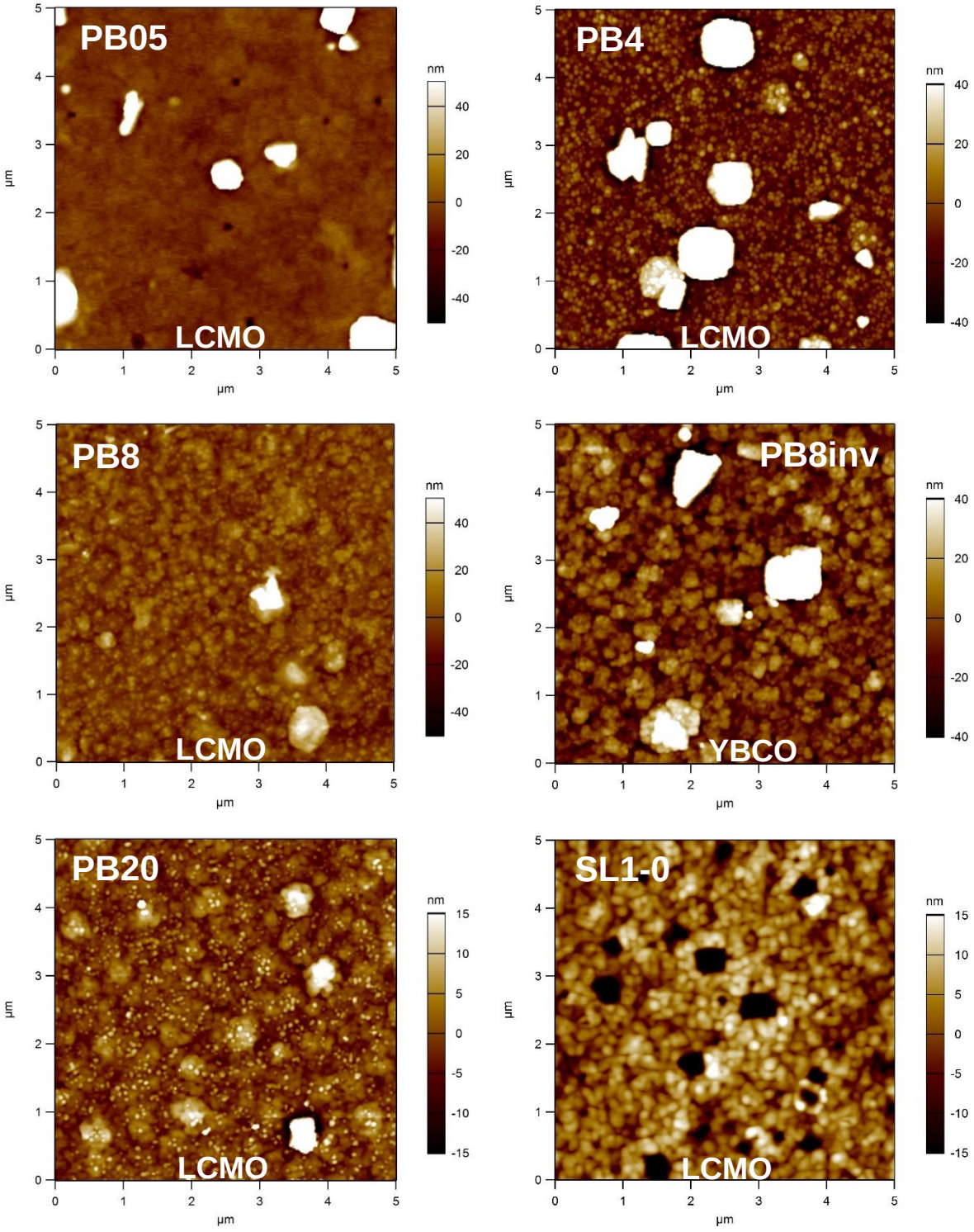
3.2 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Nesta seção são apresentadas primeiramente as análises realizadas para as super-redes constituídas com a camada do isolante PBCO depositada com espessuras variadas.

Em seguida serão comparadas as análises realizadas nas amostras PB2, ST2 e CE2 preparadas com diferentes isolantes de apenas 2 nm de espessura.

Na Figura 3.3 são apresentadas as imagens de topografia das amostras PB05, PB4, PB8, PB8inv e PB20 realizadas no Centro de Microscopia da Universidade Federal de Minas Gerais. Como referência foi também analisada uma amostra de super-rede que segue o padrão de deposição $(YBCO_{20nm}/LCMO_{10nm})_{x20}$, a amostra SL1-0, ou seja, que não possui camada isolante entre o supercondutor e o ferromagneto. Todas as imagens foram obtidas em uma área de 5 x 5 μm^2.

Figura 3.3 – Imagens da topografia das amostras PB05, PB4, PB8, PB8inv, PB20 e SL1-0.



Conforme visto nas imagens, à medida que a camada de PBCO se torna mais espessa, maiores são as ilhas formadoras da superfície. O aumento da espessura de PBCO, de 0,5 a 20 nm, promove uma textura gradualmente mais grosseira do LCMO no topo da amostra. As regiões brancas que aparecem na superfície de algumas das

amostras são constituídas do próprio material da superfície, porém que podem ser resultado de deposição não homogênea (YONAMINE, 2014).

A superfície visualizada na amostra PB8inv não é constituída de LCMO, mas de YBCO. Esta apresenta textura mais grosseira com relação ao PB8, com uma distribuição mais larga de tamanho das ilhas. A irregularidade desta superfície foi melhor avaliada em outro equipamento ao calcular a rugosidade, a partir de análises no modo contato, em uma região de aproximadamente 0,8 μm^2, mostrada na Figura 3.4. Esta textura reflete rugosidade razoavelmente mais alta que aquela encontrada para a PB4, como visto na Tabela 3.4. Não foi possível relacionar esta textura com a possível desordem causada pela inversão do processo de deposição.

Na ausência da camada isolante, caso da amostra SL1-0, observa-se a formação de poros com aproximadamente 0,5μm de diâmetro em média. A presença de menores poros observados também na amostra PB05 reforça a suposição de que a camada intermediária do isolante atua como uma base mais favorável para a deposição uniforme da próxima camada.

Os pequenos pontos mais claros presentes no PB20 são partículas oriundas da tinta de prata utilizada nas medidas elétricas que não puderam ser removidas daquelas superfícies.

O cálculo da rugosidade R_{SM} utilizando a definição citada na seção 2.4 foi realizado utilizando as imagens de topografia de algumas das amostras obtidas no equipamento Park (UNESP) e são apresentadas na Tabela 3.4.

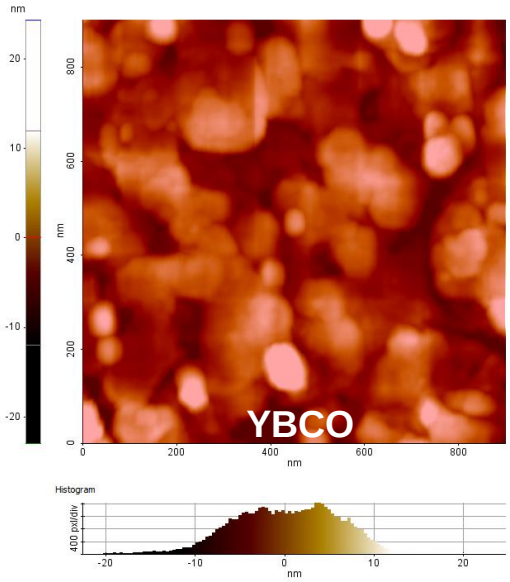
Tabela 3.4 – Rugosidade, R_{SM}, calculada para algumas amostras utilizando as áreas listadas.

Amostra	**Área (μm^2)**	**R_{SM} (nm)**
PB2	1,0067	199,9
PB4	1,0144	187,7
PB8inv	0,8508	218,8
PB20	1,0101	325,6

As avaliações de rugosidade R_{SM} foram realizadas apenas para algumas amostras, porém, considerando a tabela e as imagens da Figura 3.3, pode-se inferir que existe de fato um aumento da rugosidade da superfície a medida que a proporção

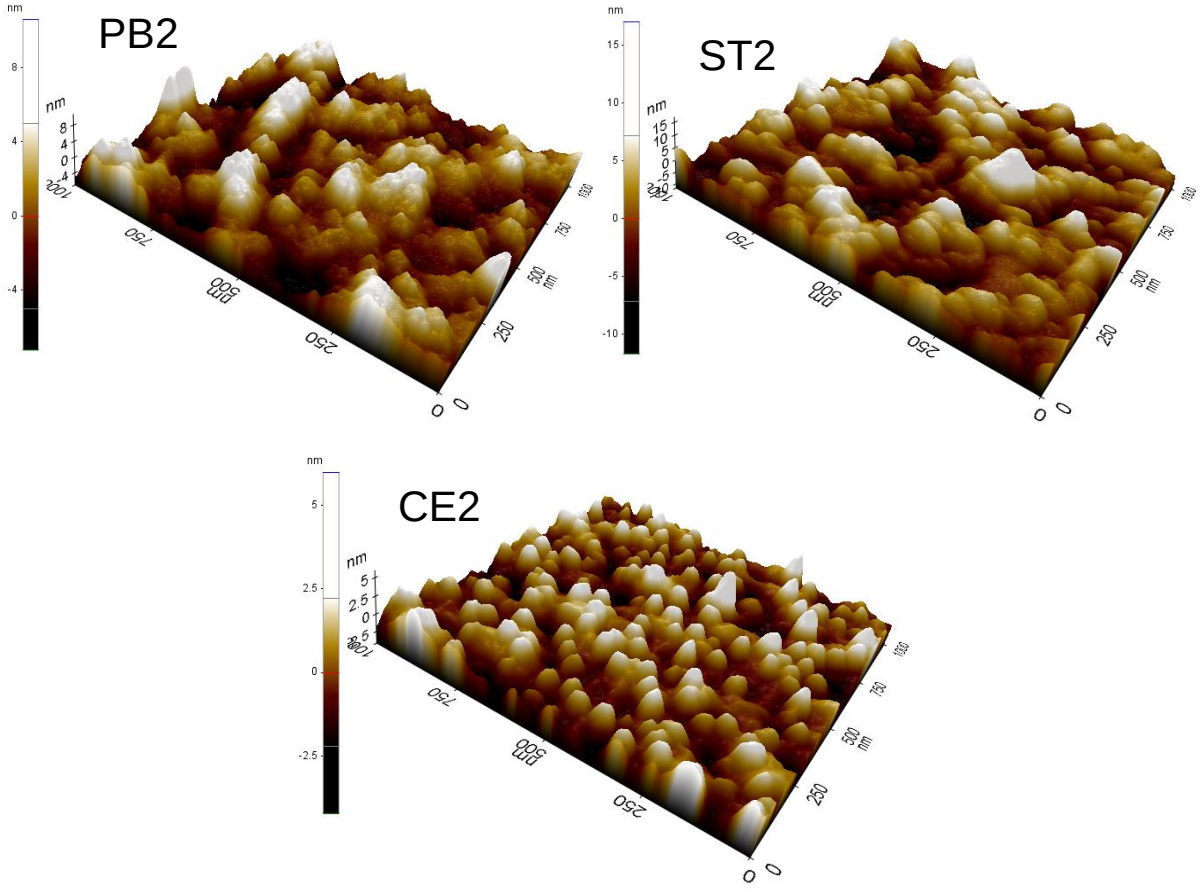
de isolante aumenta na super-rede. Esta rugosidade atinge o ponto mais alto quando a espessura do PBCO é igual ao das camadas de YBCO e de LCMO.

Figura 3.4 – Imagem de AFM da amostra PB8inv observada em área de 0,81 μm^2.



Passando à comparação entre as texturas do LCMO para as amostras feitas com os diferentes isolantes com 2 nm de espessura, na Figura 3.5 são mostradas as imagens de regiões de aproximadamente 1 x 1 μm^2 que foram obtidas no equipamento Park Systems, modelo XE7 no modo não contato.

Figura 3.5 – Topografia 3D das PB2, ST2 e CE2 em uma região de 1 x 1 μm^2.



Embora as superfícies destas amostras sejam todas do mesmo material, o LCMO, as suas texturas são bastante diferentes.

A super-rede preparada com óxido de cério, CE2, apresentou uma superfície muito mais regular, formada de ilhas de tamanhos menores e mais numerosos. A escala vertical indica que estes elementos são formados de colunas que raramente ultrapassam 2,5 nm a partir da altura de referência.

Nos casos da PB2 e da ST2, foram observadas superfícies bastante irregulares, formadas de ilhas em média maiores que aquelas da amostra CE2. A barra associada à primeira indica textura com limites um pouco maiores em amplitude do que aqueles observados para a amostra CE2. Porém, a super-rede ST2 apresentou maior barra de variação de altura das ilhas e de profundidade dos vales, podendo chegar a mais de 10 nm em cada um dos casos.

Na Figura 3.6 é mostrada a configuração em 2D da superfície da amostra ST2 o que possibilitou melhor vislumbre das conexões entre algumas ilhas formando regiões retangulares. Esta textura é semelhante aquela mostrada na Figura 3.7,

reportada por Fedoseev *et al*. (FEDOSEEV, 2013), da superfície da super-rede LCMO/STO preparada e analisada por microscopia eletrônica de varredura e emissão de campo.

Em seu artigo o autor descreve a superfície observada como um mosaico de cadeias interconectadas de ilhas retangulares formadas por crescimento colunar. Portanto, na amostra ST2 este mesmo processo pode estar ocorrendo visto que a LCMO/STO é uma das interfaces presentes nesta amostra.

Figura 3.6 – AFM mostrando a topografia 2D da super-rede ST2 (2 x 2 μm^2).

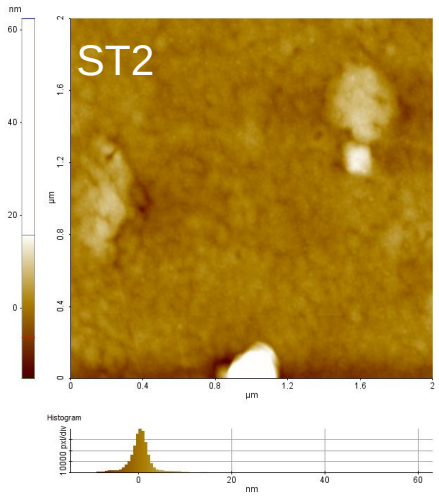
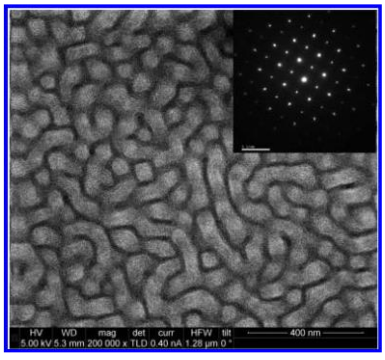


Figura 3.7 – Imagem de microscopia eletrônica de varredura e emissão de campo (FEG-MEV) de superfície da super-rede $(LCMO\text{-}3\ nm/STO\text{-}3\ nm)_{x30}$ preparada por Fedoseev et al. 2013.



Imagens da topografia em 2D analisadas para as mesmas super-redes em regiões de aproximadamente 1 x 1 μm^2 foram utilizadas para o cálculo da rugosidade das superfícies que são apresentadas na Tabela 3.5.

Em acordo com as observações feitas nas imagens anteriores sobre a textura do CE2, a sua rugosidade é a menor destas amostras analisadas. Enquanto a do ST2

e do PB2 se apresentam bem próximas - cerca de 10% de diferença entre elas – sendo praticamente o dobro da rugosidade encontrada para a CE2. A baixa rugosidade observada em CE2 pode estar relacionada a compatibilidade do seu parâmetro de rede com os parâmetros *ab* do LCMO.

No caso do ST2, uma possível causa da rugosidade é a quantidade de monocamadas existentes em 2nm do isolante. O STO possui parâmetro de rede de 3,905 Å, e é necessário aproximadamente 5 células unitárias para formar uma camada da super-rede, como mostrado na Tabela 2.3 – o acúmulo da diferença entre os parâmetros de rede *ab* pode ser a causa da alta rugosidade observada para este caso, e o STO é o composto que apresenta maior diferença nos valores do parâmetro, como consta na Tabela 2.2.

Tabela 3.5 – Rugosidade, R_{SM}, calculada para as áreas listadas abaixo.

Amostra	**Área (μm²)**	**R_{SM} (nm)**
PB2	1,0067	199,9
ST2	1,0150	219,2
CE2	1,0045	112,7

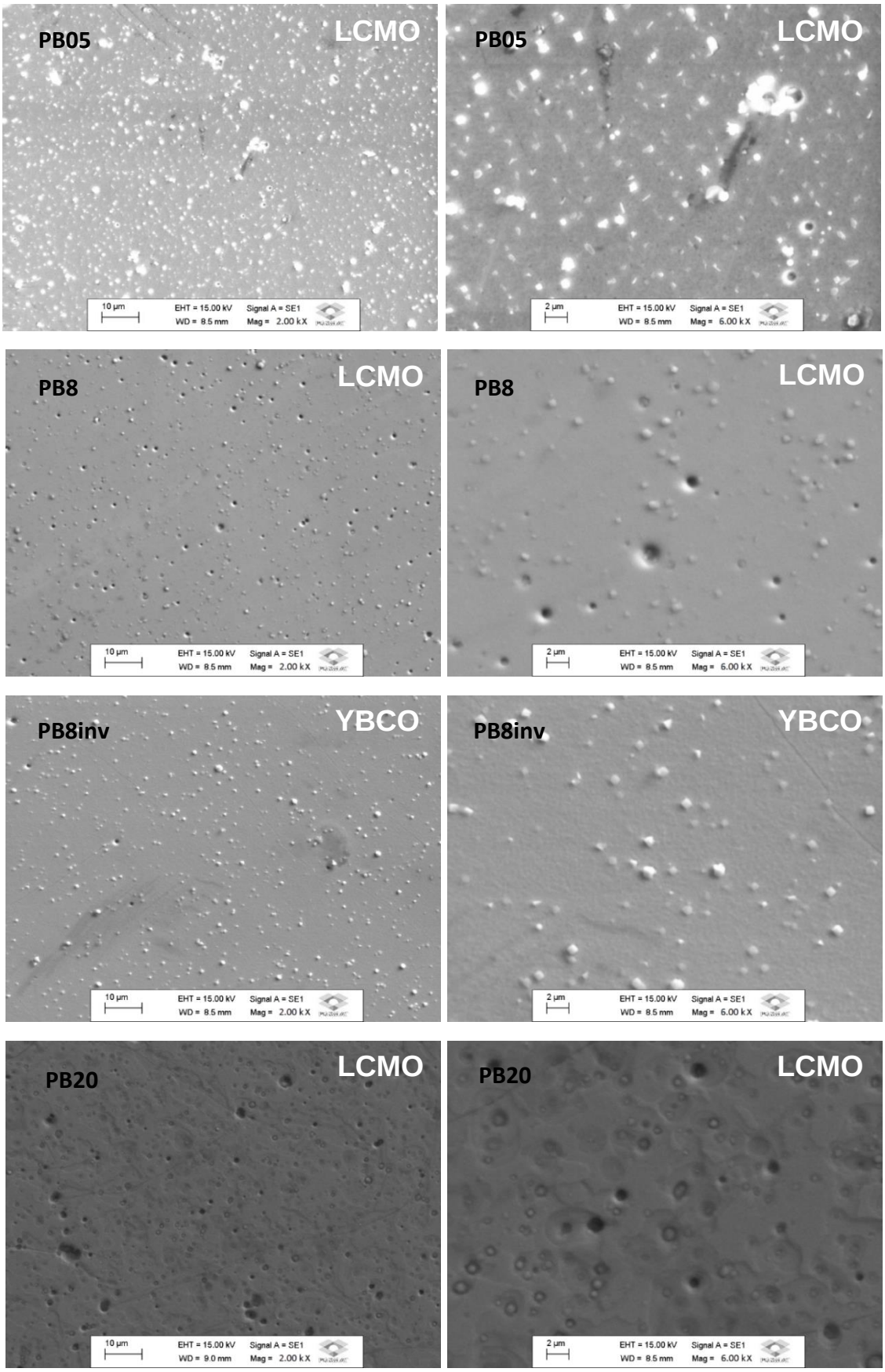
3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens das superfícies das amostras PB05, PB8, PB8inv e PB20 são mostradas na Figura 3.8. As micrografias foram obtidas com ampliação de 2.000 e 6.000 vezes (2kx e 6kx)

Comparando as amostras PB8, PB20 com a PB8inv, observou-se que a superfície analisada neste último caso, o YBCO, praticamente não apresenta poros, enquanto o LCMO exposto nas superfícies das outras amostras poros de tamanhos variados são observados nas ampliações de 2k e 6k vezes. Não foi possível concluir se este fato está relacionado ao material ou à sequência de deposição.

Considerando somente as amostras com a sequência padrão de deposição, a amostra PB8 foi a que apresentou superfície mais uniforme. Os poros e aglomerados são menores do que os presentes nas outras amostras.

Figura 3.8 – MEV das amostras PB05, PB8, PB8inv e PB20 (2kx e 6kx).



Também foram realizadas medidas de EDS para o PB8 e PB8inv, e foram determinados os percentuais atômicos de seus componentes considerando três pontos aleatórios da superfície de cada amostra. Os resultados obtidos estão presentes da Tabela 3.6.

Tabela 3.6 – Percentual em peso dos elementos encontrados pelo EDS nas amostras PB8 e PB8inv.

	O (%)	Ca (%)	Mn (%)	Cu (%)	Y (%)	Ba (%)	La (%)	Pr (%)
PB8	53 ±3	2,2 ±0,2	5,6 ±0,5	13 ±1	3,2 ±0,2	9,2 ±0,7	5,3 ±0,4	1,8 ±0,2
PB8inv	52 ±3	2,1 ±0,1	5,7 ±0,4	14 ±1	3,8 ±0,3	8,6 ±0,6	5,3 ±0,4	1,4 ±0,2

Pode-se observar que ambas amostras apresentam todos os elementos esperados e com percentuais muito parecidos. Algumas variações ocorreram devido a grande penetração do feixe de análise comparativamente à espessura total das camadas que é de 960nm. Ou seja, alguns dos elementos são detectados em muitas das camadas, como o cobre, o bário e o oxigênio.

3.4 Medidas Elétricas feitas no EFM

As medidas de EFM das amostras PB05, PB4, PB8, PB8inv, PB20 e SL1-0 foram realizadas com diferença de potencial de 3V aplicada nos dois sentidos, sendo apenas um dos casos apresentado na figura a seguir.

Nas imagens da Figura 3.9 obtidas com a tensão negativa, as regiões mais escuras indicam onde existe maior densidade de carga. Estes domínios podem corresponder a uma região de maior densidade de defeitos ou estarem relacionados a uma região de maior mobilidade de elétrons não ligados.

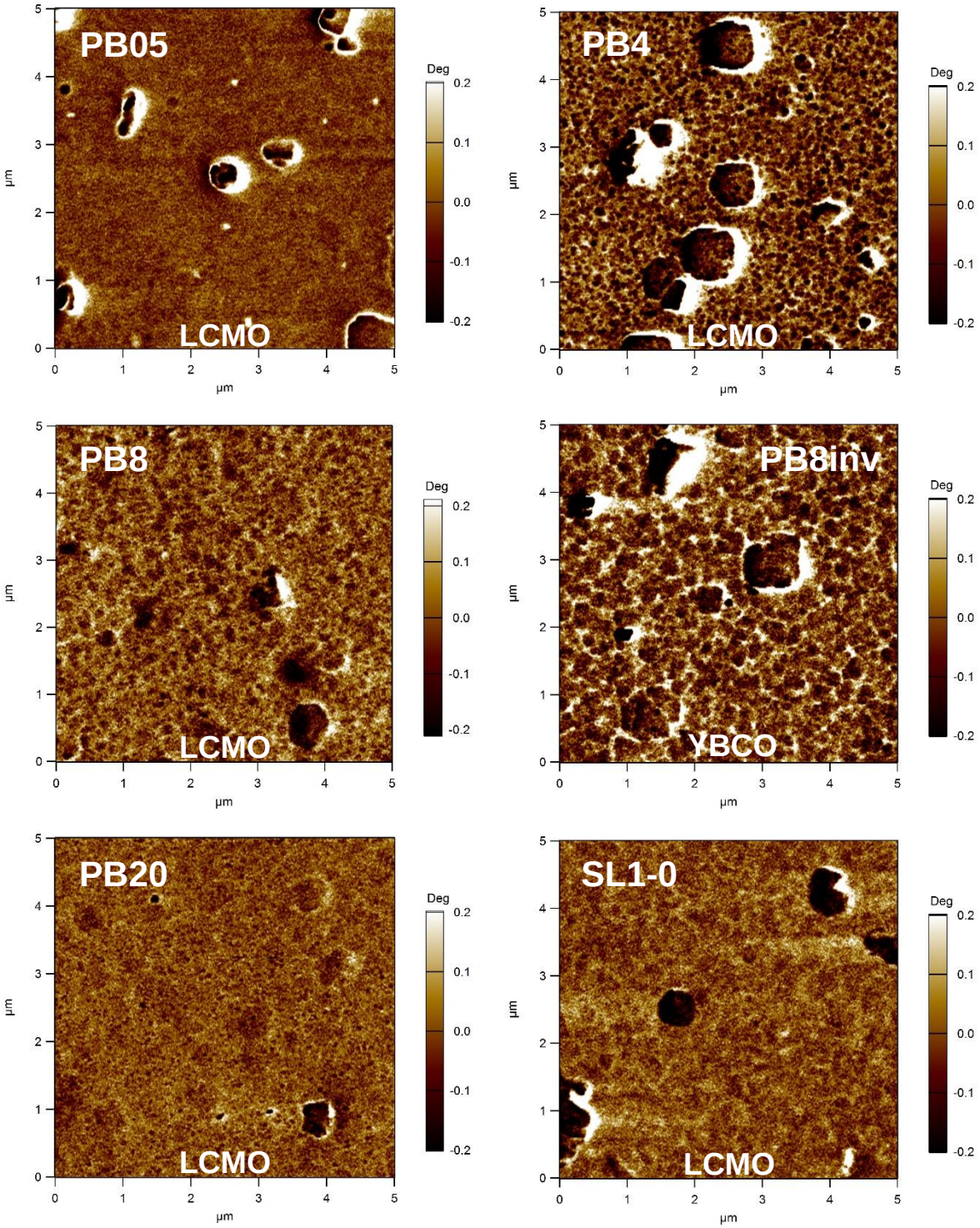
Observando a sequência de imagens de 0,5 a 8nm, nota-se que as ilhas de alta densidade de carga (escuras) crescem junto com a espessura do PBCO. Tal evolução não é observada para a PB20, que mostra um mapeamento de cargas muito mais distribuído e, semelhantemente a PB05, constituída de regiões de carga quase pontuais porém com domínios e intensidade maiores.

A amostra SL1-0, sem camada de isolante mas com espessura de LCMO duas vezes maior que a de YBCO, também apresenta semalhança com estas últimas amostras pois exibe distribuição de cargas sem grandes contrastes. Porém, os domínios de alta densidade de carga são retangulares, interconectados e chegam a 500nm de comprimento. Um paralelo pode ser traçado entre as características das amostras SL1-0 e a PB20, pois ambas possuem espessura total de 1200nm, e podem ser consideradas formadas de uma proporção 1:2 de YBCO:isolante se considerarmos o LCMO como um isolante elétrico. De fato as medidas elétricas feitas anteriormente mostraram que estas possuem comportamentos semelhantes para as curvas resistividade versus temperatura. É importante lembrar que as medidas de EFM foram feitas em temperatura ambiente, o que significa que as camadas podem ser mais (PBCO, STO, CEO, LCMO) ou menos (YBCO) isolantes elétricos, mas nunca supercondutoras.

As amostras PB8 e PB8inv possuem em suas superfícies o LCMO e o YBCO, respectivamente. E seus mapeamentos de carga são bastante diferentes, como seria esperado para materiais diferentes, além da citada inversão na ordem de deposição. Para o PB8inv os domínios são em média maiores, possuem maior amplitude de carga (mais escuras) e com grandes variações ao redor (brancas). Enquanto o PB8 exibe distribuição de cargas mais uniforme e mais interconectada. Consequentemente, estas devem ser as características de uma superfície constituída de um material mais isolante comparado com um mais condutor.

No segundo caso, com a ddp invertida, foi observado leve atenuação do contraste entre as regiões escuras e claras demonstrando que as cargas se encontram mais distribuídas sobre a superfície.

Figura 3.9 – EFM com tensão negativa das amostras PB05, PB4, PB8, PB8inv, PB20 e SL1-0 em uma região de 5x5μm^2.



3.5 Medidas Elétricas

Para determinação do comportamento da resistividade ao longo do aquecimento (ou resfriamento) foram realizadas as medidas de tensão em função da temperatura, sendo a resistividade calculada pela equação (2.7). Estas medidas foram feitas sob três configurações: sem campo magnético aplicado e com campo magnético aplicado perpendicularmente e paralelamente ao plano da super-rede. O campo aplicado foi de 0,8T e foi gerado por ímã permanente de alta intensidade.

Nas medidas feitas com as super-redes PB05, PB2, PB4 e PB20 utilizou-se corrente constante de 0,4mA, distância de 1mm entre os eletrodos fixados sobre a camada de LCMO e suas secções transversais são de 4000, 4200, 4400 e 6000 μm^2, respectivamente. Enquanto para as medidas elétricas do PB8inv foi sempre utilizada corrente de 1mA, a distância entre os eletrodos fixados sobre a camada de YBCO foi de aproximadamente 1mm e considerou-se a área da secção transversal igual a 4800 μm^2.

Nos próximos parágrafos serão feitas discussões e comparações qualitativas com os resultados anteriores mostrados na Figura 1.17.

Neste sentido, observa-se que as primeiras medidas obtiveram grandes variações na resistividade, entre 10^{-5} e $10^{-11}\Omega$.m, ao longo da varredura de temperatura, enquanto os dados obtidos nestes experimentos (no LMSCN) foram restritos a variações dentro de 10^{-5} – 10^{-6} Ω.m para a mesma faixa de temperatura. Os valores podem realmente diferir consideravelmente visto que estas medidas envolvem resistências de contato e de circuito criado na montagem. Além disto o equipamento utilizado nas medidas anteriores é de elevada precisão (PPMS).

Com relação às temperaturas registradas, cabe reforçar que as temperaturas críticas foram comparáveis entre os dois conjuntos de dados. Porém, divergências entre a calibração de cada sistema de medidas e também na localização do sensor relativamente à amostra podem ter ocorrido.

Mas por outro lado, a largura da transição, que costuma ser associada à qualidade da amostra, pode ser um meio de avaliação da degradação das super-redes devido à absorção de umidade do ar e à própria manipulação das amostras. A presença de água ou hidroxilas na superfície dos filmes promove alteração da estequiometria de oxigênio nos filmes, a qual influencia fortemente a transição

supercondutora. De fato foi observado o alargamento da transição quando comparamos as curvas de resistividade de algumas das amostras, tal como para PB8, cujo $\Delta T_{transição}$ passou de 2K para 6K quando não houve aplicação de campo, mesmo tendo sido armazenada em recipiente fechado e acompanhada por silica gel.

Apesar do descrito acima, a maior discrepância observada entre as medidas realizadas recentemente e aquelas feitas no equipamento PPMS estão na ausência dos agudos vales encontrados abaixo da temperatura de transição nas amostras PB05, PB2 e PB4, os quais são comentados na seção 2.6.2. Esta divergência pode estar relacionada à falta de resolução inerente do sistema de medidas do LMSCN ou devido à degradação das amostras.

Sobre os gráficos de tensão em função da corrente aplicada, estes não possibilitaram análises mais profundas por razões que serão expostas mais adiante no texto. Entretanto, apresentam similaridade aos obtidos anteriormente quando se refere à presença de resistividade elétrica residual em estado supercondutor. Esta característica parece ser decorrente da interação do YBCO com as outras camadas que são mais isolantes. Porém, sua origem não está completamente explicada.

Complementarmente, foi calculada a magnetorresistência de cada amostra utilizando a equação (2.8) como meio de avaliar a capacidade de aplicação das super-redes em dispositivos eletrônicos.

Na sequência são apresentadas as curvas de resistividade em função da temperatura e de magnetorresistência para todas as amostras.

As curvas obtidas para a PB05 são mostradas na Figura 3.10. Devido as oscilações de tensão ocorridas durante as medidas não foi possível determinar a temperatura exata do início da transição para cada configuração apesar de estarem bastante próximas de 86K.

Com a aplicação do campo magnético espera-se que a temperatura critica de um supercondutor sofra uma queda simplesmente pelo avanço do campo magnético na superfície hipotética da Figura 1.2 apresentada. No entanto, no caso das super-redes de camadas SC-FM existe ainda outra contribuição que está associada a proximidade do ferromagneto. Nesta configuração, mais desfavorável para a transição supercondutora, existe ainda o estado de alto ordenamento (abaixo da Temperatura de Curie) e de alta intensidade do campo no interior e ao redor do ferromagneto. Esta interação deve ocorrer principalmente quando o campo atua paralelamente ao

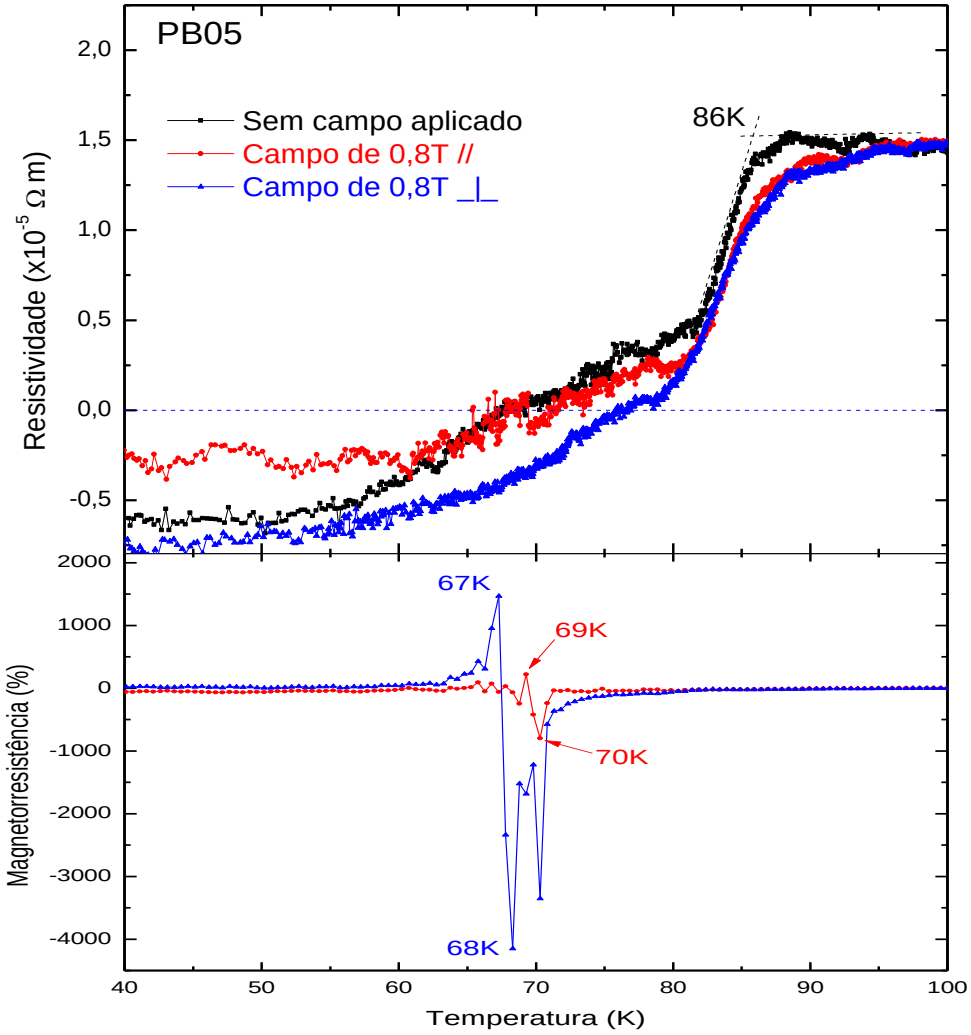
ferromagneto, mas não se exclui a possibilidade de interação também com um campo magnético na direção perpendicular às camadas.

Entretanto, nas curvas de resistividade obtidas com campo aplicado observa-se apenas um pequeno alargamento evidenciado pela redução da inclinação da reta que indica a transição supercondutora. Na verdade, a camada ultrafina de isolante, 0,5 nm, pode não estar bloqueando a interação entre as camadas supercondutora e a ferromagnética. Pode-se discutir quanto à confiabilidade de tal espessura de camada, no entanto, em medidas feitas com super-redes preparadas sem deposição de isolante, observou-se comportamento completamente distinto deste (YONAMINE, 2014).

A resistividade negativa e descendente com a temperatura indica a possibilidade de fem induzida termicamente. Diferenças de temperatura entre regiões da amostra, por menores que sejam, podem gerar força eletromotriz capaz de alterar tensões tão pequenas quanto estas registradas para o cálculo da resistividade.

Nas curvas de magnetorresistência, presentes na base da Figura 3.10, foi possível distinguir picos para as duas direções do campo. Estes estão localizados abaixo da transição supercondutora. Porém, ocorrem em uma região de temperatura, entre 67 e 70 K, na qual os sinais de tensão registrados para a amostra podem estar sobrepostos a outros sinais de origem térmica.

Figura 3.10 – Curvas de ρ x T obtidas sem e com campo magnético de 0,8T aplicado paralelo e perpendicularmente aos planos da super-rede PB05. As curvas de magnetorresistência são apresentadas para ambos os campos no gráfico inferior.

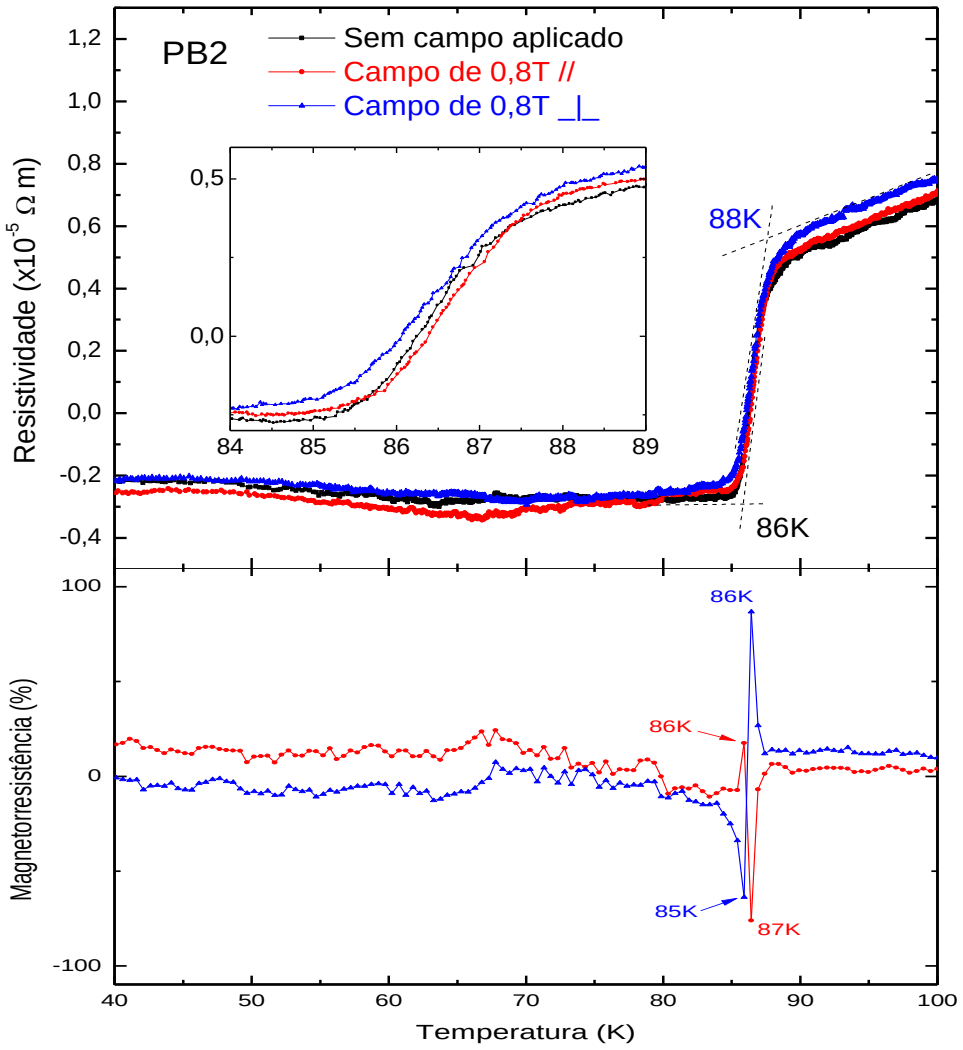


A seguir estão os gráficos que mostram as propriedades elétricas da amostra PB2. Na Figura 3.11 as curvas de resistividade mostraram dados bastante estáveis, com transição mais estreita e iniciada acima, em aproximadamente 88K, daquela observada para a amostra com isolante de 0,5nm. Isto indica que as propriedades supercondutoras estão sendo mais preservadas devido a maior separação entre as camadas SC e FM. As configurações de aplicação de campo não afetaram os parâmetros da curva de resistividade, o que pode estar também associado ao bloqueio oferecido pelo isolante mais espesso.

No gráfico inserido é mostrado detalhe da região de transição comprovando a proximidade entre as curvas. Entretanto a magnetorresistência da super-rede não é nula na faixa de temperatura do experimento e atinge pico quando a amostra completa

a transição supercondutora. Os picos ocorrem entre 85 e 87K e possuem proporções semelhantes para as duas direções de campo. Porém, no caso do campo aplicado paralelamente, o pico de MR foi negativo, conforme costuma ser observado para o ferromagneto LCMO. Entretanto, o pico positivo deve ter sua origem em alguma forma de interação entre o campo perpendicular e as camadas , visto que o YBCO não apresenta normalmente picos.

Figura 3.11 – Curvas de ρ x T obtidas sem e com campo magnético de 0,8T aplicado paralelo e perpendicularmente aos planos da super-rede PB2. As curvas de magnetorresistência são apresentadas para ambos os campos no gráfico inferior.

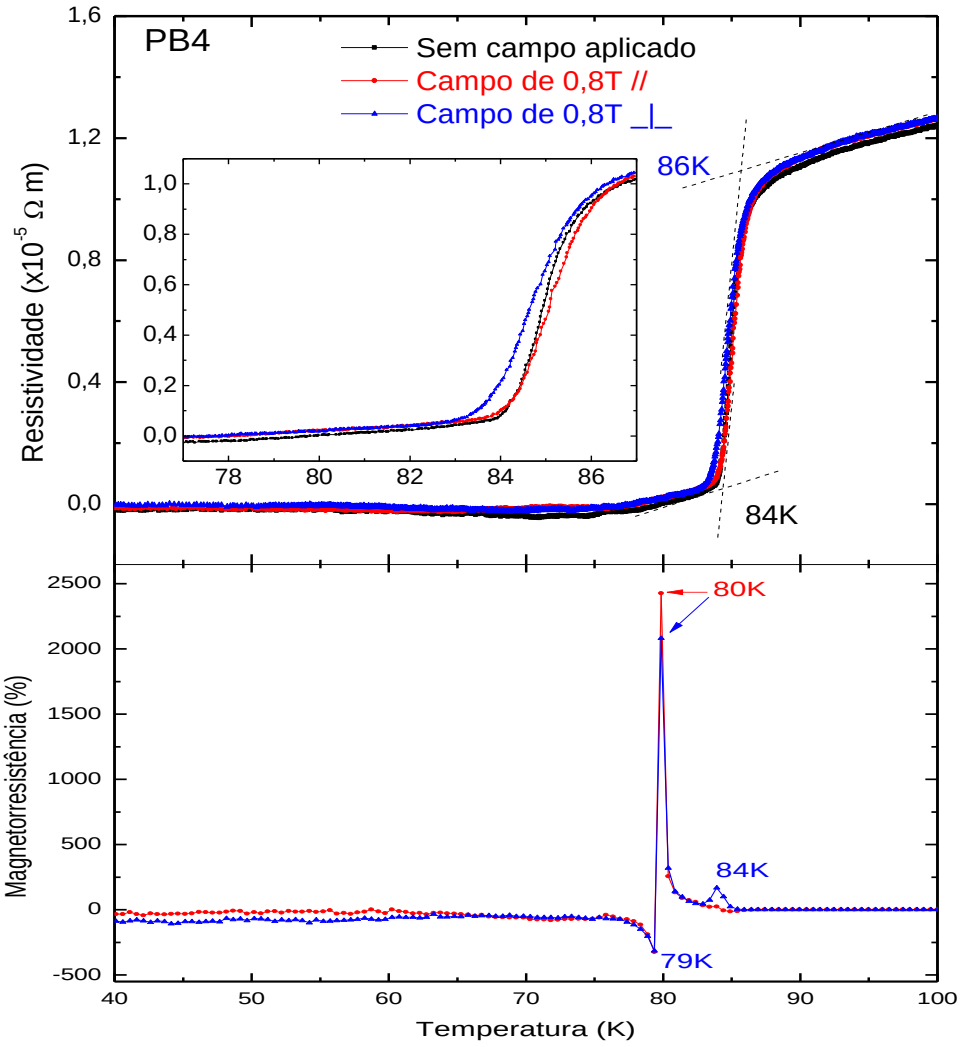


Na Figura 3.12 são apresentadas as curvas registradas para a amostra PB4. Desta vez as curvas levantadas estão ainda mais coincidentes. A transição de cada curva é tão estreita quanto a verificada para a amostra com isolante de 2nm, embora

se inicie em temperatura um pouco mais baixa, 86K. Não foi possível definir com certeza se a causa da ausência de alteração relevante foi o bloqueio introduzido pelo isolante ou a relativamente baixa magnitude do campo aplicado. A primeira suposição pode ser também a causa do comportamento praticamente invariante do comportamento da amostra anterior sob o campo magnético aplicado.

No gráfico inferior um pico de magnetorresistência positiva e de grande intensidade foi observado na mesma faixa de temperatura para as duas direções de campo. Estes não estão relacionados a transição supercondutora pois estão a 4K abaixo dela.

Figura 3.12 – Curvas de ρ x T obtidas sem campo aplicado e com campo de 0,8T aplicado perpendicular e paralelamente aos planos da super-rede PB8inv. No gráfico inferior são apresentadas as curvas de magnetorresistência para ambos os campos.



Quanto às discordâncias em relação às medidas comentadas na sessão 1.9, dentro da precária precisão das medidas, não foi constatado a presença dos vales agudos mostrados na Figura 1.17. Os picos encontrados anteriormente têm sido observados em algumas circunstâncias e é objeto de pesquisa conduzida pelo grupo australiano em cujas dependências foi preparado este conjunto de super-redes. Não foi possível justificar a ausência dos picos de outra forma que não seja por meio dos limites de precisão das medidas introduzido pela montagem e pelos contatos elétricos.

As curvas do PB8inv são apresentadas na Figura 3.13, sendo que esta amostra teve suas propriedades elétricas analisadas pela primeira vez desde sua preparação. Cabe esclarecer que não foi possível realizar as medidas do PB8 no LMSCN, devido a suas diminutas dimensões, impossibilitando a comparação com a medida correspondente da Figura 1.17.

É importante salientar que dentre as curvas determinadas no exterior para este conjunto de amostras, as quais são apresentadas na Figura 1.17, as do PB8 são distintas das curvas que exibiram o(s) vale(s) agudo(s). Para esta espessura de isolante os vales não ocorrem ao final da transição, mas somente a cerca de 20K abaixo dela. Portanto, o PBCO com camada de 8nm deve introduzir um mecanismo extra daquele(s) atuante(s) nas super-redes com PBCO menos espesso.

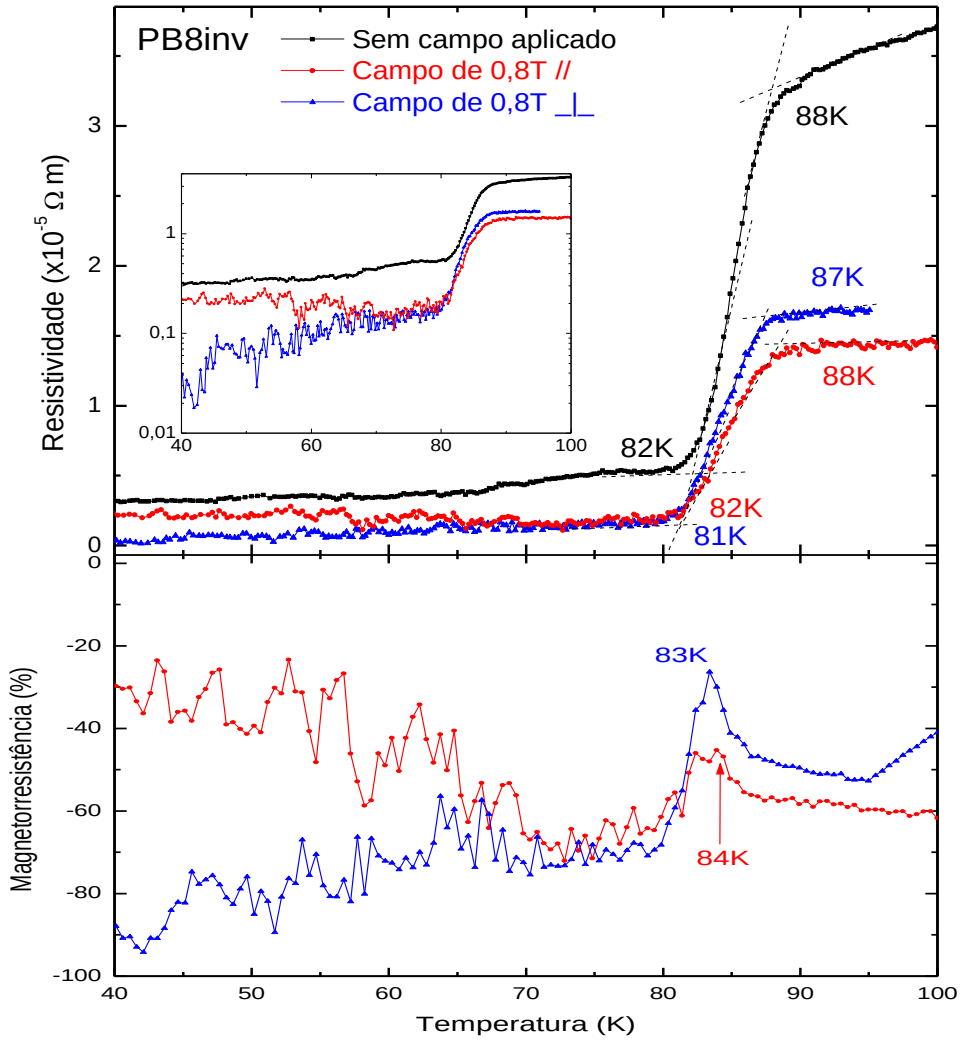
Surpreendentemente, dentre o conjunto de medidas realizadas no LMSCN aquelas feitas na amostra PB8inv também se destacam com relação as outras, pois para esta é visível a influência do campo externo sobre o comportamento da resistividade. Entretanto, não é possível justificar esta diferença pois, pode ter origem na inversão das camadas SC e FM ou, como observado em experimento anterior para o PB8, ter se originado na sua exata espessura favorável a um determinado mecanismo.

Na presença do campo, aplicado paralelo ou perpendicularmente, a super-rede mostrou um comportamento mais próximo do metálico justificado por este caráter da camada YBCO que suporta os eletrodos. A taxa de transição e a T_C foram levemente prejudicadas pelo campo aplicado perpendicularmente, reforçando mais uma vez o papel desta componente no processo de interação entre as camadas. No entanto, neste caso este processo é atenuado pelos 8nm do isolante PBCO.

O gráfico com a conversão logaritmica do eixo de resistividade foi inserido com a finalidade de ressaltar que nenhum evento semelhante aos vales da Figura 1.17 foi encontrado nesta amostra.

No gráfico inferior da Figura 3.13 nota-se que, diferente das outras amostras, o PB8inv exibe MR não nula ao longo de toda a faixa de temperatura medida, o que pode ser atribuído a uma característica da arquitetura desta super-rede. As diferenças resultantes das direções do campo são ampliadas abaixo de cerca de 70K, entretanto pode-se considerar a existência de interferência ou instabilidade nesta região. Ambas as curvas obtidas sob campo aplicado apresentaram pico relacionado a transição supercondutora.

Figura 3.13 – Curvas de ρ x T obtidas sem campo aplicado e com campo de 0,8T aplicado perpendicular e paralelamente aos planos da super-rede PB8inv. No gráfico inferior são apresentadas as curvas de magnetorresistência para ambos os campos.

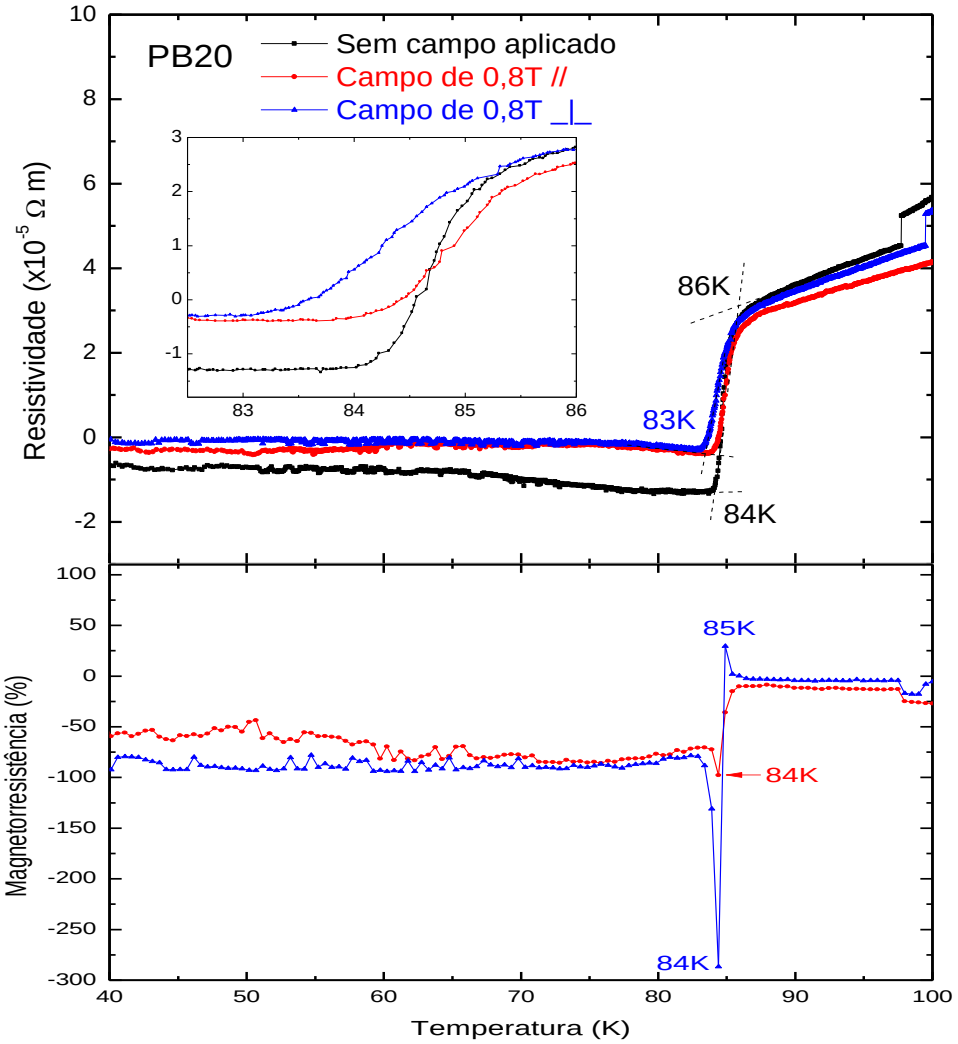


As curvas obtidas nas medidas elétricas da amostra PB20 são apresentadas na Figura 3.14. Os resultados obtidos para esta super-rede são levemente diferentes dos casos anteriores, pois a curva referente à medida sem campo aplicado apresentou valores abaixo das outras na região na qual existe supercondução. Este fato pode ser interpretado como uma mudança de propriedade elétrica da super-rede conferida pela aplicação do campo magnético em qualquer das direções. Ou seja, abaixo da temperatura de transição a super-rede passou a atuar como um dispositivo composto de uma porção resistiva, ao invés de um supercondutor ideal, quando foi submetida ao campo magnético. A passagem dos portadores de carga poderia ser feita por tunelamento mesmo com um isolamento de 20nm entre as camadas.

No gráfico inserido é possível observar que a transição foi bastante alargada com a aplicação do campo magnético na direção perpendicular. Nas outras duas situações o início da transição se deu em aproximadamente 84K e foi completa em aproximadamente 86K.

Na Figura 3.14 nota-se que a magnetorresistência assume valores não nulos em toda faixa de temperatura abaixo da transição supercondutora e atinge valor de pico nas proximidades da transição. O pico mais significativo ocorre em cerca de 84K para o campo perpendicular.

Figura 3.14 – Curvas de ρ x T obtidas sem campo aplicado e com campo de 0,8T aplicado perpendicular e paralelamente aos planos da super-rede PB20. No gráfico inferior são apresentadas as curvas de magnetorresistência para ambos os campos.



Enfim, em comparação com a magnetorresistência encontrada por YONAMINE (2014) nestas amostras, pode-se afirmar que em experimentos realizados no LMSCN foi possível confirmar os picos em aproximadamente 85-86K nas amostras PB2 e PB4, os quais haviam sido classificados como demonstrativos de magnetorresistência colossal. Para a amostra PB20 também foi confirmado um pico de menor intensidade em região também verificada anteriormente.

Finalmente na Figura 3.15, são apresentadas as curvas características V x I das amostras PB05, PB2, PB4, PB8inv e PB20 registradas em temperatura em torno de 25K e 31K. Devido a variação da resistência de contato dos eletrodos em cada amostra, a análise destes experimentos será feita apenas qualitativamente

considerando as posições relativas das curvas obtidas em cada situação de campo, embora as diferenças entre as tensões sejam muito pequenas.

Em primeiro lugar é importante ressaltar que em nenhum caso foi determinado o valor de corrente crítica (J_C), ou seja, a corrente para a qual o material transita para o estado normal. Logo, todos os gráficos da Figura 3.15 tratam do estado supercondutor, quando a resistividade do YBCO é nula. Operacionalmente isto ocorreu porque a faixa de corrente permitida pelos equipamentos é bastante limitada, assim como a capacidade dos eletrodos utilizados.

Entretanto, foi possível ainda fazer algumas considerações baseadas nas posições relativas das curvas conjuntamente com as análises dos gráficos de resistividade em função da temperatura apresentados nos parágrafos anteriores.

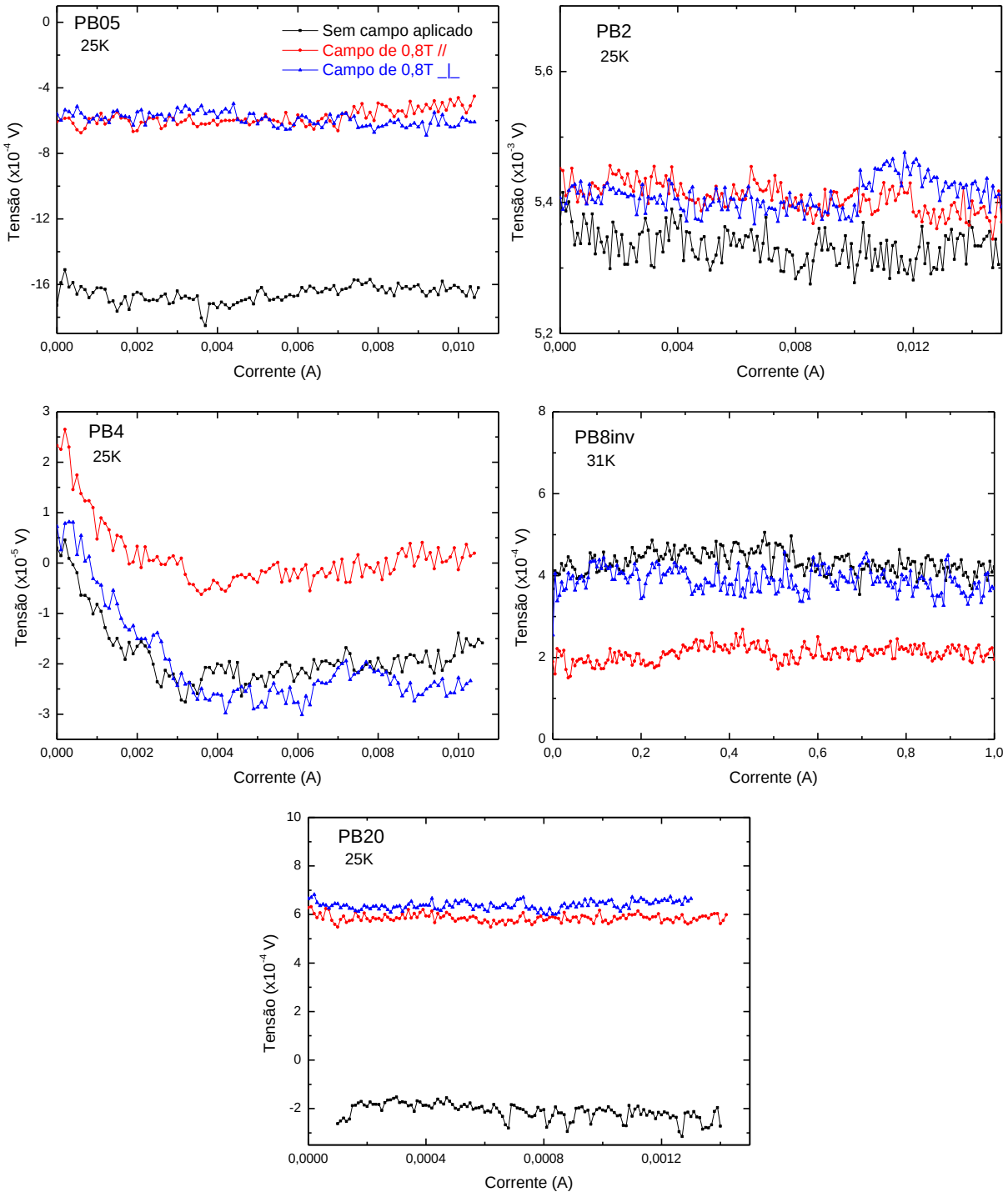
Neste conjunto de dados foi possível notar que algumas características estavam sempre presentes para determinadas arquiteturas de super-redes.

Uma delas é a posição sempre rebaixada, com relacão às outras curvas, da curva obtida sem aplicação de campo. Isto foi observado para todas as super-redes, com exceção daquela preparada com inversão de camadas. Esta constatação pode resultar do fato de haver duas possibilidades de caminho de corrente: aquele que não é influenciado pela camada isolante, e o outro o qual atravessa ou tunela através das camadas isolantes, seja o PBCO ou o LCMO, apenas quando o campo externo é aplicado. Por esta razão seria observado uma resistividade residual a qual é amplificada quando a super-rede está submetida a um campo magnético significativo.

Outra característica é que o campo externo aplicado na direção paralela sempre produz uma resistividade residual maior, visto que esta é proporcional a tensão medida. Logo, a aplicação do campo paralelamente seria o maior responsável pelo estímulo da passagem da corrente através do isolante (PBCO ou LCMO).

Somente para o PB8inv foi observado o comportamento inverso das curvas. O que está relacionado à camada na qual os eletrodos estão fixados e na qual é injetada a corrente. Entretanto, para detalhar um possível mecanismo seria necessário ainda outros estudos e experimentos.

Figura 3.15 – Curvas características V x I obtidas sem e com campo de 0,8T aplicado paralela e perpendicularmente aos planos das super-redes nas temperaturas indicadas.



4. Conclusões

Super-redes $(YBCO_{20nm}/I_{di}/LCMO_{20nm})_{x20}$, cujos isolantes, I_{di}, foram o PBCO, o STO e o CEO, e anteriomente preparadas por PLD (Pulsed Laser Deposition), foram investigadas quanto às suas propriedades estruturais e elétricas.

A análise de difração de raios X comprovou o crescimento preferencial dos planos (00ℓ) das camadas YBCO, PBCO e LCMO. O parâmetro *c* calculado para cada amostra e para cada plano se encontram próximos aos encontrados na literatura para o YBCO, com exceção da amostra com sequência FM/I/SC, a PB8inv, e da PB2, que apontam para um valor médio de parâmetro mais baixo cerca de 0,5%. O cálculo do tamanho médio dos cristalitos baseado na largura a meia altura do pico referente ao plano (007) do YBCO mostrou que esta grandeza depende mais do tipo de material isolante e da ordem de deposição dos filmes do que da espessura da camada do PBCO. Este fato é evidenciado pelos valores encontrados para o tamanho de cristalito das amostras com PBCO, que ficaram entre 8,8nm (PB8) e 14,6nm (PB8inv), enquanto que para as amostras ST2 e CE2 foi encontrado 6,4 e 5,7 nm, respectivamente.

Nas análises de microscopia de força atômica foram comparadas as amostras PB2, STO2 e CE2, preparadas com camadas de cada um dos três diferentes isolantes de espessura de 2nm, além das super-redes feitas com diferentes espessuras de PBCO. As superfícies investigadas correspondem a camada de LCMO, o topo da super-rede, com exceção do PB8inv cujo topo corresponde ao YBCO. Para as super-redes com PBCO foi observada uma tendência de crescimento da rugosidade com o aumento da espessura do isolante quando consideramos o PB2 e o PB20, cujas rugosidades foram calculadas em cerca de 200 e 326nm, respectivamente. Constatou-se também que dentre as super-redes com camadas isolantes de 2 nm, o CEO apresenta superfície de granulação mais fina, mais uniforme e com maior número de grãos, levando a uma superfície mais regular, plana e de menor rugosidade (próximo de 113nm). Esta constatação está em acordo com o tamanho médio de cristalito calculado para esta amostra que foi o menor encontrado.

Na microscopia eletrônica de varredura, foi apontado que as super-redes com 8nm de PBCO são praticamente livres de poros quando a análise é feita na superfície de YBCO, ou seja, para a amostra PB8inv, com ampliação de 2k e 6k vezes. Não foi

possível concluir se este fato está relacionado ao material que foi visualizado ou com a sequência de deposição.

A espectroscopia EDS mostrou que todos os elementos esperados estão presentes na amostra, mas suas proporções atômicas diferem do ideal visto que a análise é baseada em amostragem com penetração da ordem da espessura total da super-rede.

Os mapeamentos obtidos por EFM também mostraram regiões de concentração de carga cada vez maiores a medida que a espessura de PBCO cresce até 8nm, correlacionando razoavelmente com as dimensões das ilhas observadas pelo AFM. A amostra PB8inv apresentou distribuição espacial de cargas diferenciada da PB8 visto que as superfícies analisadas foram o YBCO e o LCMO, respectivamente.

As temperaturas críticas, próximas de 90K, observadas nas curvas de resistividade em função da temperatura são coerentes com as obtidas anteriormente em outro equipamento. Porém, eventos importantes, como os vales de resistividade, não foram observados. Tal ausência pode estar relacionada a pouca sensibilidade na medida de tensão ou ao fato destas medidas terem sido realizadas fora do equilíbrio térmico.

Nas medidas elétricas realizadas sob ou sem campo magnético observou-se que o comportamento da resistividade é bastante influenciada pela superfície na qual os eletrodos são conectados, indicando percursos diferentes da corrente elétrica através da super-rede.

Em alta temperatura, em estado normal, as super-redes apresentaram o comportamento esperado – quanto maior a espessura de isolante, maior a resistividade. Porém, a taxa de transição e as curvas de resistividade abaixo da T_C, divergem para cada situação de campo magnético aplicado dependendo da espessura do isolante. Também foram observados valores de resistividade negativos na região abaixo de Tc, que podem estar relacionados a uma questão de equilíbrio térmico, como provavelmente são os casos do PB05, PB2 e PB20.

Contudo, no caso do PB8inv valores não nulos e positivos foram observados abaixo de T_C, sendo que estes patamares se deslocaram quando o campo foi aplicado. Este caso evidenciou a importância da superfície na qual os eletrodos estão

conectados, pois as outras super-redes com eletrodos fixados na camada de LCMO apresentaram características completamente diferentes.

Para o caso do PB20 também foi verificado a dependência com o campo aplicado, principalmente na região abaixo de T_C. Entretanto, o deslocamento do patamar de resistividade nula foi no sentido inverso daquele observado para o PB8inv. Aparentemente uma resistividade residual associada ao volume de isolante pode ser criada (PB20) ou removida (PB8inv) com a aplicação do campo, dependendo da camada na qual os eletrodos estão fixados.

As amostras PB8inv e PB20 foram as que exibiram maior dependência do campo magnético externo. Enquanto as amostras PB05, PB2 e PB4 mostraram pouca dependência do campo aplicado em suas curvas R x T. Não foi possível testar se um campo externo de maior magnitude (> 0,8T) promoveria a observação de outro tipo de comportamento.

Além disso, observou-se também certa anisotropia da resistividade elétrica, evidenciada pelos valores maiores de resistividade quando as amostras PB2, PB4, PB8inv e PB20 foram submetidas a campo aplicado perpendicularmente à suas superfícies.

Cálculos de magnetorresistência foram realizados para ambas as direções de campo aplicado a fim de confirmar picos observados anteriormente que revelaram, inclusive, magnetorresistência colossal. Pequenos picos foram observados sempre próximos da transição supercondutora. Uma exceção foi encontrada para o PB4, cujo pico foi intenso e abaixo da transição. A intensidade e sinal dos picos sofreram algumas variações com a direção do campo. Comparado com resultados anteriores os picos registrados são de bem menor intensidade visto que o campo aplicado em nossos experimentos foi também de magnitude muito menor.

As curvas características obtidas em cerca de 25K mostraram um alto nível de ruído e não indicaram a corrente crítica, devido a limitação do equipamento. Mas estas confirmaram o fato de que, para as super-redes do tipo SC/I/FM, a tensão (ou resistividade) medida sem campo aplicado, esteve sempre abaixo daquelas obtidas sob campo, e que para a super-rede FM/I/SC (PB8inv) ocorre o inverso.

Além disso, estas medidas comprovaram que, no estado supercondutor, o comportamento da tensão em função da corrente aplicada é dado por um patamar cujo deslocamento devido a aplicação de campo magnético externo depende da

espessura de PBCO. Por outro lado, o campo na direção paralela sempre potencializa a chamada resistividade residual. Enquanto o campo aplicado perpendicularmente atua por vezes produzindo um efeito semelhante ao do campo paralelo (PB05, PB2 e PB20) e por vezes não produzindo deslocamento com relação á curva obtida sem campo (PB4 e PB8inv). Uma proposta de mudança de caminho da corrente elétrica foi sugerida como responsável por estas ocorrências.

As considerações aqui apresentadas não esgotam a análise dos dados obtidos neste projeto, os quais devem ainda ser melhor reunidos e agrupados em futuro próximo a fim de levar a conclusões mais claras dos possíveis mecanismos que atuam na condução de corrente sob campo magnético externo.

5. Referências Bibliográficas

AGHABAGHERI, S., MOHAMMADIZADH, M.R., KAMELI, P., SALAMATI, H. Effect of Oxygen Pressure on the Surface Roughness and Intergranular Behavior of YBCO Thin Films. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**. v.29, n.6, p0183-1489, fev. 2016.

ARAÚJO-MOREIRA, F. M.; LISBOA FILHO, P. N.; ZANETTI, S. M.; LEITE, E. R.; ORTIZ, W. A. Superconductivity in sintered-polycrystalline $PrBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. **Physica B**. v.254, p.1033-1034, jul. 2000.

BEDNORZ, J.G.; MULLER, K.A. Possible High T_C Superconductivity in the Ba-La-Cu-O System. **Zeitschrift fur Physik B - Condedensed Matter**. v.64, ed.2, p.189-193, 1986.

BENNEMANN, K. H.; KETTERSON, J. B. **Physics of Superconductors. Vol. I Conventional and High-Tc Superconductors**. Berlin: Springer-Verlag, 2003.

BLAGOEV, B.S.; NURGALIEV, T.K.; STRBIK, V.; MATEEV, E.S.; ZALESKI, A.J. Magnetic and transport parameters of LSMO and YBCO/LCMO films deposited on sapphire substrates. **eprint arXiv:1307.0302**, jul. 2013. Disponível em: <http://arxiv.org/ftp/arxiv/papers/1307/1307.0302.pdf>. Acesso em 8 dec. 2015.

BLACKSTEAD, H. A.; DOW, J. D.; CHRISEY, D. B.; HORWITZ, J. S.; BLACK, M. A.; MCGINN, P. J.; KLUNZINGER, A. E.; PULLING, D. B. Observation of superconductivity in $PrBa_2Cu_3O_7$. **Physical Review B**. v.54, ed.9, p.6122-6125, Set. 1996.

CALLISTER JUNIOR., W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 8.ed. New York: John Wiley & Sons, 2010.

CHAHARA, K.; OHNO, T.; KASAI, M.; KANKE, Y.; KOZONO, Y.; Magnetoresistance effect of La0.72Ca0.25MnOz/YBa2Cu3Oy/La0.72Ca0.25MnOz trilayered films. **Appl. Phys. Lett.** v.62, p.780, 1993.

CHEONG, S.-W.; HWANG, H. Y. Ferromagnetism vs. charge/orbital ordering in mixed-valent manganites. *In:* TOKURA, Y. **Colossal Magnetoresistance Oxides**. Londres: Gordon and Breach Science Publishers, 2000. cap.7, p.237-280.

CHIEN, T.Y.; KOURKOUTIS, L.F.; CHAKHALIAN, J.; GRAY, B.; KAREEV, M.; GUISINGER, N.P.; MULLER, D.A.; FREELAND, J.W. Visualizing short-range charge transfer at the interfaces between ferromagnetic and superconducting oxides. **Nature Communications**. v.4, ago. 2013.

CORREIA, T.M.P. **Lattice dynamics and relaxation mechanisms in doped $SrTiO_3$ ceramics**. Dissertação de mestrado, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal, 2008.

CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**. Massachusetts: Addison-Wesley publishing company, 1956.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura**: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

EL TEHAN, A.M.M.; **Transport properties of $YBa_2Cu_3O_7$/$PrBa_2Cu_3O_7$ superlattices**. Tese de doutorado, Johannes Gutenberg-Universität Mainz, Mainz, Alemanha, 2010.

EOM, C.B.; MARSHALL, A.F.; TRISCONE, J.-M.; WILKENS, B.; LADERMAN, S.S.; GEBALLE, T.H. A-axis oriented $YBa_2Cu_3O_7$/$PrBa_2Cu_3O_7$ superlattices. **Science**. v.251, ed.4995, p.780-783, fev. 1991.

FEDOSEEV, S. A.; PAN, A. V; SHCHERBAKOVA, O. V.; DOU, S. X. Electroresistance and magnetoresistance effects in superconductor-insulator-ferromagnet hybrid structures. **Physica C**. v.479, p.143-146, set. 2012.

FEDOSEEV, S. A.; PAN, A. V; RUBANOV, S.; GOLOVCHANSKIY, I. A.; SHCHERBAKOVA, O. V. Large, controlable spikes of magnetoresistance in $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$/$SrTiO_3$ superlattices. **ACS Nano**. v.7, ed.1, p.286-293, jan. 2013.

FEWSTER, P.F. X-ray diffraction from low-dimensional structures. **Semiconductor Secience and Technology**. v.8, ed.11, p.1915-1934, nov. 1993.

GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. **Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente**. Química Nova. v.25, n.4, p.639-647, 2002.

HOPPLER, J.; **Magnetic induction in high-superconductor/ferromagnetic heterostructures.** Tese de doutorado, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, Winterthur, Suíça, 2009.

HOPPLER, J.; STAHN, J.; NIEDERMAYER, C.; MALIK, V.K.; BOUYANFIF, H.; DREW, A.J.; RÖSSLE, M.; BUZDIN, A.; CRISTIANI, G.; HABERMEIER, H.-U.; KEIMER, B.; BERNHARD, C. Giant superconductivity-induced modulation of the ferromagnetic magnetization in a cuprate-manganite superlattice. **Nature Materials**. v.8, ed.4, p.315-319, abr. 2009.

JOSTARNDT, H. D.; WALTER, U.; HARNISCHMACHER, J.; KALENBORN, J.; SEVERING, A.; HOLLANDMORITZ, E. Origin of T_C suppression and magnetic-ordering in $PbBa2CuO_{7-\delta}$. **Physcial Review B**. v.46, ed.22, p.14872-14882, dez. 1992.

KREBS, H. U.; WEISHEIT, M.; FAUPEL, J.; ERIK, S.; SCHARF, T.; FUHSE, C.; STÖRMER, M.; STURM, K; SEIBT, M.; KIJEWSKI, H.; NELKE, D.; PANCHENKO, E.; BUBACK, M. Pulsed Laser Deposition (PLD) - a Versatile Thin Film Technique. **Advances in Solid State Physics**. v.43, p.505-518, jul. 2003.

KITTEL, C. **Introduction to Solid State Physics**. ed. 8. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2004.

LOETZSCH, R.; LÜBCKE, A.; USCHMANN, I.; FÖRSTER, E.; GROBE, V.; THUERK, M.; KOETTIG, T.; SCHMIDL, F.; SEIDEL, P. The cubic to tetragonal phase transition

in $SrTiO_3$ single crystals near its surface under internal and external strains. **Applied Physics Letters**. v. 96, ed.7, fev. 2010.

MALIK, V.K.; MAROZAU, I.; DAS, S.; DOGGETT, B.; SATAPATHY, D.K.; URIBE-LAVERDE, M.A.; BISKUP, N.; VARELA, M.; SCHNEIDER, C.W.; MARCELOT, C.; STAHN, J.; BERNHARD, C. Pulsed laser deposition growth of heteroepitaxial $YBa_2Cu_3O_7/La_{0.67}Ca_{0.33}MnO_3$ superlattices on $NdGaO_3$ and $Sr_{0.7}La_{0.3}Al_{0.65}$ $Ta_{0.35}O_3$ substrates. **Physical Review B**. v.85, ed.5, fev. 2012.

ONNES, H. K. Further experiments with liquid helium. D. On the change of the electrical resistance of pure metals at very low temperatures, etc. V. The disappearance of the resistance of mercury. **Proceedings of the Koninklijke Akademie van Wetenschappen te Amsterdam**. v.14, p113-115, 1911.

PAN, A. V.; PYSARENKO, S. V.; WEXLER, D.; RUBANOV, S.; DOU, S. X.; *IEEE* **Transactions on Applied Superconductivity**, v.17, n.2, p.3585, 2007.

PANG, B.S. **Control of superconductivity in cuprate/manganite heterostructures**. Tese de doutorado, University of Cambridge, Cambridge, Inglaterra, 2004.

POOLE JUNIOR, C. P.; FARACH, H. A.; CRESWICK, R. J. **Superconductivity**. London: Academic Press, 1995.

SAWADA, Y.; TERAI, H.; FUJIMAKI, A.; TAKAI, Y.; HAYAKAWA, H. Transport properties of YBCO/PBCO/YBCO junctions. **IEEE Transactions on Applied Superconductivity**. v.5, ed.2, p.2099-2102, jun. 1995.

SKORODUMOVA, N. V.; AHUJA, R.; SIMAK, S. I.; ABRIKOSOV, I. A.; JOHANSSON, B.; LUNDQVIST, B. I. Electronic, bonding, and optical properties of CeO_2 and Ce_2O_3 form first principles. **Physical Review B**, v.64, ed.11, set. 2001.

SOLTAN, S.; ALBRECHT, J.; HABERMEIER, H.-U. Ferromagnetic/superconducting bilayer structure: A model system for spin diffusion length estimation. **Physical Review B**. v.70, ed.14, out. 2004.

TANAKA, S. High-Temperature Superconductivity. **Japanese Journal of Applied Physics**. v.45, ed.12, dez. 2006.

TINKHAM, M. **Introduction to Superconductivity**. ed. 2. New York: McGraw-Hill, 1996.

TRISCONE, J.-M.; FISCHER, O.; BRUNNER, O.; ANTOGNAZZA, L.; KENT, A. D. $YBa_2Cu_3O_7/PrBa_2Cu_3O_7$ Superlattices: Properties of ultrathin superconducting layers separated by insulating layers. **Physical Review Letters**. v.64, ed.7, p.804-807, fev. 1990.

VAN DER PAUW, L. J. A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape. **Philips Research Reports**. v.13, n.1, p.1-9, fev. 1958.

ROUCO, V.; PALAU, A.; GUZMAN, R.; GAZQUEZ, J.; COLL, M.; OBRADORS, X.; PUIG, T. Role of twin boundaries on vortex pinning of CSD YBCO nanocomposites. **Superconductor Science and Technology**. v.27, ed.12, dez. 2014.

WU, M. K.; ASHBURN, J. R.; TORNG, C. J.; HOR, P. H.; MENG, R. L.; GAO, L.; HUANG, Z. J.; WANG, Y. Q.; CHU, C.W. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. **Physical Review Letters**. v.58, ed.9, p.908-910, mar. 1987.

YAMAMOTO, T.; MOMIDA, H.; HAMADA, T.; UDA, T.; OHNO, T. First-principles study of dielectric properties of cerium oxide. **Thin Solid Films**. v.486, ed.1-2, p.136-140, ago. 2005.

Yonamine, A. H. **Estudo da interação entre camadas de super-redes supercondutor/isolante/ferromagneto**. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, Bauru, Brasil, 2014.

YOUNSI, W.; LAHOUBI, M.; SOLTANI, M-.L. New magnetic phase transitions in the tetragonal compounds $PrBa_2Cu_3O_{6+x}$ at low temperature. **Journal of Low Temperature Physics**. v.166, ed.3-4, p.218-230, fev. 2012.

ZHANG, J.; ZHAO, H.; WEI, F.; YANG, M.; YANG, Z.; CHEN, Q.; CHEN, J. Resistive switching behaviour of highly epitaxial CeO2 thin film for memory application. **Physica Status Solidi – Rapid Research Letters**. v.8, ed.1, p.95-99, jan. 2014.

ZHANG, Z. L.; KAISER, U.; SOLTAN, S.; HABERMEIER, H.-U. KEIMER, B. Magnetic properties and atomic strucuture of $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$-$YBa_2Cu_3O_7$ heterointerfaces. **Applied Physics Letters**. v.95, ed.2, dez. 2009.

ZHAO, H.; SHEN, J.-L.; ZHAO, Z. X. Proximity effect in layered high T_C superconductors. **Physica C**. v.333, ed.3-4, p.242-252, maio 2000.

ZHOU, S.-A. **Electrodynamics of solids and microwave superconductivity**. New York: John Wiley & Sons, 1999.

Anexos

Ficha cristalográfica do $YBa_2Cu_3O_7$.

89-5732 Quality: C

CAS Number:

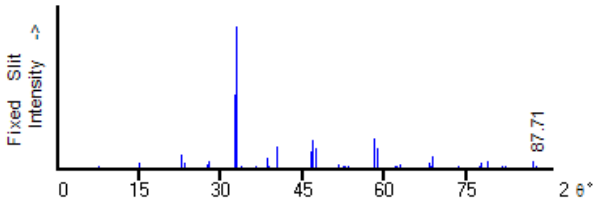
Molecular Weight: 666.20
Volume[CD]: 173.51
Dx: 6.376 Dm:

Sys: Orthorhombic
Lattice: Primitive
S.G.: Pmmm (47)
Cell Parameters:
a 3.823 b 3.885 c 11.680
α β γ

I/Icor: 4.21
Rad: CuKa1
Lambda: 1.54060
Filter:
d-sp: calculated

ICSD #: 086958

Y Ba2 Cu3 O7
Yttrium Barium Copper Oxide
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++
Ref: Prado, F., Caneiro, A., Serquis, A., Physica C: Superconductivity, 295, 235 (1998)



2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
7.563	14	0	0	1	52.814	11	1	2	0	73.534	14	2	2	3
15.159	35	0	0	2	53.372	18	2	1	0	74.382	2	3	0	0
22.868	97	0	0	3	53.372	18	1	2	1	74.968	6	0	2	7
22.868	97	0	1	0	53.991	1	2	1	1	74.968	6	0	3	2
23.248	36	1	0	0	54.988	10	0	0	7	75.584	6	2	0	7
24.118	6	0	1	1	55.277	11	1	2	2	76.442	2	3	0	2
24.480	2	1	0	1	55.818	7	2	1	2	77.479	13	0	1	9
27.550	31	0	1	2	56.878	1	0	2	4	77.624	39	0	3	3
27.870	50	1	0	2	57.586	2	2	0	4	77.624	39	1	0	9
30.591	4	0	0	4	58.256	210	1	1	6	77.794	36	1	3	0
32.530	520	0	1	3	58.256	210	1	2	3	78.304	1	1	3	1
32.806	999 *	1	0	3	58.780	139	2	1	3	78.993	48	3	0	3
32.806	999 *	1	1	0	60.320	3	0	1	7	78.993	48	3	1	0
33.746	13	1	1	1	60.491	6	1	0	7	79.737	4	1	2	7
36.350	22	1	1	2	62.087	18	0	2	5	79.737	4	1	3	2
38.507	77	0	0	5	62.275	15	1	2	4	80.191	2	2	1	7
38.507	77	0	1	4	62.759	26	2	0	5	81.035	2	3	1	2
38.774	21	1	0	4	62.759	26	2	1	4	81.174	2	0	3	4
40.367	156	1	1	3	63.687	1	0	0	8	81.758	12	2	2	5
45.257	4	0	1	5	65.546	10	1	1	7	82.207	6	1	1	9
45.491	6	1	0	5	67.236	2	1	2	5	82.350	13	1	3	3
45.491	6	1	1	4	67.720	3	2	1	5	82.528	7	3	0	4
46.619	114	0	0	6	68.133	44	0	2	6	82.528	7	0	2	8
46.717	195	0	2	0	68.613	19	0	1	8	83.196	1	2	0	8
47.529	142	2	0	0	68.774	79	1	0	8	83.550	11	3	1	3
48.202	1	2	0	1	68.774	79	2	0	6	85.691	1	0	3	5
49.397	3	0	2	2	68.850	85	2	2	0	85.858	1	1	3	4
50.177	2	2	0	2	70.973	1	2	2	2	87.047	10	0	1	10
51.484	34	1	1	5	72.819	2	0	0	9	87.047	10	3	1	4
52.537	13	0	1	6	73.067	5	0	3	0	87.269	49	1	2	8
52.604	13	0	2	3	73.067	5	1	2	6	87.269	49	2	2	6
52.725	13	1	0	6	73.534	14	2	1	6	87.714	12	2	1	8

Ficha cristalográfica do $La_{0,667}Ca_{0,333}MnO_3$.

89-6933 Quality: C

CAS Number:

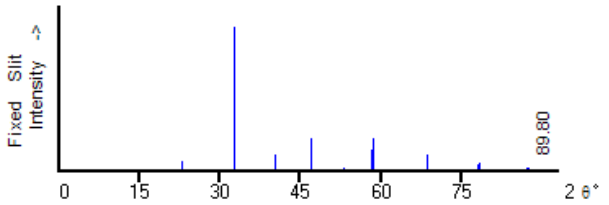
Molecular Weight: 208.93
Volume[CD]: 230.25
Dx: 6.027 Dm:

Sys: Orthorhombic
Lattice: Primitive
S.G.: Pbnm (62)
Cell Parameters:
a 5.471 b 5.456 c 7.711
α β γ

I/Icor: 6.24
Rad: CuKa1
Lambda: 1.54060
Filter:
d-sp: calculated

ICSD #: 051008

(La0.667 Ca0.333) Mn O3
Lanthanum Calcium Manganese Oxide
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++
Ref: Sanchez, M.C et al., J. Solid State Chem., 138, 226 (1998)



2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
19.880	1	1	0	1	58.543	217	1	3	2	75.943	1	1	4	2
22.999	58	1	1	0	58.543	217	0	2	4	78.185	43	3	3	2
22.999	58	0	0	2	59.839	2	2	2	3	78.185	43	2	4	0
25.769	10	1	1	1	61.063	1	3	2	0	78.344	49	1	1	6
32.788	999 *	1	1	2	61.166	1	2	1	4	79.256	1	4	2	1
32.788	999 *	0	2	0	61.166	1	1	2	4	79.406	4	2	4	1
34.852	6	0	2	1	62.431	1	3	0	3	79.406	4	0	4	3
36.717	2	2	1	0	62.431	1	2	3	1	80.530	1	3	2	4
36.779	2	1	2	0	62.521	1	1	0	5	80.530	1	2	3	4
38.589	7	2	1	1	65.035	4	1	3	3	81.586	1	4	1	3
38.671	11	1	2	1	65.035	4	1	1	5	81.702	1	3	0	5
38.671	11	1	0	3	66.238	1	3	2	2	81.773	1	1	4	3
40.393	85	2	0	2	66.238	1	2	3	2	82.729	7	4	2	2
40.469	107	0	2	2	68.543	25	4	0	0	82.879	9	2	4	2
42.193	4	1	1	3	68.733	112	2	2	4	82.879	9	0	2	6
43.853	2	2	1	2	68.733	112	0	4	0	83.975	3	3	3	3
43.853	2	1	2	2	69.977	3	0	4	1	83.975	3	3	1	5
46.997	218	2	2	0	69.977	3	0	2	5	84.103	3	1	3	5
47.103	212	0	0	4	70.977	1	4	1	0	85.269	1	2	1	6
48.541	7	2	2	1	71.173	1	1	4	0	85.269	1	1	2	6
48.626	7	0	2	3	72.182	1	4	1	1	87.336	16	4	0	4
51.539	2	2	1	3	72.422	2	2	1	5	87.533	18	0	4	4
51.539	2	1	2	3	72.422	2	1	2	5	88.466	1	4	2	3
52.886	8	3	1	0	73.495	7	3	3	0	88.614	3	2	4	3
53.045	17	1	3	0	73.495	7	3	1	4	89.620	1	4	1	4
53.045	17	1	1	4	73.598	6	1	3	4	89.620	1	3	4	0
54.306	2	3	1	1	73.598	6	0	0	6	89.805	1	1	4	4
54.428	10	1	3	1	74.655	2	3	3	1					
58.427	137	3	1	2	75.752	1	4	1	2					

Ficha cristalográfica do $PrBa_2Cu_3O_7$.

89-8893 Quality: C

CAS Number:

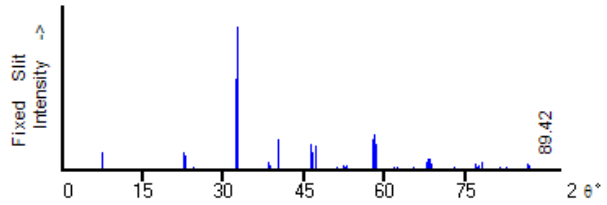
Molecular Weight: 718.20
Volume[CD]: 177.24
Dx: 6.729 Dm:

Sys: Orthorhombic
Lattice: Primitive
S.G.: Pmmm (47)
Cell Parameters:
a 3.860 b 3.924 c 11.699
α β γ

I/Icor: 4.89
Rad: CuKa1
Lambda: 1.54060
Filter:
d-sp: calculated

ICSD #: 089221

Pr Ba2 Cu3 O7
Praseodymium Barium Copper Oxide
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++
Ref: Bertrand, C et al., Physica C: Superconductivity, 321, 151 (1999)



2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l	2θ	Int-f	h	k	l
7.550	123	0	0	1	52.882	26	1	2	1	75.129	6	2	0	7
15.134	1	0	0	2	52.882	26	2	0	3	75.601	1	3	0	2
22.640	115	0	1	0	53.433	1	2	1	1	76.795	37	0	3	3
22.784	102	0	0	3	54.728	3	1	2	2	76.889	39	1	3	0
23.019	75	1	0	0	54.889	11	0	0	7	77.253	21	0	1	9
23.898	1	0	1	1	55.267	1	2	1	2	77.403	26	1	3	1
24.258	14	1	0	1	56.424	1	0	2	4	77.403	26	1	0	9
27.345	4	0	1	2	57.717	209	1	2	3	78.152	48	3	1	0
27.663	9	1	0	2	57.914	246	1	1	6	78.152	48	3	0	3
30.540	2	0	0	4	58.237	177	2	1	3	78.922	1	1	3	2
32.338	625	0	1	3	60.126	4	0	1	7	79.205	3	1	2	7
32.508	755	1	1	0	60.295	6	1	0	7	79.654	3	2	1	7
32.612	999 *	1	0	3	61.640	12	0	2	5	80.118	1	3	1	2
33.421	5	1	1	1	61.744	11	1	2	4	80.344	2	0	3	4
36.037	4	1	1	2	62.244	15	2	1	4	80.996	7	2	2	5
38.352	40	0	1	4	62.244	15	2	0	5	81.442	17	1	3	3
38.441	53	0	0	5	63.570	1	0	0	8	81.684	11	3	0	4
38.588	32	1	0	4	65.262	13	1	1	7	81.893	10	1	1	9
40.068	208	1	1	3	66.710	1	1	2	5	82.134	5	0	2	8
45.204	11	1	1	4	67.689	56	0	2	6	82.358	2	0	0	10
45.282	6	1	0	5	68.084	79	2	2	0	82.631	17	3	1	3
46.230	172	0	2	0	68.324	77	2	0	6	82.631	17	2	0	8
46.538	119	0	0	6	68.563	35	1	0	8	84.945	1	0	3	5
47.040	162	2	0	0	70.210	1	2	2	2	84.945	1	1	3	4
47.715	3	2	0	1	72.154	4	0	3	0	86.126	2	3	1	4
48.922	1	0	2	2	72.542	10	1	2	6	86.126	2	3	0	5
49.699	1	2	0	2	72.829	16	2	2	3	86.496	45	2	2	6
51.203	12	1	1	5	73.004	20	2	1	6	86.719	31	1	2	8
52.140	20	0	2	3	73.236	9	1	1	8	86.719	31	0	1	10
52.256	28	1	2	0	73.540	3	3	0	0	86.942	11	1	0	10
52.352	30	0	1	6	74.057	1	3	0	1	87.160	8	2	1	8
52.537	20	1	0	6	74.230	1	0	3	2	89.423	2	1	3	5
52.812	25	2	1	0	74.519	6	0	2	7					