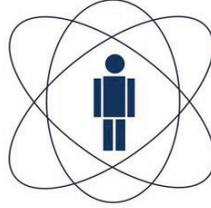


Isabel Cristina Souza Dinóla



CBPF

**Centro Brasileiro de
Pesquisas Físicas**

Estudo da transição Supercondutor-Isolante no sistema Bi/Co.

Tese apresentada ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas como requisito parcial para obtenção do título de **Doutora em Física**, sob orientação da professora Dra. Elisa Baggio Saitovitch.

Rio de Janeiro
Setembro - 2013

Isabel Cristina Souza Dinóla

A comissão examinadora, abaixo assinada, aprova a Tese de Doutorado

Estudo da transição Supercondutor-Isolante no sistema Bi/Co.

Tese apresentada ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas como requisito parcial para obtenção do título de **Doutora em Física**

Comissão Examinadora:

Dr. Elisa Baggio Saitovitch (Presidente/Orientadora)

Dr. Tobias Micklitz (CBPF)

Dra. Magda Fontes (CBPF)

Dr. Paulo Pureur (UFRGS)

Dr. Jorge Luiz Gonzales (UFES)

Rio de Janeiro
Setembro - 2013

Dedicatória

Aos meus filhos, Francisco Bisneto e Isabelle e ao meu marido, Francisco Neto, que tornam minha vida muito mais feliz.

À minha querida mãe, Graça, por todo o suporte.

Agradecimentos

A principal entre as lições que aprendi durante um trabalho de doutorado é que é impossível fazer uma tese sozinha. Tentarei aqui, registrar os meus agradecimentos da forma mais justa possível.

- Gostaria de agradecer à minha orientadora, Profa. Elisa Baggio Saitovitch, uma mulher cientista admirável, admirável pela dedicação que tem ao seu trabalho e pela sua capacidade de transmitir isso para os seus alunos e colaboradores, tentando sempre fortalecer e valorizar a ciência no Brasil. Agradeço pela oportunidade que me deu de crescer profissionalmente. Agradeço também pelos inúmeros pedidos atendidos, sempre que possível, tanto acadêmicos quanto pessoais.
- Ao simpático Prof. Múcio, sempre presente e pronto para atender e discutir resultados.
- Agradeço ao Prof. Litterst, pelas valiosíssimas discussões, pessoalmente ou via email, sobre resultados do laboratório e pela forma gentil em que me recebia em sua Universidade, pelo seu exemplar profissionalismo e pela atenção dada em momento crucial da redação e conclusão da tese, sempre incentivando minha busca pelo conhecimento.
- Ao Prof. Hans Micklitz, pelos muitos momentos dedicados aos trabalhos no laboratório 111D, sempre expressando seu entusiasmo quando ocorre o sucesso do experimento, também pelas sugestões na redação da tese, buscando a melhor descrição dos fenômenos.
- Ao Prof. Yutao Xing, pela sua eficiente ajuda na preparação das amostras.

- Ao colega Wiliam Herrera, pela ajuda nos experimentos, dividindo seus conhecimentos e com esse tempo de trabalho no laboratório, mesmo depois de muitas brigas, se tornou um grande amigo.
- Ao Prof. Andreas Eichler e Profa. Magda, pela disposição em ajudar sempre que solicitados.
- Aos Prof. Rubem Sommer e Prof. Roberto Sarthour, pelo apoio no ingresso no CBPF. Aos Prof. José Helayël-Neto, Prof. João Paulo Sinnecker, Prof. Luiz Sampaio, Prof. André Pinto, Tatiana Marcondes e Prof. Alberto Passos, pelos cursos ministrados no Programa de Pós-Graduação.
- Ao pessoal da Criogenia, Henrique Duarte, Anderson Rosa, Carlos Albuquerque, Vicente Cunha e Ivanildo Oliveira, pela ajuda com as transferências de nitrogênio e hélio líquido, e também pelos cafezinhos e papos durante o dia.
- Ao colega e amigo Stephen Rowley, pela ajuda na manutenção da máquina de cluster.
- Ao colegas da secretaria e da CFC, Viviane Vicente, Ronaldo Felinto, Célia Maria, Elisabete Vicente, José Ricardo, Prof. Ivan Oliveira e Prof. Itzhak Roditi, por toda ajuda e suporte.
- À Mariana e Paula, do laboratório de Química, pelo auxílio no preparo de soluções.
- Aos colegas do CAT, Maurício Bochner, José Eduardo Carvalho, Rodrigo Félix, Fernando Pinto, Bárbara Aguiar, Edson Waltz e todos da oficina mecânica, eletrônica e elétrica, pelo suporte dado ao laboratório.
- Gostaria de agradecer aos meus companheiros de apartamento e também amigos, Eliza Melo, Sadi Khodae e Anita Oguri, pelos momentos significativos e intensos na reta final do meu trabalho.
- Aos meus queridos companheiros de sala e de almoço, por toda a ajuda, pelas brincadeiras e boas risadas: Edivaldo Santos, Julian Munevar, Ury Chacon, Bruno Mariano e Chachi Rojas.

- Aos que tornaram meus dias mais felizes, no CBPF e no Rio de Janeiro, em reuniões e boas conversas, Tatiana Marcondes, Scheilla Ramos, Eduardo Hering, Jandira Oliveira, Roberta Dutra, Luciana Rios, Rachel Gepp, Liying Liu, Mylena Nascimento, Marcos Carvalho, Denise Toledo, Carsten Norris, Érico Novais (super ajuda no WinEdit), Leonardo Cirto, Carolina Cerqueira, Marcos José, Karla Camacho, Cristofher Zuniga, Azucena Rivasplata, Justiniano Quispe, Mathias Kraken, Sinja, Dirk Schulze, Hiroyuki Hidaka, Elvis Lopez, Flora Saitovitch, Carla Baggio, Enrique Anrias, Diego Chavéz, Alexandre Gonçalves, Jeovani Brandão, Magdalena Malek, Luana Jorge, Walter Aldá, Érico Augusto e Neuza Amaral.
- Um agradecimento especial para a minha família, meus pais muito amados José Raimundo e Graça, que sempre apoiaram meus projetos, inclusive o de ser cientista. Ao meu marido, Francisco Dinóla Neto, que sempre ficou feliz com meu progresso, me ajudando de todas as formas possíveis, com idéias na Física, desenhando figuras e sobretudo, cuidando dos nossos filhos. Aos meus familiares queridos com quem sempre puder contar, Leonor Souza, Luciana Dinóla, Adriana Dinóla, Adélia Neumann, Francisco Dinóla Filho, Raimunda Cordeiro, Ana Lúcia Arruda, Sabrina Dinóla, Junio Rocha, meus irmãos, primos, tios e tias, cunhados e cunhadas, amigos de longa data, que mesmo distantes, torcem por mim.
- À FAPEAM, pelo apoio financeiro durante todo o período do curso e ao CBPF, por tornar possível a realização deste trabalho.
- A Deus, por me permitir viver e estudar no fascinante mundo que criou.

Resumo

Realizamos medidas de resistência elétrica em três tipos de filmes: a) filmes de Bi puro, com espessuras entre 3 e 6,5 nm, b) filmes híbridos de nanopartículas de Co/Bi, constituídos por nanopartículas de Co (tamanho médio de $\sim 4,5$ nm) cobertos por filmes Bi com diferentes espessuras (3 a 6,5 nm), com espessuras nominais das camadas de clusters de Co entre 0,7 e 5 nm, e c) um filme híbrido composto por camadas de átomos de Co cobertas por camadas de Bi. Os filmes foram depositados sobre substratos de safira mantidos, de forma controlada, a baixas temperaturas. Medidas de transporte elétrico *in situ* foram realizadas entre 2 e 100 K.

Filmes de Bi (a) foram produzidos como amostras de referência, para comparar se nossos resultados são consistentes com a literatura e também assegurar a qualidade da fase amorfa do Bi.

Filmes recém preparados de (b) nanopartículas de Co/Bi mostram uma transição supercondutora T_c próxima da temperatura de transição supercondutora observada em Bi amorfo. Porém, o comportamento do tipo *hopping* é observado abaixo T_c , ou seja, a resistência é divergente quando $T \rightarrow 0$. Após o aquecimento a baixas temperaturas (em torno de 30 K), um estado supercondutor com resistência zero quando $T \rightarrow 0$ é atingido. O aquecimento a temperaturas elevadas leva à fase cristalina do Bi, que é não supercondutora, mostrando o comportamento de fraca localização, típico de um semimetal desordenado ou metal.

Para alguns filmes encontramos uma transição do tipo supercondutora ocorrendo em duas etapas. Medidas em filmes recém preparados com espessura de 3,0 nm de Bi mostram condutividade por *hopping* com $\sigma(T) = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^{1/2}]$ acima de T_c , uma queda de resistência em T_c e um comportamento re-entrante da condutividade por *hop-*

ping abaixo de T_c . Aquecimento dos filmes com espessura de 5,5 de Bi nm resulta em um decréscimo de resistividade, com condução *hopping* de alcance variável como segue: $\sigma(T) = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^{1/3}]$. O comportamento dos filmes com uma espessura de 6,5 nm de Bi é bastante diferente, pois esses filmes não mostram nenhum comportamento reentrante abaixo T_c , mas a resistência zero ou muito pequena para $T \rightarrow 0$. O aquecimento destes filmes resulta em um comportamento do tipo lei de potência como $\sigma(T) = \sigma_0 T^\alpha$ com $\alpha=2/3$, o que indica que esses filmes podem estar perto de um ponto crítico quântico, separando as fases supercondutora e isolante. Propõe-se um diagrama de fases, incluindo todas as observações experimentais.

Nos filmes híbridos Co / Bi com átomos de Co (c) pode-se observar a supressão da supercondutividade pelo processo de *spin-flip*. Estes resultados mostram claramente que, para estudos da interação entre supercondutividade e ferromagnetismo, é importante que os momentos magnéticos não fltuem. Este é o caso dos clusters de Co ferromagnético e o uso dos clusters de Co é essencial para os nossos estudos.

Abstract

We have performed electrical resistance measurements on three kinds of films: a) films of pure Bi, with thicknesses between 3 and 6.5 nm; b) hybrid films of Co-clusters/Bi (a mean size of ~ 4.5 nm) covered by Bi films having different thicknesses (3 to 6.5 nm). The Co cluster layers thickness was between 0.7 and 5 nm and c) a hybrid film with atomic Co below Bi. Films were deposited onto sapphire substrates kept at low temperatures. *In-situ* electrical transport measurements were performed between 2 and 100 K.

Bi-films (a) served as reference sample, in order to compare if our results are consistent with the data previously reported in literature. We thus could ensure the quality of our Bi films.

As-deposited Co-clusters/Bi films (b) reveal a superconducting-like transition T_c close to the transition temperature observed in amorphous Bi. In contrast, variable range hopping behavior is found below T_c , i.e. resistance is diverging for $T \rightarrow 0$. Upon annealing at low temperature a superconducting state with zero resistance for $T \rightarrow 0$ is established. Annealing at higher temperature leads to non-superconducting crystalline Bi showing weak-localization behavior what is typical for a disordered semimetal or metal.

For some films we find a superconducting like transition occurring in two steps. Measurements on as-prepared samples having a Bi layer thickness of 3.0 nm show hopping conductivity as $\sigma(T) = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^{1/2}]$ above T_c , a drop of resistance at T_c and a re-entrant hopping (tunneling) behavior again below T_c . Annealing of films having a Bi layer thickness of 5.5 nm results in a decrease of resistivity, with variable range hopping conduction following $\sigma(T) = \sigma_0 \exp[-(T_0/T)^{1/3}]$.

Quite different is the behavior of films having a Bi layer thickness of 6.5 nm: these films show no re-entrant behavior below T_c , but zero or very small resistance for $T \rightarrow 0$.

Annealing of these films results in a power-law behavior as $\sigma(T) = \sigma_0 T^\alpha$ with $\alpha = 2/3$, indicating that these films may be close to a quantum critical point separating superconducting and insulator phases. A phase diagram including all experimental observations is proposed.

In the Co/Bi hybrid films with Co atoms (c) we can observe the suppression of superconductivity by spin-flip processes. This result clearly shows that for studies of the interplay between superconductivity and ferromagnetism, it is important that the non-fluctuating magnetic moments. This is the case for ferromagnetic Co clusters and the use of Co clusters, therefore, is essential for our studies.

Sumário

Resumo	viii
Abstract	x
Lista de figuras	xiv
Lista de tabelas	xx
1 Introdução	1
2 Fundamentos dos fenômenos de transporte em sistemas nanoestruturados	10
2.1 Condutividade por hopping, Efeito Coulomb em metais desordenados	10
2.2 Supercondutividade em filmes finos desordenados	13
2.3 Vórtices supercondutores	17
2.3.1 Vórtices em SC e o campo magnético externo	17
2.3.2 Vórtices espontâneos em sistemas híbridos SC/FM	20
2.4 Efeito de localização fraca e flutuações quânticas	22
2.5 Efeito de proximidade em híbridos SC/N	26
3 O bismuto	29
3.1 Propriedades do bismuto	29
3.2 Supercondutividade em filmes de Bismuto	31
4 Produção de Filmes Finos e Técnicas de Caracterização	39
4.1 Filmes Finos	40
4.2 Produção de filmes finos	42
4.2.1 Técnica de evaporação térmica resistiva	44
4.2.2 Deposição por feixe de elétrons	46

4.3	Fonte de Clusters	48
4.3.1	Formação de filmes com clusters	49
4.3.2	Medidas de transporte e caracterização estrutural e magnética das amostras	52
5	Resultados e Discussões	55
5.1	Sistema Bi filmes / Co - clusters	55
5.1.1	Resultados e Discussões	58
5.2	Sistema Bi filmes / Co - átomos: filme contínuo	79
5.2.1	Bicamadas e Tricamadas de Bi/Co	81
6	Conclusões e Perspectivas	86
A	Fundamentos da Supercondutividade	89
A.1	Equações de London	91
A.2	Equações de Ginzburg-Landau	94
A.3	Teoria BCS	98
A.4	Efeito Josephson	101
A.5	Reflexões de Andreev em SC/M	103
B	Novas Fases Quânticas da Matéria.	106
B.1	Isolantes Topológicos	106
C	Transições de fase quântica e leis de escala.	111
	Referências Bibliográficas	113

Lista de Figuras

1.1	Heike Kamerlingh Onnes e Van der Waals [4].	2
1.2	Evolução das temperaturas críticas dos diversos materiais desde 1911 até 2008 [5].	3
1.3	Exemplo de material híbrido. No lado esquerdo: Representação vertical do filme fino com espessuras de cada camada. No lado direito: Vista superior de N/SC/N/FM/N utilizando um microscópio óptico [3].	4
1.4	Efeito Meissner, o supercondutor expulsa o campo magnético do interior do material, criando a levitação magnética [9].	5
1.5	Esquema da disposição dos clusters magnéticos incrustados no material supercondutor [9].	5
2.1	Várias escalas de comprimento de interesse em filmes finos supercondutores desordenados.	13
2.2	Curvas de R versus T para diferentes espessuras de um filme de Bi, à medida que a espessura diminui observamos uma transição supercondutor/isolante(TSI) e um aumento da desordem na amostra, figura adaptada de [18].	14
2.3	Resistência do filme R , em $k\Omega$, versus T para diferentes filmes finos de Ga amorfo [19].	15
2.4	a) No supercondutor do tipo I temos um valor de H_c , acima do qual a supercondutividade é suprimida. b) No supercondutor do tipo II, existem dois valores de campo crítico, H_{c1} e H_{c2} [22].	18

2.5	Diferentes fases magnéticas dos supercondutores tipo II, uma fase Meissner de diamagnetismo perfeito, ausência de vórtices nas temperaturas mais baixas e duas fases de vórtices em temperaturas maiores, vórtices sólido (Vortex Solid) e vórtice líquido (Liquid Vortex) [9].	19
2.6	(a) Filme supercondutor com clusters de Co com formação de vórtices espontâneos [9]. (b) Medida ρ x T para amostras contendo clusters de Co. T_G é a temperatura que indica o “kink” na resistividade. A corrente usada nas medidas foi de 0,1 mA. No inset, curva para o filme de Pb puro aquecido até 300 K. Figura adaptada de [6]	21
2.7	Diagrama de fase H-T do sistema híbrido contendo nanopartículas Co. SVS representa a fase de vórtice espontâneo sólido. Esta fase é separada por linha crítica T_G a partir de uma fase PVL forte. O limite para a VL (líquido de vórtice) é T^* , a temperatura característica do “kink” visto na Fig. 2.6-b. A última curva crítica é a transição supercondutora principal em T_c para o estado N. No inset: resistividade (ρ) em função da temperatura (T) para vários campos magnéticos aplicados 0-0,3 T (direita para a esquerda) [6].	22
2.8	(a) Representação esquemática de alguns possíveis caminhos de um elétron viajando de A até A'. (b) Trajetórias que se cruzam.	23
3.1	(a) Estrutura romboedral do Bi. (b) Projeções da superfície de Fermi, nas direções bissetriz e trigonal, contidas na zona de Brillouin. (c) Superfície de Fermi do Bi cristalino, onde no eixo trigonal apresenta buracos (em vermelho) e no espaço ao redor do eixo trigonal, elétrons (em verde).	29
3.2	Estrutura de banda do Bi a partir do cálculo de <i>tight-binding</i> de Liu e Allan [49].	31
3.3	Esquema da secção transversal de um filme de bismuto Bi parcialmente cristalizado.	33
3.4	Comportamento da resistência elétrica de um filme de Bi de 24 nm de espessura, o qual é depositado em cima de um substrato de mica mantido a temperatura do He líquido [65].	35

3.5	Supercondutividade em ilhas de Nb em uma matriz de Au. Em a) e b) Dependência da temperatura com resistência em matrizes com diferentes espaçamentos entre as ilhas. Em c) Curvas ilustrando dois degraus em R versus T [67].	36
3.6	Imagens de AFM de matrizes de Au (em amarelo) e ilhas Nb (em vermelho) a) O espaçamento é 140 nm e em b) é 340 nm. Esquema de medição indicado em c) [67].	38
4.1	O que faz o polén deslizar na secção da lente à direita é uma camada anti estática (filme fino), a qual impede que os óculos fiquem sujos.	39
4.2	Representação dos modos básicos de crescimentos de filmes finos [69]. . . .	42
4.3	Esquema para preparação de amostras: à esquerda temos os cadinhos de alumina contendo os materiais aquecidos pelos fornos de tântalo, e na direita o substrato que pode ser de kapton, silício ou de safira.	43
4.4	O fio de metal ou filamento de tungstênio é moldado em uma cesta invertida cônica. Eles são usados para aquecer os cadinhos com porções maiores de metais a serem evaporados.	45
4.5	<i>Electron-beam</i>	46
4.6	Vista da fonte de clusters.	48
4.7	Esquema dos contatos com sua respectiva numeração e regiões de estudo. .	48
4.8	Cadinhos com porções maiores de metais a serem evaporados com a ajuda de um <i>shield</i>	50
4.9	Forno usado para evaporação de Co.	50
4.10	Configuração dos feixes para fabricação dos filmes de Bi/Co em duas etapas.	51
4.11	Esquema de filme na modalidade de camadas, onde a primeira camada é composta por clusters magnéticos e as seguintes pelo material supercondutor.	52
4.12	Configuração convencional dos contatos para o cálculo da resistividade em uma amostra em forma de paralelepípedo, onde apresenta-se a corrente de entrada (I) e a voltagem (V).	53
4.13	Nanopartículas de Co inferidas por MET com um diâmetro médio de $d \sim 4.5$ nm [6].	54
4.14	Medidas de magnetização ZFC e FC como função da temperatura. A T_B está em torno de 25 K [6].	54

4.15	Ciclo de histerese magnético. As partículas de Co são ferromagnéticas a 8 K. No inset, curva de magnetização virgem [6].	54
5.1	T_c versus pressão de várias fases cristalográficas do Bi. Figura adaptada de [10].	56
5.2	Em a) Medidas de condutividade de um filme fino de clusters de Bi com diferentes diâmetros $L = 2R$ e b) $(k_F l)^{-1}$ em função do tamanho médio do cluster L . Figura adaptada de [33].	57
5.3	Representação esquemática das áreas cobertas com nanoclusters de Co [70].	59
5.4	Medida de resistência elétrica de filme F0 de Bi puro com diferentes espessuras.	60
5.5	Derivada da resistência elétrica de filme F0 de Bi puro com diferentes espessuras.	61
5.6	Medidas de resistência elétrica para o filme F0 de Bi puro (6,6 nm) recém preparado, e depois de duas etapas de tratamento térmico, com aquecimentos até 60 e 100 K (A resistência está em escala logarítmica).	62
5.7	Modelo de Bi puro depois de duas etapas de aquecimento, onde depois do tratamento térmico as ilhas supercondutoras são formadas. Figura adaptada de [80]	62
5.8	a) Medidas de resistência elétrica para 4 regiões do filme F1 (Bi puro, A, E e G). b) Imagens AFM da região F1-E [Co(24%)/Bi(5,0 nm)] [80].	63
5.9	Resistência elétrica do filme F1-G [Co(24%)/Bi(5,0 nm)] depois do aquecimento à três diferentes temperaturas. Ajuste com $R(T) = R_0 \exp(T_0/T)^{1/2}$ depois do aquecimento até 30 K.	64
5.10	Medidas de resistência elétrica para o filme F2 com composição Co (80%)/Bi(3,0; 4,0 e 5,5 nm). b) Esquema do filme F2 com Co (80%)/Bi(3,0; 4,0 e 5,5 nm).	66
5.11	Comparação da resistência elétrica do filme F2-B e F2-D mostrando duas transições à T_1 e T_2	67

5.12	Distribuição espacial da amplitude do <i>gap</i> de $ \Delta $ para um campo perpendicular medido como ϕ/ϕ_0 . b) Com o aumento do campo magnético, o sistema é separado em ilhas, a correlação de fases entre elas é suprimida (setas vermelhas e azuis e estrelas e triângulos), enquanto que para pontos na mesma ilha (seta verde e diamantes) as fases estão correlacionadas (Ver ref. [81]).	68
5.13	Medidas de resistência elétrica para o primeiro filme (F2 [Co(80%)/Bi(3,0 nm)]) recém preparado.	69
5.14	Medidas de resistência elétrica para filme F3: Co(100%)/Bi(5,5 nm), todas as curvas após vários processos de tratamento térmico foram ajustados com o modelo VRH com expoente $\beta = 1/3$	70
5.15	Comportamentos da resistência elétrica com a temperatura de (a) Filmes metálicos desordenados (regime de localização fraca) e (b) filmes semi-metálicos desordenados (regime de localização forte).	71
5.16	Dependência da temperatura com a resistividade longitudinal para um cristal de Bi com campo magnético aplicado de 0 até 1 T. Em campo nulo, a resistência é aproximadamente linear. Figura adaptada de [82].	72
5.17	Medidas de resistência elétrica do filme F4 com amostra sendo submetida a vários tratamentos térmicos.	74
5.18	Medidas de resistência elétrica para o filme F4: Co(100(a) Medidas depois dos três processos de aquecimento (b) Curva da resistência elétrica depois do annealing até 100 K, ajustado com lei de potência $R = R_0T^{-\alpha}$. O inset mostra o ajuste com lei de potência e as curvas plotadas em escala logarítmica.	75
5.19	Medidas de resistência elétrica para filme F5: Co(100%)/Bi(6,5 nm) e seus ajustes com lei de potência (inset) com $\alpha = 2/3$ depois de alguns processos de aquecimento.	76
5.20	Diagrama de fases com o parâmetro de controle X ($X = T_{ann}/100$) para as amostras F3, F4 e F5.	78
5.21	Mecanismo de quebra do par de Cooper os momentos magnéticos atômicos ou átomos magnéticos de Co.	79

5.22	Gráfico com T_c em função de vol% Co, para átomos de Co, nanopartículas de Co e nanopartículas de Cu em uma matriz de Pb [8].	80
5.23	Medidas de resistência do filme 1Co/Bi com três espessuras diferentes, 1, 2 e 3 nm de Bi na região de contatos 3-4. O filme de Co tem espessura de 2,4 nm.	82
5.24	Medidas de resistência do filme 1CoBi com aquecimento à diferentes temperaturas na região de contatos 4-5.	83
5.25	Medida de resistência do filme 2CoBi na região de contatos 10-11.	84
5.26	Medida de resistência do filme 3CoBi na região de contatos 2-3, com somente uma camada de ~ 6 nm de Bi.	84
5.27	Medida de resistência do filme 3CoBi na região de contatos 6-7 com uma camada de ~ 6 nm de Bi e uma camada muito fina de $\sim 0,1$ nm de Co.	85
A.1	Penetração do fluxo magnético no interior de um supercondutor.	92
A.2	Superfície tridimensional definida pelas variáveis: temperatura (T), campo magnético(H) e densidade de corrente (J).	93
A.3	Linhas de corrente em volta do núcleo de um vórtice.	97
A.4	Movimento do par de Cooper por uma rede cristalina.	100
A.5	Exemplo de junção Josephson.	101
A.6	Comparação das reflexões de um elétron por um isolante (I) e um metal supercondutor (S). O elétron de um metal normal incide na interface com o isolante e sofre uma reflexão especular. No caso do supercondutor, dois aspectos são diferentes: primeiro, o elétron é refletido como um buraco e segundo, o buraco refletido segue a mesma trajetória do elétron incidente mas em sentido contrário.	104
A.7	a) Estados localizados de Andreev numa junção SNS. b) Reflexões de Andreev na presença de um campo elétrico.	105
A.8	Característica i-V de uma junção SC-N-SC. A região hachurada representa a corrente em excesso [5].	105

- B.1 Um isolante topológico. (a) um elétron na posição r executa uma órbita fechada (como resultado de ser espalhado por impurezas) em um campo elétrico E experimenta um campo magnético efetivo B_{eff} acoplado ao seu spin, k é o impulso. (b) O acoplamento spin-órbita (ASO) levanta a degenerescência de *spin-up* e *spin-down* dos elétrons e resulta em um cone de Dirac no espaço dos momentos, com os spins (s) rotacionando com quiralidade acima do ponto de Dirac ED, e os spins com quiralidade oposta abaixo de ED. Figura extraída de [105]. 107
- B.2 (a) Bandas de condução e valência de um sólido típico 3D (seção médio). As regiões sombreadas são as bandas no sólido *bulk*, e as linhas grossas pretas são as bandas na superfície. (Comportamento semelhante é observado em um sistema 2D no limite 1D.) Em geral, a banda de condução é simétrica (vermelho), a banda de valência é antissimétrica (azul), e os *spin-up* e *spin-down* dos elétrons (setas pretas) tem a mesma energia (estados degenerados). E_n , E_0 e E_p são as energias de Fermi de um sólido dopado negativamente, neutro e positivamente, respectivamente. Se a energia de Fermi está entre as bandas de valência e de condução, o sólido é um isolante, se ele cruza a banda, o material irá conduzir carga elétrica. A imagem acima mostra as bandas de condução e de valência como cordas e a folha fechada na parte inferior representa a superfície de Fermi. (b) O acoplamento spin-órbita levanta a degenerescência dos spins dos elétrons e leva a outras mudanças: no *bulk*, por exemplo, a banda de condução torna-se antissimétrica (-) e a banda de valência se torna simétrica (+) para momentos positivos. As bandas superficiais (as linhas vermelha e azul) agora se cruzam entre eles, e a energia de Fermi é forçado a cruzar ambas bandas, o que resulta na condução de carga elétrica ao longo da superfície. O fluxo de carga não é impedida por obstáculos neste exemplo, porque, segundo o modelo, não é possível que os elétrons sejam retro espalhados. A corrente de elétrons em uma determinada direção é polarizada no spin, e robusta contra perturbações como desordem e interações. (c) Aumentando o acoplamento spin-órbita, este leva a maiores mudanças. Elétrons podem ser retro espalhados neste sistema. Figura extraída de [114]. 110

Lista de Tabelas

5.1	Filmes do sistema Bi/Co e suas respectivas composições nominais.	58
A.1	Parâmetros para supercondutores metálicos.	90

Capítulo 1

Introdução

A supercondutividade é a capacidade de alguns materiais, a partir de uma determinada temperatura, de conduzir correntes elétricas com resistência nula. Embora a supercondutividade tenha sido descoberta por H. Kammerlingh Onnes há mais de um século (1911) (Ver Fig. 1.1)[1], o interesse em estudá-la está longe de diminuir. Isto se deve, em parte, à descoberta dos supercondutores de alta temperatura crítica, os HTSC¹ feita por Georg Bednorz e Karl Alexander Müller nos laboratórios da IBM em Zurique na Suíça em 1986, que promete grandes aplicações tecnológicas [2].

Embora o fenômeno da supercondutividade em metais comuns esteja relacionado principalmente aos portadores de cargas nesses sólidos, o efeito não é completamente independente da rede cristalina nesses materiais. Questões como a origem dos HTSC, efeito de campo externo e impurezas farão o interesse permanecer pelos próximos anos.

Devido à grande atenção dada aos supercondutores de alta temperatura (Ver Fig. 1.2), o interesse nos tradicionais supercondutores de baixo T_c tem diminuído. No entanto, este campo também tem apresentado grande desenvolvimento tecnológico. Como os supercondutores tradicionais são mais fáceis de serem manipulados, em comparação com os de alta T_c , uma das principais aplicações é a produção de materiais híbridos, ou seja, supercondutores em contatos com metais normais (SC/N), supercondutores e ferromagnetos (SC/FM), supercondutores e isolantes (SC/IS) ou ainda uma estrutura mais elaborada como SC/FM/IS/N (Ver Fig. 1.3)[3]. Estas heteroestruturas podem se apresentar em tamanhos na escala nanométrica, que é o caso dos filmes produzidos pelo laboratório de

¹Do inglês *High Temperature Superconductors*, ou supercondutores de altas temperaturas.



Figura 1.1: Heike Kamerlingh Onnes e Van der Waals [4].

filmes do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

Na natureza, as propriedades de supercondutividade e magnetismo não podem se apresentar no mesmo material, ou seja, são ordens mutuamente excludentes. O fluxo magnético é expulso do interior do material supercondutor na presença de um campo magnético fraco (diamagnetismo). Isso é devido ao fato do estado supercondutor ser acompanhado pelas correntes superficiais no material que o obriga a cancelar o campo no interior do material (Efeito Meissner), como pode ser observado na Fig. 1.4. No entanto, nem todos os supercondutores expulsam completamente o fluxo magnético do interior, assim temos dois tipos de supercondutores: os do tipo I e do tipo II. Os do tipo I expulsam completamente o fluxo magnético do interior do material, e os do tipo II permitem a entrada de fluxo através dos vórtices magnéticos.

O material magnético pode ser modelado, de maneira simples, por átomos com momentos magnéticos arranjados em uma rede de dimensão d . Este modelo é por natureza um modelo quântico e requer que sejam observadas todas as regras da mecânica quântica para lidar com momento angular de spin. A energia de interação entre os spin é chamada de interação de troca J , e esta mantém os momentos alinhados, mesmo quando o campo

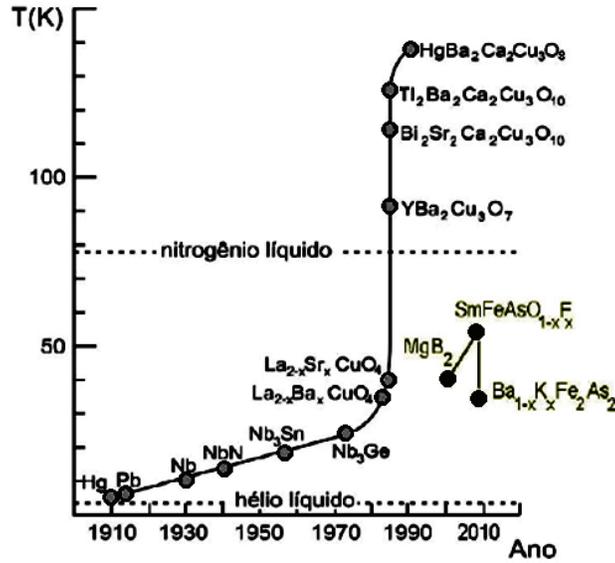


Figura 1.2: Evolução das temperaturas críticas dos diversos materiais desde 1911 até 2008 [5].

magnético externo é removido. Mesmo à temperatura ambiente, o alinhamento é tão forte que as vibrações térmicas não podem destruí-lo. Alguns elementos apresentam alta magnetização espontânea abaixo da temperatura de Curie (T_C). Isso é possível graças à interação de troca J entre os momentos magnéticos atômicos que os ordena direcionalmente, ou seja, cada momento atômico percebe um campo magnético, chamado campo molecular, que é gerado pelos átomos vizinhos, resultando em um momento magnético não nulo.

Há alguns anos atrás acreditava-se que a supercondutividade e o magnetismo eram fenômenos mutuamente excludentes, no entanto, pesquisas recentes sobre sistemas que contêm materiais com estas duas propriedades (chamados de sistemas híbridos) mostram uma coexistência, um fenômeno raro e sob condições especiais de preparação, da supercondutividade com o magnetismo, com propriedades magnéticas pouco usuais [6, 7, 8]. Portanto, se a origem do mecanismo físico responsável pela supercondutividade é de natureza magnética, como se dá a interação entre supercondutividade e magnetismo? Existe uma coexistência no diagrama de fases entre a supercondutividade e magnetismo, ou são fases que competem entre si, mesmo sendo fenômenos naturalmente excludentes?

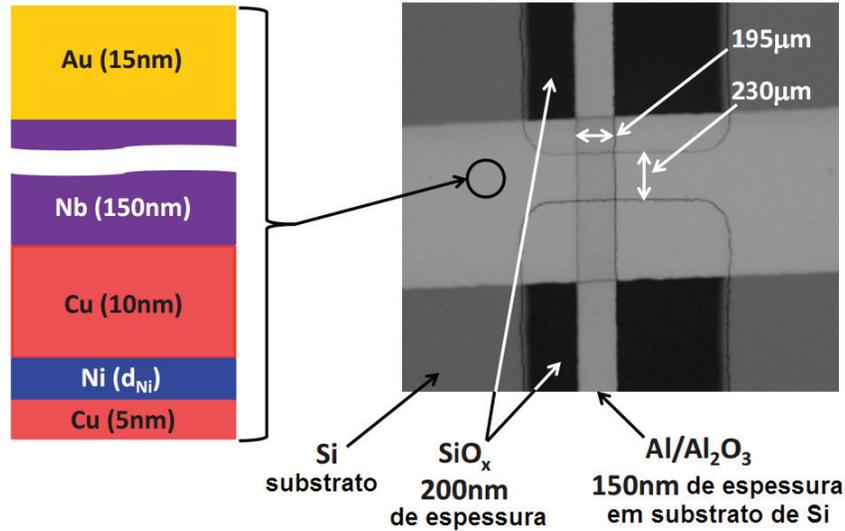


Figura 1.3: Exemplo de material híbrido. No lado esquerdo: Representação vertical do filme fino com espessuras de cada camada. No lado direito: Vista superior de N/SC/N/FM/N utilizando um microscópio óptico [3].

Geralmente os supercondutores de tipo I (metais ou ligas metálicas), além de ter uma temperatura crítica de transição supercondutora baixa, não apresentam vórtices magnéticos, como nos supercondutores do tipo II, na presença de campo magnético (Ver Apêndice A). No entanto, quando nanopartículas ferromagnéticas são incrustadas no material supercondutor é possível a geração espontânea de vórtices magnéticos no interior dessas estruturas, em uma temperatura abaixo da temperatura crítica, onde são induzidas diferentes fases de vórtices [8].

Nosso grupo esteve estudando, no laboratório de Filmes Finos no CBPF, a interação entre supercondutividade e ferromagnetismo em sistemas híbridos nanoestruturados constituídos por clusters ferromagnéticos (FM) embebidos em uma matriz supercondutora (SC) (Ver Fig. 1.5). Para as nossas amostras, os clusters são preparados com a ajuda do método de “agregação de gás-inerte” na fonte de cluster e depositados no substrato, em seguida são depositados os átomos do material supercondutor à temperatura do He líquido. Medidas de transporte elétrico podem ser feitas *in-situ*, o que garante que essas medidas sejam realizadas nas mesmas condições de preparação, preservando também a qualidade da amostra, livre da contaminação com outros materiais e também do processo

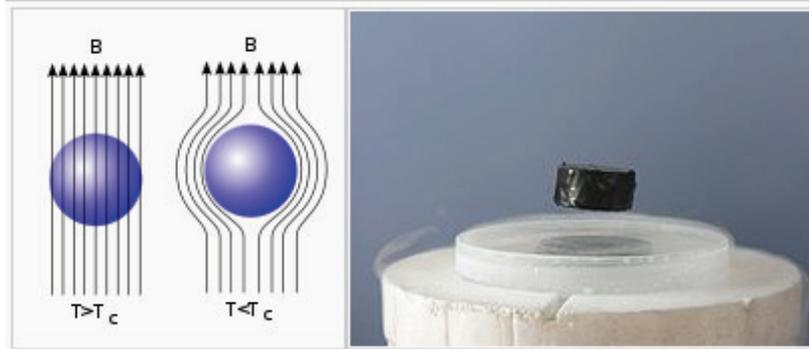


Figura 1.4: Efeito Meissner, o supercondutor expulsa o campo magnético do interior do material, criando a levitação magnética [9].

de oxidação, já que não ocorre a abertura do criostato durante todo o processo.

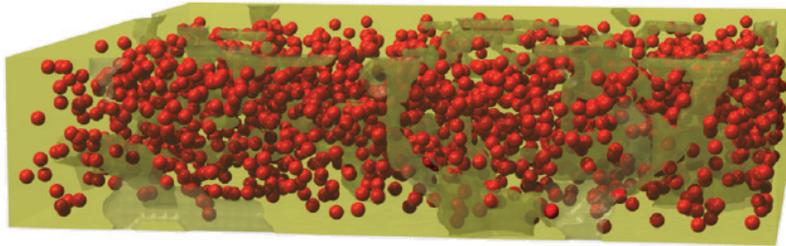


Figura 1.5: Esquema da disposição dos clusters magnéticos incrustados no material supercondutor [9].

Um importante resultado do sistema Pb/Co, anteriormente estudado ([6, 7, 8]), foi a observação da formação de vórtices espontâneos nesse material, sem campo magnético externo aplicado ou magnetização macroscópica. Para este sistema, a solução para obter a coexistência dessas duas propriedades foi justamente a formação de vórtices espontâneos, pois o comprimento de coerência do chumbo (ξ_{Pb}) é da ordem de 25nm e o diâmetro dos vórtices formados, onde os clusters de Co se localizam, estariam em torno de 50 nm ($d_v = 2\xi_{Pb}$).

A motivação do presente trabalho foi a continuação do estudo da formação de vórtices espontâneos, mudando de material supercondutor para um com comprimento de coerência menor, ou seja, uma distância menor entre 2 pares de Cooper, e que representa o comprimento ao longo do qual o parâmetro de ordem ψ varia espacialmente, ξ .

Na busca de um novo sistema, usando um supercondutor que possuísse um comprimento de coerência ξ menor comparado com o comprimento do Pb, o material escolhido foi o bismuto (Bi) ($\xi \sim 7$ nm e $d_v = 2\xi \sim 15$ nm) porém, para que o estado supercondutor seja obtido, o Bi deve ser amorfo.

Como sabemos, para a grande maioria dos materiais sólidos é possível estudar as propriedades físicas com uma abordagem envolvendo mecânica quântica e termodinâmica, sendo as transições induzidas por flutuações térmicas. No entanto, existem materiais em que essa abordagem falha, pois mostram transições de fase que acontecem em $T = 0$ K, induzidas por flutuações associadas ao princípio de incerteza de Heisenberg. Estas são denominadas de transições de fases quânticas. Devido à natureza dos nossos filmes, filmes finos supercondutores, estudaremos estas flutuações quânticas ocorrendo na supercondutividade no limite bidimensional (2D), observando as diferenças entre supercondutores no limite 2D e *bulk* ².

Estes filmes se mostram ideais para estudar o fenômeno da localização e sua interferência na supercondutividade. No sistema Bi/Co observaremos a presença de desordem. A desordem “bagunça” o sistema, dando origem a estados localizados. Aumentando a desordem temos o aumento desse tipo de estado, tornando-o isolante, podendo dessa forma levar o sistema a sofrer uma transição metal-isolante. Observaremos como a criticalidade, que marca uma mudança abrupta nas propriedades físicas de um sistema, está associada com características do nosso sistema.

Supercondutores do tipo I, na forma de filmes finos, no limite 2D são sempre do tipo-II. A espessura do filme tem forte influência na fase ϕ das funções de onda que representam os pares de Cooper. Observamos que devido a um decaimento exponencial da coerência de fase (ϕ) com a espessura do filme, a temperatura onde ocorre a transição supercondutora, chamada de T_{c0} , afasta-se gradualmente da temperatura de coerência T_c (quando a resistência elétrica do material é zero, isto é, os pares estão coerentes), onde $T_c < T_{c0}$. Esta diferença aumenta com a diminuição da espessura do filme supercondutor até o limite no qual no sistema não ocorre mais coerência de fase global. A partir deste ponto, o sistema é um isolante, ocorrendo assim uma transição supercondutor-isolante (TSI). Pode existir uma forte repulsão mútua (interação) entre os elétrons em metais ou também localização, que conduz o material a comportamentos eletrônicos coletivos

²Termo em inglês que significa volumétrico

exóticos em baixas temperaturas.

Nos últimos anos, foram retomados estudos sobre as propriedades peculiares do bismuto. Como é conhecido, o Bi na fase amorfa é supercondutor e na fase cristalina é um semimetal. Este, na fase amorfa, possui uma maior densidade de portadores de carga, 10^5 vezes maior em comparação com a fase cristalina. Devido a essa alta quantidade de portadores de carga na banda de condução tem-se a condição propícia para que o Bi apresente supercondutividade. O Bi cristalino quando submetido a altas pressões também apresenta supercondutividade [10]. Por um lado, quando o Bi é preparado na forma de filmes finos a baixas temperaturas, ou seja, amorfo não homogêneo, este apresenta sinais de um empobrecimento do caráter supercondutor. Neste regime de fraca supercondutividade há evidências sobre a possível formação de pares mediado por uma forte interação coulombiana e/ou pares de Cooper interagentes [11]. Por outro lado, filmes supercondutores granulares geram um potencial aleatório, típico de sistemas que apresentam inhomogeneidade, criando condições para o surgimento de localização fraca. Esse fenômeno ocorre quando as funções de onda dos elétrons sofrem interferência dos defeitos presentes na rede. Essa interferência quântica dá origem ao fenômeno chamado de localização fraca, onde a desordem ainda é fraca e as temperaturas são mais elevadas, antecedendo o fenômeno da localização forte dos elétrons, também chamada de localização de Anderson, e que foi primeiramente retratada por Abrahams, Anderson, Licciardello e Ramakrishnan [12, 13].

Também é conhecido que o campo magnético externo aplicado (H), abaixo de H_c (campo para a qual todos pares de Cooper (PC) são destruídos), pode ser a causa dos PC isolantes [14, 15]. Em alguns casos, a destruição dos PC poderia ser devido ao acoplamento spin-órbita (ou similar), podendo este último efeito ser observado em compósitos supercondutor-ferromagnético. Juntamente com as chamadas novas fases da matéria como, por exemplo, os isolantes topológicos (Ver Apêndice B), temos um campo de pesquisa em física muito atual.

Com este cenário, produzimos a mistura de nanopartículas magnéticas em forma de camadas de nanoclusters de Co com materiais supercondutores em forma de filmes finos, os filmes de Bi. Uma série de fenômenos descritos nesta tese está baseada na interação entre os materiais contidos nesses híbridos SC/FM, separados fisicamente mas localizados muito próximos. Além da supressão da supercondutividade pelo material magnético, veremos que outros fenômenos não usuais podem ser observados. Assim, este sistema se torna

muito interessante para o estudo dos fenômenos quânticos e as transições supercondutor-isolante.

Em geral, não só em sistemas híbridos podemos estudar a supercondutividade e o magnetismo. Outros sistemas também apresentam estes dois fenômenos em seu rico diagrama de fases, regiões com ordenamento magnético e supercondutividade. São sistemas híbridos típicos: ferromagnetos texturizados em filmes supercondutores, pontos magnéticos em cima de um filme supercondutor, nanofios magnéticos em uma matriz supercondutora, etc. A interação pode vir dos campos magnéticos gerados pelas estruturas magnéticas e pelas supercorrentes. O fluxo magnético do material magnético ou ainda defeitos topológicos podem gerar ou fixar vórtices, alterando as propriedades de transporte e a temperatura de transição do supercondutor.

Todas observações até aqui feitas, serviram para localizar o leitor sobre os principais objetivos no desenvolvimento desta tese. É nesse contexto, de como as características dos diferentes supercondutores afetam esses sistemas híbridos e da interação entre magnetismo e supercondutividade, que estudaremos fenômenos como flutuações quânticas e transições de fase em filmes finos, filmes compostos por camadas de clusters magnéticos de Co ($\sim 4,5$ nm) cobertos por Bi. Estes dois fenômenos ocorrem na mesma amostra.

No Capítulo 2 temos uma revisão teórica, onde estudamos a condutividade por *hopping* e o efeito da interação coulombiana em metais desordenados. Seguindo, como a supercondutividade se desenvolve em filmes finos desordenados. Abordaremos também os efeitos da localização fraca nesses filmes bem como a influência das flutuações quânticas nas medidas de transporte. Estudaremos a interface do material supercondutor com o material magnético, na seção sobre o efeito de proximidade e por fim, o estudo dos vórtices magnéticos em materiais híbridos.

No Capítulo 3 discutiremos sobre estudos realizados em filmes de Bi puro amorfo, e também sobre o desenvolvimento da supercondutividade em ilhas, podendo assim comparar os resultados da literatura com os resultados obtidos.

No Capítulo 4 temos todo o processo de produção de amostras pelo método de evaporação térmica bem como uma descrição da máquina de clusters e as etapas de preparação das nossas amostras e sua caracterização.

No Capítulo 5 discutiremos todos os resultados obtidos com os filmes clusters de Co/filmes de Bi bem como a explicação mais apropriada para os fenômenos físicos presentes.

No Capítulo 6 colocamos as conclusões e as considerações finais, além de sugestões para novas pesquisas relativas aos resultados obtidos com este trabalho.

Por fim, nos apêndices encontram-se as maiores considerações sobre os fundamentos da supercondutividade, as novas fases quânticas da matéria, transições de fase quânticas e leis de escala.

Capítulo 2

Fundamentos dos fenômenos de transporte em sistemas nanoestruturados

2.1 Condutividade por hopping, Efeito Coulomb em metais desordenados

O transporte de elétrons em sistemas granulares é um tema de pesquisa interessante pelo fato de que esses sistemas permitem o estudo da desordem e do efeito da interação de Coulomb nas propriedades de transporte. É sempre muito importante entender qual é o tipo de transporte que ocorre na amostra. Nesta seção, estudaremos o transporte ocorrendo pelos mecanismos de tunelamento ou *hopping*. Dependendo da condutância intergranular, os metais granulares exibem um largo espectro de comportamento de transporte, que vai desde o *hopping* aos líquidos de Fermi desordenados.

Hopping é um modelo amplamente usado para descrever resultados experimentais da relação entre condutividade e temperatura. O *hopping* é uma forma de condução em que elétrons com funções de onda localizadas saltam de um estado (localizado) para outro estado (também localizado) com a ajuda dos fônons, que tem sua origem nas vibrações da rede e dependem da temperatura. Muitos resultados experimentais são explicados usando o modelo do *hopping* pois, com esse modelo, a condutividade é uma função exponencial da temperatura elevada a uma potência α , segundo a equação a seguir:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^\alpha \right]. \quad (2.1)$$

O expoente α está relacionado com o alcance do elétron, ao “saltar” de um ponto a outro da amostra. O parâmetro T_0 contém informações sobre o grau de desordem via comprimento de localização a . Por envolver fônons no transporte elétrico, e pelo fato do número de fônons em um material diminuir ao abaixarmos a temperatura, amostras que conduzem por *hopping* tem resistividade mais alta em baixas temperaturas. Dependendo do alcance do salto e da densidade de estados para o material, o expoente da dependência da condutividade com a temperatura muda.

Em metais granulares, os elétrons em grãos vizinhos podem saltar de um grão para o outro por *hopping* e como o Bi amorfo é um metal granular podemos descrever o fenômeno pela expressão:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/2} \right], \quad (2.2)$$

independentemente da dimensionalidade.

Mott [16] verificou que, com a diminuição da temperatura, a distância do salto pode aumentar pois a energia de ativação é muito pequena, favorecendo então o *hopping* para locais mais distantes do material. Para uma densidade de estados constante em torno da energia de Fermi ε_F , a relação entre condutividade e temperatura é dada, em três dimensões, por:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/4} \right]. \quad (2.3)$$

A temperatura T_0 está associada à densidade de estados no nível de Fermi e também ao raio de localização da função de onda do elétron. Este comportamento é observado em temperaturas mais baixas, quando o número de fônons é pequeno e com baixa energia. Sendo assim, o transporte que envolve menores energias de ativação é favorecido.

Se o sistema possui uma forte interação Coulombiana entre os elétrons, surge um gap de energia na energia de Fermi, que passa a não ser mais constante, como exige o modelo de Mott. Efros e Shklovskii [17] mostraram que, neste caso, o expoente da temperatura muda e torna-se 1/2, levando à expressão

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_{0ES}}{T} \right)^{1/2} \right], \quad (2.4)$$

sendo T_{0ES} inversamente dependente do raio de localização da função de onda.

É importante ressaltar que os intervalos de “altas” e “baixas” temperaturas dependem das energias de ativação para cada material, portanto não há um valor absoluto de temperatura que se possa chamar de alto ou baixo.

A essência da *hopping* de alcance variável ou do inglês *variable range hopping* - VRH pode ser resumida como: O movimento eletrônico sempre tenta encontrar a menor energia de ativação E e a mais curta distância de salto. No entanto, as duas condições não podem ser satisfeitas ao mesmo tempo normalmente. Assim, haverá uma distância ideal que maximiza a probabilidade do salto r .

Ao calcularmos a distância média r de *hopping*, observamos que $r \propto (T_0/T)^{1/4}$, ou seja, é uma função da temperatura. Por isso, este processo é chamado “*hopping de alcance variável*”. No processo descrito pela equação para σ , a distância média de “salto” não depende da temperatura, sendo constante e igual à distância média entre primeiros vizinhos.

A fim de estudar como tais fenômenos atuam entre si, foram feitos experimentos onde as disposições dos materiais magnéticos são diversificadas. Como exemplo, nas referências [6], [7] e [8] são vistos trabalhos onde clusters magnéticos foram embebidos em um material supercondutor afetando as características das fases dos vórtices espontâneos que surgem da interação entre vórtices e as nanopartículas magnéticas. No presente trabalho, o material supercondutor é depositado em camadas de filmes de diferentes espessuras sobre o material magnético. O material magnético nesse caso é formado por clusters que dependendo da concentração podem variar de clusters isolados a um filme magnético contínuo.

2.2 Supercondutividade em filmes finos desordenados

O efeito da desordem sobre a supercondutividade depende muito da sua escala de tamanho, e esta é a razão da existência de escalas de comprimento característico em vários sistemas. Estes exemplos de escalas de comprimento são: - espaçamento interplanar a (ou $k_F^{-1} \sim 0,1-0,2$ nm); o livre caminho médio l ($l > a$, quando tem pouca desordem na escala atômica e quando a desordem é muito forte, $l \sim a$); espessura do filme d (1 - 100 nm); o comprimento de coerência supercondutor ξ_0 para sistemas limpos ($\xi_0 \sim (h\nu_F/k_B T_c) \sim 1000$ nm) e a mesma quantidade física ξ para sistemas desordenados ($\xi \cong \sqrt{\xi_0 l} \sim 10$ nm). Estes comprimentos são mostrados para comparação na Fig. 2.1.

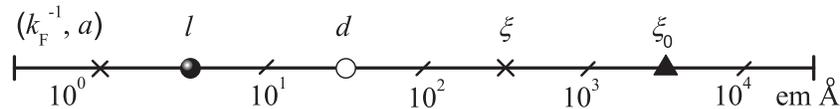


Figura 2.1: Várias escalas de comprimento de interesse em filmes finos supercondutores desordenados.

O filme é considerado bidimensional se $d < \xi$. Assumimos, em geral, que esse é o caso do sistema Bi/Co, pois dependendo de como o filme é produzido, a desordem pode estar em qualquer ponto na escala de comprimento que varia entre 0,2 nm e 20 nm. Além disso, não é fácil controlar ou quantificar a escala de tamanho da desordem. Esta é uma das razões para a variedade de resultados experimentais. Experimentos utilizando filmes finos são bastante úteis para a investigação de sistemas supercondutores desordenados. Pode-se estudar a transição do estado isolante para o estado supercondutor e vice-versa, apenas através da variação da espessura desses filmes.

Na Fig. 2.2 são mostradas as curvas de R versus T para diferentes espessuras de um filme de Bi [18]. A partir dessa figura observa-se que um filme supercondutor homogêneo exibe uma transição direta do estado isolante para o estado metálico que apresente supercondutividade com o aumento da espessura do filme. Podemos ainda dizer que a desordem dos filmes de Bi está diminuindo com o aumento da espessura do filme. No caso do Bi, a transição supercondutor/isolante (TSI) ocorre para $R \sim 6,5$ $k\Omega$, correspondente a um filme de espessura $\sim 0,7$ nm. De fato, verificou-se em filmes de diferentes metais que o

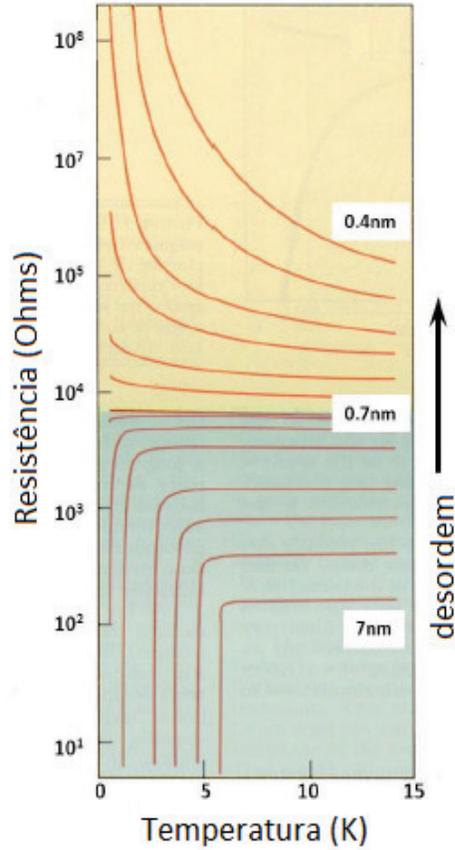


Figura 2.2: Curvas de R versus T para diferentes espessuras de um filme de Bi, à medida que a espessura diminui observamos uma transição supercondutor/isolante(TSI) e um aumento da desordem na amostra, figura adaptada de [18].

estado supercondutor somente é atingido quando o valor da resistência elétrica no estado normal está abaixo de $\sim 6.45 \text{ k}\Omega$, conforme as referências [18] e [19]. Outra importante característica de um sistema supercondutor homogêneo diz respeito à variação da temperatura crítica supercondutora T_c na transição supercondutor/isolante. Neste sistema observa-se uma diminuição sistemática de T_c com a diminuição da espessura do filme. Este comportamento pode ser observado na Fig. 2.2 quando a espessura do filme é diminuída a partir de 7 nm. Essa variação em T implica também em uma variação do *gap* supercondutor (Δ), onde $\Delta = \psi^*\psi$, uma vez que T_c é dependente de Δ . De fato, a partir de medidas de tunelamento observou-se que T_c decresce monotonicamente através da transição SI,

de forma que $2\Delta/T_c \sim \text{constante}$. Isto significa que o desaparecimento da supercondutividade nesse sistema ocorre devido à supressão da amplitude do parâmetro de ordem, isto é, do *gap* supercondutor. Diferentemente da transição em um sistema supercondutor homogêneo, na Fig. 2.3 é mostrada a transição resistiva para filmes granulares de gálio (Ga) amorfo [19] em função da espessura.

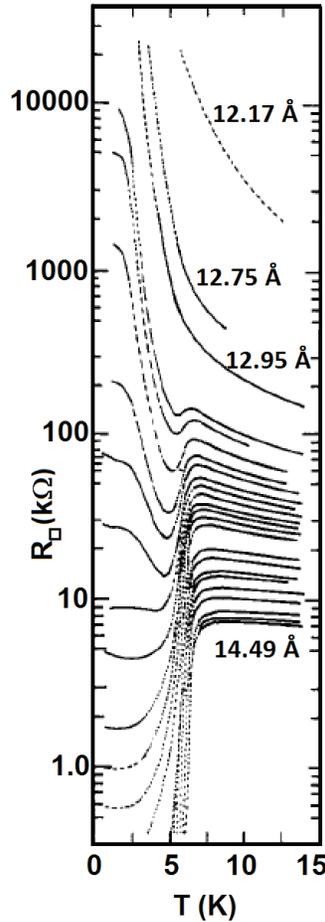


Figura 2.3: Resistência do filme R , em $k\Omega$, versus T para diferentes filmes finos de Ga amorfo [19].

Como mostrado na Fig. 2.3, na transição SI de um sistema supercondutor granular existe uma sucessão de comportamentos físicos distintos. Entretanto, o valor de T_c permanece constante durante toda a transição, o que significa que o *gap* supercondutor é preservado através da transição supercondutor isolante. Partindo-se do estado de su-

percondutividade global (resistência elétrica zero), o comportamento resistivo do sistema evolui de estado metálico para supercondutividade local antes de atingir o estado isolante. Seguem abaixo as principais características de cada um desses comportamentos resistivos, utilizando-se como exemplo as curvas de $R(T)$ para filmes granulares de Ga , as quais são mostradas na Fig. 2.3.

- A supercondutividade global, é caracterizada por um estado de coerência de fase do parâmetro de ordem supercondutor através do material. Nesse caso, mesmo que a fração volumétrica ou área supercondutora seja inferior ao limite de percolação, o acoplamento entre os grãos supercondutores ocorre em $T < T_c$, levando o composto para o estado de resistência zero. Dependendo da natureza da matriz, este acoplamento ocorre via efeito Josephson ou pelo efeito de proximidade, no caso de matrizes isolantes (caso Bi) ou metálicas (Pb), respectivamente. Nesse limite, os efeitos de flutuação de fase do parâmetro de ordem supercondutor são dominantes e o desaparecimento do estado de supercondutividade global ocorre devido à supressão da coerência de fase de longo alcance do parâmetro de ordem supercondutor;
- O estado resistivo caracterizado como metálico é aquele no qual ocorre a diminuição da resistência elétrica com o decréscimo da temperatura, em $T < T_c$. Entretanto, o sistema não evolui para o estado de resistência elétrica zero, possuindo uma resistência residual que persiste até temperatura mais baixas;
- O estado de supercondutividade local ou reentrante pode ser observado nas curvas onde, com a diminuição da temperatura, pode ser observado uma queda parcial da resistência elétrica logo abaixo de T_c seguida de um aumento abrupto na magnitude de $R(T)$ até o limite de baixas temperaturas. Este comportamento resulta em um mínimo na curva de $R(T)$ logo abaixo de T_c . Com a diminuição da espessura do filme, a queda da resistência elétrica em $T = T_c$ torna-se cada vez menos evidente, enquanto que o aumento da resistência elétrica em $T < T_c$ é cada vez mais abrupto;
- Ao término da transição SI, o sistema evolui para o estado isolante onde o processo de condução é ativado termicamente. Esta característica de $R(T)$ é observada para os filmes de Ga [20] com espessura variando entre 12,17 Å e 12,95 Å. Os estados de supercondutividade local e isolante pertencem ao chamado lado dielétrico da

transição SI de sistemas granulares. O regime dielétrico é característico de sistemas granulares nos quais a fração volumétrica da fase isolante ou semicondutora é grande, tal como o que se observa quando inclusões metálicas são distribuídas em uma matriz isolante. Além disso, se a fração volumétrica supercondutora estiver abaixo do limite de percolação e não for possível o acoplamento entre os grãos supercondutores via efeito Josephson, a condutividade elétrica será pequena e ativada.

Em um sistema consistindo de regiões supercondutoras fracamente conectadas, ou mesmo isoladas, as supercorrentes não podem fluir de uma região para a outra, e *a priori*, não existe correlação entre as fases do parâmetro de ordem supercondutor entre essas regiões, comportamento observado durante a deposição das primeiras camadas. Porém, quando essas regiões são acopladas de algum modo que permita a passagem das supercorrentes de uma região para outra, como, por exemplo, via efeito Josephson, observa-se o aparecimento de uma correlação entre as fases do parâmetro de ordem supercondutor nessas regiões. A partir daí, o sistema torna-se efetivamente uma região supercondutora. Cada ilha supercondutora adquire um *gap* ou parâmetro de ordem a medida que a temperatura diminui abaixo da temperatura crítica $T = T_{ci}$, característica dessas ilhas.

2.3 Vórtices supercondutores

2.3.1 Vórtices em SC e o campo magnético externo

Considerando um material no estado supercondutor (com temperatura abaixo de T_c) e na presença de um campo magnético externo H , uma certa quantidade de energia é usada para a geração de correntes superficiais que cancelam o campo no interior do material. Se o campo é suficientemente grande é mais vantajoso para o material voltar ao seu estado normal, permitindo assim que o campo penetre no mesmo [21]. Nos supercondutores do tipo I, a supercondutividade é simplesmente suprimida quando H ultrapassa certo valor de campo crítico (H_c) (Fig. 2.4-a). Para os supercondutores do tipo II, existem dois valores de campo crítico H_{c1} e H_{c2} . Abaixo de H_{c1} não há penetração de campo no interior do supercondutor mas quando o campo está entre os dois valores ($H_{c1} < H < H_{c2}$), a penetração do campo ocorre através dos chamados vórtices magnéticos.

A região acima de H_{c2} é o estado normal do material. O estado de vórtices pode

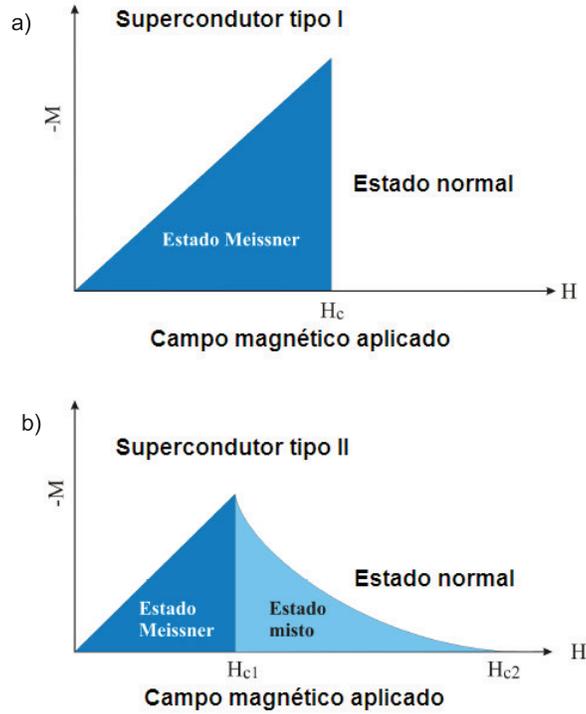


Figura 2.4: a) No supercondutor do tipo I temos um valor de H_c , acima do qual a supercondutividade é suprimida. b) No supercondutor do tipo II, existem dois valores de campo crítico, H_{c1} e H_{c2} [22].

ser dividido em diferentes configurações, as quais dependem do comportamento que estes apresentam com respeito aos valores de campo magnético em uma determinada temperatura (Fig. 2.4-b). Estas configurações são chamadas fases magnéticas, e são obtidas a partir de medidas de magnetização ou de resistência, e podem ser analisadas usando um diagrama de fases magnéticas. Os vórtices podem estar em um estado de vidro, por exemplo, se eles não são organizados. O diâmetro dos vórtices é de cerca de 2ξ e normalmente em um vórtice temos um quantum de fluxo.

Vórtices nos supercondutores fornecem um exemplo acessível de objetos interagindo através de um potencial na presença de desordem controlada. Essas linhas maleáveis de fluxo magnéticos mostram um comportamento complexo no equilíbrio, refletindo fases líquidas, cristalinas e amorfas, e que podem ser submetidas a uma força externa através da aplicação de uma corrente, permitindo que estados estacionários constituídos com a

campo magnético, que altera a configuração dos vórtices dependendo do material ou da estrutura supercondutora usada [23].

2.3.2 Vórtices espontâneos em sistemas híbridos SC/FM

Acredita-se que a coexistência de ferromagnetismo e da supercondutividade ocorre apenas quando um campo magnético interno induzido por um momento FM é menor do que o H_c para SC do tipo I, e H_{c2} para um SC do tipo II, respectivamente. O surgimento de uma fase de vórtices espontânea em um SC do tipo II, é previsto se satisfizer a condição: $H_{c1} < H < H_{c2}$, onde H é o campo interno. Podemos observar uma fase de vórtices espontâneos experimentalmente quando uma distribuição de domínios magnéticos no interior de um supercondutor faz com que os vórtices se interconectem, ao invés de se direcionar para a superfície. Muitas propriedades de sistemas híbridos demonstram que os vórtices se originam em campos magnéticos internos.

De acordo com Blount *et al.* [24] e Greenside *et al.* [25], mostrou-se que a supercondutividade coexiste com uma fase de vórtice espontâneos (estrutura espiral), onde magnetização é mais ou menos uniforme nesses sistemas e os vórtices são gerados sem campo magnético externo. Ng *et al.* também mostraram que $ErNi_2B_2C$ é um sistema onde temos a fase de vórtices espontâneos, e que essa fase de vórtices espontâneos começa a se tornar estável sob um campo magnético externo relativamente fraco [26].

Medidas de transporte podem nos fornecer a assinatura da presença de vórtices em supercondutores e, assim, serem usadas para caracterizar a fase de vórtices. Fabricou-se no laboratório do CBPF, um sistema híbrido que consiste de um filme de 100 nm de chumbo (Pb) contendo monodomínios homoganeamente distribuídos de partículas de cobalto (Co) com magnetização aleatória [6]. A amostra é produzida com a codeposição dos dois materiais. Este sistema se mostrou ideal para estudar esta fase de vórtices espontâneos.

Uma representação esquemática destes filmes é apresentada na Fig. 2.6-a, onde temos um filme supercondutor com formação de vórtices espontâneos. Na Fig. 2.6-b, temos medidas de resistividade ρ em função da temperatura para amostras contendo clusters de Co e no inset, uma curva para o filme de Pb puro (amostra de referência). A transição em duas etapas na Fig. 2.6-b indica a formação de vórtices espontâneos nesses nanocompósitos Pb/Co.

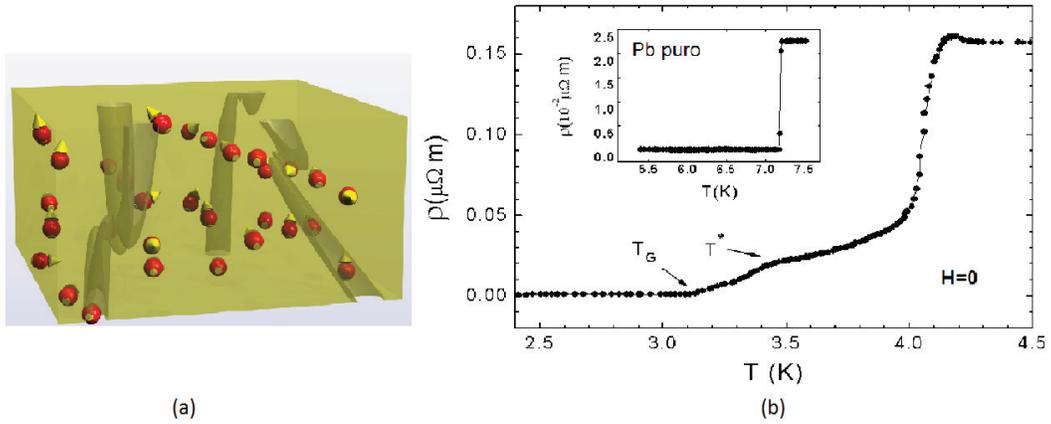


Figura 2.6: (a) Filme supercondutor com clusters de Co com formação de vórtices espontâneos [9]. (b) Medida $\rho \times T$ para amostras contendo clusters de Co. T_G é a temperatura que indica o “kink” na resistividade. A corrente usada nas medidas foi de 0,1 mA. No inset, curva para o filme de Pb puro aquecido até 300 K. Figura adaptada de [6]

Com as medidas de R versus T em diferentes campos magnéticos externos, construiu-se um diagrama de fase para os nanocompósitos de Pb/Co (Fig. 2.7). Comparando o diagrama de fase de vórtices para um SC tipo II e os filmes em estudo temos a indicação de uma transição de fase de estados de vórtice a campo zero [6].

Infelizmente devido ao dano no magneto supercondutor da fonte de clusters não foi possível realizar estudos do efeito do campo magnético em nossas amostras. Esta bobina estará sendo substituída em breve com apoio do Deutscher Akademischer Austausch Dienst (DAAD).

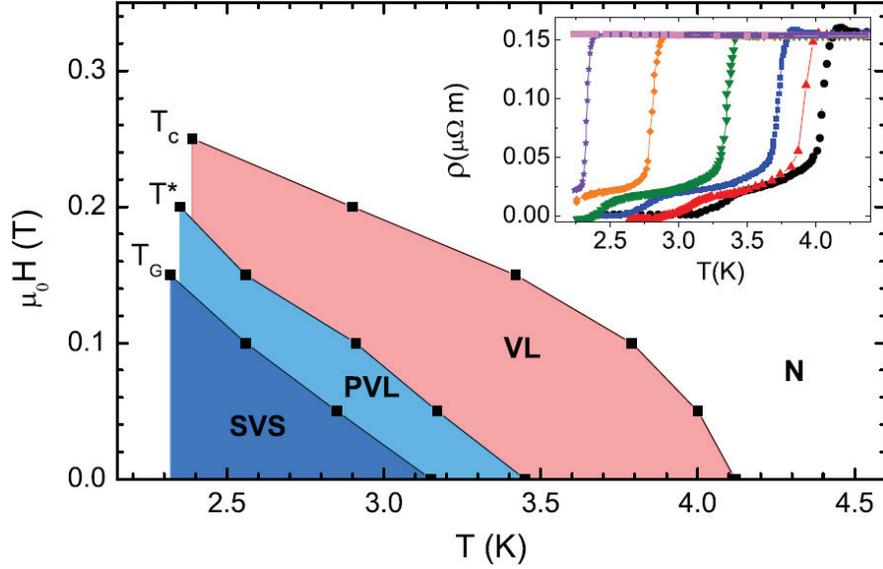


Figura 2.7: Diagrama de fase H-T do sistema híbrido contendo nanopartículas Co. SVS representa a fase de vórtice espontâneo sólido. Esta fase é separada por linha crítica T_G a partir de uma fase PVL forte. O limite para a VL (líquido de vórtice) é T^* , a temperatura característica do “kink” visto na Fig. 2.6-b. A última curva crítica é a transição supercondutora principal em T_c para o estado N. No inset: resistividade (ρ) em função da temperatura (T) para vários campos magnéticos aplicados 0-0,3 T (direita para a esquerda) [6].

2.4 Efeito de localização fraca e flutuações quânticas

Em um sistema metálico, sem desordem, a resistividade diminui com a temperatura. Em um sistema desordenado, a localização pode acontecer se a temperatura for baixa o suficiente. Nesse caso, a resistividade, ao invés de diminuir, passa a aumentar com a queda da temperatura. Este efeito é caracterizado por uma expansão no parâmetro $(k_F l)$, onde k_F e l são o comprimento de onda de Fermi e o livre caminho médio do elétron, respectivamente. Como consequência, um elétron pode ser espalhado várias vezes pelas impurezas sem que perca energia, um espalhamento elástico, possibilitando uma interferência positiva ou destrutiva entre elétrons espalhados por impurezas distintas. A fase acumulada pelo elétron enquanto se propaga de um ponto A da rede para um ponto A' só depende do caminho, e assim dois elétrons que se propagam no mesmo caminho em

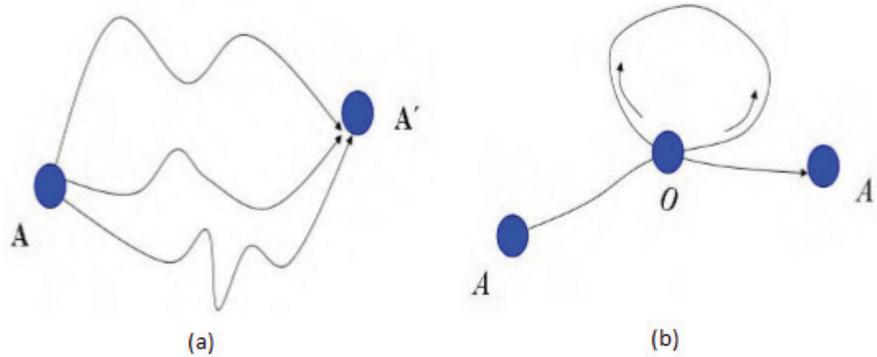


Figura 2.8: (a) Representação esquemática de alguns possíveis caminhos de um elétron viajando de A até A'. (b) Trajetórias que se cruzam.

tempos diferentes podem sofrer interferência um do outro, como pode ser visto na Fig. 2.8.

É conhecido que a localização fraca compete com a supercondutividade. Teoricamente, em uma amostra unidimensional à temperatura zero, qualquer quantidade de desordem, não importa o quão pequena, forçará a amostra se tornar um isolante. Os elétrons ficam localizados por qualquer pequeno desvio da perfeita periodicidade em um potencial unidimensional. Em três dimensões, uma grande quantidade de desordem também irá localizar os elétrons, mas uma pequena quantidade não. Em duas dimensões, o comportamento é o mesmo que em uma dimensão. Em zero absoluto, qualquer pequena quantidade de desordem leva à localização.

O mecanismo físico de localização, devido à desordem, em uma, duas ou três dimensões, é retroespalhamento coerente. Se uma impureza dispersa elétrons isotropicamente, isto é, com igual probabilidade em todas as direções, a impureza se comporta como uma matriz de espalhamento isotrópica aleatória, dispersando elétrons igualmente em todas as direções. Mas na verdade, isso não acontece. Se as funções de onda dos elétrons podem manter a coerência de fase ao longo de grandes distâncias, então um conjunto de dispersores isotrópicos produz dispersão mais para trás do que em qualquer outra direção. O grau para o qual a reflexão é aumentada depende da distância ao longo da qual os elétrons podem manter a coerência de fase. Em duas dimensões, se a distância de fase coerente é infinita, então a probabilidade de retroespalhamento se torna 1, e os elétrons estão localizados.

Assim, a fraca localização corresponde a um aumento da probabilidade de se “encontrar” um elétron em um dado sítio da rede. O aumento da probabilidade ocorre devido à interferência das funções de ondas eletrônicas que se propagam no mesmo caminho mas em sentidos diferentes.

Sabe-se que as flutuações termodinâmicas desempenham um papel importante na descrição de transições de fase [27]. Nos supercondutores convencionais podemos descrever a transição para o estado supercondutor em termos da teoria de Ginzburg-Landau (GL) (Ver Apêndice A.2). Os efeitos de flutuações térmicas na amplitude do parâmetro de ordem nas proximidades da transição supercondutora são pequenos e podem ser bem descritos através da aproximação Gaussiana, na qual pequenas flutuações não interagentes são consideradas. Assim, na expressão da energia livre de GL apenas o termo proporcional a $|\psi|^2$ é levado em conta. No entanto, a região descrita por flutuações termodinâmicas é dificilmente acessível do ponto de vista experimental. Ginzburg também mostrou que, para um supercondutor *bulk* muito ordenado (livre de defeitos e impurezas), o fenômeno de flutuação termodinâmica torna-se importante em uma região muito pequena ($\approx 10^{-12}$ K) em torno de T_c [28]. Aslamazov e Larkin, mostraram que a região de flutuações em filmes supercondutores desordenados é determinada pela resistência por unidade de área e pode ser muito maior em uma amostra *bulk*. Demonstraram também a presença de efeitos de flutuação mesmo acima da região crítica. Este fenômeno foi observado experimentalmente por Glover e estava em plena concordância com a teoria de Aslamazov e Larkin [28]. Desde então, uma grande quantidade de efeitos de flutuação é descoberta e investigada em diferentes sistemas. Existem muitos efeitos que podem ser observados se as amostras supercondutoras forem fabricadas com uma microestrutura não homogênea ou granular e grande parte desse tipo de amostras são filmes, mas podem ser também grãos ou fios.

Flutuações termodinâmicas podem fazer com que a função de onda global de um supercondutor, também chamado de parâmetro de ordem complexo ψ , assumam valores diferentes daqueles na ausência dessas flutuações. Seria observado que existe um significativo peso estatístico do termo $k_B T$ no aumento da energia livre. Nos resultados, examinaremos a região acima de T_c , em que as flutuações termodinâmicas resultam em $\langle \psi^2 \rangle \neq 0$, ainda que $\langle \psi \rangle = 0$, para sistemas supercondutores de baixa dimensionalidade. Acima de T_c , E (energia livre) assumirá um valor mínimo quando $|\psi| = 0$. Entretanto, as flutuações térmicas que levam de ψ para $\psi + \delta\psi$, aumentando a energia livre em $\approx k_B T$,

são relativamente comuns. Isso pode levar à ocorrência de supercondutividade induzida por flutuações, mesmo acima de T_c . Estas flutuações são máximas em amplitude se confinadas em pequenos volumes, uma vez que a energia total deve aumentar somente $k_B T$. Para uma partícula pequena em comparação com ξ , ψ será constante no volume V dessa partícula.

Nos últimos anos, também, foram reabertas questões pouco entendidas sobre a competição entre percolação e localização de elétrons de condução, classificando-se estes elétrons em 3 fases: i) vidro de Bose ou *Bose metal* ii) superfluido e iii) isolante de Mott. A fase pouco entendida até agora seria a formação de pares de Cooper interagentes [11], que obedecem à estatística de Bose-Einstein (BE), ou a formação de pares através de interação coulombiana [29], levando ao sistema ao chamado estado de *Bose metal* [30] ou fase vidro de Bose [31, 32]. As causas deste misterioso regime bosônico interagente de pares de Cooper são diversas, uma delas pode ser a localização dos elétrons em ilhas (em filmes muito finos) e para filmes mais grossos seriam regiões, similares a ilhas, separadas por defeitos. Por outro lado, é conhecido que o campo magnético externo aplicado (H), abaixo de H_c (campo para a qual todos os pares de Cooper são destruídos), pode também levar a esse regime [14, 15].

É bem conhecido que tanto H aplicado quanto a espessura t dos filmes diminuem a T_c [6, 7, 8, 33]. Mudanças no T_c através de t e H levariam o sistema a sofrer uma transição superconductor-isolante (TSI), passando por um ponto crítico quântico (PCQ). Nguyen *et al.*, verificaram que pares de Cooper isolantes, assim chamados pelos autores, tunelavam para a fase isolante, ou seja, pares de Cooper persistiriam ainda acima do PCQ [34]. Estas transições ou flutuações quânticas do parâmetro de ordem superconductor ($\psi(r)$) reduziriam a superfluidez do sistema (resistência residual finita quando $T \rightarrow 0$), e em alguns casos ainda levariam à reentrância ao caráter isolante após a transição.

O principal resultado é a constatação de que este pico surge da magnetorresistência positiva baixo campo de uma fase isolante par de Cooper com transporte dominado por tunelamento incoerente de pares de Cooper e uma magnetorresistência negativa alto campo associado com a destruição dos pares.

Para isto acontecer, possivelmente, a interação coulombiana estaria tendo um papel importante na formação de pares [30]. Baseado nas medidas de resistência elétrica, estes modelos são refletidos basicamente na resistência residual $R \neq 0$ ou a aumento de R ,

quando $T \rightarrow 0$. Também estaria associada com a dispersão de T_{c0} ou flutuações no parâmetro de fase ϕ da função de onda [35], até o limite da destruição total de pares quando $t \rightarrow 0$ ou em altos campos magnéticos.

Sabemos que filmes supercondutores no limite 2D são sempre supercondutores do tipo-II. Isso se deve ao fato de que em filmes supercondutores inevitavelmente há algum grau de desordem (particularmente nos filmes amorfos) e isto faz com que os elétrons tenham um grau de localização em decorrência da desordem e/ou defeitos, ao ponto de localizar elétrons em regiões particularmente menores do que a distância de penetração de London λ . Isto leva às flutuações quânticas como um mecanismo de minimização da energia do sistema. Alguns autores [36, 37] falam que estes defeitos levariam a formação de vórtices e antivórtices (com os pares de Cooper girando no sentido oposto ao dos vórtices).

Assim, pode ocorrer uma dinâmica de vórtices entre T_{c0} e T_c . Se a diferença entre estas duas temperaturas for grande o suficiente, faz com que $\Psi \neq 0$. Deste modo, mesmo havendo formação de pares de Cooper, as flutuações quânticas devido ao movimento dos vórtices (e antivórtices) impedirão a coerência de fase de longo alcance (ou seja resistência não nula).

Somente abaixo de T_c ocorreria um emparelhamento dos vórtices e antivórtices, consequentemente, levando o sistema a uma resistência nula. Nesta visão, o T_c é também chamado de temperatura de transição de Kosterlitz-Thouless-Berezinski ou simplesmente de temperatura KTB (T_{KBT})[37].

2.5 Efeito de proximidade em híbridos SC/N

Como anteriormente citado, existe muito interesse em nanoestruturas baseadas em combinações de metais normais (N) com metais supercondutores (SC) e a física de interfaces N-SC tem sido objeto de intenso estudo [38, 39, 40, 41]. A construção de sistemas na escala de micro e nanômetros permite a observação de efeitos originais.

Devido a natureza incompatível, o par de Cooper supercondutor e a ordem ferromagnética não coexistem em materiais *bulk*. Formulou-se inicialmente o problema da coexistência do magnetismo e a supercondutividade considerando um mecanismo orbital pelo qual a supercondutividade é suprimida (a interação do parâmetro de ordem supercondutor com o potencial vetor \vec{A} do campo magnético). Depois do avanço da teoria

BCS por Bardeen, Cooper e Schrieffer (1957) [1], ficou claro que a supercondutividade no estado singleto também poderia ser destruída por um mecanismo de troca.

O campo de troca, em um estado magneticamente ordenado, tende a alinhar os spins dos pares de Cooper na mesma direção, impedindo o efeito de emparelhamento. Anderson e Suhl (1959) demonstraram que o ordenamento ferromagnético é improvável ocorrer na fase supercondutora. A razão principal é a supressão da susceptibilidade paramagnética eletrônica na presença de supercondutividade. Em tal situação, a energia para o ordenamento ferromagnético diminui e, em vez de ordem ferromagnética, deve aparecer ordenamento magnético não uniforme. Anderson e Suhl (1959) chamaram este estado de cripto-ferromagnetismo.

Quando o metal supercondutor (SC) e o metal normal (N) estão em contato, os pares de Cooper do supercondutor situados na vizinhança da interface podem passar do SC para o N, dando como resultado o surgimento de uma ordem supercondutora no metal normal. Com isso o metal normal adquire propriedades supercondutoras. Este efeito é chamado de efeito de proximidade [39]. Os primeiros trabalhos sobre o efeito de proximidade foram feitos na década de 50, sendo o trabalho de Meissner [42] um dos mais importantes sobre este fenômeno. Meissner observou experimentalmente pela primeira vez este efeito em 1960, em fios supercondutores cobertos com metais normais. Nesses trabalhos mostrou-se que o metal comporta-se como supercondutor em uma distância que depende da temperatura. Isto ocorre quando a fase supercondutora se estende além da espessura do material normal e quando as flutuações térmicas são pequenas o suficiente para inibir o efeito. O metal normal provoca um decréscimo ξ no parâmetro de ordem no lado supercondutor. O supercondutor também exerce um efeito sobre o lado normal. Observou-se experimentalmente que filmes finos de certos metais quando depositados sobre supercondutores massivos comportam-se como supercondutores.

No caso de um supercondutor em contato com um isolante, ou no vácuo, não pode haver uma componente da super-corrente normal j_n à superfície da amostra. Isto se traduz numa condição de contorno à segunda equação de G-L que pode ser expressa como

$$(-i\hbar\nabla - 2eA)_n\psi = 0, \quad (2.5)$$

onde n indica componente normal. A equação acima se aplica à superfície da amostra. Numa interface N-SC também devemos ter $j_n = 0$, pois super-correntes, em princípio, não

podem fluir para o lado normal. Porém, os efeitos de proximidade levam a uma generalização da condição de contorno, pois os estados eletrônicos em ambos os lados da junção são modificados em distâncias grandes quando comparadas às separações interatômicas. A condição de contorno usada é, então,

$$(-i\hbar\nabla - 2eA)\psi = \frac{1}{t_e}\psi, \quad (2.6)$$

onde t_e é o “comprimento de extrapolação”, cujo valor é da ordem de ξ .

Existem vários efeitos físicos relacionados à existência do comprimento característico t_e . Entre eles está o decréscimo da temperatura crítica de filmes finos supercondutores depositados sobre um metal normal. Outro efeito interessante é a indução de supercondutividade no metal normal numa camada cuja espessura é da ordem de t_e que, neste caso, desempenha o papel de um comprimento de coerência do metal normal. Se o metal normal estiver no limite limpo (longos livres-caminhos-médios eletrônicos), então t_e é dado por

$$t_e \approx \frac{\hbar\omega_F}{k_B T_c}, \quad (2.7)$$

onde ω_F é a frequência angular dos elétrons no nível de Fermi, e assim a supercondutividade pode ser induzida em distâncias da ordem de algumas centenas de nanômetros no sistema normal. Por esta razão, junções de tunelamento em que o espaçador é um metal normal tem correntes críticas apreciáveis mesmo para espessuras de metal 10 ou 100 vezes maiores que no caso de barreiras isolantes [5].

Capítulo 3

O bismuto

3.1 Propriedades do bismuto

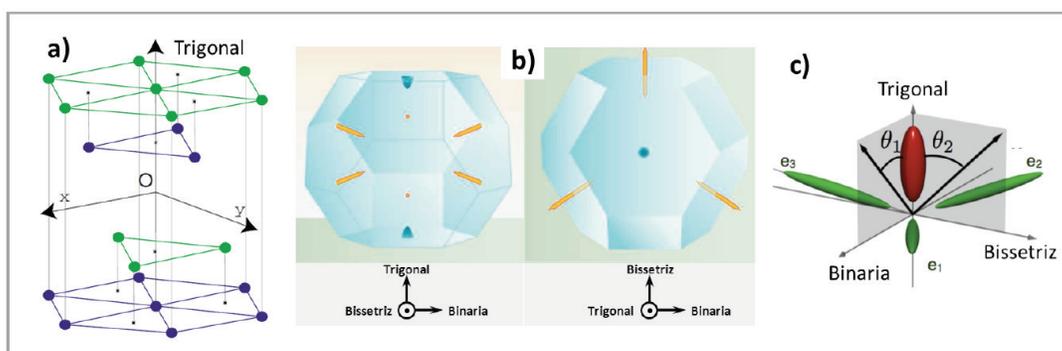


Figura 3.1: (a) Estrutura romboedral do Bi. (b) Projeções da superfície de Fermi, nas direções bissetriz e trigonal, contidas na zona de Brillouin. (c) Superfície de Fermi do Bi cristalino, onde no eixo trigonal apresenta buracos (em vermelho) e no espaço ao redor do eixo trigonal, elétrons (em verde).

O bismuto é um elemento químico cujos primeiros registros datam da Idade Média, não como um elemento mas como uma substância. A existência deste metal foi demonstrada em 1753 pelo francês Claude Geoffroy Junine. O bismuto foi confundido, durante muito tempo, com o estanho e o chumbo pela semelhança, no entanto, Junine demonstrou que se tratava de um novo elemento químico. O seu número atômico é 83, sua massa atômica igual a 208,9 u. À temperatura ambiente, o bismuto encontra-se no estado sólido. Este

elemento é pesado, frágil, trivalente, cristalino, que se assemelha quimicamente ao arsênio e ao antimônio. É o mais diamagnético de todos os metais, e com a condutividade térmica mais baixa entre todos os elementos, exceto do mercúrio. De todos os metais, é o que menos conduz corrente elétrica.

Apesar do Bi ter sido extensivamente estudado por décadas, ainda possui uma série de propriedades físicas intrigantes que incluem, como por exemplo, campo magnético induzindo uma transição metal-isolante e supercondutividade.

Em 1929, um grupo liderado por Wander Haas descobriu que uma solução sólida entre o bismuto e o ouro ($\text{AuBi}_{0,04}$) tornava-se supercondutora com temperatura crítica de 1,9 K [45]. De certa forma, esse resultado foi surpreendente pois nem Au e nem Bi exibem supercondutividade como elementos puros. Esse foi o primeiro composto supercondutor descoberto.

Atualmente, a teoria convencional de metais está sendo revisada, com evidências do surgimento de estados metálicos em sistemas de baixa dimensionalidade [46]. O papel desempenhado pelo Bi é bastante relevante no estudo da física de metais pois possui uma superfície de Fermi bastante peculiar. Como podemos observar na figura Fig.3.1), a superfície de Fermi do Bi é muito pequena e é composta de três elipsóides longos e finos equivalentes (vales) e um furo elipsoidal, localizado na direção trigonal. Esta superfície possui pacotes de buracos, representados em vermelho e pacotes de elétrons em verde. θ_1 e θ_2 designam os ângulos entre o campo magnético e o eixo trigonal no plano de rotação trigonal-binário. O volume do furo elipsoidal é igual ao volume total dos três elipsóides de elétrons, e todos eles juntos representam apenas $10^{-5}\%$ da zona de Brillouin. A pequena superfície de Fermi do Bi, uma consequência direta da baixa concentração de elétrons [47, 48]. A Fig. 3.2 revela o caráter semi-metais de Bi: A estrutura de banda pode ser aproximadamente descrita por duas bandas *s* cheias e três bandas de *p* cheias, separadas por um intervalo de vários eV [49].

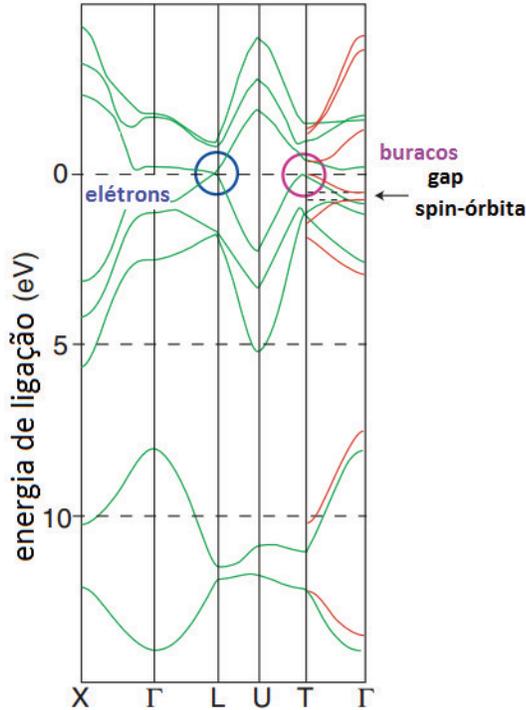


Figura 3.2: Estrutura de banda do Bi a partir do cálculo de *tight-binding* de Liu e Allan [49].

3.2 Supercondutividade em filmes de Bismuto

O Bi *bulk* normal tem estrutura cristalina romboédrica (Ver Fig. 3.1-a) e nesta condição que possui uma baixa densidade de elétrons (n_e) na banda de condução. Por esta razão, é chamado de metal pobre ou semimetal. Bi amorfo é conhecido por ser um supercondutor com T_c de ~ 6 K [50]. Este comportamento pode ser encontrado em filmes finos de Bi, usualmente preparados pelo método DFV em cima de um substrato frio, tipicamente à 4,2 K [51, 52, 18]. Nesta fase, a relação de densidade de carga eletrônica $n_{e(amorfo)} / n_{e(romboédrica)} \approx 10^5$ [33]. A supercondutividade também tem sido observada em filmes de clusters de Bi na escala de tamanho nanométrica [53]. Estes clusters de Bi não são amorfos mas têm uma estrutura romboédrica desordenada.

Uma vez que a temperatura de transição supercondutora, bem como o estado normal de condutividade diminuem com a diminuição do tamanho do cluster, interpreta-se que o fenômeno da supercondutividade nesses materiais ocorre na superfície. Depois, estudos

mais mais detalhados [33] revelaram que a supercondutividade em clusters Bi de tamanho nanométrico provavelmente é um fenômeno volumétrico.

Assim, filmes finos granulares desordenados representam sistemas ideais para estudar o localização eletrônica e efeitos de interação de Coulomb ajustados por desordem e campo magnético. O *hopping* de alcance variável (VRH) é o mecanismo comum para o transporte em baixas temperaturas em sistemas com estados eletrônicos localizados por desordem [54]. A resistividade VRH $\rho(T)$, normalmente, obedece à lei Mott [16], portanto:

$$\rho(T) = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^\beta, \quad (3.1)$$

com

$$T_0 = \frac{1}{(ga^d)}; \quad \text{sendo } \beta = \frac{1}{(d+1)}, \quad (3.2)$$

onde a é o comprimento de localização, g é a densidade de estados e d é a dimensão espacial. Em sistemas 2D e 3D não interagentes, $\beta = 1/3$ e $\beta = 1/4$, respectivamente. A introdução da interação de Coulomb resulta em $\beta = 1/2$ independentemente da dimensionalidade para semimetais ou semicondutores com alto grau de desordem [55]. Para sistemas na presença de campo magnético, a Eq. 3.1 se torna

$$\rho(T) = \rho_0(H) \exp\left(\frac{T_0(H)}{T}\right)^\beta. \quad (3.3)$$

Por outro lado, dependências de T mais fracas do que a Lei de Mott também tem sido observadas em silício amorfo [56] e PrBaCuO [57]. Por exemplo, uma escala de lei de potência,

$$\rho(T) = \rho_0 T^\alpha, \quad (3.4)$$

onde α é o parâmetro que depende da dimensão do sistema e de outro expoente crítico associado com o ponto crítico quântico (PQC)¹.

¹Ponto que separa duas fases sem a interferência de desordem térmica e entropia, ocorrendo em $T = 0$

Em algumas amostras produzidas com clusters de Co cobertos por camadas de Bi, observamos evidências da competição entre o comportamento do tipo isolante de Mott e supercondutividade com elétrons fortemente localizados, depois de serem realizadas medidas em amostras recém preparadas e depois de tratamento térmico. Demonstraremos que a transição do estado supercondutor (SC) para isolante (IS) neste sistema, pode ser obtida por tratamento térmico das amostras. Esta pode ser uma nova forma para o ajustar uma transição SC para IS. Em filmes de Bi amorfo tais transições podem ser obtidas por campo magnético [58] ou pela variação da espessura do filme de Bi [18].

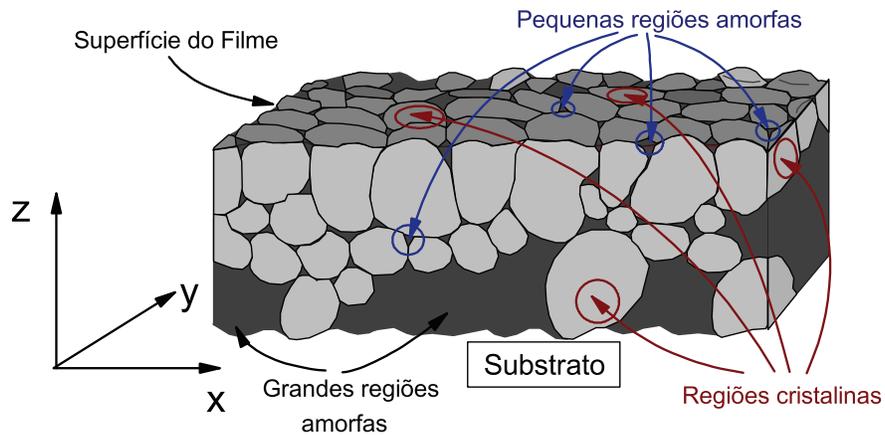


Figura 3.3: Esquema da seção transversal de um filme de bismuto Bi parcialmente cristalizado.

Buckel [59] realizou os primeiros estudos em filmes de Bi amorfo usando o método de difração de elétrons em baixas temperaturas e observaram um padrão de difração tendo anéis pouco largos e difusos, quase idênticos ao encontrados em Bi líquido. Comparando a posição do seu primeiro pico com o padrão depois de cristalizado, ele concluiu que o filme de Bi amorfo estava em um estado mais compacto de átomos, tal como uma fase de alta pressão do Bi, acompanhado pelo aparecimento das supercondutividade, o que aparece na estrutura romboédrica normal, isso explica resultados posteriores do Bi sobre pressão.

Komnik *et al.* [60] investigaram a estrutura e a resistência elétrica dos filmes de Bi depositados sobre um substrato à baixas temperaturas. Eles encontraram que, utilizando experimentos de difração de elétrons, existiam três estados na estrutura amorfa que é dependente da espessura do filme e do tratamento térmico a que a amostra foi submetida:

“a estrutura inicial”, “a estrutura típica” e “a estrutura de pré-cristalização”. Quando a espessura do filme foi inferior a 10 nm, “a estrutura inicial” apareceu primeiro e foi se transformando na “estrutura típica” pelo tratamento térmico, aquecimento. Depois disso, o tratamento térmico produziu a “estrutura de pré-cristalização”. Na medida de resistência foi encontrada uma diminuição irreversível abaixo da temperatura de cristalização e esta diminuição foi relacionada com as três estruturas mencionadas. Quanto mais fina for a espessura do filme, maior a quantidade fracionada de decaimento da resistência. Por exemplo, um filme recém preparado de 1,8 nm de espessura, a resistência tornou-se 1/3 da resistência inicial. A temperatura de cristalização aumentou à medida que a espessura do filme diminuiu. Por exemplo, um filme de 1 - 2,5 nm, a temperatura de transformação atingiu 130-150 K e no filme de cerca de 70 nm, foi acima apenas de 4,2 K. Belevtsev *et al.* [61] encontraram que, para um filme de Bi amorfo inferior a 20 nm de espessura, um decréscimo da temperatura de transição supercondutora ocorreu com o tratamento térmico à diferentes temperaturas, inferiores à temperatura de cristalização, o que levou a uma diminuição irreversível na resistência do filme. Eles atribuíram este efeito a mudanças estruturais na fase amorfa.

Naugle *et al.* [62] observaram que a temperatura de transição supercondutora de filmes de Bi amorfo diminuiu linearmente com o inverso da espessura da amostra para filmes com espessura menor que 15 nm. De acordo com Strogin *et al.* [63], a temperatura de transição dos filmes de Bi amorfo mais finos que 4 nm, feitos sobre um substrato de SiO, foi de cerca de 5 K e no filme de 1,5 nm de espessura, era de cerca de 2 K. Naugle *et al.* e Strogin *et al.* discutiram a dependência de T_0 com a espessura, e sugeriram que a temperatura de transição foi suprimida não só pelas flutuações termodinâmicas do parâmetro de ordem mas também pelo efeito de um pequeno desemparelhamento na fronteira do metal-isolante ou na interface de vácuo.

Shigi *et al.* [64] mediram a resistência elétrica e o coeficiente de Hall de filmes de Bi amorfo depositados sobre um substrato à 1,5 K e que sofreram tratamento térmico à altas temperaturas. Eles concluíram que os filmes amorfos recém preparados se tornaram supercondutores em torno de 6K e se cristalizavam em torno de 10K, a cristalização foi reconhecida pelo aumento abrupto da resistência do coeficiente de Hall. Além disso, ao comparar os resultados com a teoria da condutividade em excesso pelas flutuações supercondutoras, eles concluíram que o filme recém preparado era um supercondutor

bidimensional, e o filme que sofreu tratamento térmico tinha um comportamento mais complexo do que poderia ser previsto pela teoria existente.

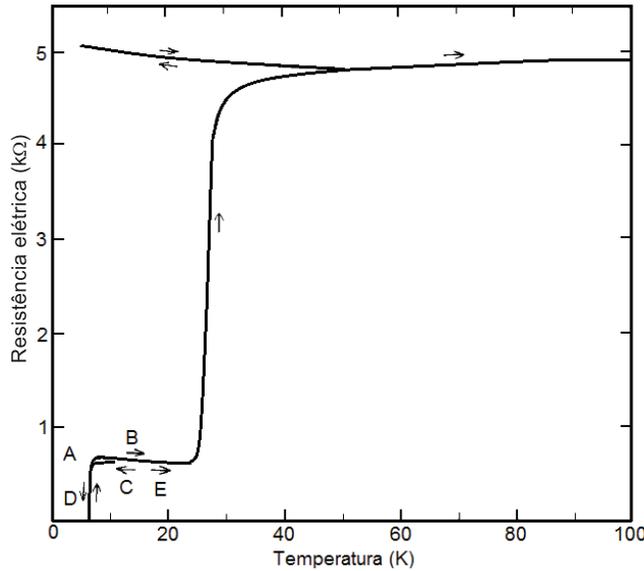


Figura 3.4: Comportamento da resistência elétrica de um filme de Bi de 24 nm de espessura, o qual é depositado em cima de um substrato de mica mantido a temperatura do He líquido [65].

Na Fig. 3.4 temos o comportamento da resistência elétrica com tratamento térmico de um filme de Bi de 24 nm de espessura, que é depositado a uma taxa de $0,5 \text{ \AA} / \text{s}$ em vácuo de $2 \times 10^{-5} \text{ Torr}$. A temperatura de transição supercondutora é de cerca de 6,2 K, observada imediatamente após a deposição do filme no substrato, indicado por A. Abaixo de cerca de 10 K, a resistência do filme aumenta com o aumento da temperatura, devido ao desaparecimento do excesso de condutividade por flutuações [66]. Quando o filme é aquecido a uma taxa de recozimento $0,33 \text{ deg/min}$, a resistência elétrica começa a diminuir de forma irreversível em cerca de 10 K como pode ser observado em B. Em seguida, quando o filme é resfriado a partir de 21 K, a resistência mostra uma mudança reversível, como mostrado em C e E, e em torno de 6,2 K, o filme torna-se novamente supercondutor, como é mostrado por D, na Fig. 3.4. Deve ser notado que a resistência do filme mostra uma pequena dependência negativa com a temperatura em torno de 10 K e a temperatura de cristalização em contraste com o comportamento metálico onde a resistência elétrica au-

menta com o aumento temperatura. Tanto a diminuição da resistência pelo aquecimento quanto a dependência negativa da resistência com a temperatura do filme tornam-se mais perceptível quando a espessura da filme é reduzida. Nos filmes mais espessos do que cerca de 40 nm, no entanto, a resistência do filme não muda antes do início da cristalização, mas mantém-se constante, enquanto que a temperatura de transição supercondutora muda pelo aquecimento a temperaturas inferiores ao ponto de cristalização. Por exemplo, no filme de 47 nm de espessura, por aquecimento a 16 K, a temperatura de transição aumenta em 0,12 K em comparação com os filmes depois da deposição. Pelo contrário, em alguns filmes mais finos que 10 nm, uma diminuição da temperatura crítica é observada por aquecimento. Por um posterior aquecimento, o resistência de filme começa a aumentar abruptamente e irreversivelmente por causa do aparecimento de cristalização. Após cristalização do filme de bismuto não é mais supercondutor em 6,2 K e a sua resistência mostra uma grande dependência da temperatura negativa.

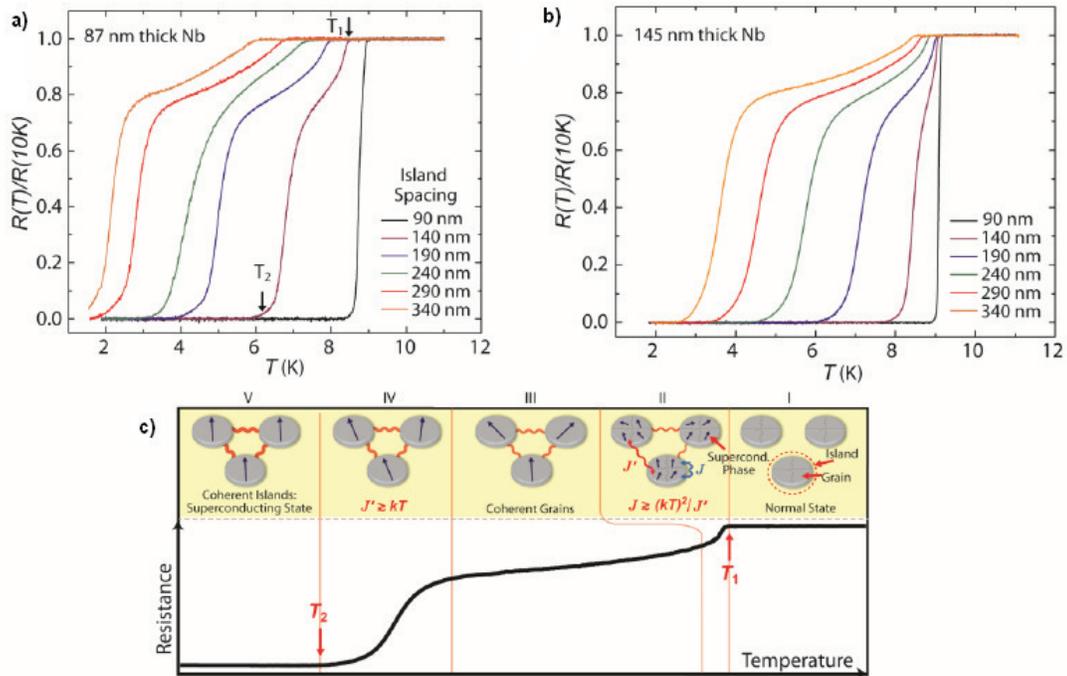


Figura 3.5: Supercondutividade em ilhas de Nb em uma matriz de Au. Em a) e b) Dependência da temperatura com resistência em matrizes com diferentes espaçamentos entre as ilhas. Em c) Curvas ilustrando dois degraus em R versus T [67].

Glover *et al.* [66] concluíram que os materiais supercondutores amorfos são os melhores sistemas para se estudar os efeitos de flutuação pois, um pequeno livre caminho médio resulta em um curto comprimento de coerência (ξ) e aumentando a temperatura interna do material, sendo assim possível a observação dos efeitos de flutuação.

Vimos que um fator muito importante nos filmes de Bi é o processo de cristalização, que tem uma influência muito forte nas propriedades de transporte. Mas o que aconteceria com esse material se fabricássemos com este, um híbrido, ou seja, juntando ao Bi um material magnético, como o Co?

Para efeito de comparação, mostramos a Fig. 3.5, onde medidas de resistência para um sistema consistindo de ilhas de nióbio (Nb) em uma matriz de ouro (Au) (Ver Fig. 3.6). Podemos ver que o desenvolvimento da supercondutividade acontece em duas etapas. As figuras 3.5-a e 3.5-b mostram a diminuição das temperaturas, tanto T_1 e T_2 com o aumento do espaçamento entre as ilhas de Nb. Notamos que T_1 diminui mais rapidamente para as ilhas menores, mas não satura para um valor fixo para as duas amostras com o aumentado espaçamento entre as ilhas. Além disso, a resistência apresenta uma mudança brusca na inclinação em T_1 , mas não há uma queda brusca observada para espaçamentos maiores. Como esquematizado na Fig. 3.5-c, esses fenômenos podem ser entendidos através de um modelo de acoplamento ilhas, cada uma composta de grãos, com duas escalas de energia características: (i) J , que seria um acoplamento que caracteriza a coerência de fase das ilhas supercondutoras, entre os grãos em uma ilha individual, e (ii) J' ($< J$), o acoplamento entre grãos em ilhas vizinhas. Segundo este esquema, para $T > T_1$, temos o estado normal; em T_1 , temos coerência de fase dentro das ilhas, onde a supercondutividade se desenvolve, e resistência do sistema diminui. Para espaçamentos entre ilhas muito grandes, T_1 dependeria apenas de J , que cresce com o aumento da ilha, mas é independente do espaçamento. Para ilhas mesoscópicas, no entanto, o T_1 de uma ilha isolada é deprimido por flutuações de fase do parâmetro de ordem [67].

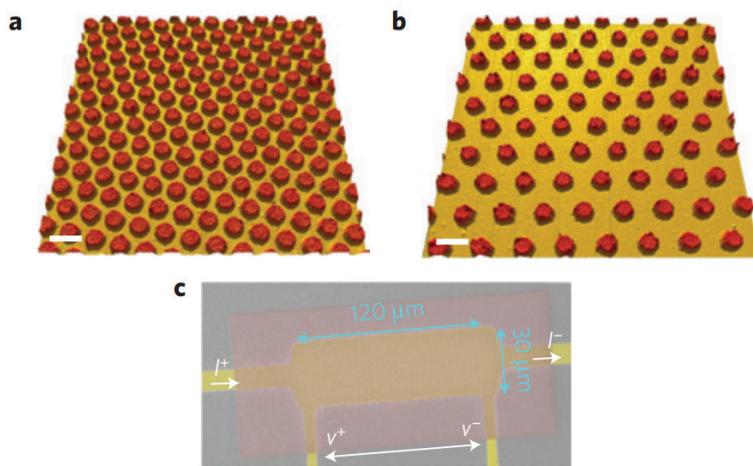


Figura 3.6: Imagens de AFM de matrizes de Au (em amarelo) e ilhas Nb (em vermelho)
a) O espaçamento é 140 nm e em b) é 340 nm. Esquema de medição indicado em c) [67].

Capítulo 4

Produção de Filmes Finos e Técnicas de Caracterização

As tecnologias empregadas na produção de filmes finos desempenham uma importante função na indústria. Um exemplo disso é na indústria eletrônica, com o desenvolvimento de dispositivos e circuitos integrados, assim como na indústria de alta tecnologia em geral, como a fabricação de revestimentos protetores, revestimentos ópticos, entre outros (Fig. 4.1). Eles também são utilizados em conexões de regiões ativas de um dispositivo, na comunicação entre dispositivos, no acesso externo aos circuitos internos, para isolar camadas condutoras, para proteger as superfícies do ambiente externo, entre muitas outras aplicações [68].



Figura 4.1: O que faz o pólen deslizar na secção da lente à direita é uma camada anti estática (filme fino), a qual impede que os óculos fiquem sujos.

As tecnologias envolvidas na produção de filmes finos são responsáveis por estruturas com espessuras de microns até de alguns átomos. No entanto, mecanismos básicos de formação de filmes finos e a influência da morfologia dessas estruturas nas propriedades magnéticas e de transporte ainda apresentam muitas questões em aberto.

No laboratório de filmes finos do CBPF, filmes magnéticos, não-magnéticos ou supercondutores podem ser produzidos. Normalmente os filmes são depositados a partir da fase vapor. Os filmes finos fabricados devem apresentar características rigorosamente controladas. A espessura e a composição química devem ser uniformes, com baixa densidade de defeitos e mínima contaminação por partículas.

Neste capítulo discutiremos os métodos empregados para a produção e caracterização de filmes finos. Em seguida descreveremos as técnicas e os equipamentos de deposição em detalhes e por fim, descreveremos os aparatos utilizados para as medidas de caracterização.

4.1 Filmes Finos

Um filme fino é geralmente um sólido, tal que uma de suas dimensões seja muito menor do que as outras duas. Geralmente os filmes são classificados em filmes espessos (espessura maior que $1 \mu\text{m}$) e finos (espessura igual ou menor que $1 \mu\text{m}$).

Os filmes depositados nos substratos devem ter boa aderência, baixa tensão e prover uma boa cobertura de degraus. Normalmente as propriedades de um material na forma de filme diferem consideravelmente das propriedades no estado volumétrico devido à influência da superfície. A relação entre a superfície e o volume é muito maior no caso do filme. As propriedades dos filmes são altamente dependentes dos processos de deposição. O processo de formação dos nossos filmes se dá pelo crescimento dos filmes por deposição sem reação com o substrato. Com a deposição física à partir da fase vapor, as espécies do filme são arrancadas fisicamente de uma fonte, por temperatura (evaporação) ou por impacto de elétrons (*e-beam*), e o vapor se desloca até o substrato, onde ele se condensa na forma de um filme. O ambiente de processo é mantido em baixa pressão, pois é necessário evitar a contaminação da amostra com outros materiais e também reduzir as possibilidades de oxidação. A qualidade dos filmes produzidos tem aumentado com o avanço das tecnologias de vácuo.

Na produção de um filme, existe o problema da reprodutibilidade das características

do mesmo, ou seja, é necessário o conhecimento e o controle dos diversos parâmetros envolvidos na sua produção, que são numerosos e complexos, pois cada um desempenha um papel específico nas características finais do filme obtido. Estas características estruturais dependem de uma série de fatores, os mais importantes dos quais são:

- Pressão e natureza dos gases residuais na câmara de deposição;
- Taxa de deposição dos átomos sobre o substrato;
- Temperatura do substrato;
- Mobilidade superficial dos átomos depositados;
- Natureza do substrato (amorfo, policristalino, monocristalino).

A formação de filmes finos envolve processos de nucleação e crescimento. A superfície de um material sólido (substrato) possui estruturas morfológicas que influenciam no primeiro estágio de deposição do filme, a nucleação. Nos primeiros momentos de formação de um filme, um número suficientemente grande de átomos se fixa de modo permanente sobre o substrato. Esta etapa é chamada de nucleação. Logo após começa o crescimento do filme, que depende da interação entre o material que está sendo depositado e o substrato. Com base nestas interações e condições experimentais, três modos de crescimento podem ser classificados (Ver Fig. 4.2): 1. Ilhas (Volmer-Weber); 2. Camadas (Frank- van der Merwe); 3. Ilhas + camadas (Stranski-Krastanov) [68].

O crescimento por ilhas acontece quando clusters menores e mais estáveis se nucleiam no substrato e crescem no substrato em três dimensões formando ilhas. Isto acontece quando os átomos, durante a deposição, estão ligados mais fortemente entre eles do que com o substrato. Por exemplo, filmes metálicos e semicondutores depositados sobre óxidos se formam inicialmente por ilhas. O modo de crescimento de camada por camada tem características opostas ao crescimento por ilhas, pois a extensão dos núcleos menores acontece fortemente em duas dimensões, resultando na formação de camadas planas. Neste modo de crescimento, os átomos estão inicialmente mais fortemente ligados ao substrato do que entre eles. O último mecanismo de crescimento, Stranski-Krastanov, é uma combinação dos modos anteriores (ilhas mais camada). Neste caso após a formação de uma ou mais monocamadas, o crescimento de subseqüentes camadas se torna desfavorável e as

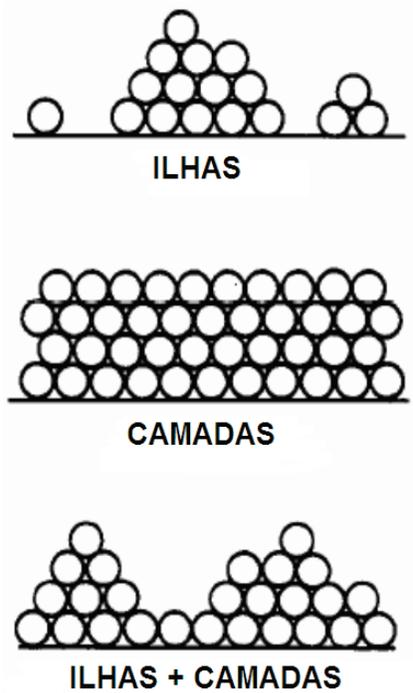


Figura 4.2: Representação dos modos básicos de crescimentos de filmes finos [69].

ilhas são formadas. Este modo de crescimento é bastante comum e têm sido observados em sistemas metal-metal e metal-semicondutor.

4.2 Produção de filmes finos

O processo de preparação dos filmes (amostras) é fundamental, pois é a partir dele que podemos obter amostras com as propriedades físicas desejadas que serão estudadas. Temos o esquema de preparação de amostras na Fig. 3.4, como o que é utilizado no CBPF, onde usamos dois fornos para obter a co-evaporação de dois diferentes materiais. Neste caso, os cadinhos são feitos de alumina, que são inseridos em cadinhos de tântalo, que por sua vez são aquecidos resistivamente através de uma fonte de corrente, sendo o material evaporado depositado em seguida no substrato. O substrato pode ser de kapton, silício ou safira. A limpeza dos substratos é fundamental no processo de preparação de filmes finos. Tal limpeza é promovida para remover quaisquer resíduos de gordura ou impurezas

presentes na superfície dos mesmos. Usamos as seguintes soluções para garantir uma limpeza eficaz do substrato:

- **Acetona:** a limpeza dos substratos (silício e safira) começa com os mesmos mergulhados em acetona e agitados no ultrassom por 15 minutos;
- **HCl/H₂O 1:1:** com esta solução remove-se a gordura e também os contatos de prata usados que estão na superfície da safira.
- **EXTRAN:** a limpeza do substrato de kapton é realizada mergulhando o mesmo em uma solução de EXTRAN (detergente -Merck) e após esse banho, o substrato é lavado com água deionizada.
- **Água Régia (HCl + HNO₃ 3:1):** para a limpeza de metais, como o cobalto (Co), é necessário deixá-lo mergulhado em uma solução de água régia, até que todo o óxido de Co seja removido.

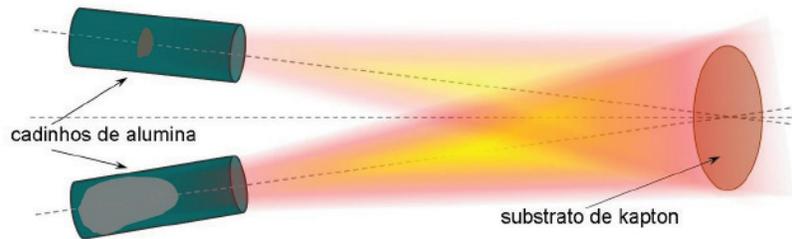


Figura 4.3: Esquema para preparação de amostras: à esquerda temos os cadinhos de alumina contendo os materiais aquecidos pelos fornos de tântalo, e na direita o substrato que pode ser de kapton, silício ou de safira.

Os procedimentos a seguir também garantem a qualidade dos filmes finos produzido:

- **Focalização do feixe:** O alinhamento dos feixes tem que ser feito em relação à região central do substrato (ver Fig. 4.2), com a finalidade de obter uma boa homogeneidade ao longo do plano do substrato. A divergência dos feixes depende da pressão de vapor de cada um dos elementos;
- **Controle da deposição:** é realizado com a finalidade de determinar previamente a composição dos elementos no sistema a ser formado. Para isso utilizamos cristais osciladores de quartzo, que possuem sensibilidade para detecção de pequenas

quantidades de massa, baseada nas propriedades piezolétricas. Estes cristais apresentam frequência de ressonância, monitorados por um controlador de deposição. A variação na frequência devido à massa depositada sobre ele é dada pela expressão

$$\Delta f = -1,8 \times 10^{-8} (g/cm^2) \frac{m}{A} = -1,8 \times 10^{-8} (g/cm^2) \xi \langle \rho \rangle \quad (4.1)$$

onde: m é a massa, A é a área, ξ é a espessura e $\langle \rho \rangle$ é a densidade média do filme depositado. Alguns controladores de deposição, associados aos cristais, automaticamente convertem aquelas variações de frequência (Δf) em taxa de deposição (γ) em unidades de Å/s. Na preparação dos filmes usamos controladores de cristal da INFICON modelo XTC/2 que tem uma resolução de 0,01 Å/s [70].

As taxas de deposição são controladas pelo valor da corrente que passa pelos fornos. No caso de um forno duplo, as correntes que passam por cada um dos fornos são independentes.

4.2.1 Técnica de evaporação térmica resistiva

Esta técnica é bastante conhecida por ser um método comprovadamente econômico de produzir filmes finos em vácuo. Conhecida como deposição por fase vapor (DFV ou PVD - Physical Vapor Deposition), é um dos principais métodos de deposição de filmes finos utilizados, juntamente com o *sputtering* e a ablação a laser. O princípio de funcionamento da evaporação térmica é baseado na transferência de forma controlada do material (átomos ou moléculas) de uma fonte, alvo sólido, para um substrato, situado a certa distância, no qual a formação e o crescimento do filme ocorra camada por camada. Na evaporação térmica resistiva uma quantidade de corrente passa através de um filamento, por exemplo, de tungstênio (Fig. 3.5), que por efeito Joule aquece o cadinho, e por sua vez evapora o material contido nele. Assim, o material evaporado é direcionado ao substrato formando o filme desejado. Dessa maneira, vemos que é feito então o uso da temperatura de evaporação dos materiais para a produção dos filmes finos.

Podemos listar as principais vantagens das técnicas de DFV, que são:

- Processamento é feito em vácuo, garantindo a limpeza e a pureza do material obtido;
- Uso dos mecanismos físicos da sublimação para obtenção do material processado em forma gasosa;



Figura 4.4: O fio de metal ou filamento de tungstênio é moldado em uma cesta invertida cônica. Eles são usados para aquecer os cadinhos com porções maiores de metais a serem evaporados.

- Atmosfera gasosa reduzida e controlada (vácuo) para reduzir o livre caminho médio das partículas e garantir o transporte do material alvo para o substrato;
- Em geral, ausência de reações químicas na fase gasosa e na superfície do substrato;
- Boa aderência devido à alta energia cinética do material depositado.

É possível distinguir dois modos de evaporação: um no qual o vapor é proveniente de uma fonte líquida e outro, de uma fonte sólida. Como regra geral, se um material não atingir uma pressão de vapor maior que $1,33 \times 10^{-1} \text{Pa}$ (10^{-3} mbar) no seu ponto de fusão, ele funde [70]. A maioria dos metais está nessa categoria, e a deposição efetiva do filme só é atingida quando a fonte é aquecida até a fase líquida. Por outro lado, elementos como Cr, Ti, Mo, Fe e Si, atingem pressões de vapor suficientemente altas abaixo do ponto de fusão, portanto, sublimam. No caso dos líquidos, somente os átomos ou moléculas que se encontram na superfície têm probabilidade de evaporar, a qual está diretamente relacionada com a energia de ligação dos mesmos. O vapor que chega ao substrato pode ser rapidamente condensado desde que a temperatura do substrato seja suficientemente baixa, evitando a difusão térmica.

Dentre os métodos de PVD, a evaporação térmica é uma forma bastante conveniente para gerar filmes finos metálicos e de óxidos semicondutores, devido à facilidade de obtenção dos mesmos com composição e estrutura desejada. Uma das maiores desvantagens desta técnica de evaporação é a dificuldade de depositar compostos ou cerâmicas complexas, devido ao valor específico da pressão de vapor para cada material numa certa temperatura. Sendo assim, ocorre a quebra da estequiometria desses materiais complexos.

4.2.2 Deposição por feixe de elétrons

A técnica de deposição por feixe de elétrons ou *electron-beam* (Ver Fig. 4.5) faz parte dos processos de deposição física por fase de vapor de filmes finos. Em geral, este processo consiste substancialmente de quatro etapas:

- Emissão de partículas de uma fonte;
- Transporte dessas partículas até o substrato;
- Condensação no substrato;
- Processos de superfície ativados termicamente.



Figura 4.5: *Electron-beam*.

O processo consiste em aquecer o material a ser depositado a uma temperatura na qual sua pressão de vapor seja bastante alta, de forma que partículas difundam na fonte para o restante do recipiente onde se encontram confinadas. Esta temperatura de evaporação é bastante reduzida pelo fato do sistema estar em uma pressão muito menor do que a atmosférica, geralmente em torno de 10^{-8} mbar. Existe um fluxo de material da fonte (cadinho) em direção aos substratos. Por este motivo, a concentração de gás residual no interior da câmara de deposição deve ser baixa de modo que o livre caminho médio das partículas na pressão do sistema seja muito maior que a distância fonte-substrato. Para

um átomo deixar a superfície do material, é necessário que a energia cinética correspondente a componente perpendicular à superfície seja maior que a energia necessária para manter as forças intermoleculares.

Um filamento de tungstênio enrolado é colocado próximo de uma haste evaporadora condutora elétrica ou em um cadinho (potencial positivo alto) e fornece elétrons que são acelerados no sentido da haste evaporadora/cadinho produzindo alta densidade de potência de aquecimento.

Modo de operação: O material em forma de haste é diretamente bombardeado por elétrons e eleva rapidamente a temperatura atingindo a evaporação. A haste de evaporação é geralmente preferida, pois cria filmes mais puros, sem o uso de cadinhos. No entanto, alguns materiais, tais como os de alta condutividade térmica e baixos pontos de fusão precisam do cadinho para a evaporação. A haste de evaporação é adequada a materiais refratários. O filamento pode ser facilmente substituído e pode ser feito usando um fio de tungstênio padrão. A fonte de alimentação é um projeto convencional, com design resistente que proporciona até 600 W permitindo assim que quantidades ainda médias possam ser depositadas (> 1 nm/s). A grande emissão de elétrons é fornecida pelo filamento de tungstênio em forma de bobina e permite feixes de elétrons potentes. As substituições podem ser adquiridas ou simplesmente fabricadas pelo utilizador a partir de um arame de tungstênio.

4.3 Fonte de Clusters

Filmes finos de materiais supercondutores, como os que produzimos no laboratório do CBPF, de Pb, Bi e Sn, contendo partículas nanométricas de Co são preparados para estudar a interação entre a supercondutividade e o magnetismo. Isto tem sido possível graças a fonte de clusters acoplada a um criostato de ^4He , que também contém uma bobina supercondutora, que pode gerar um campo magnético de até 1 T, bobina que no momento se encontra em fase de substituição por outra de 3 T (Ver Fig. 4.6). O equipamento, recebido como doação da Universidade de Colônia, foi construído para o grupo de pesquisa do Prof. Hans Micklitz nesta universidade [53].

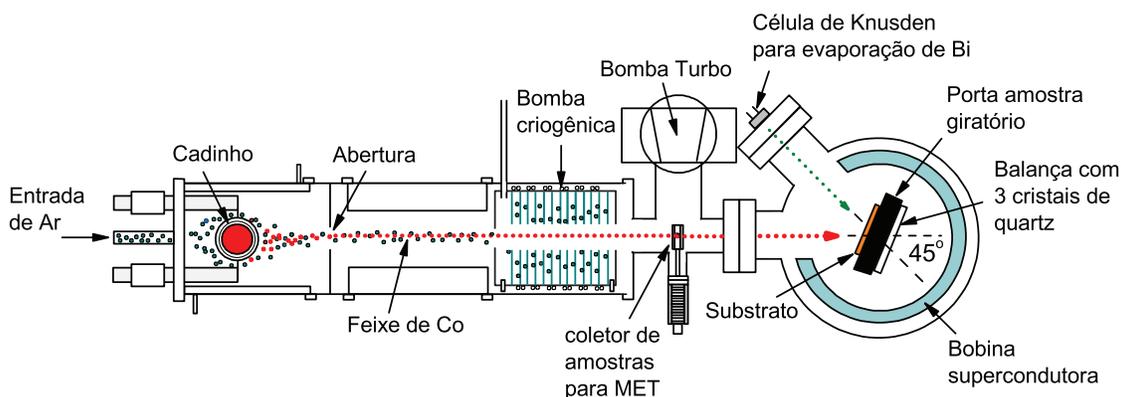


Figura 4.6: Vista da fonte de clusters.

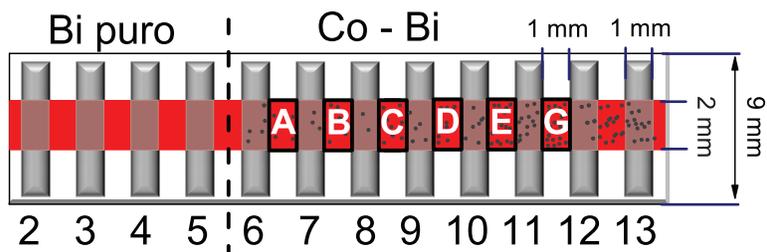


Figura 4.7: Esquema dos contatos com sua respectiva numeração e regiões de estudo.

Com esse equipamento é possível depositar feixes de clusters metálicos e também feixes de átomos, como matriz, sobre um substrato de safira com contatos elétricos de prata pré-depositados, que são fixados no dedo frio do criostato de ^4He de temperatura variável

(Ver Fig. 4.7). O tamanho dos clusters depende da temperatura do forno e da pressão do argônio e podem ser determinado pela análise do material colhido num substrato usado para medida de MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão). As primeiras medidas no Rio de Janeiro foram feitas com o MET da PUC-Rio e mostraram que as nanopartículas têm de cerca de 4-5 nanômetros. As taxas de deposição dos clusters e dos átomos da matriz são controladas com três cristais de quartzo convenientemente posicionados. Como os feixes da matriz e dos clusters não são paralelos, um gradiente de composição de volume relativo clusters/matriz é produzido ao longo do substrato, permitindo medir através dos contatos amostras com diferentes frações de volume de Co, isto em um mesmo processo de preparação de amostra.

A fonte de clusters é composta por duas partes (i) câmara de preparação de clusters e (ii) câmara principal, onde está localizado o substrato e onde é depositada a matriz. As duas câmaras estão separadas por uma válvula gaveta, assim, elas podem trabalhar inicialmente de forma independente. A pressão de base que atingimos são: na câmara de preparação de clusters é de aproximadamente $\sim 10^{-6}$ mbar, e da câmara principal é de aproximadamente $\sim 10^{-8}$ mbar.

4.3.1 Formação de filmes com clusters

O cadinho de cerâmica encontra-se dentro de uma resistência por onde passa aproximadamente 100 A de corrente para evaporar o Co (Ver Fig.4.8 e Fig.4.9). Este vapor é arrastado com um fluxo de gás de argônio (Ar) de 0,5 mbar de pressão, como descrito por [53], em direção ao substrato devido ao diferencial de pressão. É necessário porém que o vapor de Co misturado com o gás de Ar, juntos atravessem uma região de aproximadamente de 1 m.

Na parte central desse percurso há uma bomba criogênica, composta por uma espécie de serpentina para He líquido, que por sua vez, contém um colimador. Este sistema está termalizado em 4,2 K. Nesta seção, o vapor de Ar é condensado rapidamente, enquanto que as partículas de Co seguem o percurso em direção à câmara principal, onde se localiza o substrato. A bomba criogênica “absorve” grande parte do Ar, que se condensa abaixo de 35 K. O tamanho dos clusters foi determinado por medidas de MET (Microscopia Eletrônica de Transmissão) que, para as essas condições de trabalho, alcançaram um tamanho médio de 4-5 nm. No segundo trecho, após a passagem pela bomba criogênica, o

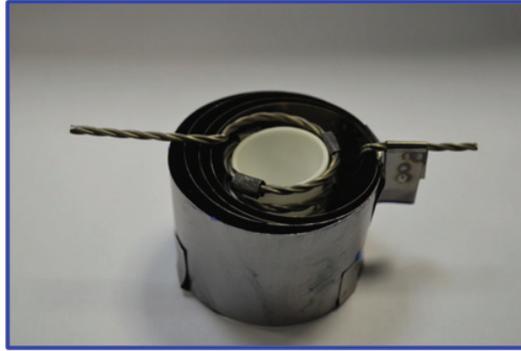


Figura 4.8: Cadinhos com porções maiores de metais a serem evaporados com a ajuda de um *shield*.

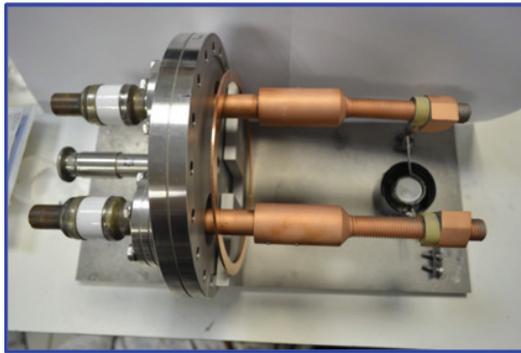


Figura 4.9: Forno usado para evaporação de Co.

gás Ar que conseguiu passar para a câmara principal é sugado por uma segunda bomba turbomolecular, localizada logo abaixo da câmara principal. Assim, a maior parte do gás Ar é eliminado antes de atingir o substrato de safira, que é mantido a 40 K. Esta temperatura do substrato é de fundamental importância, pois o gás que consegue atingir o substrato não condensa. Durante este processo, o vácuo da região de preparação dos clusters cai para aproximadamente 6×10^{-4} mbar e a da câmara principal para aproximadamente 6×10^{-7} mbar.

O substrato onde será depositado o filme encontra-se a 67,5 graus, em relação à direção do feixe dos clusters de Co, e o material que formará a matriz. Esta configuração foi empregada com sucesso quando foram feitos filmes na modalidade de codeposição, filmes de Pb (matriz) com nanopartículas de Co incrustadas [6, 7, 8]. No caso de filmes de

Co/Bi, estes precisam ser produzidos em duas etapas: primeiro é depositada a camada de Co à 40 K e posteriormente é coberta por finas camadas de Bi cujas espessuras estão entre 2 e 7 nm, à uma temperatura de substrato de 4,2 K. Na preparação dos filmes, tanto do sistema Co/Pb como o sistema Co/Bi, são feitos filmes de Pb e Bi puro no mesmo substrato, para obtermos uma amostra padrão para fins de comparação com a literatura. Para isso é colocada uma máscara que evita a deposição de clusters de Co em uma região onde só é depositado Pb / Bi ou Sn, materiais que formam a matriz supercondutora. O esquema para alcançar a configuração descrita é mostrada na Fig. 4.10.

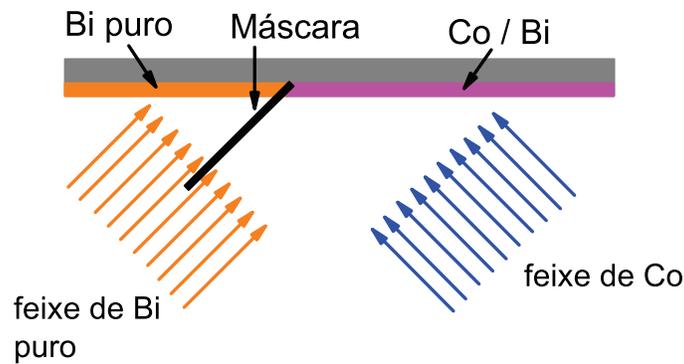


Figura 4.10: Configuração dos feixes para fabricação dos filmes de Bi/Co em duas etapas.

No primeiro sistema estudado pelo grupo, fabricou-se compósitos formados de clusters de Co em filmes supercondutores de Pb, que tem um T_c de 7 K, uma temperatura acessível ao sistema de medida de transporte que está associado à fonte de clusters. As propriedades magnéticas de nanocompósitos de Co/Pb também são muito interessantes. Medidas magnéticas mostram claramente a coexistência de supercondutividade (SC) e ferromagnetismo (FM). O segundo sistema proposto, Co/Bi, que possui um modo de preparação diferente do primeiro, Co/Pb, pois estes filmes precisam ser feitos na modalidade de camadas, onde a primeira é composta por clusters de Co e as camadas seguintes por Bi, como é mostrada na Fig. 4.11. Isto porque as duas deposições devem ser realizadas a temperaturas diferentes. Os clusters de Co a 40 K, para evitar a deposição de Ar e o filme de Bi a 4,2 K para obter um filme amorfo e supercondutor. Nesse sistema também foi observada a coexistência de SC e FM, assim como a transição isolante-supercondutor, e fenômenos de localização, que serão discutidos no capítulo de resultados.

A temperatura do substrato quando é depositado o Bi é de total importância, pois é

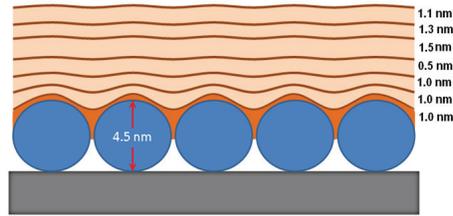


Figura 4.11: Esquema de filme na modalidade de camadas, onde a primeira camada é composta por clusters magnéticos e as seguintes pelo material supercondutor.

na fase amorfa que o Bi apresenta a supercondutividade. Isto só é possível quando o Bi é depositado em baixas temperaturas, em torno de 4,2 K. Porém, o Bi amorfo só é estável, até aproximadamente 60 K, e se as camadas forem menores de 10 nm. Para espessuras maiores, o processo de cristalização pode ocorrer entre as temperaturas de 10 K e 20 K, que torna a amostra desinteressante para a observação dos fenômenos em questão.

4.3.2 Medidas de transporte e caracterização estrutural e magnética das amostras

Geralmente, os metais, os semicondutores ou os isolantes, obedecem à lei de Ohm. A lei de Ohm estabelece que a corrente (I) que flui em um material é proporcional à queda de potencial (V) ao longo do material e, conseqüentemente, o potencial pode ser escrito como $V = RI$. Nas medidas de resistência elétrica usuais é utilizado o método de quatro pontas: dois contatos para a aplicação da corrente e outros dois para a medida de voltagem, de acordo com a Fig. 4.12. Assim podemos fazer medidas de resistência em diferentes partes da amostra, com diferentes concentrações de Co e também com diferentes espessuras (Ver Fig. 4.7). A principal vantagem deste método é eliminar as contribuições dos contatos e dos cabos na leitura da diferença de potencial sobre a amostra.

No caso mais simples, tendo como geometria da amostra um paralelepípedo, o cálculo da resistividade é dado por:

$$\rho = R \frac{LC}{d}, \quad (4.2)$$

onde R representa a resistência, obtida da Lei de Ohm, L é a largura e C é a espessura da amostra. Em geral, esse método exige que a distância entre os fios externos por onde

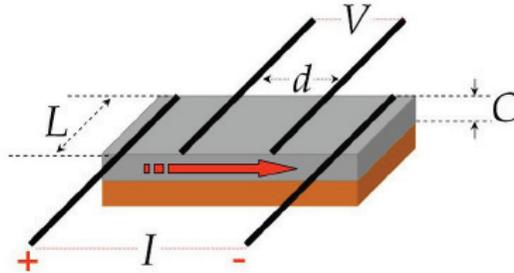


Figura 4.12: Configuração convencional dos contatos para o cálculo da resistividade em uma amostra em forma de paralelepípedo, onde apresenta-se a corrente de entrada (I) e a voltagem (V).

passa a corrente, em relação aos fios do meio, seja suficientemente grande para que a corrente seja homogênea na região central (d), onde é medida a voltagem. Os contatos elétricos no substrato foram feitos de prata, previamente depositados por *sputtering* e fios de platina. Os fios são conectados (fixados) ao substrato usando tinta prata.

As medidas de resistência foram feitas no Laboratório de Filmes Finos do CBPF *in situ*, usando um nanovoltímetro, uma fonte de corrente e o sensor de temperatura. A caracterização dos clusters de Co foram feitas com um microscópio eletrônico de transmissão da Jeol na PUC- Rio (Fig. 4.13), e as medidas magnéticas Zero Field Cooling e Field Cooling (Ver Fig. 4.14) foram feitas com um QD SQUID no CBPF. Estas medidas mostraram que os clusters de Co são homogêneos em forma e com um diâmetro médio de $d \sim 4,5$ nm e tem uma temperatura de bloqueio¹, $T_B = 25$ K [6]. As propriedades magnéticas das nanopartículas de Co podem ser observadas na Fig. 4.15.

Na Fig. 4.15, vemos o gráfico de um ciclo de histerese magnético típico medido com um SQUID. Pode ser visto que as partículas de Co são ferromagnéticas a 8 K, que está abaixo da temperatura de bloqueio. No *inset*, a curva de magnetização virgem.

Com a descrição feita dos procedimentos experimentais e das técnicas de caracterização, discutiremos no próximo capítulo, os resultados encontrados na literatura para o Bi e um material híbrido que consiste de uma matriz de ouro (Au) com ilhas de nióbio (Nb).

¹Temperatura que separa os dois regimes magnéticos. Se temos um tempo de medida menor que o tempo de relaxação do sistema significa que, durante nossa medição experimental, o momento magnético da partícula ficará fixo ou “bloqueado”, em um mínimo de energia.

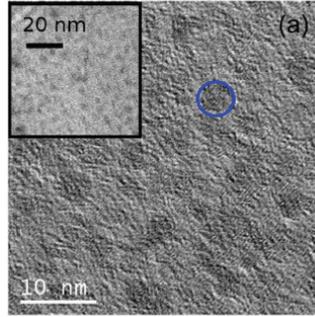


Figura 4.13: Nanopartículas de Co inferidas por MET com um diâmetro médio de $d \sim 4.5$ nm [6].

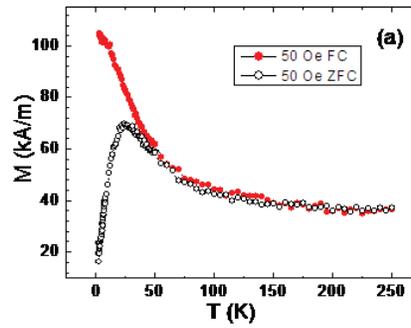


Figura 4.14: Medidas de magnetização ZFC e FC como função da temperatura. A T_B está em torno de 25 K [6].

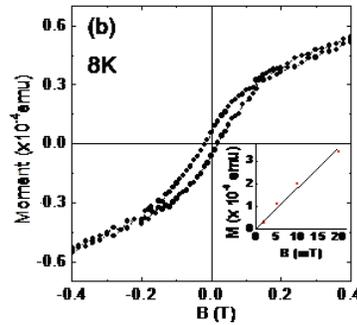


Figura 4.15: Ciclo de histerese magnético. As partículas de Co são ferromagnéticas a 8 K. No inset, curva de magnetização virgem [6].

Capítulo 5

Resultados e Discussões

5.1 Sistema Bi filmes / Co - clusters

Como sabemos, os filmes finos preparados por deposição a vácuo tem propriedades peculiares que são diferentes dos materiais *bulk*. O Bi é de particular interesse, pois o filme de Bi amorfo, feito pelo método de deposição a vácuo sobre o substrato mantido frio à temperatura do He líquido, exibe o estado supercondutor em 6 K [50], enquanto que, para a fase normal do Bi cristalino, a supercondutividade não foi observada até a temperatura de 50 mK [71]. Após o aquecimento acima de uma dada temperatura característica, dependendo das condições de deposição, o Bi amorfo é submetido a uma transição de fase estrutural irreversível para o Bi cristalino. No estado amorfo, o número de elétrons de condução, conforme revelado por medidas de efeito Hall [64], é cerca de 10^5 vezes maior do que no estado semi-metálico cristalino. Como citado no Capítulo 3, o Bi *bulk*, em condições normais, tem estrutura cristalina romboedral e é um semimetal, com baixa densidade de elétrons (n_e) na banda de condução. Porém, existem outras fases cristalográficas do Bi *bulk*, onde ocorre a supercondutividade sob altas pressões, que são chamadas Bi II, III e V, com $T_c = 3,9, 7,2, \text{ e } 8,5$ K, respectivamente (Ver Fig. 5.1) [72, 73, 74]. O Bi FCC tem $T_c \sim 4$ K [75].

Em filmes de clusters de Bi puro feitos por Vossloh *et al.* [33], na mesma fonte de clusters que utilizamos no nosso trabalho, observou-se um aumento na condutividade σ com a diminuição do diâmetro L, onde L é o diâmetro dos clusters de Bi (para $L < 10$ nm) (Ver Fig. 5.2-a). Nesse regime, os efeitos de superfície são relevantes.

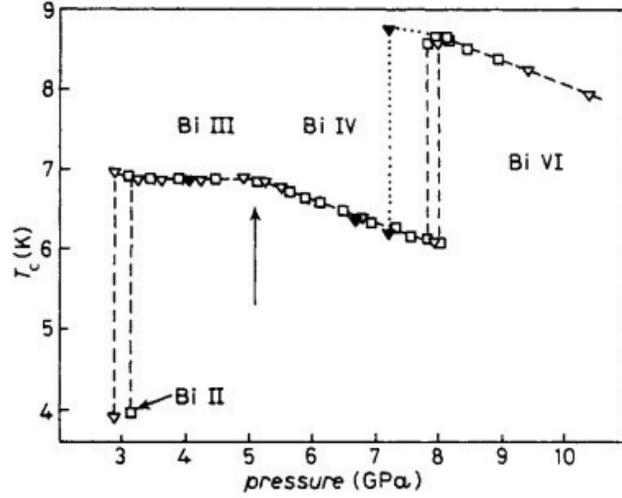


Figura 5.1: T_c versus pressão de várias fases cristalográficas do Bi. Figura adaptada de [10].

Na figura Fig. 5.2-b vemos que a camada superficial é de espessura $R-r$, sendo o efeito é apreciável quando $r \rightarrow 0$. A diminuição do tamanho dos clusters de Bi induz a formação de defeitos na rede (principalmente na superfície), semelhante à fase amorfa, porém com os clusters ainda sendo cristalinos. No filme, quando o tamanho dos clusters atinge 4 nm acontece uma drástica redução de condutividade, ou seja, neste caso os clusters podem ser considerados amorfos. Na Fig. 5.2-b), a quantidade $(k_F l)^{-1}$ é calculada de σ e R_H ($R_H =$ constante de Hall) usando o modelo do gás de elétrons quase-livres [33]. Esta quantidade é uma medida da “localização” dos elétrons de condução. Podemos verificar pela figura que ocorre um rápido aumento em $(k_F l)^{-1}$ com a diminuição de L até $(k_F l)^{-1}$ alcançar um valor máximo $(k_F l)^{-1} \approx 2$ para $L^* \approx 4$ nm. Existe uma queda em $(k_F l)^{-1}$ para $L < L^*$ devido ao forte aumento de n_e [76].

Conforme mencionado, muitos estudos foram realizados em filmes de Bi amorfo e ainda é de grande interesse a continuação do estudo da estrutura desses filmes, bem como deste em contato com um material magnético. Neste caso, procurou-se estudar a ligação da transição supercondutora do Bi com a cristalização. Tendo em consideração estes resultados de Vossloh *et al.* [33], e os procedimentos para a obtenção da fase amorfa, focamos nosso interesse nesta fase, obtida pelo método de condensação de vapor sobre um substrato resfriado a temperaturas muito baixas, tipicamente 4,2 K. Investigamos, por

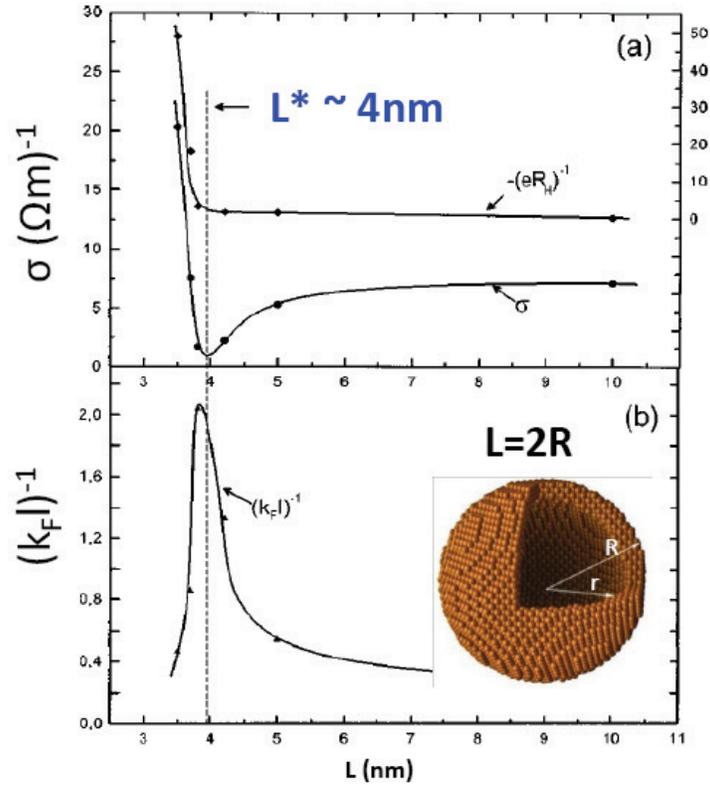


Figura 5.2: Em a) Medidas de condutividade de um filme fino de clusters de Bi com diferentes diâmetros $L = 2R$ e b) $(k_F L)^{-1}$ em função do tamanho médio do cluster L . Figura adaptada de [33].

medidas de transporte, o comportamento dos filmes de Bi puro e de Bi/Co.

Como sabemos, a fase amorfa só pode ser obtida se o Bi for depositado em baixas temperaturas (como, por exemplo, a temperatura do He líquido), pois o Bi se cristaliza em ≈ 10 K. Os clusters de Co não podem ser depositados a esta temperatura pois, junto com o Co, teremos a condensação do Ar. Portanto, a única forma de trabalhar com estes dois materiais é depositá-los separadamente, ou seja, em duas etapas. A primeira etapa consiste em depositar a camada de clusters de Co à $T \sim 40$ K e a segunda, depositar as camadas de Bi à $T \sim 4,2$ K.

Inicialmente, estudamos seis filmes: F0, F1, F2, F3, F4 e F5 (Ver Tab. 5.1). F0 é um filme de Bi puro, os demais são compostos por clusters de Co recobertos por filmes de Bi. O filme Bi puro foi obtido, simultaneamente, com os filmes de Bi/Co. O Bi puro serve

Filme	Composição em nm	Área coberta com Co em %	Camada de Bi
F0	Bi puro (3 - 6,6 nm)	0%	3,0; 3,5; 4,0; 5,5 e 6,6 nm
F1	Co(0,7 nm)/Bi(5,0 nm)	Co(24%)	5,0 nm
F2	Co(2,3 nm)/Bi(3 - 5,5 nm)	Co(80%)	3,0; 4,0 e 5,5 nm
F3	Co(5,0 nm)/Bi(5,5 nm)	Co(100%)	5,5 nm
F4	Co(5,0 nm)/Bi(6,5 nm)	Co(100%)	6,5 nm
F5	Co(5,0 nm)/Bi(6,5 nm)	Co(100%)	6,5 nm

Tabela 5.1: Filmes do sistema Bi/Co e suas respectivas composições nominais.

como uma amostra de referência.

Especificamente, para o sistema Co/Bi, cinco filmes foram preparados com três espessuras nominais de Co e diferentes espessuras de Bi. Aqui temos que fazer uma importante observação: a espessura da camada de clusters de Co foi mantida fina a fim de evitar qualquer contribuição desta camada para as medidas de resistência do sistema cluster de Co/Bi. Considerando que o diâmetro das nanopartículas de Co é, em média, de 4,5 nm, as espessuras nominais de 0,7; 2,3 e 5 nm, calculadas a partir de taxas e da duração da evaporação, representam áreas cobertas do substrato, com valores aproximados de 24, 80 e 100 por cento. (Ver Fig. 5.3). As taxas de deposição dos feixes de Bi e Co foram monitoradas usando 3 cristais de quartzo.

5.1.1 Resultados e Discussões

Filme F0 - Bi puro

Na Fig. 5.4 temos os resultados das medidas de resistência elétrica dos filme de Bi puro, que chamaremos de filme F0, com diferentes espessuras, 3, 0; 3, 5; 4, 0; 5, 5 e 6, 6 nm. Os filmes de Bi puro foram obtidos simultaneamente com todos os outros filmes de Co/Bi, como explicado no Capítulo 4. Isso funciona como um controle para garantir a qualidade da fase amorfa do Bi. O filme com 3,0 nm de espessura, como pode ser visto na Fig. 5.4, possui maior resistência elétrica do que o filme com maior número de camadas, com

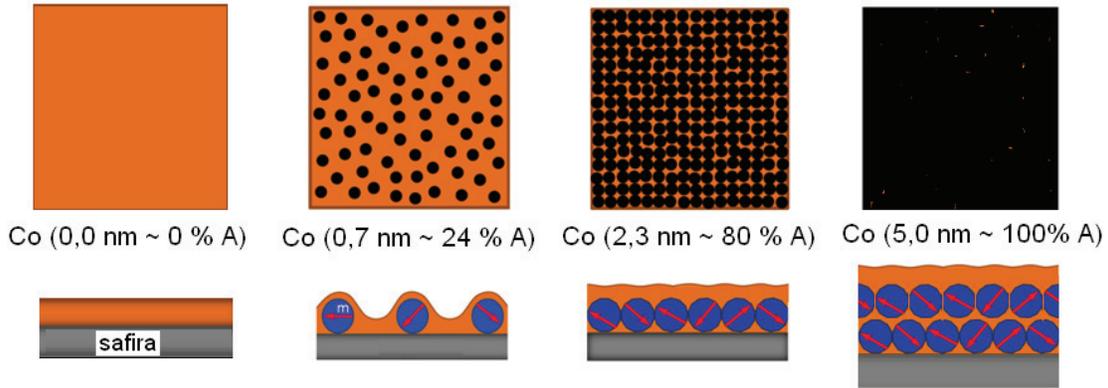


Figura 5.3: Representação esquemática das áreas cobertas com nanoclusters de Co [70].

a queda na resistência tornando-se mais evidente com o aumento da espessura. O filme com 3,0 nm de espessura tem, provavelmente, uma estrutura mais granular que o filme com espessuras maiores, ou seja, um filme mais fino tem um caráter mais desordenado, fazendo com que a resistência elétrica seja maior. Todas as medidas de resistência elétrica do filme de Bi puro, com diferentes espessuras, evoluem para o estado de resistência zero

Na Fig. 5.5 vemos claramente a redução do T_c e um aumento na dispersão de T_c denotado por (δT_c), quando a espessura do filme, t , tende a zero, ou seja, $t \rightarrow 0$. A dispersão é medida pela largura à meia-altura do fio de derivada de resistividade em relação à temperatura nas vizinhanças de T_c . Para o filme mais espesso ($t = 6,6$ nm), $T_c = 4,6$ K e $\delta T_c \sim 0,1$ K, isto é, uma pequena dispersão de T_c , cerca de 2,3%. O parâmetro de dispersão pode ser associado às flutuações quânticas [14], que aumentam com a diminuição da espessura. A dispersão atinge um valor de 28% para o filme mais fino ($t = 3$ nm), com $T_c = 3$ K e $\delta T_c \sim 0,8$ K. Assim, podemos concluir que as flutuações quânticas aumentam com a diminuição da espessura e que a conexão entre a diminuição da T_c com o estado de resistência normal indica que a quebra dos pares de Cooper se dá justamente por essas flutuações. Estes resultados estão de acordo com trabalhos anteriores, em filmes de Bi puro [18].

O filme F0, com 6,6 nm de espessura com baixa dispersão em T_c ($\Delta T_c \approx 0,1$ K) foi aquecido em duas etapas, a primeira até 60 K e na segunda etapa até 100 K. Depois de cada etapa de aquecimento, medimos a resistência elétrica (Ver Fig. 5.6). Na medida de resistência elétrica no filme recém preparado, vemos uma típica transição supercon-

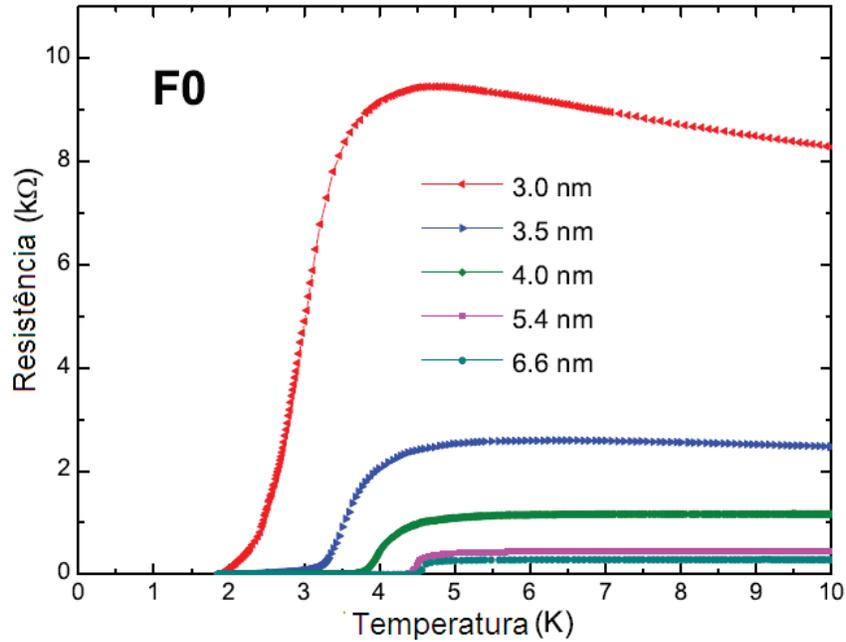


Figura 5.4: Medida de resistência elétrica de filme F0 de Bi puro com diferentes espessuras.

dutora. Depois do aquecimento até 60 K, observamos que a resistência elétrica não é mais zero, quando $T \rightarrow 0$, aumentando para 1,4 kΩ. Em torno de 4,5 K, uma transição do tipo supercondutora pode ser observada e a resistência mostra um comportamento logarítmico com a temperatura, acima de T_c (Ver Fig. 5.6). Depois do aquecimento até 60 K, o Bi amorfo começa a se cristalizar. Neste caso, supomos que somente uma parte do filme se cristalizou, uma vez que observamos uma mistura de efeitos vindos das regiões cristalinas/amorfas (semimetálicas/supercondutoras) (Fig. 5.7). Finalmente, depois do aquecimento até 100 K, o filme inteiro se cristalizou, sem nenhuma indicação de supercondutividade. Observamos um claro comportamento logarítmico com $R \propto -\ln T$, o qual é típico de filmes semimetálicos desordenados ou metais desordenados e característico da localização fraca em sistemas bidimensionais [77]. Comportamento similar tem sido observado em amostras de Al-Ge, Al, Ga, Pb em 2D e 3D por Beloborodov *et al.* [78, 54, 79]. A seguir passaremos a descrever os resultados dos também filmes de clusters de Co cobertos com camadas de Bi amorfo.

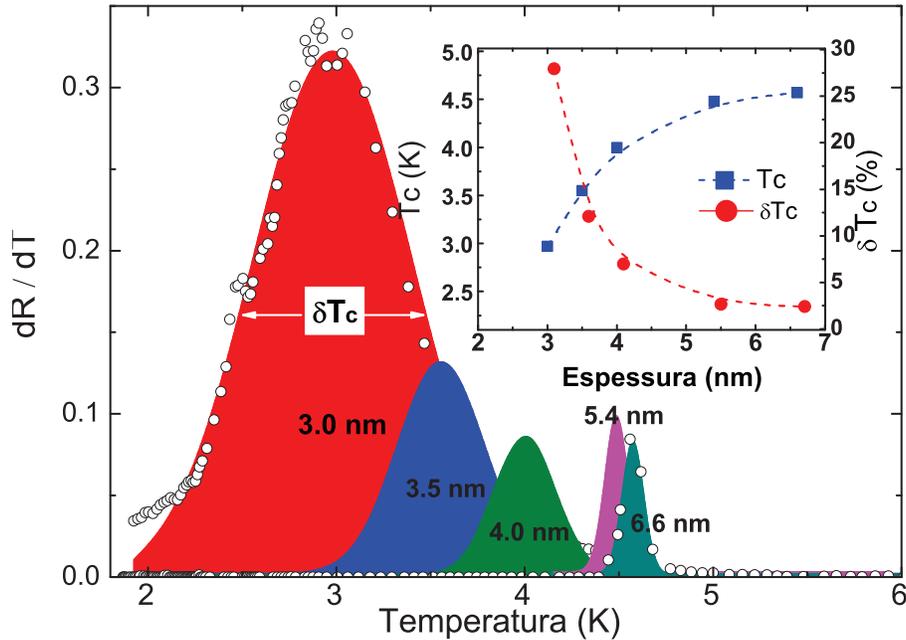


Figura 5.5: Derivada da resistência elétrica de filme F0 de Bi puro com diferentes espessuras.

Filme F1: Co(24%)/ Bi(5,0 nm)

Para o filme F1 [Co(24%)/Bi(5,0 nm)], mostramos medidas de resistência elétrica para 4 diferentes regiões do filme, a região com Bi puro e regiões com Bi/Co, chamadas de regiões A, E e G (Ver Fig. ??). Estas medidas foram realizadas após um curto aquecimento até 30 K (Ver Fig. 5.8-a). Pelas imagens AFM da região F1-E (Fig. 5.8-b), podemos confirmar que a superfície do filme é bastante rugosa. Podemos associar a rugosidade à geração de potenciais aleatórios, criando condições para a aparição do efeito de localização fraca (Ver seção 2.4).

Para este filme escolhemos a região G para apresentação mais detalhada com acompanhamento do processo de aquecimento. Na Fig. 5.9 mostramos medidas de resistência elétrica depois de submeter a amostra a processos de aquecimento em três diferentes temperaturas (indicadas acima das curvas). Depois de um curto aquecimento até 30 K, curva em azul, observamos um significativo aumento na resistência elétrica abaixo de T_c , quando

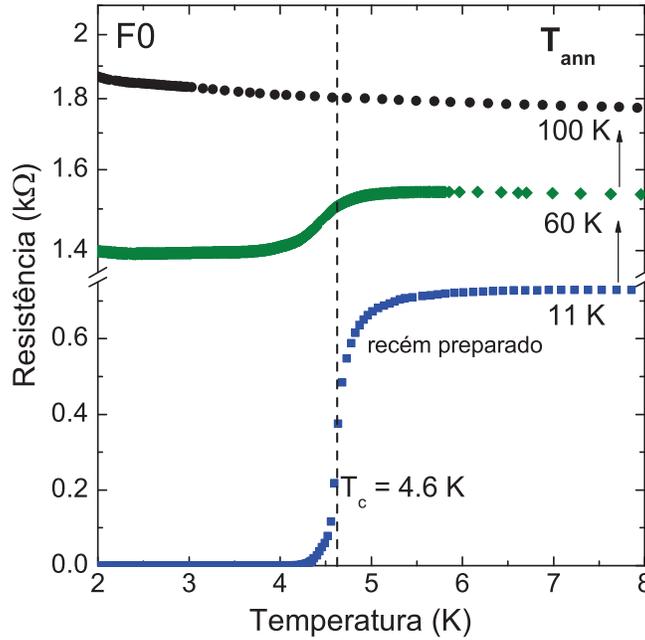


Figura 5.6: Medidas de resistência elétrica para o filme F0 de Bi puro (6,6 nm) recém preparado, e depois de duas etapas de tratamento térmico, com aquecimentos até 60 e 100 K (A resistência está em escala logarítmica).



Figura 5.7: Modelo de Bi puro depois de duas etapas de aquecimento, onde depois do tratamento térmico as ilhas supercondutoras são formadas. Figura adaptada de [80]

$T \rightarrow 0$. Esta curva de resistência foi ajustada com a expressão:

$$R = R_0 \exp(T_0/T)^\beta, \quad (5.1)$$

onde $\beta = 1/2$. No filme de Bi depositado em cima da camada de clusters de Co, temos que os clusters não estão muito próximos uns dos outros (24% de área coberta), estão separados em ilhas entre as quais ocorre o tunelamento de elétrons como também o tunelamento de pares de Cooper abaixo de T_c , ou seja, o expoente $\beta = 1/2$ é típico quando ocorre o

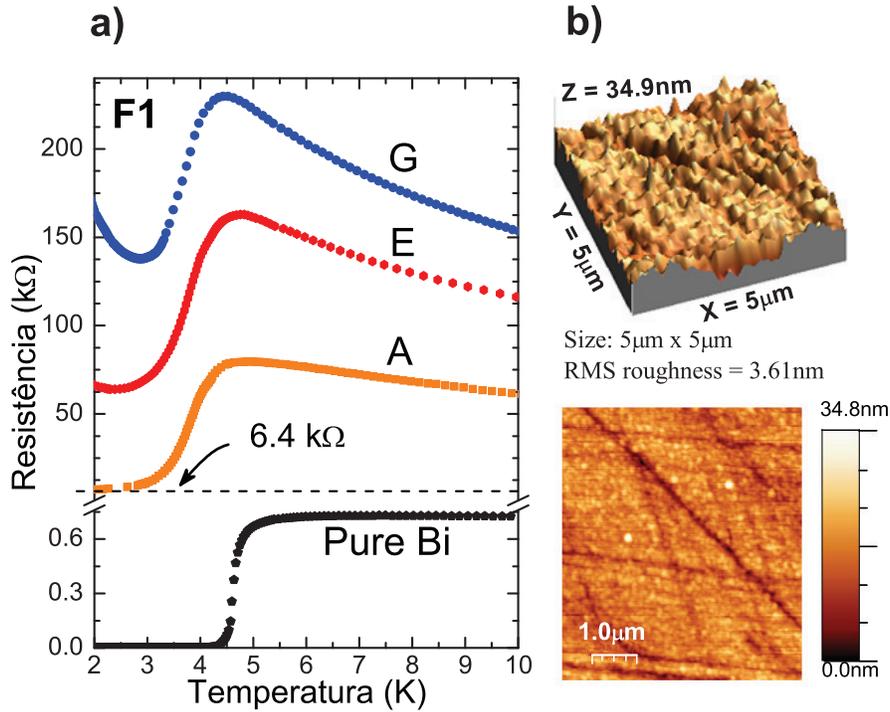


Figura 5.8: a) Medidas de resistência elétrica para 4 regiões do filme F1 (Bi puro, A, E e G). b) Imagens AFM da região F1-E [Co(24%)/Bi(5,0 nm)] [80].

tunelamento em filmes com uma estrutura granular. Este ajuste foi feito no intervalo de temperaturas $6,3 \text{ K} < T < 12,4 \text{ K}$ (acima da transição) e $1,8 \text{ K} < T < 2,5 \text{ K}$ (abaixo da transição). A temperatura de ativação, T_0 , e a constante R_0 , acima da transição foram 10,6 K e 54,5 $k\Omega$. Abaixo da transição os valores são 4,4 K e 37,4 $k\Omega$, respectivamente.

A figura 5.9 mostra a influência do tratamento térmico sobre a transição isolante / supercondutor (TIS) devido a redução do grau de desordem. Na primeira medida, o filme recém preparado e submetido a um curto aquecimento até 30 K, observamos uma larga transição do tipo supercondutora e com comportamento isolante abaixo de T_c . Após o aquecimento até 60 K observamos, na mesma região, que a resistência elétrica diminui e uma transição para o estado supercondutor ocorre, $T_c = 4,5 \text{ K}$. Em comparação com o Bi amorfo homogêneo (Fig. 5.6), T_c é menor, a transição é mais larga e a resistência elétrica acima T_c tem um valor maior. Sabemos que a desordem diminui quando a amostra sofre tratamento térmico, trazendo o sistema do estado do tipo isolante para o estado

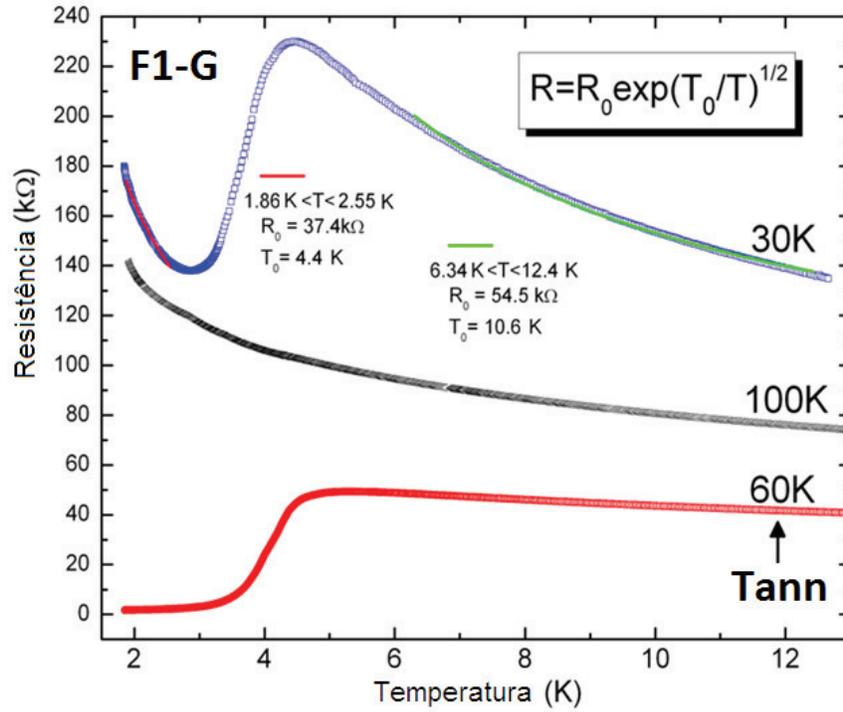


Figura 5.9: Resistência elétrica do filme F1-G [Co(24%)/Bi(5,0 nm)] depois do aquecimento à três diferentes temperaturas. Ajuste com $R(T) = R_0 \exp(T_0/T)^{1/2}$ depois do aquecimento até 30 K.

supercondutor (Bi amorfo homogêneo). Finalmente, depois do aquecimento até 100K, o Bi se cristalizou e a resistência elétrica mostra uma dependência com a temperatura típica de um semimetal ou metal desordenado, no regime de localização fraca ($R = A - B \ln T$).

Filme F2: Co(80%)/Bi(3,0; 4,0 e 5,5 nm)

Como visto na tabela 5.1, no filme F2 temos uma camada de clusters de Co com uma espessura nominal de 2,3 nm, ou seja, os clusters estão cobrindo aproximadamente 80 % da área do substrato. As camadas de Bi foram gradualmente aumentadas, começando de 3 nm até 5,5 nm, depositadas sobre a camada de clusters de Co.

Na Fig. 5.10 mostramos a resistência elétrica para o filme F2 (Bi = 3 nm) na região D recém preparado e após um curto aquecimento até 30 K, para três diferentes espessuras de Bi (3,0; 4,0 e 5,5 nm). Nesta figura podemos ver claramente a transição do comportamento isolante para o comportamento supercondutor (a resistência média para o Bi com 3,0 nm é maior que R_Q e para as espessuras de 4,0 e 5,5 nm é abaixo de R_Q). Para as duas últimas espessuras do filme de Bi é possível observar dois degraus indicados em T_1 e T_2 (Ver Fig. 5.10). Para o filme de Bi de 4 nm temos apenas uma camada fina S acima dos clusters Co. Com o acréscimo de 1 nm de Bi, a camada S já apresenta um comportamento completamente diferente do filme com 3 nm de Bi. Não é possível ainda atingir um estado de resistência zero, como pode ser observado na curva laranja da Fig. 5.10-a. Enquanto que, para o filme de 5 nm de Bi, a camada total $L + S$ é maior (Ver 5.10-b) e o estado de resistência zero é alcançado. As flutuações quânticas são muito maiores em S do que em $(L + S)$, causando uma transição alargada em T_2 para o filme de 4 nm de Bi, resultando em uma resistência elétrica diferente de zero para $T \approx 2$ K.

Uma explicação para esse comportamento pode ser a seguinte: O campo magnético resultante dos clusters de Co abaixo da camada de Bi pode separar o sistema em ilhas eletrônicas, contendo pares de Cooper isolados abaixo de T_c , suprimindo a correlação de fase entre elas [81].

Na Fig. 5.11 mostramos medidas de resistência do filme recém preparado para duas regiões (B e D), que nos mostra duas etapas de desenvolvimento da supercondutividade. Para o filme de 4 nm de Bi de espessura observamos uma queda parcial de resistividade elétrica em T_1 e uma queda adicional em T_2 . O sistema, no entanto, não atinge um estado de resistência elétrica zero para $T = 2$ K nas duas regiões. Em contraste com isso, o filme de 5 nm de espessura de Bi alcança resistividade elétrica zero abaixo da segunda transição em T_2 . Podemos interpretar estes resultados supondo que os filmes supercondutores desordenados, provavelmente, são formados de ilhas topológicas, separadas pelos chamados “elos fracos”; T_1 será a temperatura de transição supercondutora dentro destas

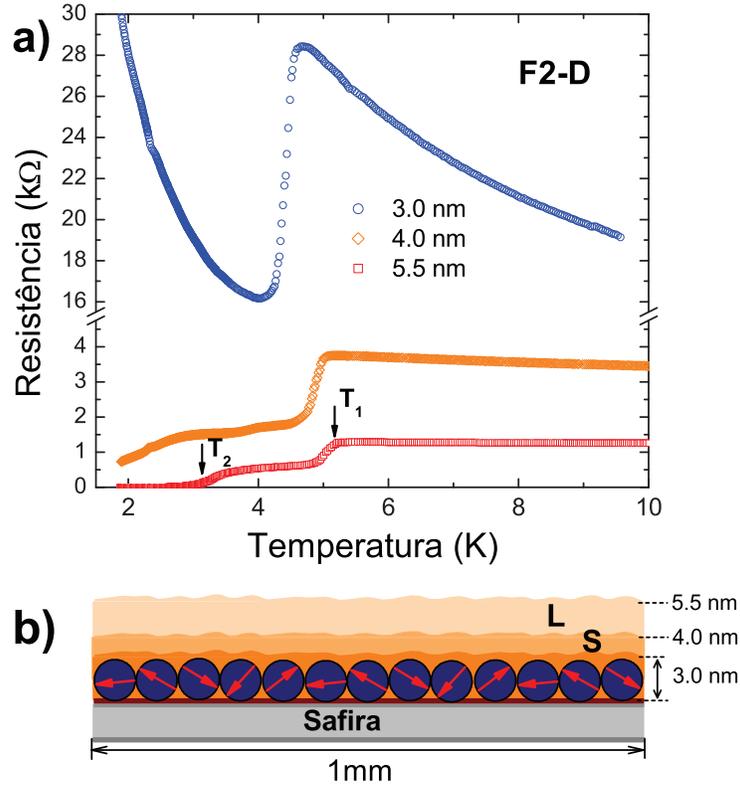


Figura 5.10: Medidas de resistência elétrica para o filme F2 com composição Co (80%)/Bi(3,0; 4,0 e 5,5 nm). b) Esquema do filme F2 com Co (80%)/Bi(3,0; 4,0 e 5,5 nm).

ilhas e T_2 dos “elos fracos”. Uma interpretação mais interessante, é que não existem ilhas reais topológicas mas ilhas eletrônicas causadas pela campo magnético dos clusters de Co. Dubi *et al.* (2007) [81] demonstraram que o campo magnético pode causar a separação de tais ilhas eletrônicas em um filme supercondutor desordenado.

A Fig. 5.12-b mostra um gráfico do campo magnético dependente da média térmica das correlações de fase $\langle \cos(\delta\theta_i - \delta\theta_j) \rangle$, onde $\delta\theta_i$ é a variação de fase do *gap* $\Delta(r_i)$ medida com relação ao valor de campo médio, e r_i e r_j são diferentes pontos da amostra, como indicados pelas setas na Fig. 5.12-a. Para pontos tais como os conectados pela seta verde na Fig. 5.12-a, a correlação de fase dificilmente muda com o campo B (curva verde na Fig. 5.12-b), indicando que estes pontos pertencem à uma ilha supercondutora coerente. No entanto, pontos conectados pelas setas azuis e vermelhas na Fig. 5.12-a perdem coerência

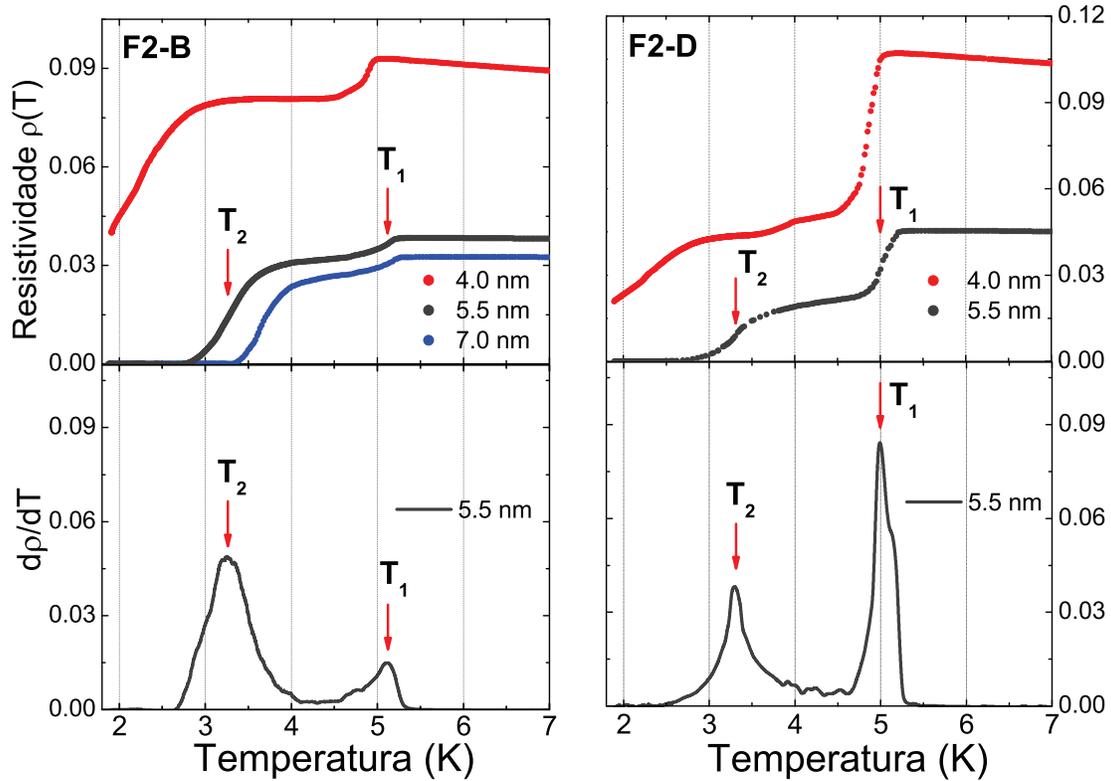


Figura 5.11: Comparação da resistência elétrica do filme F2-B e F2-D mostrando duas transições à T_1 e T_2 .

de fase com o aumento de B . Deste modo, com o campo ocorre a separação do sistema em ilhas supercondutoras fracamente correlacionadas ou não-correlacionadas.

Na Fig. 5.13 temos a medida de resistência elétrica para o filme F2 recém preparado com um ajuste da curva de resistência usando a Eq. 5.1 com $\beta = 1/2$, típica quando ocorre o *hopping*. O *hopping*, como dito na seção 2.1, é um modelo usado para descrever a condutividade em filmes granulares, que o caso do filme F2, onde temos ilhas de Bi amorfo. Essa é a explicação para estes resultados, já que o Bi depositado em cima dos clusters de Co estão separados em ilhas (grãos), entre as quais ocorre o tunelamento de elétrons bem como o tunelamento de pares de Cooper abaixo de T_c .

Os ajustes mostram que a temperatura de ativação $T_0 = 8,6$ K, obtida do ajuste acima e abaixo de T_c , é a mesma (as regiões de ajuste são $4,9$ K $< T < 9,0$ K e $1,9$ K $< T < 3,6$ K, respectivamente). A constante R_0 acima da transição (elétrons localizados) é $7,4$ k Ω e

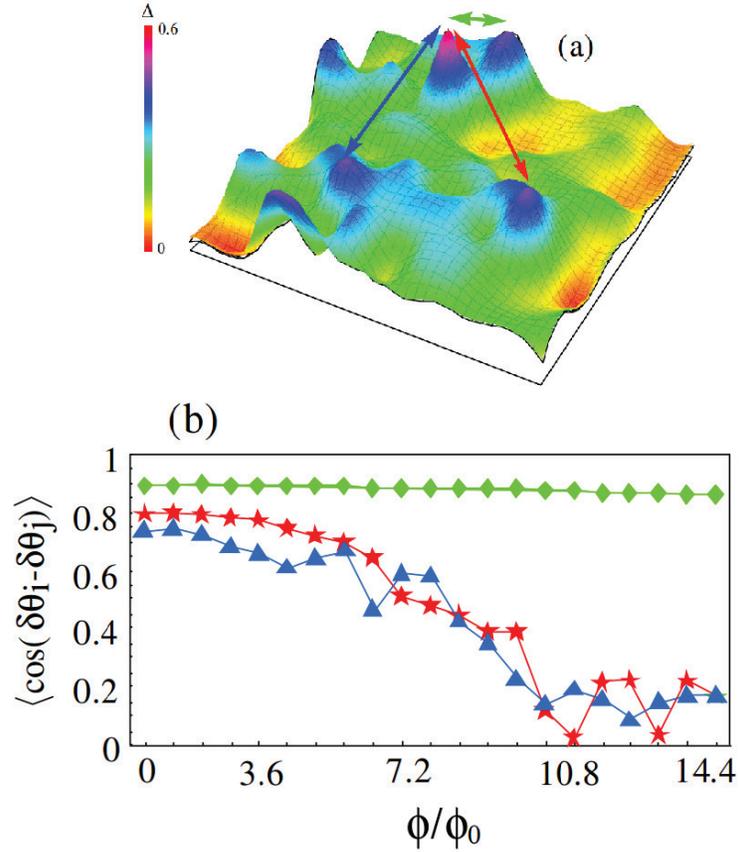


Figura 5.12: Distribuição espacial da amplitude do *gap* de $|\Delta|$ para um campo perpendicular medido como ϕ/ϕ_0 . b) Com o aumento do campo magnético, o sistema é separado em ilhas, a correlação de fases entre elas é suprimida (setas vermelhas e azuis e estrelas e triângulos), enquanto que para pontos na mesma ilha (seta verde e diamantes) as fases estão correlacionadas (Ver ref. [81]).

abaixo da transição (pares localizados e não-localizados) é $3,5 k\Omega$. Nota-se que o quantum de resistência dos pares de Cooper $R_Q = h/(2e)^2 \approx 6,4 k\Omega$ está entre esses dois valores. Estar entre esses dois valores sugere que temos aí uma transição de fase ocasionada por flutuações quânticas entre pares localizados e não-localizados. O valor de R_0 (abaixo da transição) é da mesma ordem do que foi obtido por Stewart *et al.*, $R_0 = 3 k\Omega$ ($H=0,03$ T) [15], medidas em um filme de Bi de 1,5 nm depositado em cima de um substrato com um arranjo periódico de buracos na presença de um campo magnético externo.

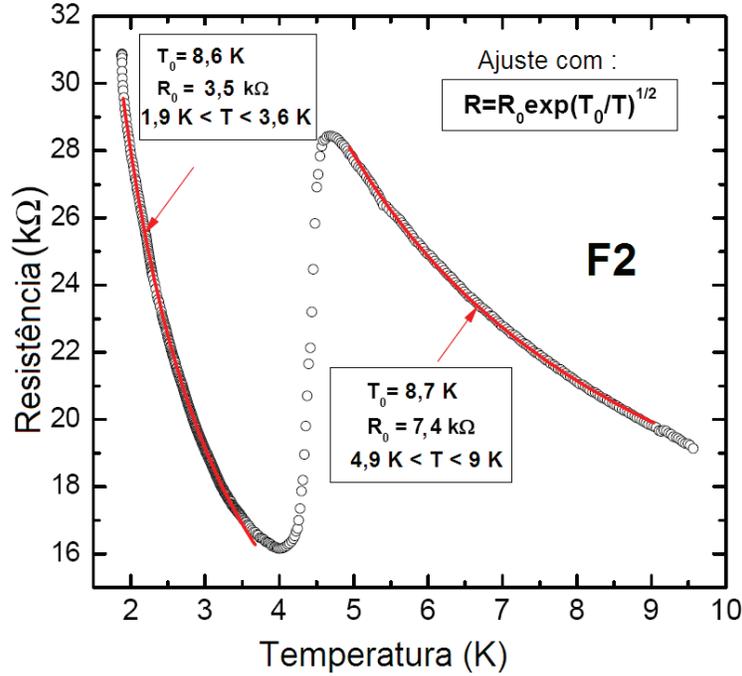


Figura 5.13: Medidas de resistência elétrica para o primeiro filme (F2 [Co(80%)/Bi(3,0 nm)]) recém preparado.

Filme F3: Co(100%)/Bi(5,5 nm)

O filme F3 consiste de uma camada de clusters de Co cobrindo 100% de área do substrato com uma camada de Bi de 5,5 nm depositados em cima, Co(100%)/Bi 5,5 nm). Na Fig. 5.14 mostramos as medidas de resistência elétrica para o filme F3. Nesse caso, todas as curvas, depois de alguns tratamentos térmicos apresentam um comportamento exponencial e são perfeitamente ajustadas de acordo com o regime VRH com $\beta = 1/3$ (Ver Eq. 3.1, onde usamos $d = 2$). Isto pode ser comparado com o resultado do filme F2 (com 3 nm de Bi) onde obtivemos $\beta = 1/2$. No filme F3 temos amostras que sofreram tratamento térmico, com o Bi se tornando cristalino com alto grau de desordem, ou seja, a densidade de estados diminui com o processo de cristalização do Bi [33].

Negligenciando a interação Coulombiana, obtém-se $\beta = 1/3$ nos sistemas bidimensionais. O parâmetro T_0 na Eq. 3.1 contém informações sobre o grau de desordem via comprimento de localização a . Usando a relação $T_0 = 1/ga^d$, plotamos $ag^{-1/2} = T_0^{-1/2}$ ($d = 2$)

(Ver com maiores detalhes na seção 3.2) pela temperatura de *annealing*¹ (T_{ann}) normalizada para todas as amostras apresentadas na Fig. 5.14. O inset na Fig. 5.14 revela uma relação linear entre a e T_{ann} , isto é, o comprimento de localização cresce linearmente com a temperatura de aquecimento. Isto mostra que, aumentando a T_{ann} , a desordem diminui nos filmes cristalinos isolantes, conduzindo para o Bi semimetálico, cristalino ordenado. De acordo com os resultados mostrados na Fig. 5.14 isto ocorre acima de $T_{ann} = 180$ K.

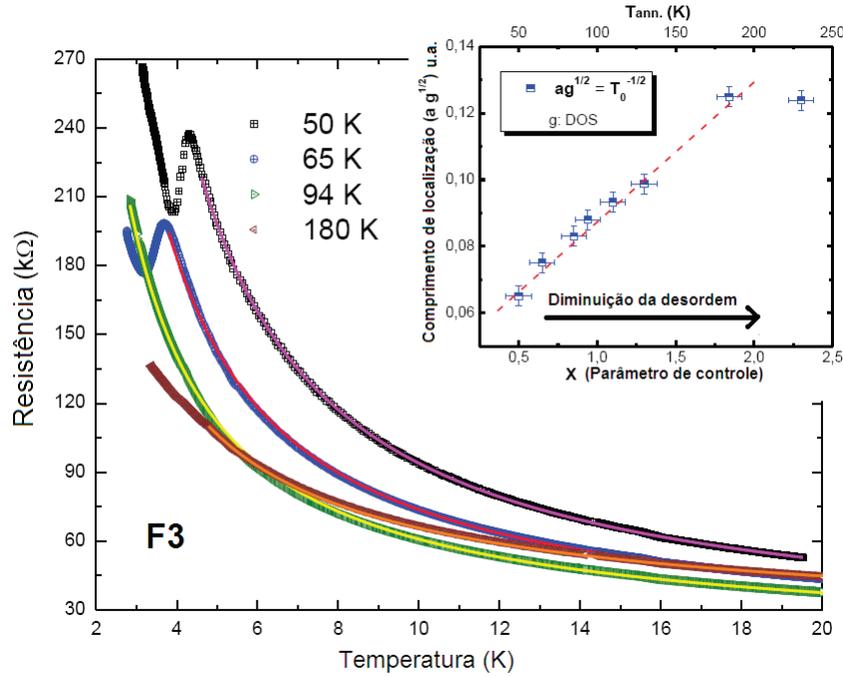


Figura 5.14: Medidas de resistência elétrica para filme F3: Co(100%)/Bi(5,5 nm), todas as curvas após vários processos de tratamento térmico foram ajustados com o modelo VRH com expoente $\beta = 1/3$.

Em um metal ordenado, a energia de Fermi, que corresponde à energia do nível ocupado mais energético de um sistema quântico, é da ordem de $\sim 3\text{eV}$. Já em um semimetal desordenado é da ordem de $\sim 27\text{meV}$, três ordens de grandeza menor. Como consequência disso, o vetor de onda de Fermi k_F , que é o raio da superfície de Fermi, no espaço dos momentos k , é grande nos sistemas metálicos e pequeno nos semimetais. A quantidade $(k_F l)^{-1}$, que pode ser calculada [33], quando pequena, indica que estamos no regime de

¹Do inglês, significa aquecimento

fraca localização e o comportamento da resistência mostra uma dependência logarítmica com a temperatura. Quando a quantidade $(k_F l)^{-1}$ é grande, estamos no regime de forte localização e o comportamento da curva da resistência é exponencial (Ver Fig. 5.15). Este comportamento pode ser observado nas curvas de resistência elétrica do filme F3.

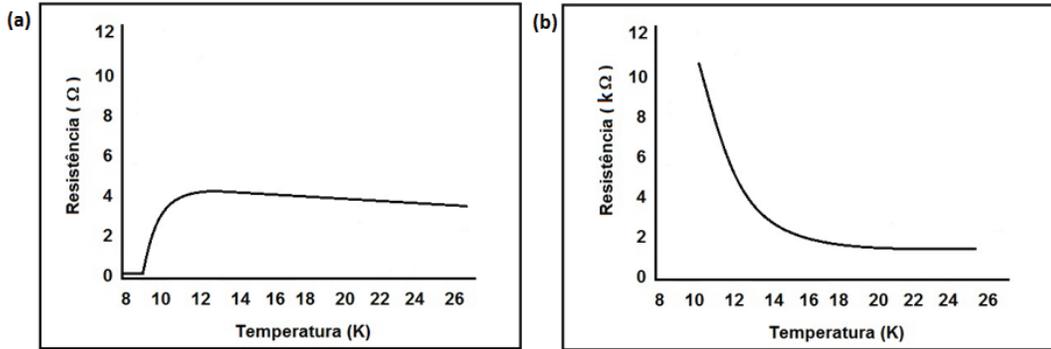


Figura 5.15: Comportamentos da resistência elétrica com a temperatura de (a) Filmes metálicos desordenados (regime de localização fraca) e (b) filmes semimetálicos desordenados (regime de localização forte).

Como foi mostrado por Xu Du *et al.* [82], comportamento do tipo metal-isolante foi observado em cristais de Bi *bulk* (99,9995 % de pureza), onde a resistividade é uma função da temperatura com campos magnéticos sucessivamente elevados, ou seja, um campo magnético menor que 1 T pode induzir um comportamento do tipo metal-isolante em Bi cristalino (Ver Fig. 5.16). Como foi sugerido também por Kopelevich *et al.* [83] que, no grafite ocorre uma transição metal/insolante semelhante em heteroestructuras 2D bidimensionais [12] (embora esta última seja acionada por um campo paralelo ao plano condutor).

Segundo ainda a argumentação de Xu Du *et al.*, o comportamento incomum do bismuto deve-se à existência de uma região onde ocorre a compensação entre os portadores de carga, elétrons e buracos.

Xu Du *et al.* mostram que esse comportamento é exclusivo para semimetais e ocorre em uma ampla faixa de temperatura e campo magnético.

O campo magnético dos nossos clusters de Co embaixo do filme de Bi é da mesma ordem de magnitude [$(B_{stray})_{max} = 1,2$ T] [49] e ajuda a transformar o Bi cristalino semimetálico em um Bi cristalino do tipo isolante. A transição metal-isolante ocorrendo

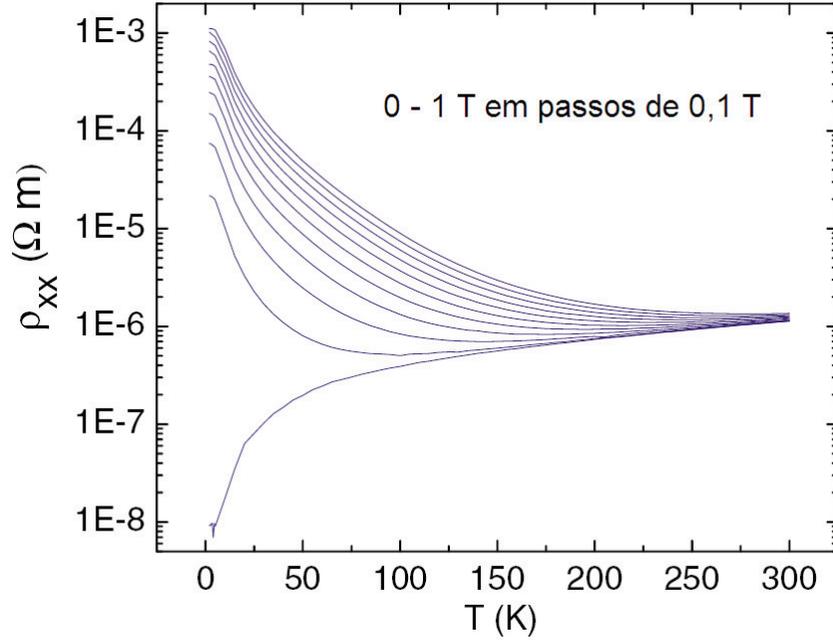


Figura 5.16: Dependência da temperatura com a resistividade longitudinal para um cristal de Bi com campo magnético aplicado de 0 até 1 T. Em campo nulo, a resistência é aproximadamente linear. Figura adaptada de [82].

na temperatura de cristalização T_{crist} não é bem definida (sabemos que T_{crist} depende da espessura do filme de Bi e do substrato [65]), resultando em um aumento da fração do Bi cristalino isolante com o aumento de T_{ann} . Por esta razão, a transição metal-insolante não é tão clara (TMI). Pode-se imaginar que a TMI é um tipo de percolação. No entanto, existirá uma intersecção entre percolação e localização devido à estrutura amorfa (estrutura de pequenos grãos) do filme. A redução observada em T_c , se aproximando de uma TMI é uma indicação de a TMI é certamente devido à localização [84].

Uma outra possível explicação para o comportamento isolante do Bi cristalino é que os filmes de Bi recém preparados em cima do clusters de Co são altamente desordenados mas ainda estão no regime de localização fraca. A cristalização do Bi amorfo, com uma energia de Fermi em eV, para se cristalizar Bi com uma energia de Fermi de somente 27 meV vai diminuir o vetor de Fermi k_F por uma ordem de grandeza, isto é, $(k_F)_{amorfo} \gg (k_F)_{cristalino}$. Usando a condição para localização forte, $(k_F \cdot l)^{-1} \geq 1$, com l sendo o livre caminho médio, pode ocorrer uma transição do regime de localização fraca para

o de localização forte na temperatura de cristalização (T_{cryst}). O aumento de l com o aquecimento é muito pequeno (Ver no inset da Fig. 5.14) comparado com o aumento em k_F . Devemos mencionar aqui que experimentos com clusters de Bi de tamanhos variados revelaram uma forte aumento em $(k_F \cdot l)^{-1}$ indo de pequenos clusters amorfos até grandes clusters cristalinos [33].

Filme F4: Co(100%)/Bi(6,5 nm)

O filme F4 foi preparado para se obter mais informações sobre o nosso sistema. Agora temos o filme Co(100%)/Bi(6,5 nm), onde os clusters de Co para esta espessura nominal, cobrem novamente 100% do substrato. Porém o filme de Bi agora é um pouco mais espesso. Este filme foi aquecido até 30 K, e depois deste aquecimento, o filme foi resfriado novamente, afim de que o Bi amorfo seja considerado mais homogêneo, ou seja, com uma estrutura menos granular. Na Fig. 5.17, observamos a mudança de comportamento da resistência elétrica quando submetemos a amostra a vários tratamentos térmicos. É possível verificar que ocorre o aumento dos valores de resistência elétrica com a temperatura, fazendo com que o sistema passe do estado metálico para o estado isolante.

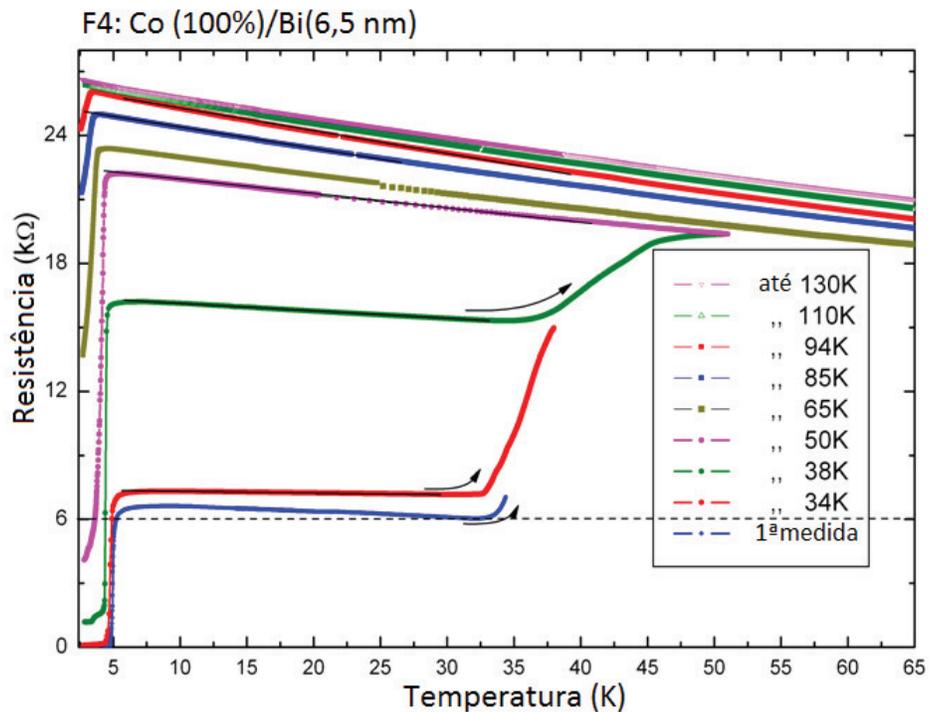


Figura 5.17: Medidas de resistência elétrica do filme F4 com amostra sendo submetida a vários tratamentos térmicos.

Na Fig. 5.18 mostramos também o comportamento de medidas de resistência elétrica. A primeira medida foi feita até a temperatura de 47 K (Ver), onde observamos uma clara transição na curva de resistência em torno de 35 K, a qual é associada à cristalização do

Bi amorfo. Depois, o sistema foi resfriado e novamente realizadas medidas até aproximadamente de 100 K. O valor medido da resistência diminuiu, depois do aquecimento até 47 K, sobrepondo-se sobre a medida realizada quando diminuimos a temperatura, e que por isso não é mostrada na figura. Finalmente, o filme foi aquecido até 100 K, e depois resfriado novamente e a medida foi refeita até 300 K. Na Fig. 5.18, a primeira medida mostra claramente a transição supercondutora à $T_c = 5$ K, e outra transição em torno de 35 K a qual é associada à cristalização do filme de Bi amorfo. A segunda medida de resistência elétrica mostra um forte aumento na resistência com a diminuição da temperatura e novamente uma T_c em 5 K. O comportamento da resistência é do tipo lei de potência (Ver Fig. 5.18-b), bastante diferente do que se verifica na amostra F3. As tentativas de ajuste com outras funcionalidades conhecidas, como o comportamento exponencial do VRH não foram bem sucedidas.

Na Fig. 5.18-b mostramos um ajuste (linha) da resistência elétrica obtida em medidas depois do aquecimento até 100 K (pontos) com uma lei de potência do tipo $R = R_0 T^{-\alpha}$. O melhor ajuste foi obtido para $R_0 = 601 \text{ k}\Omega$ e $\alpha = 2/3$, no intervalo de $4 \text{ K} < T < 60 \text{ K}$.

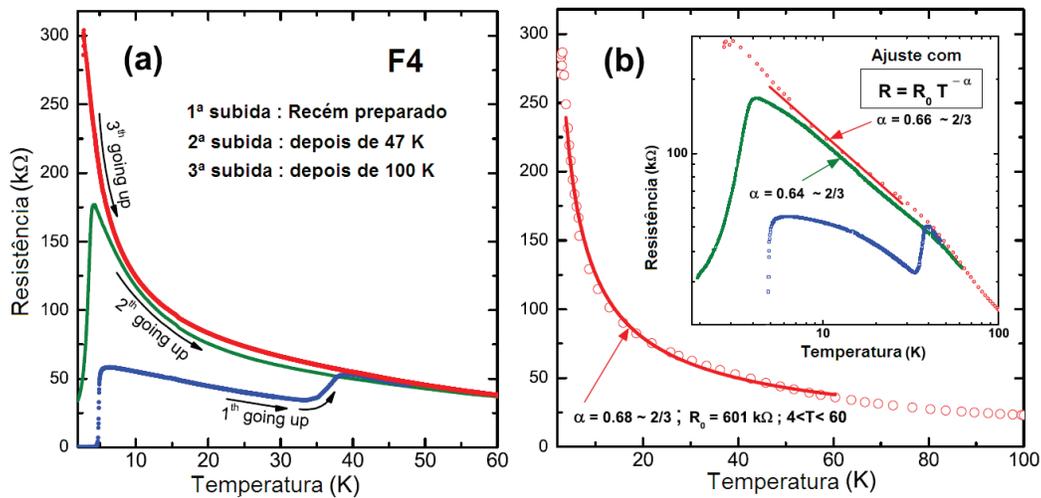


Figura 5.18: Medidas de resistência elétrica para o filme F4: Co(100(a) Medidas depois dos três processos de aquecimento (b) Curva da resistência elétrica depois do annealing até 100 K, ajustado com lei de potência $R = R_0 T^{-\alpha}$. O inset mostra o ajuste com lei de potência e as curvas plotadas em escala logarítmica.

Filme F5: Co(100%)/Bi(6,5 nm)

Preparamos uma outra amostra com composição Co(100%)/Bi(6,5 nm), o filme F5, tendo a mesma composição do filme F4 com a intenção de verificar a reprodutibilidade dos resultados de comportamento em lei de potência da amostra F4. A Fig. 5.19 mostra as medidas de resistência elétrica do filme F5, Co(100%)/Bi(6,5 nm), depois de alguns tratamentos térmicos. Como pode ser visto, depois dos aquecimentos até 94 K e 110 K, a curva da resistência mostra novamente um comportamento de lei de potência com expoente $\alpha = 2/3$ em temperaturas inferiores a 20 K.

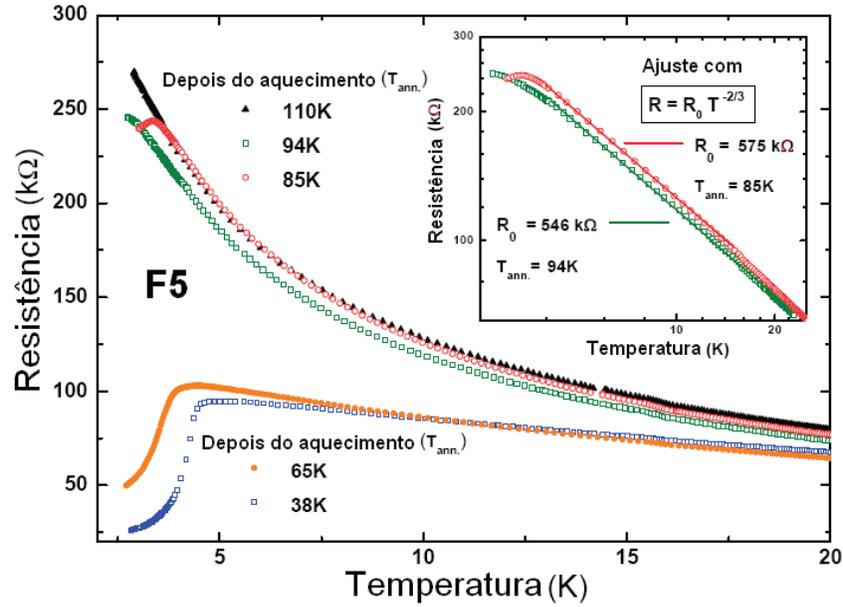


Figura 5.19: Medidas de resistência elétrica para filme F5: Co(100%)/Bi(6,5 nm) e seus ajustes com lei de potência (inset) com $\alpha = 2/3$ depois de alguns processos de aquecimento.

Sabemos que nas proximidades de um ponto crítico quântico (PQC) (Ver Apêndice C) para uma transição metal-isolante, a condutividade se escala como:

$$\sigma = \xi^{2-d} F \left[\frac{|g|}{T^{(1/\nu z)}} \right] = \xi^{2-d} \bar{F} \left[\frac{T}{|g|^{\nu z}} \right], \quad (5.2)$$

onde ξ é o comprimento de correlação, g mede a distância para o ponto crítico quântico (PCQ) no espaço paramétrico, onde a transição metal-isolante ocorre. F e \bar{F} são funções

de escala, ν , z e d são o expoente do comprimento de correlação, o expoente dinâmico e a dimensionalidade do sistema, respectivamente. Sendo

$$\xi^{(2-d)} = |g|^{-\nu(2-d)} = |g|^{\nu(d-2)} \quad (5.3)$$

no PCQ ($g = 0$). Usando as propriedades de função de escala \bar{F} no limite em $x \rightarrow 0$, temos,

$$\sigma = T^{\frac{d-2}{z}}, \quad (5.4)$$

ou, para a resistividade,

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = T^{\frac{2-d}{z}}. \quad (5.5)$$

Em $d = 2$, a condutividade no limite $T \rightarrow 0$ tem um valor constante na transição metal-isolante.

Em nossos ajustes (Ver figuras 5.18 e 5.19), encontramos $\rho = T^{-2/3}$, portanto $\frac{d-2}{z} = \frac{2}{3}$ ou $z = 3\frac{(d-2)}{2}$

$$\text{Se } d = 3 \text{ então } z = \frac{3}{2}. \quad (5.6)$$

Este resultado não usual indica que nossos filmes não são rigorosamente um sistema bidimensional. No entanto valores similares foram obtidos por Bollinger *et al.* [85] para o sistema 2D, LaSrCuO, com $z\nu = 3/2$ e também para o sistema amorfo α -MoGe, com $z\nu = 4/3$ [86, 87].

Agora, com os resultados dos filmes F3, F4 e F5, que possuem 100% da área do substrato coberta com Co e camadas de Bi com espessuras similares mostrando um comportamento do tipo lei de potência, podemos sugerir a construção do diagrama de fases para delimitar as fases metálica, supercondutora e isolante juntamente com o ponto crítico quântico.

Para construção do diagrama de fases, usamos o parâmetro de controle $X = T_{ann}/100$. O diagrama de fases proposto, mostrado na Fig. 5.20, é baseado nos resultados das

medidas das amostras F3, F4 e F5. Para as temperaturas de transições tomamos as temperaturas de início da transição. Para os últimos pontos, extrapolamos as curvas $R(T)$, acima e abaixo de T_c .

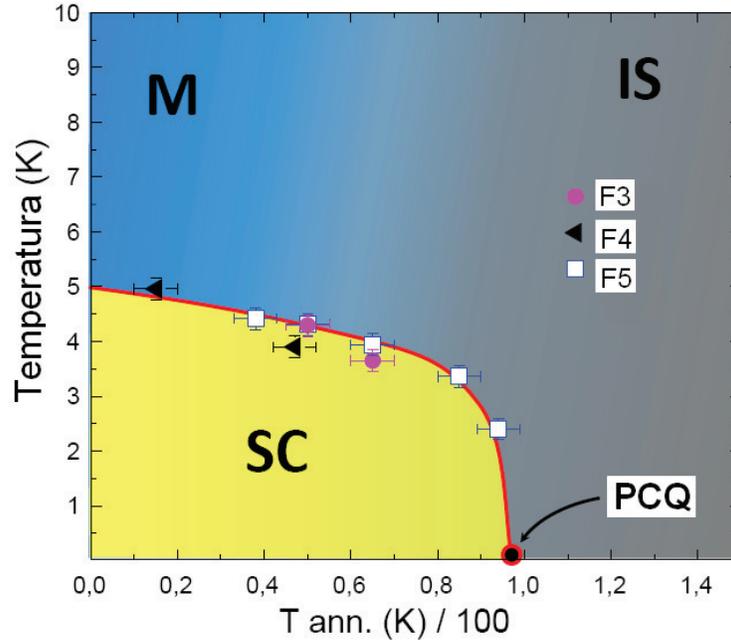


Figura 5.20: Diagrama de fases com o parâmetro de controle X ($X = T_{ann}/100$) para as amostras F3, F4 e F5.

O estado isolante dos filmes que mostraram VHR podem ser explicados por um alto grau de desordem no estado cristalino do Bi levando à localização.

O comportamento em lei de potência da resistividade, encontrados nas amostras F3 e F4, indica que essas amostras estão perto do ponto crítico quântico (PQC). Estas, essencialmente, não são amostras finas, as quais, depois do tratamento térmico em torno de 100 K, têm um comprimento de localização em torno da transição de um estado supercondutor para um isolante. A amostra F2 não foi considerada no diagrama de fase proposto, pois a resistência do filme mostra o comportamento do tipo VHR que, de acordo com o diagrama de fases, deve ser de metálico. Uma razão para isso poderia ser que, devido a camada muito fina Bi, haverá a formação de ilhas topológicas de Bi ligadas por tunelamento. Outra possibilidade mais interessante é a formação de ilhas eletrônicas devido aos campos magnéticos dos clusters de Co.

5.2 Sistema Bi filmes / Co - átomos: filme contínuo

Como sabemos o efeito de proximidade acontece quando um supercondutor está em contato com um metal normal. Quando eles estão em contato, na interface, os pares de Cooper do supercondutor podem difundir para o condutor normal e os elétrons no condutor normal para o supercondutor também. Como resultado, temos a depressão da supercondutividade no lado supercondutor e o surgimento de uma fraca supercondutividade na superfície do condutor normal.

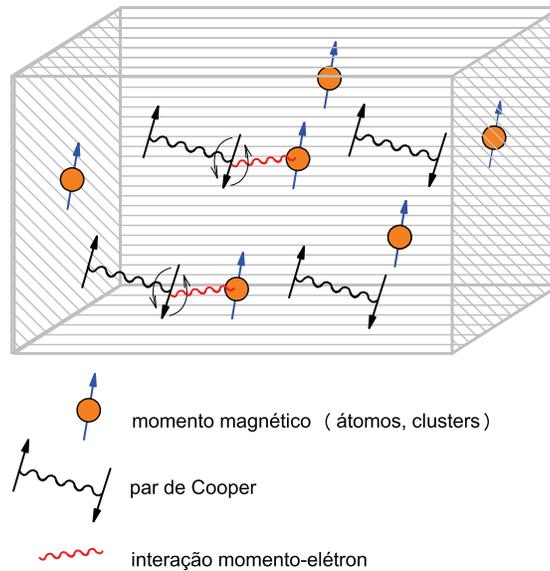


Figura 5.21: Mecanismo de quebra do par de Cooper os momentos magnéticos atômicos ou átomos magnéticos de Co.

Em um supercondutor, as impurezas magnéticas (átomos individuais ou clusters), podem suprimir a supercondutividade muito facilmente, como ilustrado na Fig. 5.21. O par de Cooper é quebrado, devido ao *Spin-Flip Scattering* (SFS), quando temos impurezas magnéticas na amostra. O mecanismo de SFS ocorre em um sistema, no nosso caso é a camada de Co (meio metálico), onde os elétrons de condução estão magneticamente polarizados pela presença de um momento magnético local, e estes efeitos de polarização são atribuídos a um acoplamento de troca entre o spin localizado e os estados de Bloch que descrevem os elétrons de condução.

Pela Fig. 5.22 da referência [8] vemos que se as impurezas magnéticas em um SC forem

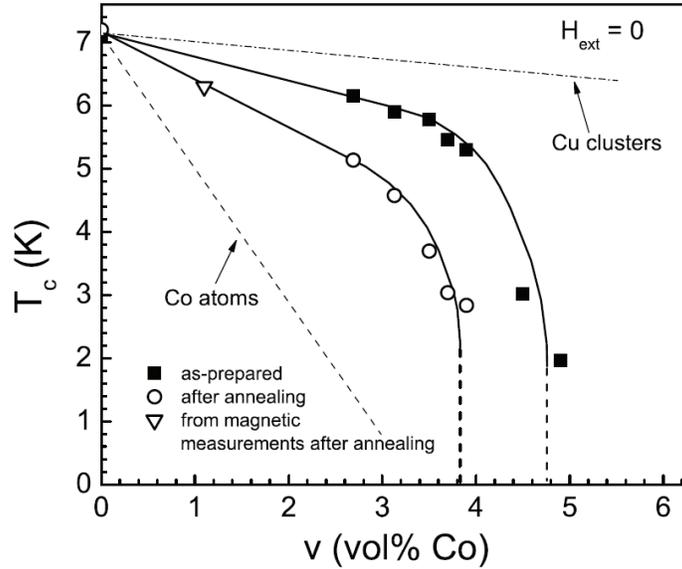


Figura 5.22: Gráfico com T_c em função de vol% Co, para átomos de Co, nanopartículas de Co e nanopartículas de Cu em uma matriz de Pb [8].

formadas por nanopartículas magnéticas, é necessário uma fração de volume maior de impurezas magnéticas para suprimir a supercondutividade do que se os átomos magnéticos estivessem isolados. Em outros termos, com a mesma concentração de átomos de Co e ou de clusters, a interação de átomos isolados afetará mais os vizinhos do que com os clusters do mesmo material. Quando a temperatura é mais baixa do que a temperatura de bloqueio (T_B) de uma nanopartícula magnética, os momentos magnéticos das partículas estão congelados. Neste caso, não ocorre o SFS e o mecanismo de quebra do par não existe neste tipo de amostra.

Nos sistemas onde temos nanopartículas incrustadas no material supercondutor [6], temos a geração de vórtices espontâneos. Devido à formação de vórtices espontâneos, a diminuição da T_c de um supercondutor é muito maior do que ocorre em uma amostra contendo nanopartículas não magnéticas, um exemplo é o sistema de nanopartículas de Cu, conforme a Fig. 5.22. Neste último caso, a diminuição da T_c é apenas devido ao efeito de proximidade.

Começamos a trabalhar com o sistema Bi filmes / Co - átomos para observar e comparar o comportamento obtido com as amostras nas quais utilizamos clusters de Co.

5.2.1 Bicamadas e Tricamadas de Bi/Co

Com o intuito de observar se com átomos de Co poderíamos obter comportamentos similares ao dos filmes com clusters de Co, preparamos um filme, com uma espessura de $\sim 2,4$ nm de Co, chamado de 1CoBi, com composição em nm muito similar à do filme F2. Este filme apresentou condutividade com uma espessura de $\sim 1,8$ nm, o que significa que temos um filme com uma camada completa e não mais ilhas. O filme foi depositado à temperatura do He, para garantir que seja mais homogêneo. Após a deposição do Co, depositamos uma camada de ~ 1 nm de Bi. Como podemos ver na Fig. 5.23, o comportamento observado no filme com 1 nm de espessura ainda é do tipo isolante. Com a deposição de mais uma camada de Bi de ~ 2 nm, verificamos que a resistência do filme diminui com a deposição da terceira camada, observamos que a resistência do filme diminui, e com a deposição da terceira camada, temos novamente uma queda na curva de resistência elétrica, com o comportamento do tipo metálico. Essa é a região de contatos 3-4.

Na Fig. 5.24, mostramos medidas de resistência para o mesmo filme 1CoBi mas com uma região de contatos diferente, a região 4-5. Nesta amostra, podemos observar que a medida de resistência elétrica ainda apresenta uma pequena queda na resistência mesmo depois de sofrer alguns processos de tratamento térmico. Podemos notar que o estado amorfo se torna “mais favorável” à fase supercondutora com o aquecimento, contudo, quando a amostra é aquecida até ~ 115 K, esta perde totalmente essa condição e o comportamento do tipo supercondutor desaparece completamente pois, provavelmente, a amostra se cristalizou completamente. Tal fato indica o que o Bi presente era amorfo, condição necessária para o aparecimento do estado supercondutor, e que este é mais facilmente preservado se depositarmos finas camadas de Bi (neste caso 3 camadas, cada uma com ~ 1 nm) em contraste com camadas mais espessas. Somente depois da amostra ser aquecida até ~ 115 K, é que o comportamento do tipo supercondutor desaparece completamente.

No filme 2CoBi (Ver Fig. 5.25), fizemos uma espécie de sanduíche, pois primeiro depositamos uma camada de ~ 5 nm de Bi, à temperatura de ~ 5 K. Em seguida, depositamos uma camada de ~ 1 nm de Co e novamente Bi, com uma camada de espessura ~ 10 nm. No total, temos um filme de 16 nm de espessura e verificamos que a transição estrutural começa em torno dos 30 K. Isso possivelmente se deve à espessura do filme. Também

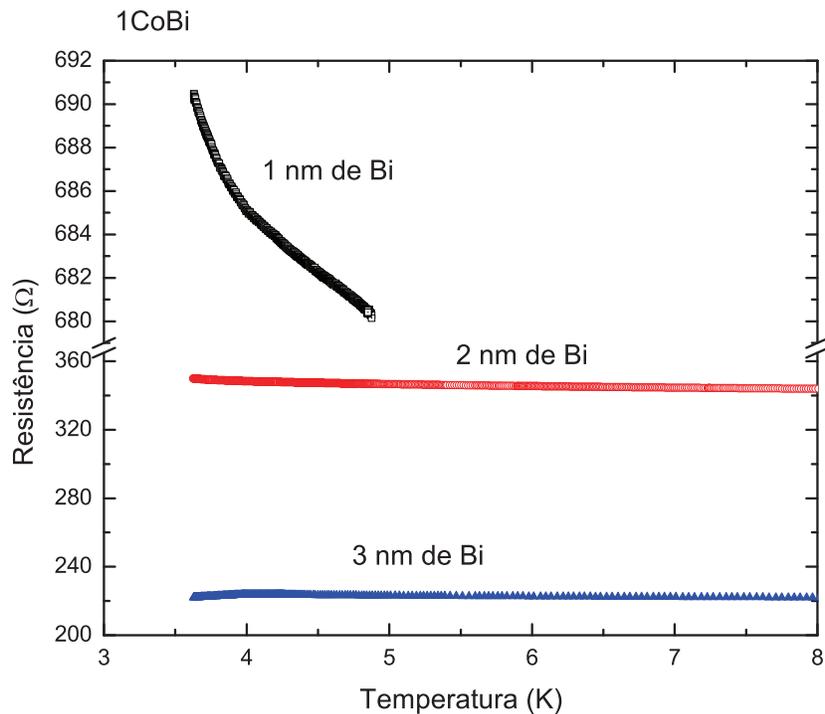


Figura 5.23: Medidas de resistência do filme 1Co/Bi com três espessuras diferentes, 1, 2 e 3 nm de Bi na região de contatos 3-4. O filme de Co tem espessura de 2,4 nm.

observamos um aumento na resistência do filme quando o Bi passa a ser cristalino. Isso é explicado pela diminuição da densidade de elétrons livres na banda de condução. Pela Fig. 5.25, podemos observar duas transições estruturais em torno de 30 K e 50 K, essas transições nos indicam que temos o Bi amorfo, condição para o aparecimento da supercondutividade mas, provavelmente pela presença de Co, a supercondutividade foi suprimida completamente. A supressão da supercondutividade provavelmente é causada pelo processo de SFS (Ver Fig. 5.21).

No filme chamado 3CoBi, inicialmente depositamos somente uma camada de ~ 6 nm de Bi puro (Ver Fig. 5.26). Como podemos observar, a medida de resistência elétrica na região de contatos 2-3, mostra que o estado supercondutor é alcançado. Em seguida depositamos uma camada muito fina de Co ($\sim 0,1$ nm) e esta foi suficiente para suprimir completamente a supercondutividade (Ver Fig. 5.27).

Com estes resultados, é claro que certos comportamentos nas curvas de resistência elétrica, como VRH e lei de potência só podem ser observados se utilizarmos os clusters

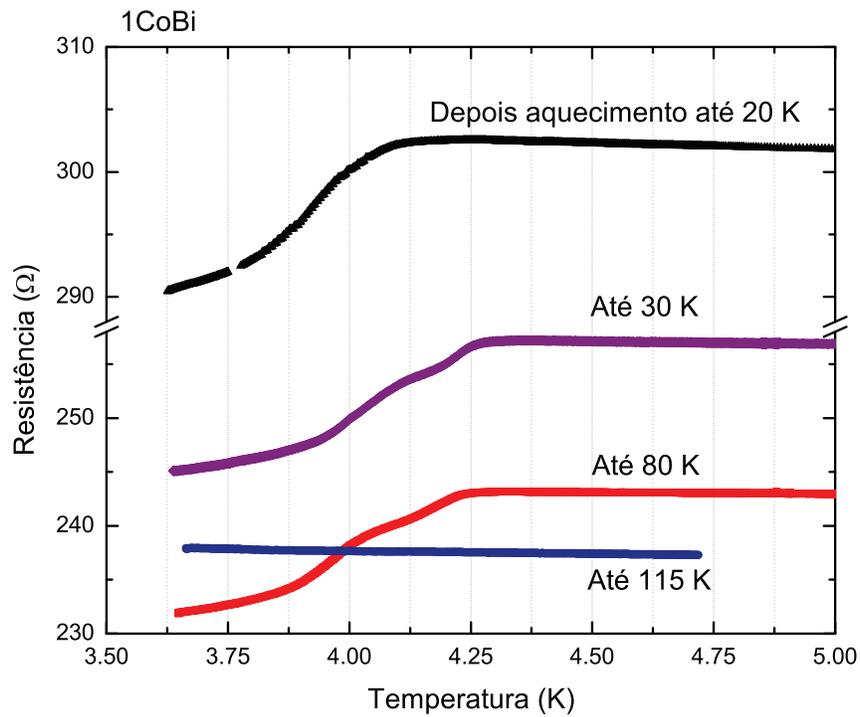


Figura 5.24: Medidas de resistência do filme 1CoBi com aquecimento à diferentes temperaturas na região de contatos 4-5.

de Co e não átomos de Co. Interpretamos que SFS é o termo responsável pelo processo de difusão de elétrons na interface FM/SC.

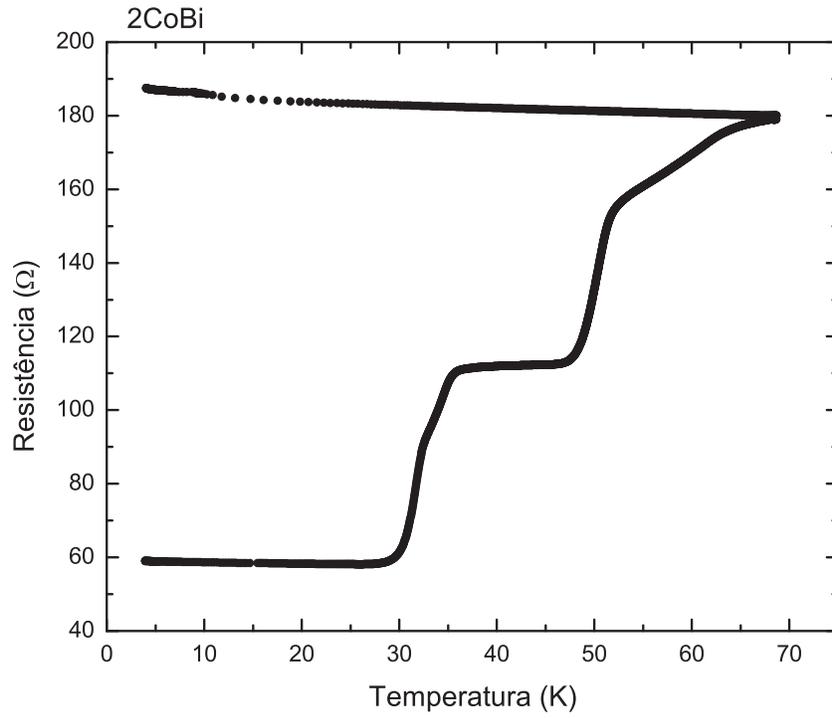


Figura 5.25: Medida de resistência do filme 2CoBi na região de contatos 10-11.

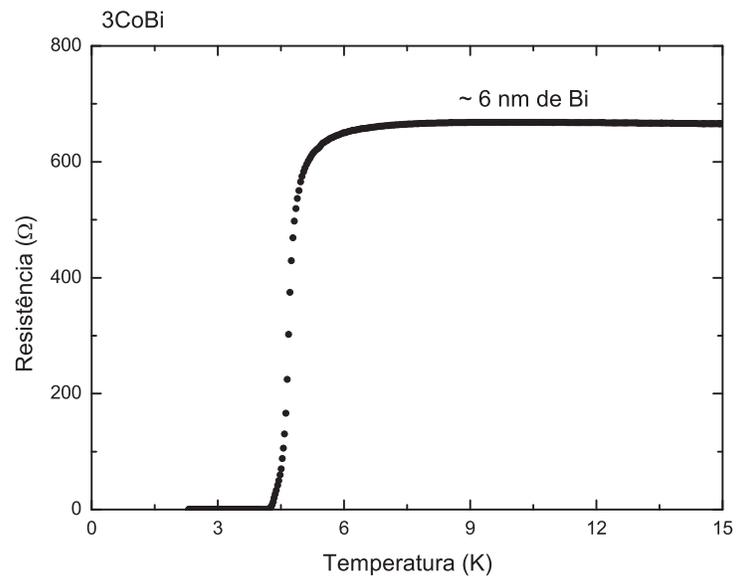


Figura 5.26: Medida de resistência do filme 3CoBi na região de contatos 2-3, com somente uma camada de ~ 6 nm de Bi.

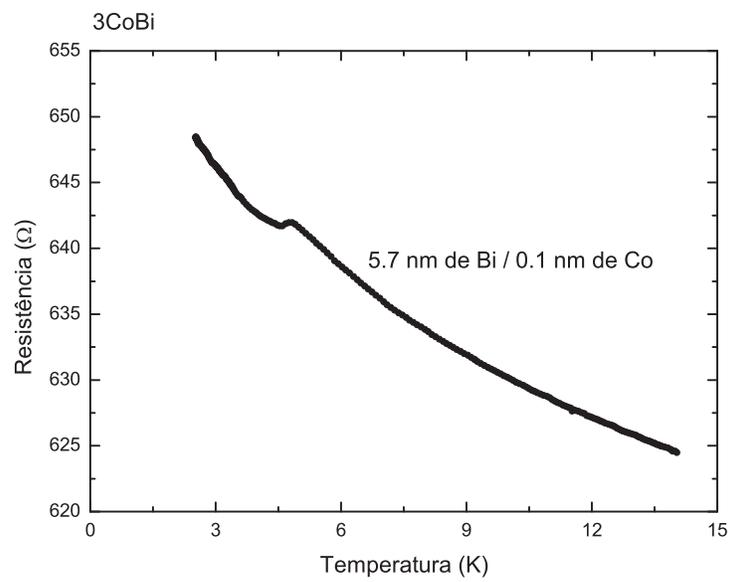


Figura 5.27: Medida de resistência do filme 3CoBi na região de contatos 6-7 com uma camada de ~ 6 nm de Bi e uma camada muito fina de $\sim 0,1$ nm de Co.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

Mostramos resultados de medidas de resistência elétrica em três tipos de filmes: a) filmes de Bi puro, com espessuras entre 3 e 6,5 nm, b) filmes híbridos de nanopartículas de Co/Bi, constituídos por nanopartículas de Co previamente depositadas, possuindo um diâmetro médio de $\sim 4,5$ nm e com espessuras nominais entre 0,7 e 5 nm e sobre os quais é depositado um filme de Bi com espessura variável c) filmes híbridos do tipo bicamadas e tricamadas homogêneas de átomos de Co em Bi.

Mostramos com as medidas de resistência do filme de Bi puro (F0), que quando este é supercondutor, existe uma relação inversa entre T_{c0} e a espessura do filme t . Mostramos várias medidas realizadas em filmes recém preparados. δT_{c0} aumentou significativamente, sendo que para $t = 6,6nm$ temos uma dispersão de 2,3 % e para $t = 3$ nm esta é de 28 %. Esta dispersão seria uma indicação de flutuações quânticas do *gap* supercondutor (Δ).

As medidas de resistência elétrica dos filmes híbridos de nanopartículas de Co em Bi mostraram uma série de comportamentos diferentes. No filme F1, observamos diferentes comportamentos para 4 regiões do mesmo filme. A região com Bi puro e regiões com Bi/Co e as regiões A, E e G. Pelas imagens AFM da região E do filme F1 podemos confirmar que a superfície do filme é bastante rugosa, criando condições para a aparição do efeito de localização fraca. Na região G, nas medidas de resistência elétrica depois de um curto aquecimento até 30 K, observamos um comportamento do tipo *hopping* para a curva de resistência abaixo de T_c , quando $T \rightarrow 0$. Depois do aquecimento à temperaturas mais elevadas, a desordem é reduzida, conduzindo à um melhor estado supercondutor. O estado semimetálico é alcançado mediante à cristalização de Bi, devido ao aquecimento,

levando ao regime de localização fraca ($R = A - B \ln T$).

Para o filme F2, com maior concentração de Co, no qual 80% de área do substrato é coberta por clusters de Co, observamos a presença de degraus nas medidas de resistência. Para este filme com várias camadas de Bi cobrindo os clusters de Co, encontramos um início gradual da supercondutividade. Podemos relacionar este comportamento à influência dos diferentes campos magnéticos produzidos pelos clusters de Co nas diferentes camadas, separando as ilhas supercondutoras coerentes.

Nos filmes F3, F4 e F5, temos 100% de área do substrato coberta por nanopartículas de Co as quais são cobertas por filmes de Bi. No filme F3 as medidas de resistência elétrica, após alguns tratamentos térmicos, apresentam um comportamento do tipo VRH com $\beta = 1/3$, isso indica que temos um filme altamente desordenado, com comportamento de um semimetal típico devido à sua cristalização, criando condições para a forte localização de elétrons. No filme F4, temos uma camada de Bi de 6,5 nm, apenas 1 nm a mais que a camada de Bi do filme F3. A primeira medida de resistência elétrica mostrou a transição supercondutora. O filme F4 mostrou um comportamento completamente diferente dos outros filmes estudados. Por isso foi preparado o filme F5, com o intuito de reproduzir os resultados do filme F4. Nestes filmes cuja concentração de Co cobre 100% da área do substrato, as medidas de resistência apresentaram um comportamento não-trivial, com resistência $R^{-2/3}$, comportamento pouco usual e bem diferente do comportamento em função da temperatura de resistência de metais ou semimetais tradicionais. Este comportamento indica que os filmes F3, F4 e F5 estão próximos de ponto crítico quântico e neste ponto temos uma transição do estado supercondutor para o estado isolante.

Como sabemos, em um metal, a estrutura de banda e o número de elétrons faz com que E_F fique dentro de uma banda. Já no isolante, E_F fica entre as bandas e existe um *gap* separando a banda completamente preenchida (a banda de valência) da banda vazia (a banda de condução). Uma transição entre esses casos pode ocorrer devido a algum agente externo, como pressão ou aplicação de um campo magnético. Com o tratamento térmico que as nossas amostras sofreram, os filmes de Bi recobrindo os clusters de Co, conseguimos um novo meio de conseguir a transição supercondutor/metal \rightarrow isolante;

No sistema híbrido constituído por bicamadas e tricamadas de átomos de Co e Bi, não foi observado nenhum comportamento que foi a descritos nos filmes com clusters de Co. Temos, quando a camada de Bi é muito fina, um comportamento do tipo isolante,

mas em nenhuma das bicamadas foi observada a transição isolante supercondutora. Em alguns filmes vemos somente uma fraca supercondutividade. E o mecanismo responsável pela supressão da supercondutividade é *Spin-Flip Scattering* (SFS).

Um trabalho que contribuirá muito com o entendimento desses sistemas é se mudarmos a matriz supercondutora para o estanho (Sn), pois podemos retirar as amostras do criostato de He, sem sofrer com problemas de oxidação, que é o caso do chumbo (Pb), sistema anteriormente estudado, e problemas com a cristalização, o que ocorre com as nossas amostras de Bi. Pretendemos estudar como o campo magnético do Co interage com a matriz supercondutora, utilizando a técnica de espalhamento de ressonância nuclear, realizando futuramente medidas no Argonne National Laboratory (ANL). Para isso é necessário preparar amostras com espessuras de cerca de 100 nm.

Gostaríamos também observar quais são os diferentes efeitos de nanopartículas magnéticas e não-magnéticas nesses nanocompósitos de SC/FM. Até o momento, estudos foram baseados em nanopartículas de Co. Isto se deve ao fato de que a anisotropia magnética do Co é muito alta e é fácil manter a orientação aleatória de seus momentos magnéticos. Para os futuros experimentos, uma anisotropia magnética baixa é mais favorável, uma vez que é mais fácil alinhar os momentos magnéticos pelos vórtices magnéticos que podemos gerar nos filmes supercondutores. Nesses estudos, usaremos diferentes materiais para formar as nanopartículas, como Fe, Ni e Cu e CoO.

Um trabalho igualmente interessante seria analisar filmes de Bi puro sob pressão, pois sabemos que, induzindo desordem por meio de pressão externa, o Bi pode apresentar o caráter supercondutor. Isso já foi observado em cristais de Bi.

Apêndice A

Fundamentos da Supercondutividade

A descoberta da supercondutividade aconteceu por acaso, quando Kamerling Onnes em 1911, realizava uma série de estudos em materiais em temperaturas muito baixas (da ordem da temperatura de liquefação do hélio, em $T = 4$ K, logo após o sucesso da liquefação do He obtido no mesmo laboratório). De acordo com os modelos de condução elétrica, a condutividade é proporcional ao tempo médio entre as colisões dos portadores de carga. Para temperaturas muito baixas, este tempo médio é muito grande e tem grande dependência com os defeitos e impurezas presentes, que originam um valor máximo da condutividade e um valor mínimo da resistividade. Foi este comportamento observado por K. Onnes na prata e no ouro. No entanto, em uma amostra de mercúrio, Onnes verificou que a resistividade diminuía gradualmente com a diminuição da temperatura mas que abruptamente, abaixo de 4,1 K, desapareciam todos os sinais de resistividade. Esta transição ocorre a uma temperatura bem definida, chamada de temperatura crítica, T_c , e indica que se trata de uma transição de fase, entre uma fase normal e uma fase supercondutora.

Podemos caracterizar um supercondutor também pelo fato de serem materiais diamagnéticos. O diamagnetismo impede a penetração do fluxo magnético em um supercondutor e resulta no aparecimento de uma corrente de blindagem à superfície do material. Ao mesmo tempo, aplicando uma corrente ao supercondutor, é gerado um campo que não consegue penetrar no material. Este fenômeno é chamado de efeito Meissner. Mas o que acontece quando aumentamos a intensidade do campo magnético externo aplicado? Será que o campo magnético é sempre expulso do interior do supercondutor, independente-

	T_c , K	H_c , Oe	H_{c2} , Oe	$\lambda_L, \text{\AA}$	$\xi_0, \text{\AA}$	Tipo
Al	1,18	105		500	16000	I
Hg	4,15	400		400		I
Nb	9,25	1600	2700	470	390	II
Pb	7,2	800		390	830	I
Sn	3,7	305		510	2300	I
In	3,4	300		400	3000	I
V	5,3	1020		400	~ 300	II

Tabela A.1: Parâmetros para supercondutores metálicos.

mente da intensidade? Experimentalmente existe um campo máximo a partir do qual a supercondutividade é destruída. Em alguns supercondutores, ditos do tipo I, a destruição da supercondutividade acontece abruptamente a partir de um campo aplicado H_c , campo crítico, em outros supercondutores, chamados de supercondutores do tipo II, a destruição ocorre progressivamente a partir de um campo crítico inferior H_{c1} , na qual a fase normal passa a coexistir com a fase supercondutora, ocorrendo o desaparecimento completo da fase supercondutora somente para campos superiores ao campo crítico superior H_{c2} . Em um supercondutor do tipo II, com $H_{c1} < H_{ext} < H_{c2}$, as linhas de fluxo magnético penetram dentro do supercondutor por estruturas chamadas de vórtices, cada um carregando um fluxo quântico ϕ_0 . O núcleo do vórtice tem um diâmetro comparável com ξ , que é o comprimento de coerência supercondutor e o campo magnético em torno do núcleo é decrescente ao longo de um comprimento λ , o comprimento de penetração.

Não existe nenhuma diferença no mecanismo da supercondutividade em supercondutores do tipo I ou do tipo II. Os dois supercondutores possuem semelhanças nas propriedades na transição da fase normal para a fase supercondutora. No entanto, frente ao efeito Meissner, o comportamento é bem diferente. Um bom supercondutor do tipo I exclui o campo magnético do interior do material até que acima de um determinado valor de campo crítico, a supercondutividade é suprimida repentinamente e assim o campo penetra no material por completo. Um bom supercondutor do tipo II exclui completamente, até o campo H_{c1} . Acima de H_{c1} , o campo é parcialmente excluído, mas o material permanece eletricamente supercondutor. Para um campo mais elevado, H_{c2} , o fluxo penetra completamente e a supercondutividade se anula. Uma diferença importante entre o su-

percondutor do tipo I e um do tipo II consiste no livre caminho dos elétrons de condução no estado normal. Se o comprimento de coerência for maior do que a profundidade de penetração, o supercondutor será do tipo I. Muitos metais puros se tornam supercondutores do tipo I. Porém, se o livre caminho médio for curto, o comprimento de coerência torna-se curto e a profundidade de penetração é grande, então o supercondutor será do tipo II.

A.1 Equações de London

Dentre as primeiras teorias elaboradas na tentativa de explicar o comportamento dos supercondutores, destaca-se a de dois alemães: os irmãos London. Suas famosas equações obtidas a partir de uma abordagem fenomenológica indicam a existência de um parâmetro considerado fundamental: o comprimento de penetração London, representado por λ . Essa grandeza mede a penetração (característica de cada material) do campo magnético na superfície lateral do supercondutor. Vale ressaltar que a medida desse comprimento era o tema da tese de doutoramento de Heinz London. O trabalho dos irmãos London foi publicado dois anos depois da descoberta do efeito Meissner.

A teoria de London prevê a existência do efeito Meissner, visto que sua solução indica que o campo tende à zero no interior da amostra. Porém, como se trata de uma teoria fenomenológica, ela não é capaz de explicar o porquê deste comportamento. A teoria de London é baseada no modelo de dois fluidos que assume a existência de elétrons normais e elétrons responsáveis pela supercondutividade (os “superelétrons”). O modelo de dois fluidos considera que apenas uma fração dos elétrons de condução se encontra no estado supercondutor

As duas mais importantes equações de London são

$$\mathbf{E} = \mu_0 \lambda_L^2 \frac{d}{dt} \mathbf{J}, \quad (\text{A.1})$$

$$\mathbf{B} = -\mu_0 \lambda_L^2 \nabla \times \mathbf{J}, \quad (\text{A.2})$$

onde \mathbf{E} e \mathbf{B} são os campos elétrico e magnético, respectivamente; \mathbf{J} é a densidade de corrente, μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, e λ_L é o comprimento de penetração

London dado por $\lambda_L = \sqrt{\frac{m^*}{\mu_0 n_S e^{*2}}}$. Neste último, m^* é a massa dos portadores de carga do estado supercondutor, n_S é a densidade de elétrons supercondutores e e^* é a carga do elétron.

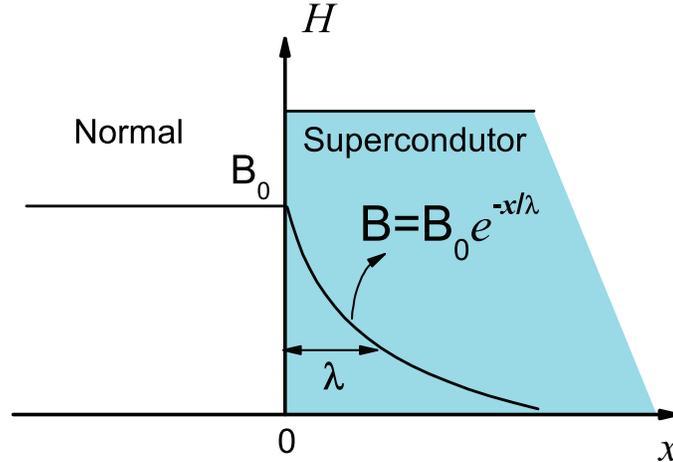


Figura A.1: Penetração do fluxo magnético no interior de um supercondutor.

A Fig.A.1 apresenta o comportamento do campo magnético ao penetrar em um supercondutor semiinfinito. A Fig.A.1 foi obtida a partir da solução da equação de London para um caso unidimensional, que assume a forma

$$\frac{\partial^2 \mathbf{B}}{\partial x^2} = \frac{1}{\lambda_L^2} \mathbf{B}, \quad (\text{A.3})$$

e cuja solução é do tipo

$$\mathbf{B} = \mathbf{B}_0 \exp(-x/\lambda_L). \quad (\text{A.4})$$

Como se observa na Fig.A.1, há uma queda exponencial do campo magnético à medida que o mesmo penetra no interior da amostra. O valor de λ é característico de cada material.

Para amostras com espessura da ordem ou menores do que λ , o fenômeno da supercondutividade é muito diferente, uma vez que o campo magnético não chega a se anular na espessura do condutor. Caso a intensidade do campo magnético seja aumentada acima de

um determinado valor, o fenômeno da supercondutividade pode ser destruído. Esse fato já tinha sido observado por Onnes, que também já tinha verificado que elevando continuamente a densidade de corrente, era possível destruir a supercondutividade. Desse modo, três parâmetros com valores críticos foram identificados: temperatura, campo magnético e densidade de corrente, representados respectivamente por T_c , H_c e J_c .

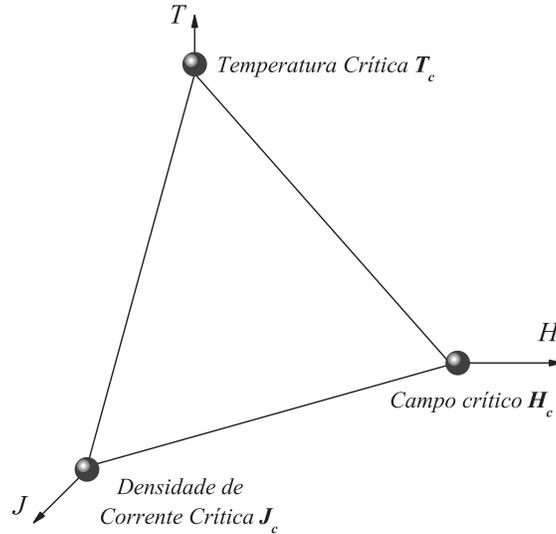


Figura A.2: Superfície tridimensional definida pelas variáveis: temperatura (T), campo magnético(H) e densidade de corrente (J).

A Fig.A.2 mostra uma superfície tridimensional dentro da qual o material é supercondutor e fora dela é normal. O aprimoramento destes três parâmetros tem sido um grande desafio e a busca por novos materiais supercondutores com maiores valores de T_c , H_c e J_c é constante. A Fig.A.2 não permite a identificação dos dois tipos de supercondutores. Porém, mostra um diagrama de fase para supercondutores volumétricos, onde é possível classificá-los em tipo I e II. Supercondutores tipo I não apresentam o estado de vórtices (estado misto). Ao atingir o valor do campo crítico, a supercondutividade é destruída. Em supercondutores tipo II, H_{c1} é o valor do campo onde ocorre a entrada de fluxo magnético quantizado. Com o aumento do mesmo, mais fluxo penetra no material até atingir H_{c2} , onde há destruição da supercondutividade. No entanto, resta ainda supercondutividade na superfície, que é cancelada pelo campo H_{c3} .

É importante destacar que há o estado intermediário em supercondutores tipo I nos

casos especiais em que o fenômeno ocorre dependendo da forma geométrica da amostra e da direção do campo magnético aplicado, sendo possível encontrar regiões no estado normal e no estado supercondutor simultaneamente em uma mesma amostra.

Depois da abordagem fenomenológica dos irmãos London, uma importante contribuição foi dada pelos russos Ginzburg e Landau, como será visto na próxima seção.

A.2 Equações de Ginzburg-Landau

Em 1950, os russos Vitaly Lazarevich Ginzburg e Lev Davidovich Landau, deram um passo importante na tentativa de compreender o comportamento supercondutor. O trabalho dos russos [88] introduziu uma nova grandeza no universo da supercondutividade: o comprimento de coerência (ξ), o qual mede a variação espacial do parâmetro de ordem. Em distâncias muito superiores a ξ , a densidade de elétrons supercondutores é constante. Para distâncias da ordem de ξ , esta densidade varia.

A teoria Ginzburg-Landau (GL) é baseada na teoria de Landau para as transições de fase de segunda ordem. A primeira suposição refere-se à idéia intuitiva de que um supercondutor contém uma densidade de superelétrons n_s e uma densidade de elétrons normais $n - n_s$, onde n é a densidade total de elétrons no metal. Ao contrário da teoria de London, n_s não é necessariamente homogênea no espaço. Os portadores de carga do estado supercondutor são tratados como um fluido quântico descrito por uma função de onda macroscópica, $\psi(r)$, que representa o parâmetro de ordem supercondutor. Tal parâmetro pode ser escrito como $\psi(r) = |\psi(r)| \exp^{i\varphi(r)}$, tal que $|\psi(r)|^2$ representa a densidade de elétrons supercondutores. Além disso, $\psi(r) \neq 0$ no estado supercondutor, mas é igual a zero no estado normal. Deste modo, $\psi(r)$ é o parâmetro de ordem da transição, existindo abaixo da temperatura crítica e indo a zero acima de T_c . Ou seja,

$$\psi(r) = 0 \quad \text{se } T > T_c \tag{A.5}$$

$$\psi(r) \neq 0 \quad \text{se } T < T_c \tag{A.6}$$

Assume-se que a descrição termodinâmica do sistema pode ser feita expandindo a energia livre de Helmholtz do estado supercondutor em potências de $\psi(r)^2$ e do potencial

vetor \mathbf{A} , e que próximo a T_c é suficiente reter somente os primeiros termos desta expansão. Esta expansão em campo nulo tem a forma

$$f_s = [\psi, \mathbf{A}] = f_n^+ \int d^3r \left\{ \alpha |\psi(\mathbf{r})|^2 + \frac{1}{2} \beta |\psi(\mathbf{r})|^4 + \frac{\hbar^2}{2m^*} \left| \left[\nabla - \frac{ie^*}{\hbar c} \mathbf{A}(\mathbf{r}) \right] \psi(\mathbf{r}) \right|^2 + \frac{\mu_0}{2} |\mathbf{h}|^2 \right\} \quad (\text{A.7})$$

onde f_s é a densidade de energia livre de Helmholtz do estado supercondutor e f_n a do estado normal. α e β são coeficientes de expansão fenomenológicos, funções da temperatura e que possuem as propriedades gerais

$$\alpha = 0, \quad (\text{A.8})$$

$$\beta > 0, \quad (\text{A.9})$$

$$\alpha(T) > 0 (T > T_c), \quad (\text{A.10})$$

$$\alpha(T) < 0 (T < T_c). \quad (\text{A.11})$$

Analisando fisicamente cada termo do funcional de energia livre, o primeiro termo corresponde à energia do estado normal. Os dois próximos termos correspondem à energia de condensação do estado supercondutor, o quarto termo está relacionado à energia cinética dos portadores de carga do estado supercondutor, e o último termo corresponde ao aumento na energia necessário para manter o fluxo fora do supercondutor.

Resultam da teoria, as duas famosas equações de Ginzburg-Landau

$$\alpha \psi + \beta |\psi|^2 \psi + \frac{1}{2m^*} \left(-i\hbar \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right)^2 \psi = 0, \quad (\text{A.12})$$

e

$$\mathbf{j}_s = \frac{i\hbar e^*}{2m^*} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{e^{*2}}{m^* c} |\psi|^2 \mathbf{A}, \quad (\text{A.13})$$

onde m^* é a massa dos portadores de carga do estado supercondutor, $i = \sqrt{-1}$, \hbar a constante de Plank dividida por 2π , e^* a carga dos superelétrons, c a velocidade da luz, \mathbf{A} o potencial vetor e \mathbf{j}_s a densidade de corrente no estado supercondutor.

Exceto pelo termo não linear da primeira equação GL, a mesma é idêntica à equação de Schrödinger para uma partícula de massa m^* e carga e^* imersa em um campo magnético, sendo $-a$ o autovalor de energia e a a função de onda. No uso das equações GL, introduzimos as condições de contorno necessárias para estudar problemas específicos em amostras finitas. A condição de contorno para a interface supercondutor/vácuo pode ser escrita como

$$\mathbf{n} \cdot \left(-i\hbar\nabla - \frac{e^*}{c}\mathbf{A} \right) \psi = 0, \quad (\text{A.14})$$

onde \mathbf{n} é o vetor normal à superfície do supercondutor, além das condições de contorno para os campos eletromagnéticos. Esta condição assegura que as correntes não podem atravessar a interface supercondutor/vácuo.

A teoria GL introduz além do comprimento de penetração London (λ), o comprimento de coerência (ξ), o qual indica o comprimento típico sobre o qual o parâmetro de ordem $\psi(r)$ pode variar. Da relação entre os dois parâmetros, surge o parâmetro GL, dado por $\kappa = \lambda/\xi$, o qual permite a classificação dos supercondutores em tipo I ($\kappa < 1/\sqrt{2}$) e tipo II ($\kappa > 1/\sqrt{2}$). Os supercondutores tipo I apresentam estado Meissner (diamagnetismo perfeito) e apenas um campo crítico, enquanto que os do tipo II apresentam três campos críticos e o estado de vórtices.

A introdução do parâmetro de Ginzburg-Landau κ foi proposta pelo russo Alexei Alexeyevich Abrikosov. Em seu trabalho [89], Abrikosov demonstrou que a penetração do fluxo magnético dentro do supercondutor tipo II ocorre através de um arranjo periódico de vórtices, isto é, através de pacotes (quanta) de fluxo magnético, formando uma rede triangular em um supercondutor homogêneo. Sua proposta trouxe esclarecimento acerca dos dados experimentais obtidos por Leo Vasilyevich Shubnikov, que anos antes tinha descoberto um comportamento anômalo em amostras supercondutoras e o denominou de estado misto [90]. Em sua homenagem, as linhas de fluxo magnético quantizado, características do estado misto, são chamadas de vórtices de Abrikosov e, por vezes, o próprio estado misto é denominado de estado de Abrikosov.

Inicialmente, a solução da equação GL encontrada por Abrikosov consistia de uma rede quadrada que minimizava a energia do sistema. Sua solução indicava a existência

de uma série de regiões no estado normal paralelas ao campo externo, onde $\psi(r)$ decai a zero. Estas regiões normais possuem o alcance de ξ .

Supercorrentes circulando em torno das regiões no estado normal caracterizam a formação de um vórtice, onde o fluxo magnético decai em um comprimento característico (λ). A densidade de fluxo tem seu valor máximo no centro do vórtice (Ver Fig. A.3 e com fluxo quantizado no valor de $\phi_0 = \frac{h}{2e} = 2,0679 \times 10^{-15} Tm^2$).

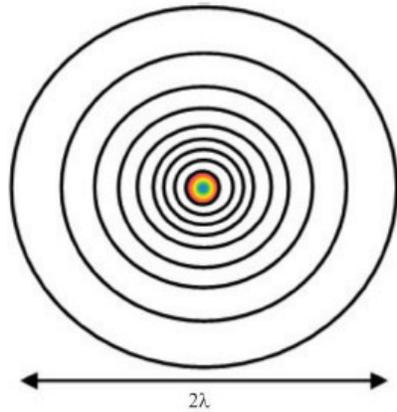


Figura A.3: Linhas de corrente em volta do núcleo de um vórtice.

É provável que Abrikosov tenha se equivocado quanto à configuração de vórtices mais estável. W.M. Kleiner mostrou que o mínimo de energia é alcançado com uma rede triangular (rede de Abrikosov).

A primeira decoração de uma imagem de vórtices [91] confirmou a existência das redes de Abrikosov, como previsto teoricamente. “Pelas contribuições pioneiras à teoria dos supercondutores e dos superfluidos”, Alexei A. Abrikosov, Vitaly L. Ginzburg e Anthony James Leggett, receberam o prêmio Nobel de Física em 2003. O trabalho de Abrikosov foi publicado na década de cinquenta e o prêmio Nobel só foi dado em 2003. O estudo da dinâmica de vórtices em materiais supercondutores tem sido muito intenso nos últimos anos, tendo em vista que em aplicações práticas, o movimento de vórtices é capaz de destruir a supercondutividade.

Apesar do sucesso das teorias fenomenológicas dos irmãos London e dos russos Ginzburg-Landau, a contribuição teórica mais significativa para o campo da supercondutividade foi dada pelos americanos Bardeen, Cooper e Schrieffer (BCS). Diferentemente de um tratamento fenomenológico, a teoria BCS é uma das teorias mais importantes na física do estado sólido. A compreensão completa da teoria BCS exige conhecimentos avançados em matemática e física quântica. Nos deteremos aos aspectos principais da teoria da supercondutividade.

A.3 Teoria BCS

No mesmo ano em que Abrikosov publicou seu trabalho acerca das propriedades magnéticas de supercondutores tipo II, os três americanos John Bardeen, Leon Neil Cooper e John Robert Schrieffer, apresentaram aquela que seria considerada a teoria mais elegante da supercondutividade: a teoria BCS (em referência aos sobrenomes Bardeen-Cooper-Schrieffer) [92]. A teoria descreveu satisfatoriamente dados experimentais observados nos supercondutores de modo que alcançou rapidamente a aceitação da comunidade científica.

Um dos aspectos centrais da teoria é a atração entre elétrons no estado fundamental. Essa interação atrativa é mediada por fônons (quantum de vibração da rede cristalina) e ocorre quando um elétron interage com a rede e a deforma; então um segundo elétron encontra a rede e faz uso da deformação para reduzir sua energia. Deste modo, o segundo elétron interage com o primeiro através da deformação da rede. Esse sistema: elétron-fônon-elétron ficou conhecido como par de Cooper. É importante ressaltar que foi o alemão Herbert Fröhlich [93] o primeiro a sugerir a atração entre elétrons via fônons e que essa atração produzia um *gap* de energia entre o estado fundamental e o primeiro estado excitado. No mesmo ano em que Fröhlich publicou seu trabalho, Bardeen apresentou uma teoria semelhante, apontando que o elétron muda seu comportamento em decorrência da sua interação com a rede cristalina.

Na tentativa de explicar o *gap* de energia proposto por Fröhlich, Bardeen e David Pines [94] mostraram que esse *gap* era devido ao fato de que a interação elétron-fônon produzia uma atração entre elétrons ligeiramente maior do que a repulsão Coulombiana. Cooper [95] sugeriu que esse *gap* é a energia necessária para romper o sistema elétron-fônon-elétron. Essa perspectiva tornou-se uma das características centrais da teoria BCS.

O fenômeno é interpretado como uma condensação de elétrons em pares de Cooper de momento linear comum e é representada por uma função de onda coerente única.

“Pelo desenvolvimento conjunto da teoria da supercondutividade...”, Bardeen, Cooper e Schrieffer receberam o prêmio Nobel de Física em 1972. Vale ressaltar que John Bardeen recebeu dois prêmios Nobel de Física: um pela teoria BCS e outro em 1956 pelo desenvolvimento do transistor. Este último, ele dividiu com o inglês William Bradford Shockley e com o americano Walter Houser Brattain.

A interação atrativa entre elétrons proposta pela teoria BCS, pode levar a um estado fundamental separado de estados excitados por uma banda de energia. A diferença de energia a 0 K é dada por

$$2\Delta(0) = 3,52\kappa_B T_c, \quad (\text{A.15})$$

onde, κ_B é a constante de Boltzmann e T_c é a temperatura crítica. A formação dos pares de Cooper conduz a uma diminuição da energia no nível de Fermi (E_F). A largura da banda proibida em supercondutores é da ordem de $10^{-4}E_F$. A energia necessária para romper o par de Cooper é o *gap* da teoria BCS, que possui uma dependência com a temperatura. Quanto menor a temperatura, maior o *gap*. Em zero Kelvin o *gap* é máximo, pois não há vibrações da rede cristalina devido a flutuações térmicas.

A formação dos pares de Cooper pode ser vista como uma 'bosonificação' de férmions, pois os elétrons possuem spin 1/2 (férmion), enquanto que o par de Cooper tem spin inteiro (bóson). Os pares são formados com maior probabilidade entre elétrons em estados com vetores de onda e spins opostos. Cooper mostrou que uma excitação atrativa entre dois elétrons perturba o mar de Fermi de modo a favorecer a formação de pares ligados de elétrons. Se dois elétrons já estiverem ligados em um par de Cooper, a interação com outros átomos da rede só será possível se a energia trocada for igual ou maior do que a energia do *gap*. Mesmo que os elétrons de um par se choquem com átomos da rede, não haverá troca de energia entre eles. Só pode haver troca de energia se o *gap* for vencido. Não pode haver troca parcial de energia. Os diferentes pares de Cooper estão fortemente acoplados entre si o que leva a um complexo padrão coletivo no qual uma fração do número total de elétrons de condução está acoplada para formar o estado supercondutor. Devido à característica do acoplamento, não é possível quebrar um único par de elétrons sem perturbar todos os demais e isto requer uma quantidade de energia que excede um valor crítico. Todos os pares de Cooper ocupam o mesmo estado de energia.

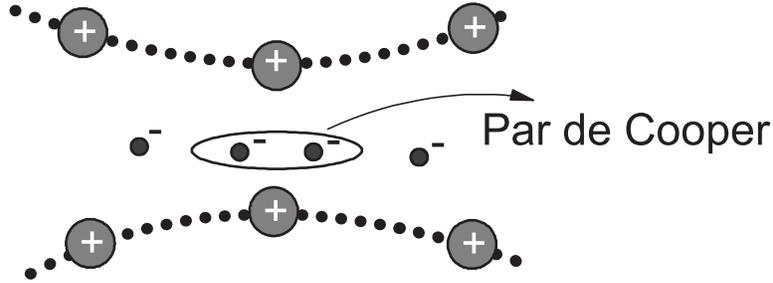


Figura A.4: Movimento do par de Cooper por uma rede cristalina.

A figura A.4 apresenta uma ilustração dos pares de Cooper se movendo em uma rede cristalina. Uma vez que a velocidade do elétron é muito maior que a do fônon, há um atraso na propagação da deformação em relação ao elétron, o que torna os elétrons correlacionados a grandes distâncias. A dimensão do par é da ordem de 1000 Å para supercondutores tipo I, esta distância é maior que o alcance da interação repulsiva coulombiana. Tal distância é comparável ao comprimento de coerência da teoria Ginzburg-Landau para $T = 0$.

A concordância entre a previsão da teoria e alguns dados experimentais pode ser vista no trabalho de Townsend e Sutton [96]. Se observa a variação do *gap* de energia em função da temperatura, para os elementos estanho, tântalo, chumbo e nióbio. A curva BCS reproduz de modo satisfatório o comportamento experimental. Há outras propriedades dos materiais supercondutores que a teoria BCS elucidada, como por exemplo, o efeito isotópico, descoberto em 1950 por dois grupos de pesquisa independentes [97]. Tal efeito fornecia dados que confirmava a participação do fônon no mecanismo da supercondutividade, pois constatou-se a variação de T_c com a massa isotópica de supercondutores elementares.

Apesar do enorme sucesso alcançado pela teoria BCS, ela é incapaz de explicar o comportamento dos supercondutores de alta temperatura crítica. A teoria reinou durante muitos anos até que, em 1986, ela sofreu um grande abalo: a descoberta de um supercondutor com T_c superior a 30 K. É importante destacar que, inspirados na teoria BCS, trabalhos na literatura apontavam um limite superior da T_c . Após a descoberta de materiais de alta T_c , o ramo da supercondutividade foi reavivado intensamente.

Após o desenvolvimento da teoria BCS, a descoberta histórica mais importante no campo da supercondutividade foi a do efeito Josephson, como será mostrado a seguir.

A.4 Efeito Josephson

As mais importantes aplicações dos materiais supercondutores em termos de dispositivos estão baseados na estrutura denominada de junção Josephson.

Em física do estado sólido, é comum estudar dispositivos baseados em junções (materiais sanduichados) com enorme aplicação envolvendo diferentes materiais como: metais, isolantes e semicondutores. Um exemplo típico desse tipo de dispositivo, com enorme impacto pelas suas aplicações. Em todos os casos, o comportamento da corrente elétrica na junção em função da tensão aplicada é determinado pelas propriedades das partículas responsáveis pela corrente, ou seja, pelos seus portadores.

Em 1962, o inglês Brian David Josephson [98] [99] previu teoricamente que seria possível ocorrer o tunelamento de pares de Cooper entre dois supercondutores separados por uma distância menor que 10 \AA , na ausência de uma voltagem externa. A confirmação experimental desse fato veio no ano de 1963 por Anderson e Rowell [100] [101]. O aparato experimental básico no qual se observa o fenômeno é formado por dois supercondutores separados por um filme fino isolante que permite o acoplamento entre ambos. Esse dispositivo é chamado de junção Josephson [102]. A Fig. A.5 apresenta um esquema básico de uma junção Josephson.

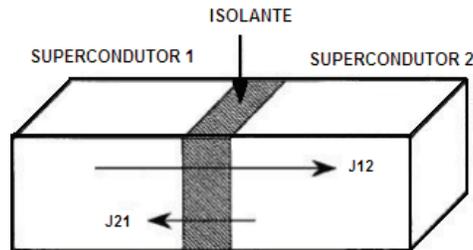


Figura A.5: Exemplo de junção Josephson.

O filme que separa os supercondutores varia entre unidades a centenas de nanômetros. A principal característica desse tipo de estrutura é o fato de que, quando uma voltagem constante V_{DC} é aplicada a uma junção Josephson, aparece uma corrente que oscila a uma frequência ν da forma

$$\nu = \frac{2e}{h}V_{DC} = 483V_{DC}GHz/mV. \quad (\text{A.16})$$

Um grande número de aplicações tecnológicas de baixo custo pode se tornar viável usando fontes de radiação eletromagnética que operem no intervalo de 100 GHz - 1 THz [102]. Pela Eq. constata-se que junções Josephson são promissoras para este fim. Não existem ainda dispositivos adequados que façam uso abundante deste intervalo de frequências e por isso dispositivos baseados nestas junções Josephson (JJ) são possíveis candidatos para aplicações em osciladores no intervalo de frequências de giga e tera *Hertz*.

Uma aplicação atual de grande destaque das junções Josephson se encontra nos SQUID's (Superconducting Quantum Interference Devices - dispositivo supercondutor de interferência quântica), um equipamento capaz de detectar campos magnéticos de baixíssimas intensidades, da ordem de 10^{-15} T . O campo da terra é em torno de 10^{-6} T, enquanto que o do cérebro humano é por volta de 10^{-13} T [103, 104]. No SQUID, uma corrente elétrica é dividida em duas componentes que atravessam duas junções. Quando um campo magnético é acionado, as correntes passam a variar periodicamente, passando por máximos e mínimos à medida que o fluxo magnético passa por múltiplos de ϕ_0 (da ordem de 10^{-15} T). Então, é possível contabilizar o número de máximos que a corrente atravessa e assim conhecer o fluxo magnético final. Exames médicos como a MEG (magnetoencephalography -magnetoencefalografia), permite obter imagens precisas do cérebro, mapeando o campo magnético gerado pela atividade cerebral, através de sensores que atuam em conjunto com um SQUID.

“Pela sua predição teórica das propriedades de uma supercorrente através de uma barreira de tunelamento, em particular aquele fenômeno que é geralmente conhecido como efeito Josephson”, Brian David Josephson recebeu o prêmio Nobel de Física em 1973, juntamente com o japonês Leo Esaki e o norueguês Ivar Giaever. Estes dois últimos pela descoberta experimental relativa ao fenômeno de tunelamento em semicondutores e supercondutores, respectivamente.

A.5 Reflexões de Andreev em SC/M

Examinemos outro aspecto do contato entre um supercondutor e um metal normal. A Fig. A.6 mostra uma característica notável da reflexão de Andreev. No caso de uma interface normal-isolante (N-IS) um elétron incidente seria refletido de modo que somente a componente do momento normal à interface fosse invertida. No caso da reflexão de Andreev, a situação é completamente diferente pois o buraco refletido apresenta todas as componentes do momento invertidas de modo que este retraca o mesmo caminho feito pelo elétron incidente. Isso ocorre devido ao fato do elétron e o buraco formarem um par coerente em fase. Em geral, devido a processos de espalhamentos no metal normal, o buraco perde a coerência em fase a uma certa distância da interface e os caminhos do elétron e do buraco começam a divergir. Uma medida desta divergência é o comprimento de coerência do metal normal que é dado por $\xi_N = \hbar v_F / k_B T$ no caso em que o metal é livre de impurezas.

De acordo com Andreev, um elétron do metal normal, com uma energia ε acima do nível de Fermi e spin up incidindo em uma interface com o supercondutor, se combina com um segundo elétron, de energia $-\varepsilon$ sob o nível de Fermi e spin down, para formar um par de Cooper que se propaga dentro do supercondutor. O segundo elétron que é removido do mar de Fermi deixa um buraco se propagando no sentido contrário ao elétron incidente. Este processo, conhecido com reflexão de Andreev ¹, consiste na reflexão de um elétron incidente como um buraco.

Os recentes avanços experimentais permitiram a produção de amostras na escala de nanômetros viabilizando a análise do processo de reflexão de Andreev em diversos sistemas. Com efeito, uma vasta gama de junções tem sido estudadas tanto teoricamente quando experimentalmente [43].

Consideremos o comportamento de uma junção supercondutor - metal normal - supercondutor (SC-N-SC) polarizada. Um elétron do metal normal somente pode tunelar como uma quasepartícula para o lado supercondutor se sua energia (medida em relação ao nível de Fermi) for igual ou superior à largura do “gap” Δ . Assim, se o potencial de polarização da junção for inferior a Δ/e , o elétron é acelerado pelo campo, porém deve ser refletido pelas interfaces SC-N. Isto implica que o espaçador normal funciona

¹Este mecanismo também foi proposto de maneira independente e no mesmo ano por Saint-James [44]. No entanto, a nomenclatura na literatura menciona somente Andreev.

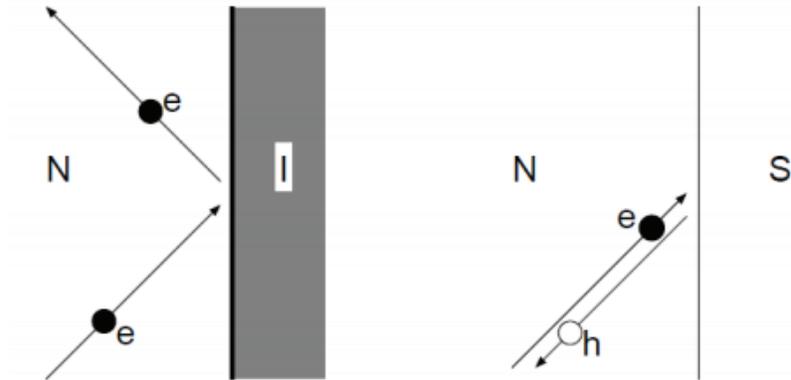


Figura A.6: Comparação das reflexões de um elétron por um isolante (I) e um metal supercondutor (S). O elétron de um metal normal incide na interface com o isolante e sofre uma reflexão especular. No caso do supercondutor, dois aspectos são diferentes: primeiro, o elétron é refletido como um buraco e segundo, o buraco refletido segue a mesma trajetória do elétron incidente mas em sentido contrário.

como um poço quântico para os estados eletrônicos, que passam a ser estados ligados com energias quantizadas em função dos parâmetros do poço, como representado na Fig. A.7. As reflexões nas interfaces SC-N, no entanto, são de uma natureza peculiar, pois a reflexão de um elétron do lado normal deve corresponder à reflexão de um par de Cooper do lado supercondutor. A conservação de carga no processo conduz a situação seguinte: na segunda interface N-SC2, o elétron é refletido pela barreira de volta ao metal como uma anti-partícula (um buraco), com a velocidade revertida mas com o mesmo momento linear. Enquanto isso, o elétron inicial se associa com aquele que originou o buraco e ambos formam um par de Cooper que é transferido ao supercondutor do lado 2 (Ver Fig. A.7). O buraco se desloca em direção à primeira interface SC1-N onde é refletida de volta como elétron, enquanto um par de Cooper é transferido, com velocidade oposta, ao supercondutor S1. Estas reflexões denominam-se de reflexões de Andreev e os estados ligados quantizados no metal normal, que são formados pela superposição de um elétron e de um buraco com a mesma energia, são chamados de estados de Andreev.

Como mostra a Fig. A.7b, a aceleração das quase-partículas no metal normal pelo campo elétrico provoca múltiplas reflexões e eventualmente (caso não haja espalhamento incoerente) promove elétrons e buracos a estados com energia maior que Δ , onde então

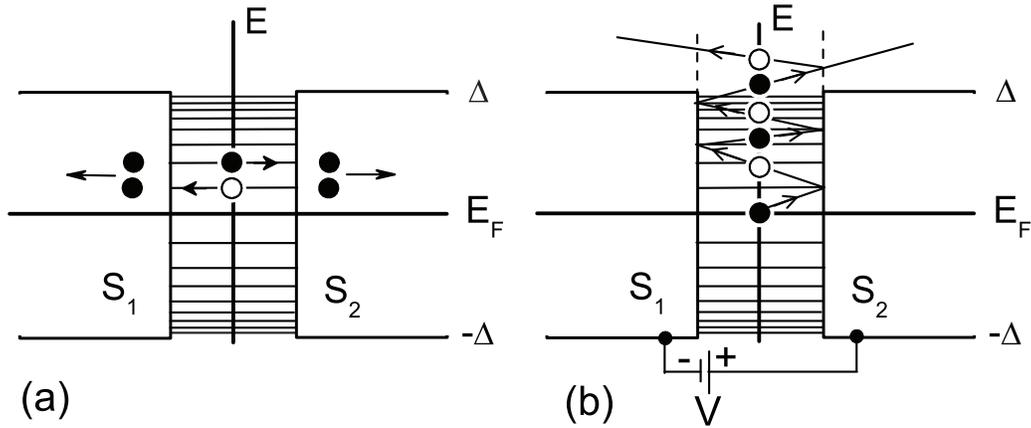


Figura A.7: a) Estados localizados de Andreev numa junção SNS. b) Reflexões de Andreev na presença de um campo elétrico.

ambos passam a contribuir para a corrente elétrica através da junção. Em razão do processo peculiar de reflexão de Andreev, os elétrons e os buracos fornecem contribuições aditivas à corrente, dando origem ao fenômeno da corrente em excesso, típico das junções SC-N-SC.

A Fig. A.8 mostra a característica corrente-voltagem para uma junção SC-N-SC, onde observa-se o fenômeno da corrente em excesso que se verifica no intervalo de tensão aplicada entre 0 e o valor correspondente ao *gap*.

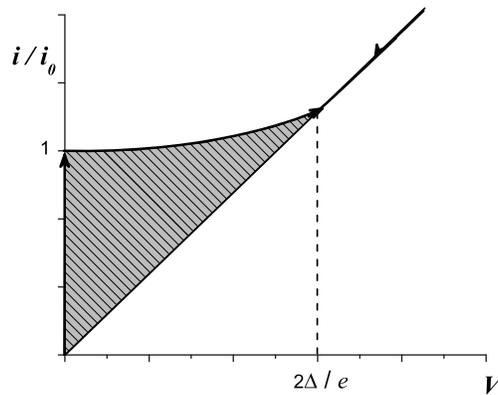


Figura A.8: Característica i - V de uma junção SC-N-SC. A região hachurada representa a corrente em excesso [5].

Apêndice B

Novas Fases Quânticas da Matéria.

B.1 Isolantes Topológicos

A existência de uma forte repulsão mútua (interação) entre os elétrons em metais, juntamente com sua alta densidade, conduz a um comportamento eletrônico coletivo exótico em temperaturas criogênicas, por exemplo, supercondutividade, magnetismo, e o efeito Hall quântico. Em energias muito altas, a equação de Schrödinger deve ser substituída pela equação de Dirac, que descreve, por exemplo, os neutrinos (partículas que viajam a velocidade da luz), bem como elétrons e prótons energéticos. Parecia que a equação de Dirac não poderia ser aplicada na pesquisa em matéria condensada, que é uma área de baixas energias. No entanto, há muito tempo se sabe que, no ambiente complicado de um sólido cristalino, um elétron se move no campo de força de uma densa concentração de íons. Como resultado, seu movimento pode ser drasticamente alterado. Por exemplo, a massa do elétron é alterada significativamente. Em uma classe de materiais - por exemplo, grafeno e bismuto - a dispersão fundamental (como a energia do elétron cresce com seu momentum) é alterada qualitativamente. A energia torna-se linear no momento, imitando exatamente o de neutrinos e elétrons relativísticos, apesar da velocidade baixa.

Nestes sólidos, é preciso empregar a equação de Dirac. Neste universo “lento”, conceitos familiares em física de alta energia - quiralidade ou lateralidade, anti-matéria, e simetria de sabor - de repente se tornam relevantes. Além disso, o ambiente de cristal também apresenta condições que são inacessíveis em física de alta energia ou astrofísica. Assim, a aplicação de modestos campos magnéticos altera profundamente o comportamento dos

elétrons de Dirac (para alcançar efeitos equivalentes no vácuo, seriam necessários intensos campos magnéticos encontrados apenas na superfície de uma estrela de nêutrons).

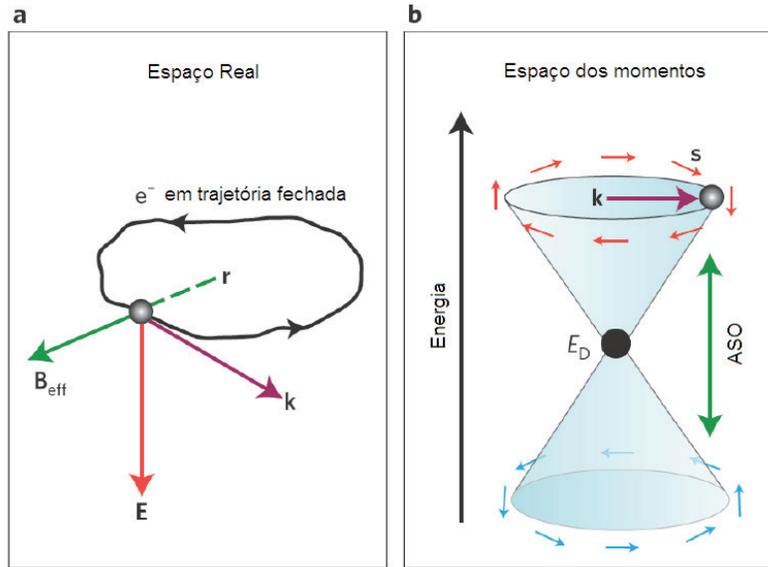


Figura B.1: Um isolante topológico. (a) um elétron na posição r executa uma órbita fechada (como resultado de ser espalhado por impurezas) em um campo elétrico E experimenta um campo magnético efetivo B_{eff} acoplado ao seu spin, k é o impulso. (b) O acoplamento spin-órbita (ASO) levanta a degenerescência de *spin-up* e *spin-down* dos elétrons e resulta em um cone de Dirac no espaço dos momentos, com os spins (s) rotacionando com quiralidade acima do ponto de Dirac E_D , e os spins com quiralidade oposta abaixo de E_D . Figura extraída de [105].

A grande diferença na escala introduz novos fenômenos eletrônicos que podem ser estudados no laboratório. Uma segunda diferença importante surge dos efeitos de interação. Considerando que os elétrons em metais comuns são extremamente eficientes na blindagem (mascaramento) da força Coulomb entre eles, os elétrons de Dirac são muito menos. Como resultado, os últimos são muito sensíveis à força de repulsão mútua, e suscetível a transições de fase eletrônicas em estados em que a energia de repulsão pode ser diminuída (Nos metais, transições eletrônicas ocorrem, por exemplo, para o estado supercondutor ou o estado ferromagnético quando a temperatura é reduzida). Os teóricos previram que os elétrons de Dirac com vales múltiplos ou sabores devem ser submetidos a uma transição

de fase em um campo magnético forte.

Experimentos nos últimos anos mostraram evidências de transições de fases exóticas em Bi, onde foi proposta que elétrons de Dirac vêm em 3 sabores, representado pelo 3 equivalente “vales” (energia mínimos) que podem ser ocupados. Quando exposto a um campo magnético, os elétrons exercem um torque fraco na amostra. Para medir os sinais do torque (seria um excelente diagnóstico do estado dos elétrons), Li e Checkelsky conseguiram equilibrar um cristal de alta pureza de bismuto na ponta de um minúscula balança de ouro, e mediram a flexão na balança quando o campo magnético é alterado. Em baixos campos magnéticos, o sinal magnético detectado mostra oscilações quânticas que têm sido estudadas em bismuto (curva na Fig. B.1). No entanto, em altos campos, os pesquisadores observam saltos abruptos (setas), que sinalizam as transições de fase dos elétrons de Dirac para um novo estado.

A maioria dos estados quânticos da matéria é classificada pelas simetrias que eles quebram. Por exemplo, a cristalização da água em gelo, quebra de simetria translacional ou ordenamento magnético de spins quebra de simetria de rotação. No entanto, a descoberta no início de 1980 do efeito Hall quântico inteiro e fracionário tem nos ensinado que há um novo princípio de organização da matéria quântica. No estado Hall quântico, um campo magnético externo perpendicular a um gás de elétrons bidimensional faz com que os elétrons circulem em órbitas quantizadas. O “bulk” do gás de elétrons é um isolante, mas ao longo de sua borda, os elétrons circulam em uma direção que depende da orientação do campo magnético. O estado superficial circundante do estado Hall quântico é diferente dos estados comuns da matéria, porque eles persistem mesmo na presença de impurezas. A razão disso é mais bem explicada quando expressado matematicamente (que está relacionado com a quantização das fases de Berry [106]), e não é intuitivamente óbvio, mas o efeito -corrente circundante- é real e mensurável. Em 2006, Shou-cheng et.al. previram este efeito (mais tarde confirmado) na borda de poços quânticos de HgTe [107, 108]. O primeiro experimentalmente realizado do estado spin Hall quântico. Em 2007, Liang Fu e Charles Kane, da Universidade da Pensilvânia, previram que uma forma tridimensional do isolante topológico com estados superficiais condutores poderia existir em $Bi_{1-x}Sb_x$, uma liga em que os efeitos spin-orbita são grandes [109]. Assim, nos isolantes topológicos o efeito spin-órbita intrínseco (ver Fig. B.1), tem o papel de um campo magnético externo fazendo com que apareçam os estados superficiais não triviais. Estes estados se caracteri-

zam por ter os elétrons circulando numa corrente pura de spin, onde os elétrons com spin oposto circulam em direções opostas ao longo da borda [107, 108, 110, 111].

No início de 2008, as medições de foto-emissão [112] da superfície do $Bi_{1-x}Sb_x$ (Fig. B.3), sugerem fortemente que este seria a primeira realização de um isolante topológico em três dimensões e que sua superfície é um metal topológico em duas dimensões. Os mesmos autores e Jeffrey Teo apresentam um cálculo detalhado da estrutura eletrônica da superfície estados neste material que pode ser testada diretamente em experimentos futuros [113]. Assim, quando pensamos em topologia, normalmente pensamos de objetos que não podem ser simplesmente transformados em outro, como uma fita normal e a fita de Möbius, ver Fig. B.3 a e b (parte inferior). A superfície metálica de um isolante topológico é diferente de uma superfície comum, porque a sua natureza metálica é protegida por certa simetria invariante. Neste sentido, não pode ser simplesmente transformado na superfície de um isolante normal.

Os esboços, parte central da Fig. B.2 mostram a estrutura eletrônica (energia versus momento) para um isolante “trivial” (esquerda) e um forte isolante topológico (à direita), como $Bi_{1-x}Sb_x$. Em ambos os casos, há estados eletrônicos permitidos (linhas pretas) introduzida pela superfície que se encontram no *gap* do *bulk* (a banda de valência e condução *bulk* são indicados pelas linhas verde e azul, respectivamente). No caso trivial, mesmo uma pequena perturbação (por exemplo, alteraria a química da superfície) pode abrir um *gap* nos estados de superfície, mas no caso não-trivial, os estados superficiais condutores estão protegidos. Note que no isolante topológico, os estados de superfície são lineares no momento e reúnem-se em um número ímpar de pontos no espaço k .

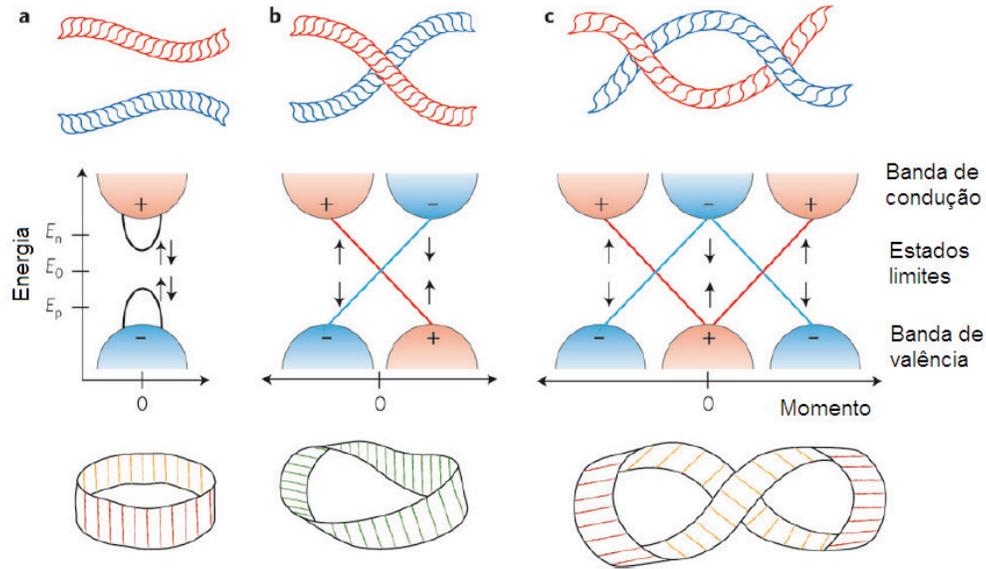


Figura B.2: (a) Bandas de condução e valência de um sólido típico 3D (seção médio). As regiões sombreadas são as bandas no sólido *bulk*, e as linhas grossas pretas são as bandas na superfície. (Comportamento semelhante é observado em um sistema 2D no limite 1D.) Em geral, a banda de condução é simétrica (vermelho), a banda de valência é antissimétrica (azul), e os *spin-up* e *spin-down* dos elétrons (setas pretas) tem a mesma energia (estados degenerados). E_n , E_0 e E_p são as energias de Fermi de um sólido dopado negativamente, neutro e positivamente, respectivamente. Se a energia de Fermi está entre as bandas de valência e de condução, o sólido é um isolante, se ele cruza a banda, o material irá conduzir carga elétrica. A imagem acima mostra as bandas de condução e de valência como cordas e a folha fechada na parte inferior representa a superfície de Fermi. (b) O acoplamento spin-órbita levanta a degenerescência dos spins dos elétrons e leva a outras mudanças: no *bulk*, por exemplo, a banda de condução torna-se antissimétrica (-) e a banda de valência se torna simétrica (+) para momentos positivos. As bandas superficiais (as linhas vermelha e azul) agora se cruzam entre eles, e a energia de Fermi é forçado a cruzar ambas bandas, o que resulta na condução de carga elétrica ao longo da superfície. O fluxo de carga não é impedida por obstáculos neste exemplo, porque, segundo o modelo, não é possível que os elétrons sejam retro espalhados. A corrente de elétrons em uma determinada direção é polarizada no spin, e robusta contra perturbações como desordem e interações. (c) Aumentando o acoplamento spin-órbita, este leva a maiores mudanças. Elétrons podem ser retro espalhados neste sistema. Figura extraída de [114].

Apêndice C

Transições de fase quântica e leis de escala.

Em física, os fenômenos críticos estão associados com a física de pontos críticos. A maioria deles vem da divergência de correlação. Fenômenos críticos incluem relações de escala entre diversas quantidades, divergência das leis de potências de algumas grandezas, como a susceptibilidade em transições de fase ferromagnéticas, descritas por expoentes críticos, entre outros. O comportamento crítico é geralmente diferente da aproximação da teoria de campo médio, que é válido longe da transição de fase, região onde podemos desprezar os efeitos das correlações, que se tornam mais importantes quando o sistema se aproxima do ponto crítico.

A hipótese de invariância de escala, que surgiu do contexto dos fenômenos críticos, deu origem a previsões, verificadas experimentalmente, para uma grande variedade de sistemas. O conjunto de expressões, chamadas relações de escala, que envolvem os expoentes críticos caracterizam o comportamento singular dos sistemas críticos. Um dos resultados mais importantes é o da existência de classes universais que não dependem dos detalhes das interações microscópicas, mas apenas da sua simetria.

Um ponto crítico quântico (PCQ) ocorre quando um ponto associado a uma transição de segunda ordem ferro ou antiferromagnética pode ser ajustado por algum parâmetro externo, como por exemplo, pressão ou substituição química. Ao contrário de transições de fase clássicas que são dirigidas por flutuações térmicas, transições de fase quântica (TFQ) ocorrem em temperatura nula e, portanto, são governadas por um parâmetro de

controle não térmico (como por exemplo, pressão externa). Desse modo, em um certo valor crítico do parâmetro o sistema sofre uma transição de fase, passando de um estado fundamental a outro, promovida por flutuações puramente quânticas. Uma transição de fase quântica é caracterizada pela divergência do comprimento de correlação e uma divergência no tempo de correlação a medida que o parâmetro de controle se aproxima do ponto crítico. Esse ponto de instabilidade, onde as flutuações adquirem correlações de longo alcance, tanto no espaço quanto no tempo é chamado PCQ.

$$\xi \propto |g|^\nu, \tag{C.1}$$

$$\tau \propto |g|^{-z}, \tag{C.2}$$

onde g é a medida da distância do parâmetro de controle ao PCQ ($g = \delta - \delta_C$), ν é o expoente crítico associado a escala de comprimento e z é o chamado expoente crítico dinâmico. Isto indica que, na vizinhança do PCQ, as flutuações espaciais e temporais ocorrem em todas as escalas, tornando o sistema invariante por escala. É esta invariância que origina o comportamento tipo lei de potência para as grandezas características do sistema, governado pelos expoentes críticos. O valor de z afeta fortemente o comportamento estático e crítico. As primeiras teorias, usando grupos de renormalização sem levar em conta o acoplamento dos elétrons de condução na formulação (teoria de Hertz e Mills), prevêm expoentes dinâmicos de $z = 3$ para um estado ferromagnético e $z = 2$ para um antiferromagnético. Estes mesmos expoentes foram posteriormente confirmados por modelos mais sofisticados de flutuações de spin autoconsistente.

Referências Bibliográficas

- [1] V. Z. Kresin e S.A. Wolf. *Fundamental of superconductivity*, Plenum Press: New York and London, 1990.
- [2] J. G. Bednorz e K. A. Müller, *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* 64 189 (1986).
- [3] Kurt M. Boden, W. P. Pratt Jr. e Norman O. Birge, *Phys. Rev. B* 84 020510 (2011).
- [4] <http://pt.wikipedia.org/wiki/Supercondutividade>.
- [5] IXa. Escola do CBPF, Curso: “*SUPERCONDUTIVIDADE: uma introdução*”, Prof.: Paulo Pureur, Julho de 2012.
- [6] Y. T. Xing, H. Micklitz, T. G. Rappoport, M. V. Miloevic, I. G. Solórzano-Naranjo, and E. Baggio-Saitovitch, *Phys. Rev. B* 78 224524 (2008).
- [7] Y. T. Xing, H. Micklitz, E. Baggio-Saitovitch e T. G. Rappoport, *Phys. Rev. B* 80 224505 (2009).
- [8] Y. T. Xing, H. Micklitz, W. T. Herrera, T. G. Rappoport e E. Baggio-Saitovitch, *Eur. Phys. J. B* 76 353 (2010).
- [9] IXa. Escola do CBPF, Curso: “*Nanocompósitos Supercondutores Ferromagnetos*”, Prof. Yutao Xing, Julho de 2012.
- [10] N. Lotter e J. Wittig, *Europhysics Letters*, 6, 659 (1988).
- [11] S. L. Sondhi, S. M. Girvin, J. P. Carini, D. Shahar, *Rev. Mod. Phys.* 69 315 (1997).

- [12] E. Abrahams, P.W. Anderson, D.C. Licciardello, T.V.Ramakrishnan, *Phys. Rev. Lett.* *42* 673 (1979).
- [13] G. Bergmann, *Z. Phys.* *255*, 76 (1972); *Phys. Rev. B* *7*, 4850 (1973).
- [14] M. D. Stewart Jr., Aijun Yin, J. M. Xu, James M. Valles Jr.1, *Science* *318* 12731 (2007).
- [15] M. D. Stewart, Jr., Aijun Yin, J. M. Xu, and J. M. Valles, Jr., *Phys. Rev. B* *77* 140501R (2008).
- [16] A. S. Rodin e M. M. Fogler, *Phys. Rev. B.* *84* 125447 (2011).
- [17] B. I. Shklovskii e A. L. Efros, *Electronic Processes in Doped Semiconductors*, Springer-Verlag (1984).
- [18] D. B. Haviland, Y. Liu, and A. M. Goldman, *Phys. Rev. Lett.* *62* 2180 (1989).
- [19] A.M. Finkelstein, *Physica B* *197*, 636 (1994).
- [20] T. V. Ramakrishnan *Physica Scripta T27* 24 (1989).
- [21] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, *Solid State Physics*. Harcourt Collegue Publishers, (1976).
- [22] Liying Liu, Dissertação de mestrado *Rugosidade da interface e efeito de tratamento térmico nas propriedades supercondutoras de multicamadas Nb/Co*. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (2012).
- [23] C. Poole, H. A. Farach, R. J. Creswick, e R. Prozorov, *Superconductivity* Elsevier, (2007).
- [24] E. I. Blount e C. M. Varma, *Phys. Rev. Lett.* *42*, 1079 (1979).
- [25] H. S. Greenside, E. I. Blount, e C. M. Varma, *Phys. Rev. Lett.* *46*, 49 (1981).
- [26] T.-K. Ng, W.-T. Leung, *Europhysics Letters* *53*, 653 (2007).
- [27] H. E. Stanley. *Introduction to phase transitions and critical phenomena*. Oxford: Clarendon Press, 308p, (1971).

- [28] C. A. M. Mulder, A.J. van Duyneveldt e J.A. Mydosh, *Phys. Rev. B.* *23*, 1384 (1981).
- [29] Predrag Nikolić e Zlatko Teanović, *Phys. Rev. B* *83*, 064501 (2011).
- [30] Philip Phillips e Denis Dalidovich, *Science* *302* 243 (2003).
- [31] Matthew P. A. Fisher *et al.*, *Phys. Rev. B.* *40*, 546 (1989).
- [32] Denis Dalidovich e Philip Phillips, *Phys. Rev. B.* *89*, 027001 (2002).
- [33] C. Vossloh, M. Holdenried, e H.Micklitz, *Phys. Rev. B* *58* 12422 (1998).
- [34] H. Q. Nguyen, S. M. Hollen *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* *103*, 157001 (2009).
- [35] Kevin A. Parendo, K. H. Sarwa B. Tan e A. M. Goldman, *Phys. Rev. B* *76*, R100508 (2007).
- [36] V. Schweikhard, S Tung *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* *99*, 030401 (2007).
- [37] L. Benffato *et al.*, *Phys. Rev. B* *80*, 214506 (2009).
- [38] K. K. Likharev, *Rev. Mod. Phys.* *51*, 101 (1979).
- [39] P. G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.* *36*, 225 (1964).
- [40] I. Giaever, *Rev. Mod. Phys.* *46*, 245 (1974).
- [41] A. A. Golubov , Kupriyanov, M. Y., and Il'ichev, E., *Rev. Mod. Phys.* *76*, 411 (2004).
- [42] H. Meissner, *Phys. Rev.*, *117*, 672 (1960).
- [43] F. S. Cataliotti, S. Burger, C. Fort, P. Maddaloni, F. Minardi, A. Trombettoni, A. Smerzi, M. Inguscio, *Science* *3,293*, 5531 (2001).
- [44] D. Saint-James, *J. Phys. France* *25*, 899 (1964).
- [45] Antonio Jefferson da Silva Machado e Carlos Alberto Moreira, *REVISTA USP*, São Paulo, *92*, 157-166, (2011-2012).
- [46] Adrian E. Feiguin e Matthew P. A. Fisher, *Phys Rev B* *83* 115104 (2011).
- [47] Kamran Behnia, Luis Balicas, and Yakov Kopelevich, *Science* *317* 1729 (2007).

- [48] Lu Li, J. G. Checkelsky, Y. S. Hor, C. Uher, A. F. Hebard, R. J. Cava, and N. P. Ong, *Science* 321 547 (2008).
- [49] Y. Liu, R.E. Allen, *Electronic structure of the semimetals Bi and Sb*, *Physical Review B* 52 1566 (1995).
- [50] W. Buckel e R. Hilsch, *Z. Phys.* 138 109 (1954).
- [51] Kevin A. Parendo, K. H. Sarwa B. Tan, and A. M. Goldman, *Phys. Rev. B* 76 100508R (2007).
- [52] J. M. Valles, Jr., R. C. Dynes, and J. P. Garno, *Phys. Rev. Lett.* 69 3567 (1992).
- [53] B. Weitzel e H. Micklitz, *Phys. Rev. Lett.* 66 385 (1991).
- [54] I.S. Beloborodov, A.V. Lopatin, V.M. Vinokur *Phys. Rev. B* 72 125121 (2005).
- [55] M. M. Rosario and Y. Liu, *Phys. Rev. B* 65 094506 (2002).
- [56] Yizi Xu, D. Ephron, and M. R. Beasley, *Phys. Rev. B* 52 2843 (1995).
- [57] J. Yoshida and T. Nagano, *Phys. Rev. B* 55 11860 (1997).
- [58] A. F. Hebard and M. A. Paalanen, *Phys. Rev. Lett.* 65 927 (1990).
- [59] W. Buckel, *Z. Phys.* 138 136 (1954).
- [60] Yu F. Komnik, B. I. Belevtsev e L. A. Yatsuk, *Sov. Phys. - JETP* 36 1177 (1972).
- [61] B. I. Belevtev, Yu F. Komnik e L.A. Yatsuk, *Sov. Phys. - JETP* 38 1225 (1973).
- [62] D.G. Naugle e R.E. Glover *Phys. Lett.* 28A 611 (1969).
- [63] M. Strogan, R.S. Thompson, O.F. Kammerer e J.E. Crow *Phys. Rev. B* 1 1078 (1970).
- [64] T. Shigi, Y. Kawate e T. Yotsuya, *Proc. 13th Int. Conf. on Low Temperature Physics, Boulder 3 New York: Plenum* 633 (1974).
- [65] T. Hamada, K. Yamakawa e F.E. Fujita, *Superconductivity of vacuum-deposited bismuth films J. Phys. F: Metal Phys.* 11 657-70 (1981).

- [66] Glover R.E. *Phys. Lett. 25A* 542 (1967).
- [67] S. Eley, S. Gopalakrishnan, P. M. Goldbart e N. Mason, *Nature Physics*, 8, 59 (2012).
- [68] Fernando Loureiro Stavale Junior, Tese de mestrado *Crescimento e morfologia de filmes ultrafinos de cobalto no sistema CoO/Co/Co_xSi_y/Si(111)*.COPPE/UFRJ, RiodeJaneiro(2005).
- [69] Lucas Mauricio Sigaud, Dissertação de mestrado *Caracterização da emissão de radiação na faixa de UV induzida por elétrons em materiais em forma de filmes finos*. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro (2005).
- [70] Willian Trujillo Herrera, Tese de doutorado *Nanoclusters magnéticos em filmes metálicos e não magnéticos (Fe/Ag) e supercondutores (Co/Bi)*, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro (2011).
- [71] N. Kurti e F. E. Simon, *Proc. R. Soc. A* 151 610 (1935).
- [72] P.F. Chester e G. O. Jones, *Philos. Mag.* 44, 1281 (1953).
- [73] N. B. Brandt e N. J. Ginzburg, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* 39, 1554 (1961) [Sov. Phys. JETP 12, 1082 (1961)].
- [74] J. Wittig, *Z. Phys.* 195, 228 (1966).
- [75] J. S. Moodera e R. Meservey, *Phys. Rev. B* 42, 179 (1990).
- [76] Gerd Bergmann, *Phys. Reports* 107, 1 (1984).
- [77] O. Pfennigstorf, A. Petkova, H. L. Guenter e M. Henzler, *Physical Review B*, 65, 045412 (2002).
- [78] I.S. Beloborodov, A.V. Lopatin, V.M. Vinokur, *Phys. Rev. Lett* 92 207002 (2004).
- [79] I.S. Beloborodov, A.V. Lopatin, V.M. Vinokur, K.B. Efetov, *Rev. Mod. Phys.* 79 469 (2007).
- [80] I. S. Dinóla, W. T. Herrera, M. A. Continentino, H. Micklitz, E. Baggio-Saitovitch, Y. T. Xing, *Journal of Nanoparticle Research*, 15, 1782 (2013).

- [81] Y. Dubi, Y. Meir Y e Y. Avishai, *Nature of the superconductor-insulator transition in disordered superconductors*. *Nature* 449: 876 (2007).
- [82] Xu Du, S. Tsai, D. L. Maslov e A. F. Hebard, *Phys. Rev. Lett* 94 166601 (2005).
- [83] Y. Kopelevich *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 90, 156402 (2003).
- [84] G. Deutscher, A. M. Goldman e H. Micklitz, *Phys. Rev. B* 31, 1679 (1985).
- [85] A. T. Bollinger, G. Dubuis, J. Yoon, D. Pavuna, J. Misewich, and I. Boovic, *Nature* 472 458 (2011).
- [86] Ali Yazdani and Aharon Kapitulnik, *Phys. Rev. Lett* 74 3037 (1995).
- [87] N. Mason e A. Kapitulnik, *Phys. Rev. Lett.* 82 5341 (1999).
- [88] V. L. Ginzburg e L. Landau, *Zhurnal Eksperimental'noi I Teoreticheskoi Fiziki* 20, 1064 (1950).
- [89] A. A. Abrikosov, *Doklady Akademii Nauk SSSR* 86, 489 (1952).
- [90] L. Shubnikov e I. Nakhutin, *Nature*, 139, 589 (1937).
- [91] U. Essmann e H. Traeuble, *Physics Letters A*, 24, 256 (1967).
- [92] J. Bardeen, L. N. Cooper e J. R. Schrieffer, *Physical Review*, 108, 1175 (1957).
- [93] H. Fröhlich, *Physical Review*, 79, 845 (1950).
- [94] D. Pines, J. Bardeen, *Physical Review* 99, 1140 (1955).
- [95] L. N. Cooper, *Physical Review* 107, 354 (1957).
- [96] P. Townsend e J. Sutton, *Physical Review*, 128, 591 (1962).
- [97] E. Maxwell, *Physical Review* 78, 477 (1950).
- [98] B. D. Josephson, *Reviews of Modern Physics* 46, 251 (1974).
- [99] B. D. Josephson, *Physics Letters* 1, 251 (1962).
- [100] P.W. Anderson e J. M. Rowell, *Physical Review Letters* 10,0230 (1963).

- [101] P. H. Smith, S. Shapiro, J. L. Miles e J. Nicol, *Physical Review Letters* 6, 686 (1961).
- [102] F. M. Araújo-Moreira, W. Maluf, G. M. Cecato, L. F. Kawashita, P. Barbara, A. B. Cawthorne, A. Nielsen e C. J. Lobb, *Revista Brasileira de Ensino de Física* 24, 390 (2002).
- [103] J. Clarke e A. I. Braginski, *The SQUID Handbook Vol. I - Fundamentals and Technology of SQUIDS and SQUID Systems* (Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim, 2004).
- [104] J. Clarke e A. I. Braginski, *The SQUID Handbook Vol. II - Applications of SQUIDS and SQUID Systems* (Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA, Weinheim, 2006).
- [105] Manoharan *et al.*, *Nature* 403, 512 (2000).
- [106] J. E. Avron, D. Osadchy e R. Seiler, *Phys. Today* 56, 38 (2003).
- [107] B. A. Bernevig, T. L. Hughes e S.-C. Zhang, *Science* 314, 1757 (2006).
- [108] M. König, S. Wiedmann, C. Brune, *et al.*, *Science* 318, 766 (2007).
- [109] L. Fu e C. L. Kane, *Phys. Rev. B* 76, 045302 (2007).
- [110] C. L. Kane e E. J. Mele, *Phys. Rev. Lett.* 95, 146802 (2005).
- [111] B. A. Bernevig e S.-C. Zhang, *Phys. Rev. Lett.* 96, 106802 (2006).
- [112] D. Hsieh, D. Qian, *et al.*, *Nature* 452, 970 (2008).
- [113] J. C. Teo, L. Fu e C. L. Kane, *Phys. Rev. B* 78, 045426 (2008).
- [114] Hari C. Manoharan, *Nature Nanotechnology* 5, 477 (2010).
- [115] Hannes Meier e Mats Wallin, *Phys. Rev. Lett.* 108 055701 (2012).
- [116] S. Doniach, *Phys. Rev. B* 24 5063 (1981).
- [117] T. V. Ramakrishnan, *Physica Scripta T27* 24 (1989).
- [118] W. Buckel, *Phys. Rev. B.* 154 474 (1959).

- [119] M. J. M. de Jong e C. W. J. Beenakker *Phys. Rev. Lett.* *74* 1657 (1995).
- [120] Y. Shapira e G. Deutscher, *Phys. Rev. B* *27* 4463 (1983).
- [121] E. Abrahams, S. V. Kravchenko, e M. P. Sarachik, *Rev. Mod. Phys.* *73*, 251 (2001).
- [122] D. Belitz, T.R. Kirkpatrick, *Rev. Mod. Phys.* *66* 261 (1994). .
- [123] A. K. Salem, P. C. Searson e K. W. Leong, *Nature Mater*, *2*, 668 (2003).
- [124] D. Weller e T. McDaniel. *Advanced Magnetic Nanostructure*, 295 (2005).