Universidade de São Paulo
Instituto de Física

# Propriedades magnéticas e supercondutoras de redes de nanofios de Ni acopladas a filmes de Nb

Edgar Fernando Aliaga Ayllon

Orientador: Prof. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física da Universidade de São Paulo, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo (IFUSP)
Prof. Dr. Luiz Carlos Camargo Miranda Nagamine (IFUSP)
Prof. Dr. Danilo Mustafa (IFUSP)
Prof. Dr. Fabiano Colauto (UFScar)
Prof(a). Dra. Angela Dayana Barrera de Brito (UFLA)

São Paulo
2019

*A Dios,*
*A mis padres, hermanos y sobrina,*
*A mi abuela Ória y a mi abuelito Carlos (in memoriam).*

"*Difficulty is what wakes up the genius*"

— Nassim Nicholas Taleb

# Agradecimentos

Em primeiro lugar agradeço ao Prof. Daniel Cornejo pela oportunidade de trabalhar juntos, pelos ensinamentos ao longo deste caminho, pela paciência e constante suporte, e pela confiança e amizade durante todos estes anos.

Agradezco a mis padres Rosario y Edgar, y a mis hermanos Juank y Miguel, por el apoyo constante y por comprender que grandes logros demandan grandes sacrificios. A mi abuelita Ória que cada día que pasa espera con ansias el volverme abrazar. A mi abuelito Carlos que estará presente siempre y que hoy me cuida desde allá arriba. A mi sobrinita Mia que me alegra los dias cada vez que veo sus fotos. A pipoquita que me espera con sus patitas listas para jugar. Gracias a toda mi familia por siempre creer en mi y acompañarme en esta jornada de locos.

Ao pessoal do LMM, Sergio, Marcelo, Renato e Paulo, pelo suporte e ajuda no desenvolvimento experimental da minha pesquisa. Aos professores do grupo: Toninho, Luiz Nagamine e Carmen, por serem sempre prestativos.

Ao Prof. Alain Quivy pela colaboração nas imagens de AFM. Ao Tarsis do laboratório de cristalografia do IFUSP pelas medidas de XRD. Ao pessoal do LAMFI pela colaboração nas medidas de RBS. Ao Prof. Fabiano Colauto pela colaboração e ensinamentos na técnica de imagens magneto-óticas. Ao pessoal da cpg pela ajuda e orientações ao longo desses anos.

Aos meus amigos peruanos "*The Hobbits*": Lindber, Jose, Angel, Rene, Hector, Carloncho, Heyner, Victor, Naupa e Juancito por todos os momentos divertidos. Aos meus colegas e amigos do IFUSP: Vinicius, Nicolas, Amina, Flavio, Saeed, Abdur, Zhara, Pablo, Dennis, Gerson, Karel, Fernanda, Rodrigo, Gabriel, Noemi e Diana pelo companheirismo e amizade durante todos estes anos.

A Isabel pelo carinho, apoio, paciência e força durante a etapa final deste trabalho. E por ser a minha companheira, aquela que me faz sorrir.

E por fim, agradecer a CNPq pelo apoio financeiro, sem o qual não teria condições de realizar este trabalho.

# Resumo

Esta tese visa o estudo das propriedades magnéticas de um sistema formado por um substrato de alumina nanoporosa contendo um arranjo organizado de nanofios de Ni sob o qual é depositado um filme supercondutor de Nb. Os substratos foram obtidos através da técnica de anodização em dois passos, seguida de uma eletrodeposição AC do material ferromagnético. O filme de Nb foi depositado via *magnetron sputtering*. A resposta magnética deste sistema foi investigado num amplo intervalo de temperaturas através de medidas de susceptibilidade magnética AC, magnetização DC e imagens de magneto-ótica (MOI).

Inicialmente foram estudadas as propriedades magnéticas do sistema de nanofios de Ni. Para isto, realizamos medidas de magnetização a temperaturas acima da temperatura de transição supercondutora do Nb, no intervalo de 10 a 300 K, onde o filme supercondutor não contribui a magnetização. Estes resultados mostraram o forte caráter uniaxial da anisotropia efetiva neste tipo de sistemas, assim como também a sua dependência com a temperatura e com os diferentes parâmetros estruturais dos nanofios. Medidas de curvas de inversão magnética de primeira ordem (FORC) evidenciaram a presença predominante de interações magnéticas desmagnetizantes, assim como efeitos não lineares nos campos de interações.

Propriedades supercondutoras do filme de Nb foram estudadas a partir de medidas de susceptibilidade AC e curvas de magnetização $M(H)$ para diferentes temperaturas abaixo de $T_c$. As curvas de histerese magnéticas mostraram claramente anomalias em altos campos, comportamento que é atribuído a efeitos de correspondência (*matching*) entre a rede de vórtices no filme de Nb e o arranjo poroso com nanofios do substrato. As medidas mostraram que o substrato gera um forte potencial de aprisionamento de vórtices no filme supercondutor, o qual incrementa a sua eficiência a medida que a temperatura é diminuída. A análise das curvas de inversão de primeira ordem realizada na região supercondutora mostraram uma distribuição de eventos mais complexa do que o normalmente observado para um ferromagneto. Por causa disso, realizamos medidas FORC num sistema mais simples formado por um filme de Nb crescido num substrato de Si. No diagrama de níveis se observaram

regiões negativas associadas a eventos de queda na magnetização, e regiões positivas fortemente localizadas como consequência da mudança na densidade de vórtices no supercondutor quando o campo é variado.

Uma análise através de imageamento magneto-ótico (MOI) mostra que em baixas temperaturas e baixos campos as amostras apresentam um padrão de penetração de fluxo conhecido como avalanches de vórtices, efeito que aparece como consequência de um processo de instabilidade termomagnética em diferentes regiões do filme supercondutor. Esta penetração de fluxo é suave quando a temperatura é próxima à $T_c$ do supercondutor, mas quando a temperatura é diminuída a penetração de fluxo adota um perfil dendrítico aleatório.

**Palavras-chave**: Física da matéria condensada; magnetismo; supercondutividade; filmes finos; aprisionamento de vórtices.

# Abstract

In this work we have studied the magnetic properties of a system formed by a Nb thin film deposited on top of an array of ferromagnetic Ni nanowires embedded in a ordered porous alumina membrane as substrate. The substrates were obtained by the two-step anodization technique, followed by an electrodeposition AC of the ferromagnetic material. The Nb film was deposited via magnetron sputtering. The magnetic response of this system was investigated over a wide range of temperatures through AC susceptibility, DC magnetization and magneto-optical images (MOI) measurements.

Initially, the magnetic properties of Ni nanowire system were studied. We perform magnetization measurements above the superconducting transition temperature of Nb, in the range of 10 to 300 K where the superconducting film does not contribute to magnetization. These results showed the strong uniaxial character of the effective anisotropy in such systems, as well as its dependence on the temperature and the different structural parameters of the nanowires. First order reversal curves measurements showed the predominant of demagnetizing magnetic interactions, as well as non linear effects in the interaction fields.

Superconducting properties of Nb thin film were studied from AC susceptibility and magnetization DC measurements at different temperatures below $T_c$. Magnetic hysteresis curves clearly showed anomalies in high fields, a behavior that is attributed to matching effects between the network of vortices in the Nb film and the porous arrangement with nanowires in the substrate. These measurements show that the substrate generates a strong vortex potential pinning which increases its efficiency as the temperature is decreased. Because of this, we performed FORC measurements on a simpler system consisting of a Nb film grown on a Si substrate. In the diagram of levels we observed negative regions associated with events of magnetization drop, and positive regions strongly localized as a consequence of the variation in density of vortices in the superconductor when the field is changed.

An analysis using magneto-optical imaging (MOI) shows that at low temperatu-

res and low magnetic fields the samples exhibit a flux penetration pattern known as vortex avalanches, an effect that appears as a consequence of a thermomagnetic instability process in different regions of the superconductor. This flux penetration is smooth when the temperature is close to $T_c$, but when the temperature is decreased the flux penetration adopts a random dendritic profile.

**Keywords**: Condensed matter physics; magnetism; superconductivity; thin films; vortex pinning.

# Lista de Figuras


2.1 (a) Estrutura idealizada de alumina anódica porosa. (b) Corte transversal da camada anódica [26]. . . . . 5

2.2 Dependência temporal da densidade de corrente na fabricação de lâminas de alumínio anodizado com nanoporos auto-organizados. [29] . 6

2.3 Diagrama esquemático da superposição dos processos que ocorrem durante o crescimento da camada de óxido porosa. [26] . . . . . 7

2.4 (a) Imagem de AFM da topografia de alumina anodizada [30]. (b) Imagem de SEM de alumina porosa [31]. . . . . 8

2.5 Imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) de nanofios de Ni com diâmetro médio de 98nm e comprimento de 17$\mu$m. [39] . . 9

2.6 Imagens de TEM de (a) nanofios de Co obtidos por eletrodeposição DC. (b) e (c) mostram defeitos comuns como identações e rugosidade. Extremidades com diferentes formas tipicas: (d) plana, (e) arredondada e (f) pontudo. [40] . . . . . 9

2.7 Curvas de histerese a temperatura ambiente medidas em arranjos de nanofios de (a) Ni e (b) Co, com o campo magnético paralelo ($\|$) e perpendicular ($\perp$) ao eixo dos fios. Os nanofios tem diâmetro nominal de 40nm [40]. . . . . 11

2.8 Campo coercivo $H_c$ em função do diâmetro de nanofio $d_w$ para Fe, Co e Ni [43]. . . . . 12

2.9 Dependência da coercividade com o tempo de alargamento dos diâmetros dos nanofios para $Ni$ [36]. . . . . 12

2.10 Dependência com a temperatura da coercividade axial (■) e da coercividade perpendicular (▲) para nanofios de Ni com diâmetro $d_w = 55$ nm [46]. . . . . 13

3.1 Esquema mostrando a diferença entre materiais condutores perfeitos e diamagnetos perfeitos. . . . . 20

3.2 Diagrama esquemático mostrando a penetração do campo magnético no interior de um supercondutor. . . . . 22

3.3 Diferença de energia livre entre o estado supercondutor e normal para diferentes regimes de temperatura. (Figura adaptada de [55]) . . . . . 24
3.4 Representação esquemática do diagrama de fase H-T para (a) supercondutores tipo I, e (b) supercondutores tipo II. . . . . 26
3.5 Diagrama esquemático da magnetização em função do campo magnético para: (a) supercondutores tipo I, e (b) supercondutores tipo II. . . . . 27
3.6 Diagrama da estrutura individual de um vórtice. (a) Distribuição da densidade de superelétrons e campo magnético local em torno do núcleo normal. (b) Densidade de corrente crítica local em torno do núcleo do vórtice. (Figura adaptada de [58]). . . . . 29
3.7 Imagens mostrando a rede de Abrikosov através de diferentes técnicas experimentais. (a) Imagem de microscopia de tunelamento a $H = 1$T e $T = 1,8$K para $NbSe_2$ [66]. (b) Imagem de magneto-ótica de $NbSe_2$ monocristalino a $T = 4$K no campo da terra [65]. . . . . 31
3.8 Representação esquemática do modelo de estado crítico de Bean. (a) Placa supercondutora de largura $2a$ em configuração de campo paralelo à superfície. (b) Distribuição do perfil de penetração de campo quando o campo magnético aplicado incrementa. Figura adaptada de [74]. . . . . 34
3.9 Perfis de penetração de campo e densidade de corrente crítica para uma placa infinita dentro do modelo de estado crítico de Bean. Mostram-se os perfis nas situações de campo externo aumentando e diminuindo. Figura adaptada de [74]. . . . . 35

4.1 Perfil da amostra em cada etapa de fabricação da alumina porosa. (a) lâmina de $Al$, (b) primeira anodização, (c) após remoção da camada de óxido, (d) segunda anodização, (e) ampliação e afinamento da camada de barreira, (f) após eletrodeposição do metal. [77] . . . . . 39
4.2 Comportamento da corrente elétrica através da célula eletrolítica durante os processos de anodização nas amostras (a) AII_200 e (b) B1. 40
4.3 Comportamento da corrente durante o processo de eletrodeposição na amostra AII_120. . . . . 41
4.4 Diagrama esquemático do processo de deposição por diodo sputtering DC. (a) elétrons ionizando átomos neutros de Ar, (b) íons de $Ar^+$ removendo átomos do alvo. [79] . . . . . 43
4.5 Esquema da configuração magnetron. [78] . . . . . 44
4.6 Diagrama esquemático do processo de deposição por magnetron sputtering. [79] . . . . . 44

4.7 Fotografia do interior da câmara principal. Os quatro canhões magnetron sputtering são mostrados. . . . . 45
4.8 Esquema simplificado do arranjo experimental utilizado para as medidas de RBS. [81] . . . . . 49
4.9 (a) Espectro RBS (vermelho) e simulação (azul) para a amostra AI_120. (b) Espectro RBS e simulação para a amostra AI_200. . . . . 50
4.10 Mostram-se os espectros RBS (vermelho) e simulação (azul) para: (a) amostra Si_a, (b) amostra Si_b, (c) amostras Si_c. Nas outras cores são mostradas as contribuições individuais de cada elemento ao espectro simulado. . . . . 51
4.11 Diagrama esquemático mostrando a difração de Bragg. . . . . 52
4.12 (a) Difração de raios-X para um filme fino policristalino [83]. (b) Diagrama esquemático de uma medida de raios-X na configuração $\theta - 2\theta$ [84]. . . . . 53
4.13 Difratograma de raios-X do substrato poroso de $Al_2O_3/Al$. . . . . 54
4.14 Difratograma de raios-X para a amostra AI_120 obtida utilizando uma voltagem de anodização $V = 20$V. . . . . 55
4.15 Difratograma de raios-X para a amostra AII_200 obtida utilizando uma voltagem de anodização $V = 26$V. . . . . 55
4.16 Difratograma de raios-X para duas amostras "B": (a) amostra B1a, (b) amostra B1c. . . . . 56
4.17 Sonda utilizada no modo AFM mostrando o *cantilever* e a ponta [86]. 58
4.18 Diagrama esquemático de um microscópio de força atômica [87]. . . . 59
4.19 Comportamento da força de interação em função da distância ponta-amostra [88]. . . . . 59
4.20 Imagem de AFM da amostra AI_200 com scan size de 1$\mu$m. Também é mostrado o cross section onde pode se ver a periodicidade dos poros. 60
4.21 Imagem de AFM da amostra AII_200 com scan size de 1$\mu$m, junto a um exemplo de medida da periodicidade. . . . . 61
4.22 Imagem de AFM da amostra AIII_300 com scan size de 1$\mu$m. Exemplo de medida de periodicidade. . . . . 61

5.1 Fotografia mostrando a montagem do VSM junto ao modulo de controle. 64
5.2 Curvas de histerese magnética realizadas no VSM a temperatura ambiente para: (a) amostras AIII_300, (b) amostra AIII_60. . . . . 65
5.3 Ilustração esquemática de um sensor SQUID com duas junções Josephson em paralelo [91]. . . . . 66
5.4 Fotografia da estação MPMS XL da Quantum Design utilizada para as nossas medidas. . . . . 66

5.5 Diagrama esquemático de um sistema de detecção MPMS usando SQUID. [92]. . . . . 67
5.6 Esquema de medição de um dipolo pontual com momento magnético constante e a resposta no SQUID [93]. . . . . 68
5.7 (a) Dependência da coercividade $H_c$ com a temperatura, e (b) Dependência da remanência relativa $M_r/M_s$ com a temperatura, para a amostra AII_60 (com nióbio) e AII_60_semNb (sem nióbio). . . . . 69
5.8 (a) Campo coercivo $H_c$, e (b) Remanência relativa $M_r/M_s$, como função do diâmetro de nanofios $d$ em diferentes temperaturas, para amostras com o mesmo comprimento de nanofios (mesmo tempo de eletrodeposição). . . . . 70
5.9 (a) Dependência dos ciclos de histerese normalizados com o tempo de eletrodeposição para as amostras do grupo II. (b) Coercividade e remanência relativa em função do tempo de eletrodeposição (proporcional ao comprimento de nanofio). . . . . 72
5.10 Medidas de susceptibilidade real e imaginária para uma amostra sem filme de $Nb$ (AIII_120_semNb) e uma com filme depositado (AIII_120). 74
5.11 Medidas de susceptibilidade para a amostra AIII_60. (a) componente real $m'$, (b) componente imaginária $m''$. . . . . 74
5.12 Medidas de susceptibilidade para a amostra AII_120. (a) componente real $m'$, (b) componente imaginária $m''$. . . . . 75
5.13 (a) Curvas de susceptibilidade AC para a amostra B1a para diferentes intensidades de campo magnético DC. (b) Diagrama de fase H-T obtida dos valores de $T_c$ para diferentes campos. . . . . 76
5.14 Curvas de susceptibilidade AC em diferentes campos DC para: (a) amostra B5b, (b) amostra B6c. . . . . 77
5.15 Medida $M - H$ para um filme fino de Nb de espessura 340 nm a temperatura $T = 5$K em campo magnético perpendicular ao filme. Figura adaptada de [80]. . . . . 79
5.16 (a), (b), (c), (d) Ciclos de histerese magnética para $T < T_c$ na amostra AIII_300 mostrando os campos de matching. (e) Ciclo de histerese da mesma amostra para T=10K. . . . . 81
5.17 Representação esquemática das configurações estáveis de vórtices nos campos de matching inteiros para uma rede de aprisionamento triangular com período **a**. Os pontos pretos representam os centros de aprisionamento, e os círculos os centros dos vórtices. [101] . . . . . 82
5.18 (a), (b), (c) Ciclos de histerese magnética para $T < T_c$ na amostra AII_60 mostrando os campos de matching $H_1$. (d) Ciclo de histerese para T=10K da mesma amostra. . . . . 83

5.19 Ramo superior dos ciclos de histerese da amostra AIII_300 para $T < T_c$. Mostra-se o significativo aumento de $\Delta M(H_1)$ com a diminuição da temperatura nos campos de matching. . . . . 84
5.20 Medidas de histerese para três temperaturas abaixo de $T_c$ nas amostras: (a) B1a, (b) B2a, (c) B4a, e (d) B5a (amostra sem nanofios). . . 86
5.21 Curvas de histerese magnética para as amostras **B** grupo "**a**" nas temperaturas: (a) $T = 4K$ e (b) $T = 5K$. . . . . 87
5.22 Curvas de histerese magnética para as amostras **B** grupo "**b**" para (a) $T = 3K$ e (b) $T = 4K$. . . . . 89
5.23 Curvas de histerese magnética para as amostras **B** grupo "**c**" para (a) $T = 4K$ e (b) $T = 5K$. . . . . 90
5.24 Familias de curvas FORC da amostra B1c para $T = 8$ K. . . . . 93
5.25 Distribuição FORC da amostra B1c para 8 K. Na parte superior se mostra o diagrama em 3D e na parte inferior um diagrama de níveis. 94
5.26 Famílias de curvas FORC da amostra B1c para $T = 3$ K. . . . . 95
5.27 (a) Distribuição FORC da amostra B1c para 3 K. (b) Zoom numa região da distribuição para melhor visualização. . . . . 97
5.28 (a) Família de curvas FORC a $T = 5$ K e campo paralelo à superfície da amostra para um filme de Nb crescido num substrato de Si. (b) Diagrama de níveis da distribuição FORC para esta amostra de Nb. . 99

6.1 Imagens de magneto-ótica de um filme de $MgB_2$ de 400 nm de espessura a T=5 K para diferentes valores de campo aplicado. [122] . . . . 102
6.2 Imagens de magneto-ótica de um filme de Nb de 200 nm de espessura a T=3,2 K para dois campos diferentes. [123] . . . . . 102
6.3 Diagrama esquemático mostrando o efeito de rotação Faraday num feixe de luz com polarização linear que atravessa um material oticamente ativo na presença de campo magnético externo. Adaptado de [132] . . . . . 104
6.4 (a) Representação esquemática do indicador magneto-ótico. (b) Indicador com a componente perpendicular da magnetização $M_z$ que surge da influencia de um campo externo H. Adaptado de [132] . . . . 105
6.5 Representação esquemática de um sistema experimental magneto-ótico. Adaptado de [136] . . . . . 106
6.6 Fotografia do microscópio magneto-ótico no laboratório de supercondutividade e magnetismo da UFSCAR. . . . . 106
6.7 Imagem de magneto-ótica da amostra B5a (amostra sem nanofios) a $T = 4$ K em campo magnético $H = 10$ Oe. Perfil de penetração de fluxo suave. . . . . 107

6.8 (a) Imagens de magneto-ótica para a amostra B5a (amostra sem nanofios) a $T = 2,5$K em campo magnético perpendicular H=10 Oe. (b) Acercamento da mesma imagem onde observa-se que o perfil de penetração de fluxo é dendrítico. . . . . 108
6.9 Imagens de magneto-ótica da amostra AII_120 em campo magnético perpendicular $H = 50$ Oe para diferentes temperaturas: (a) $T = 2,5$ K, (b) $T = 4,0$ K, (c) $T = 6,0$ K, (d) $T = 7,0$ K. . . . . 109
6.10 Imagens de magneto-ótica a $T = 2,5$ K e $H = 5$ Oe para: (a) amostra sem nanofios B5a mostrando avalanches de fluxo, (b) amostra com nanofios B2a mostrando ausência de avalanches. . . . . 110
6.11 Curva genérica do campo perpendicular limiar para o inicio de avalanches termomagnéticas num filme supercondutor em função da densidade de corrente crítica [137, 138]. . . . . 111

# Lista de Tabelas

4.1 Amostras obtidas pelos processos de anodização e eletrodeposição AC. Todas as amostras do grupo "A" possuem nanofios de níquel. As amostras B1, B2, B3 e B4 também contêm nanofios do material ferromagnético, enquanto que B5 e B6 só possuem a matriz nanoporosa vazia. . . . . 41
4.2 Parâmetros utilizados no sputtering para o crescimento de filme de Nb e Ag nas amostras do grupo "A". . . . . 45
4.3 Parâmetros de crescimento utilizados no sputtering para os 3 grupos de deposições realizadas nas amostras do grupo "B". Os parâmetros de deposição da Ag foram os mesmos em todas as deposições. . . . . 46
4.4 Mostram-se os 3 grupos de deposições (a, b, c) nas amostras "B". Cada grupo possui 4 amostras contendo nanofios (NF), 1 amostra sem nanofios e 1 amostra com substrato de silício. . . . . 47
4.5 Espessuras das camadas de $Ag$ e $Nb$ obtidas do análise dos espectros RBS das amostras selecionadas. . . . . 50
4.6 Tamanho médio de cristalito obtido dos difratogramas para as amostras "A" e "B". . . . . 57
4.7 Valores de diâmetro médio ($d$) de nanoporos e distância média entre nanoporos ($D$) para cada amostra estudada por AFM. . . . . 62

5.1 Temperaturas críticas das amostras "A" determinadas a partir das medidas de susceptibilidade AC. . . . . 75
5.2 Temperatura crítica $T_c$ a campo zero ($H = 0$) para todas as amostras "B" crescidas. . . . . 78

# Sumário


**1 Introdução** **1**

**2 Revisão bibliográfica em sistemas de nanofios magnéticos** **5**

2.1 Nanofios magnéticos em alumina anódica porosa . . . . . 5

2.2 Estudos prévios em sistemas de nanofios magnéticos . . . . . 8

2.3 Magnetismo em arranjos de nanofios magnéticos . . . . . 13

**3 Supercondutividade: Propriedades fundamentais** **19**

3.1 Condutividade perfeita e diamagnetismo perfeito . . . . . 20

3.2 Modelo de London . . . . . 21

3.3 Modelo da função de onda de Ginzburg-Landau . . . . . 23

3.4 Energia de superfície e tipo de supercondutores . . . . . 26

3.5 Vórtices em supercondutores e a quantização do fluxo . . . . . 28

3.6 Aprisionamento de vórtices em supercondutores (*flux-pinning*) . . . . 31

3.7 Regimes de movimento de fluxo (*Flux flow* e *Flux creep*) . . . . . 32

3.8 Modelo de estado crítico: O Modelo de Bean . . . . . 33

**4 Produção e caracterização estrutural de amostras** **37**

4.1 Preparação de uma matriz nanoporosa de $Al_2O_3$ contendo nanofios de Ni . . . . . 37

4.1.1 Limpeza da lâmina de alumínio . . . . . 38

4.1.2 Eletropolimento . . . . . 38

4.1.3 Anodização em dois passos . . . . . 38

4.1.4 Eletrodeposição AC . . . . . 40

4.2 Crescimento de filmes por *magnetron sputtering* . . . . . 42

4.3 Caracterização por retroespalhamento Rutherford (RBS) . . . . . 47

4.4 Caracterização por difração de raios-X (XRD) . . . . . 52

4.5 Caracterização por microscopia de força atômica (AFM) . . . . . 58

**5 Caracterização magnética das amostras** **63**

5.1 Magnetometria de amostra vibrante (VSM) . . . . . 63

5.1.1 Medidas no VSM a temperatura ambiente . . . . . 64

5.2 Magnetometria SQUID: medidas DC e AC . . . . . 65
5.2.1 Medidas de magnetização DC em sistema de nanofios magnéticos 68
5.2.2 Medidas de susceptibilidade AC: Determinação de $T_c$ . . . . . 72
5.2.3 Ciclos de histerese magnética para $T < T_c$ . . . . . 79
5.2.4 Análise de curvas de inversão de primeira ordem (FORC) . . . 92

**6 Instabilidades termomagnéticas e visualização de avalanche de fluxo através de imagens magneto-óticas 101**
6.1 Avalanches de fluxo em filmes finos supercondutores . . . . . 101
6.2 Instabilidades termomagnéticas em supercondutores . . . . . 103
6.3 A técnica de imagens por magneto-ótica (MOI) . . . . . 104
6.4 Resultados das imagens por magneto-ótica . . . . . 107

**7 Conclusões e perspectivas 113**

**Referências Bibliográficas 117**

# Capítulo 1

# Introdução

No campo da nanociência, grande parte dos sistemas que apresentam fenômenos ou propriedades diferenciadas correspondem a materiais formados por dois ou mais constituintes com propriedades diferentes que podem ser de origem térmica, magnética, supercondutora, estrutural, estequiométrica, etc. A capacidade de manipulação destes sistemas em escala nanométrica tem levado a fenômenos muito interessantes, na maioria das vezes com o aparecimento de novas propriedades físicas. No magnetismo, por exemplo, bicamadas de filmes finos formadas por fase ferro e antiferromagnéticas constituem um exemplo muito estudado que apresenta propriedades muito particulares.

O magnetismo em sistemas de nanofios e nanotubos de Ni é um tema de grande interesse nos dias de hoje, devido à possibilidade de aplicações tecnológicas, por exemplo como catalizadores [1, 2]. O comportamento magnético destas estruturas quase unidimensionais também é objeto de forte estudo por causa da física fundamental envolvida no magnetismo destes sistemas, como processos de inversão da magnetização [3, 4, 5], anisotropias efetivas [6], ondas de spins em geometrias cilíndricas [7], entre outros.

Por outro lado, a supercondutividade desde a sua descoberta por K. Onnes em 1911, quando estudava a resistividade elétrica do mercúrio, tem sido um fenômeno muito intrigante pelas suas propriedades particulares: o transporte de carga elétrica sem resistência (condutividade perfeita) e a tendencia a expulsar o campo magnético do seu interior (diamagnetismo perfeito). Quando o campo aplicado é completamente excluído, o material se comporta como um diamagneto perfeito em um fenômeno conhecido como estado Meissner [8]. Este estado persiste quando o campo é incrementado desde zero até um ponto onde a supercondutividade colapsa e o sistema reverte o seu comportamento para o estado normal metálico. Em contraste, em outros casos o campo penetra parcialmente no material enquanto as

propriedades de transporte supercondutoras não são alteradas, fenômeno conhecido como estado misto. A existência ou ausência do estado misto define dois tipos de supercondutores. Os supercondutores tipo I que apresentam o estado Meissner até certo valor de campo relativamente baixo onde a supercondutividade é destruída, e os supercondutores tipo II que apresentam o estado Meissner até um campo $H_{c1}$ onde a mudança para o estado misto acontece, permitindo carregar correntes sem resistência em campos mais altos.

Em 1957 Abrikosov [9] havia previsto a existência de estados quânticos em supercondutores homogêneos tipo II, os quais foram chamados de estados mistos. A característica principal destes estados é a formação de redes de linhas de fluxo magnético rodeadas de correntes supercondutoras, estruturas conhecidas como vórtices, cada um transportando um quantum de fluxo $\Phi_0$. Neste estado misto proposto por Abrikosov, há a coexistência de regiões supercondutoras e normais no material, e a penetração parcial de linhas de campo resulta energeticamente favorável para o supercondutor.

A capacidade de transportar correntes no estado misto é uma limitação importante para o emprego de supercondutores em dispositivos, já que estes precisam suportar altas densidades de corrente crítica em altos campos, sendo aproximadamente da ordem de $10^4$ a $10^6$ A/cm$^2$. Por outro lado, o movimento de vórtices na presença de campo e correntes de transporte possui uma característica dissipativa, o que pode resultar em transições de regiões macroscópicas para o estado normal. Uma maneira de prevenir a passagem ao estado resistivo é reduzindo a mobilidade dos vórtices, mantendo-os ancorados em poços de potencial conhecidos como centros de aprisionamento ou centros de *pinning*. Dessa forma, surgiu um especial interesse em conseguir o ancoramento de vórtices em supercondutores tanto convencionais como em supercondutores de alta temperatura crítica, por sua relevância em futuras aplicações que requerem o aprimoramento na densidade de corrente crítica.

O desenvolvimento de técnicas para a obtenção de estruturas com dimensões micro e/ou nanométricas [10], tem possibilitado a criação de um inúmero de sistemas envolvendo supercondutores, onde a inclusão destas micro/nanoestruturas, chamadas de centros de *pinning*, resultam na melhora significativa das propriedades supercondutoras do sistema. Em particular, os efeitos desses centros de aprisionamento são manifestados como anomalias nas curvas de caracterização magnética $M(H)$ e de transporte $\rho(H)$ para campos magnéticos onde a rede de vórtices no supercondutor apresenta uma comensurabilidade com o arranjo de centros artificiais incorporados, processo conhecido como efeito de *matching*. Dessa maneira

vários tipos de centros artificiais de aprisionamento tem sido introduzidos de forma controlada em supercondutores. Por exemplo, usando técnicas litográficas, redes ordenadas de *antidots* (buracos) [11], e partículas magnéticas ou metálicas [12] em filmes supercondutores tem sido amplamente estudados, mas a observação destes efeitos neste tipo de sistemas é restrita a temperaturas muito próximas da temperatura crítica $T_c$ e para campos magnéticos muito baixos ($<$ 100 Oe), devido as dimensões relativamente grandes destes centros de aprisionamento (400 - 600 nm). Sistemas contendo materiais ferromagnéticos como centros de aprisionamento são de muito interesse devido aos aspectos relacionados com a interação entre supercondutividade e magnetismo. Em sistemas com pontos magnéticos observou-se que os campos de *stray* produzidos pelos centros de ancoramento, contribuem fortemente ao aprisionamento de vórtices, causando um incremento ainda maior na densidade de corrente crítica $J_c$ [13]. Por outro lado, arranjos de nanofios ferromagnéticos organizados em lâminas de alumina porosa, são de interesse considerável devido a possibilidade de produzir de forma versátil e barata arranjos magnéticos regulares de dimensões nanométricas em áreas relativamente grandes (alguns cm$^2$), que em conjunto com filmes supercondutores criam centros de aprisionamento efetivos.

No presente trabalho, o interesse esteve voltado ao estudo do comportamento magnético de sistemas heterogêneos formados por uma rede hexagonal de nanofios magnéticos de Ni, próximos de um filme supercondutor de Nb. Os nanofios foram depositados em uma rede de alumina nanoporosa, obtida por métodos eletroquímicos, e o filme de Nb foi depositado via sputtering.

Estudos neste tipo de sistemas, sem a presença dos nanofios magnéticos, surgiu há alguns anos [14, 15] devido ao interesse em melhorar a corrente crítica do supercondutor através do pinning de vórtices produzido pela rede de defeitos originados pelos poros da alumina. Estudos recentes aplicam essa ideia em supercondutores de NbN [16] e PbBi [17], e ainda a supercondutores de alta temperatura crítica [18]. Também tem sido estudadas nanocolunas de Ti-Nb em alumina nanoporosa [19], e nanoredes de NbN fabricadas usando uma matriz de silício porosa [20].

Embora medidas de transporte sejam bastante usadas em sistemas como o mencionado, o comportamento geral da magnetização é ainda pouco conhecido. Muitas vezes, esses estudos se baseiam em medidas magnéticas de susceptibilidade AC [21], mas raramente são mostradas as curvas de magnetização.

Com base nisso, o trabalho desta tese busca mostrar o comportamento magnético destes sistemas heterogêneos acima e abaixo da temperatura crítica do supercondu-

tor. A caracterização magnética para temperaturas acima da temperatura crítica do Nb mostra o comportamento geral do magnetismo dos nanofios de Ni, e foi realizada entre aproximadamente 10 K e temperatura ambiente. Quando o sistema se encontra abaixo da temperatura crítica, observamos a transição dos ciclos de histerese desde um comportamento meramente ferromagnético para o correspondente a um supercondutor. Inclusive, para sistemas onde ambas componentes da magnetização são comparáveis, é possível observar a superposição de ambos os comportamentos. Para estes sistemas, pela primeira vez foram realizadas medidas de curvas de inversão da magnetização de primeira ordem, novamente acima e abaixo da temperatura crítica, para comparação e análise.

O texto se divide da seguinte maneira: no capitulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica sob sistemas de nanofios em alumina porosa e o magnetismo envolvido. No capitulo 3 são apresentados os conceitos fundamentais da supercondutividade. Depois, no capitulo 4 é descrita a produção e caracterização estrutural das amostras utilizadas. A caracterização magnética destas amostras é mostrada no capítulo 5. Um estudo das instabilidades termomagnéticas via imagens magneto-óticas é apresentada no capítulo 6. No capítulo 7 são sumarizadas as conclusões e perspectivas do trabalho.

# Capítulo 2

# Revisão bibliográfica em sistemas de nanofios magnéticos

## 2.1 Nanofios magnéticos em alumina anódica porosa

O processo de obtenção de filmes de óxido anódico em alumínio é bem conhecido desde os anos setenta do seculo XX [22], mas um estudo realizado por Masuda e Fukuda em 1995 [23] possibilitou a obtenção de filmes de alumina ($Al_2O_3$) com arranjos auto organizados de poros cilíndricos, com diâmetros de dezenas de nanômetros e formando uma rede hexagonal altamente ordenada. O processo químico para a obtenção deste tipo de ordenamento é conhecido como anodização em dois passos [23, 24, 25, 26].

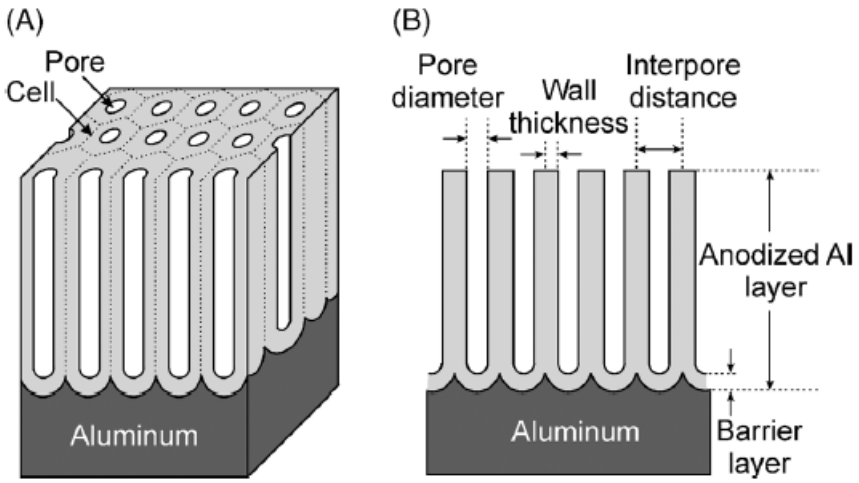



Figura 2.1: *(a) Estrutura idealizada de alumina anódica porosa. (b) Corte transversal da camada anódica* [26].

A anodização é um processo que consiste em uma reação eletroquímica na qual o ânodo (eletrodo positivo) da célula eletrolítica é um metal, nesse caso uma lâmina de alumínio com alta pureza, e o cátodo (eletrodo negativo) deve ser um material inerte no meio eletrolítico, como carbono por exemplo. O objetivo da anodização é formar uma camada de óxido sobre a lâmina de alumínio, a partir da incorporação de oxigênio da solução sobre o metal. A camada de óxido crescida pode ser de tipo barreira ou de tipo porosa [27]. Quando a placa de alumínio é anodizada em uma solução neutra ou básica (pH $\geq 7$) a alumina é insolúvel e forma-se uma camada de óxido que cobre a superfície metálica formando um filme protetor chamado de tipo barreira. Em soluções ácidas (usualmente ácido sulfúrico $H_2SO_4$, oxálico $H_2C_2O_4$, ou fosfórico $H_3PO_4$ onde pH $< 7$) a alumina é solúvel e forma-se uma camada de óxido com uma estrutura organizada de poros profundos, com diâmetros variando de poucos nanômetros a dezenas ou centenas de nanômetros. As caraterísticas geométricas dos poros dependem fortemente das condições de realização da anodização, como por exemplo a temperatura de trabalho ou o tipo de solução eletrolítica utilizada, mas a voltagem e a concentração são os parâmetros que mais influenciam nos diâmetros dos poros e na distância entre os mesmos [28]. Na Fig.2.1 mostra-se uma representação esquemática ideal de uma camada de alumina porosa com um sistema auto organizado de poros.

O regime de crescimento destes sistemas está diretamente ligado ao perfil da densidade de corrente elétrica na célula eletrolítica durante o processo de anodização. A Fig.2.2 mostra um exemplo típico da dependência temporal da densidade de

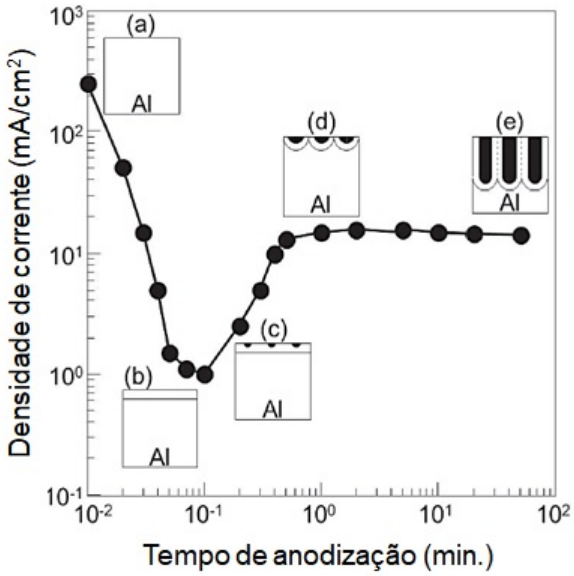



Figura 2.2: *Dependência temporal da densidade de corrente na fabricação de lâminas de alumínio anodizado com nanoporos auto-organizados.* [29]

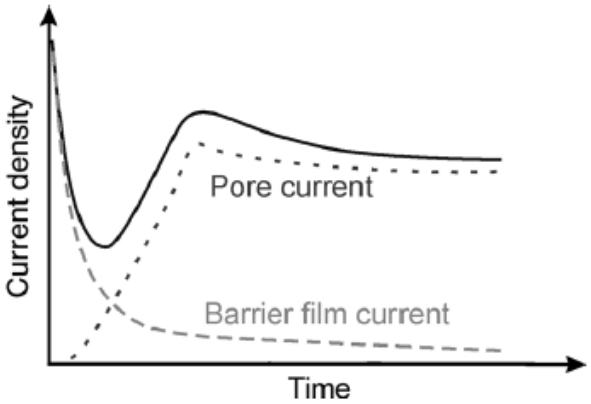
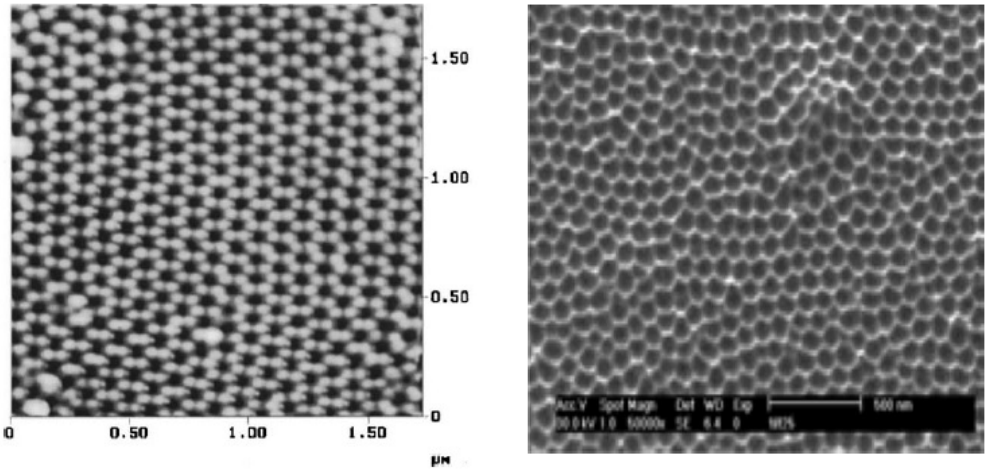



Figura 2.3: *Diagrama esquemático da superposição dos processos que ocorrem durante o crescimento da camada de óxido porosa.* [26]

corrente durante o processo de anodização. No início do processo, a densidade de corrente é muito alta devido à reação dos átomos de alumínio da superfície com o oxigênio disponível na solução, como mostrado na Fig.2.2(a). Em seguida, a densidade de corrente diminui rapidamente por causa da formação de uma camada de óxido altamente resistivo como mostrado na Fig.2.2(b). Depois, a densidade de corrente aumenta gradualmente devido à formação de poros auto organizados na camada de óxido como se mostra nas Fig.2.2(c,d). Finalmente observa-se na Fig.2.2(e) que a densidade de corrente atinge um valor constante, isto devido que a espessura da camada de barreira no fundo dos poros mantem-se constante e se estabelece o crescimento estacionário da camada porosa. Este comportamento da densidade de corrente durante a anodização pode ser entendido como resultado da superposição de dois processos, como mostrado na Fig.2.3. O primeiro é uma queda exponencial ligada à formação da camada de óxido de tipo barreira, e o segundo representa o processo de formação dos poros.

Na Fig.2.4(a) mostra-se uma imagem de microscopia de força atômica (AFM) da superfície de um filme de alumina anodizada, onde claramente observa-se um alto ordenamento dos poros. A Fig.2.4(b) mostra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura (SEM) de uma outra amostra de alumina anodizada, mostrando também um ordenamento muito regular.

Os poros formados através da anodização em dois passos, podem ser preenchidos por meio de uma outra técnica eletroquímica, muito versátil e barata, conhecida como eletrodeposição. O preenchimento destes poros pode ser realizado com metais de transição [32, 33], ligas metálicas [34], óxidos semicondutores [35] e outros materiais. Nessa etapa ocorre a redução do íon metálico da solução sobre a superfície de alumina ($Al_2O_3$) no interior dos poros, formando núcleos de deposição.




(a) (b)

Figura 2.4: *(a) Imagem de AFM da topografia de alumina anodizada* [30]. *(b) Imagem de SEM de alumina porosa* [31].

Particularmente, a deposição de metais de transição magnéticos como Ni, Co e Fe possibilitam o crescimento de nanofios magnéticos com alta razão de aspecto e alta anisotropia de forma [36, 37]. Estes materiais magnéticos e as suas ligas podem ser facilmente eletrodepositados nos poros usando soluções de sal aquosas tais como $FeSO_4$ ou $CoSO_4$. Tipicamente a eletrodeposição é realizada usando uma voltagem AC de 10 - 30V com frequências de 50 - 300 Hz [38].

## 2.2 Estudos prévios em sistemas de nanofios magnéticos

Este tipo de sistemas nanoestruturados de baixa dimensionalidade tem sido amplamente estudado devido a suas propriedades particulares em comparação aos sistemas *bulk*. Como descrito anteriormente, através dos processos de anodização e eletrodeposição é possível obter nanofios magnéticos os quais correspondem muito bem as dimensões e forma cilíndrica dos nanoporos. A estrutura morfológica destes arranjos de nanofios tem se estudado por diversos métodos, como a microscopia eletrônica de varredura (SEM), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e a microscopia de força atômica e magnética (AFM/MFM). Por exemplo, na Fig.2.5 vemos imagens de SEM de nanofios de Ni. Para fazer este tipo de imagens, os nanofios foram liberados da matriz nanoporosa através da dissolução da alumina em uma solução de NaOH. A Fig.2.5(a) mostra que o crescimento dos nanofios é altamente uniforme e homogêneo. A Fig.2.5(b) mostra que devido a interações magnetostáticas a maioria dos nanofios aglomeram-se formando grupos. Na Fig.2.5(c) observa-se uma ampla quantidade de nanofios perfeitamente alinhados com uma boa estabili-

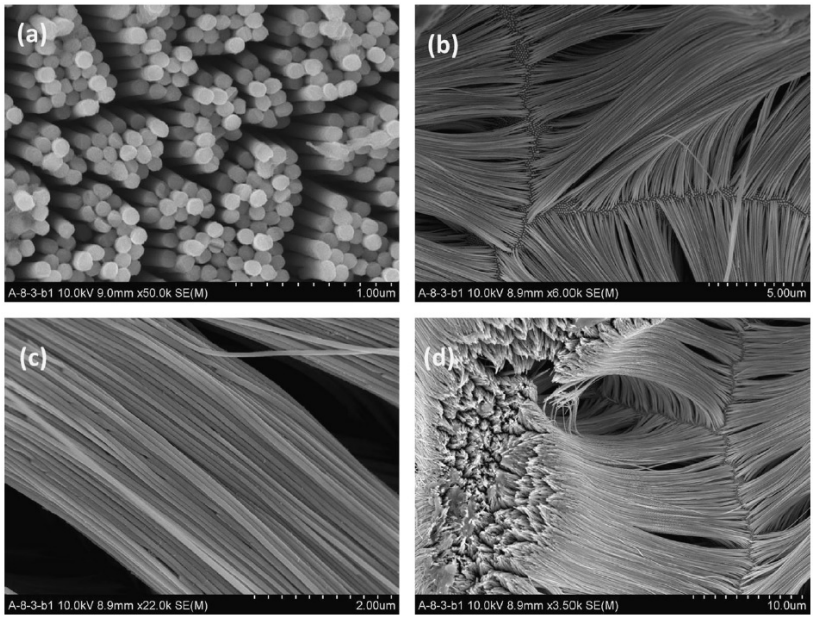



Figura 2.5: *Imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) de nanofios de Ni com diâmetro médio de 98nm e comprimento de 17μm.* [39]

dade mecânica. A Fig.2.5(d) mostra uma vista superior e transversal dos nanofios, o que confirma um crescimento altamente ordenado.

Um outro exemplo da morfologia de nanofios crescidos por eletrodeposição pode ser observado na Fig.2.6, onde são mostradas imagens de TEM de nanofios de Co isolados [40]. Observa-se que na Fig.2.6(a) os nanofios tem forma cilíndrica relativa-

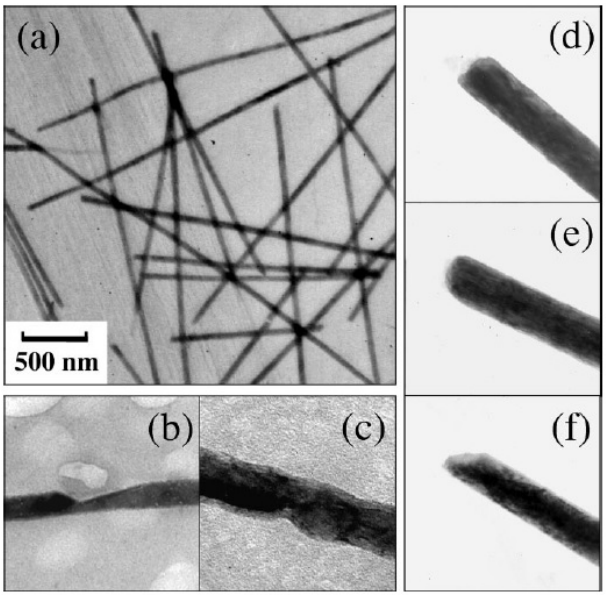



Figura 2.6: *Imagens de TEM de (a) nanofios de Co obtidos por eletrodeposição DC. (b) e (c) mostram defeitos comuns como identações e rugosidade. Extremidades com diferentes formas tipicas: (d) plana, (e) arredondada e (f) pontudo.* [40]

mente regular. No entanto eles exibem rugosidade em sua superfície e irregularidades de forma como reduções locais de seus diâmetros como mostrado nas Fig.2.6(b,c). Também mostram-se nas Fig.2.6(d-f) que os nanofios apresentam alguns defeitos nas suas extremidades. Certamente este tipo de irregularidades na morfologia podem influenciar diretamente no comportamento magnético desse tipo de sistemas nanoestruturados.

A análise através deste tipo de técnicas mostra que a produção de nanofios em alumina anódica porosa permite obter estruturas cilíndricas com diâmetros uniformes e com alta razão de aspecto, o que gera sistemas com uma forte anisotropia de forma.

Uma outra técnica amplamente utilizada para caracterizar estruturalmente nanofios é a difratometria de raios X (XDR). Esta técnica permite determinar a fase cristalina do material em questão devido à boa penetração no volume da amostra. A análise dos picos de difração numa medida de raios X permite identificar a direção de crescimento preferencial assim como calcular o tamanho de grão cristalino. Nanofios de Fe depositados em alumina anódica são essencialmente monocristalinos [41, 42] e a sua estrutura cristalina estável é bcc [43]. Em contraste, a fase de equilíbrio normal identificada para nanofios de Ni é fcc [40, 43]. As nanoestruturas de fios de Co são mais complexas, pois apresentam majoritariamente fases hcp ou fcc, ou uma mistura de ambas [43]. O tamanho de cristalito em nanofios de Fe, Co e Ni, bem como a estrutura cristalina dos nanofios de Co, vão depender muito das condições de deposição tais como a frequência AC, o pH das soluções e o tratamento químico das lâminas anodizadas antes da deposição.

Os nanofios em geral apresentam uma razão de aspecto (comprimento/ diâmetro) grande, ou seja, uma forma muito alongada, aproximando-se a um cilindro infinito. Dessa maneira, arranjos de nanofios tipicamente possuem anisotropia uniaxial com o eixo de fácil magnetização alinhado ao longo do eixo do fio. É bem conhecido que a principal origem dessa anisotropia magnética é a anisotropia de forma $K_f = \mu_0 M_S^2/2$. Por exemplo, nanofios de Ni geralmente são policristalinos, assim, há uma distribuição aleatória de orientação dos eixos de anisotropia das partículas reduzindo o efeito da anisotropia magneto cristalina no material. Além disso, a ausência de efeito magnetoelástico significativo resulta em que a anisotropia de forma seja a única contribuição importante para a anisotropia magnética em nanofios de Ni ($K_f^{Ni} = 7,4 \times 10^4$ J/m$^3$, $M_S^{Ni} = 485$ emu/cm$^3$), a temperatura ambiente [40]. Por outro lado, em nanofios de Co a temperatura ambiente, a anisotropia de forma ($K_f^{Co} = 6,2 \times 10^5$ J/m$^3$, $M_S^{Co} = 1400$ emu/cm$^3$) e anisotropia magneto

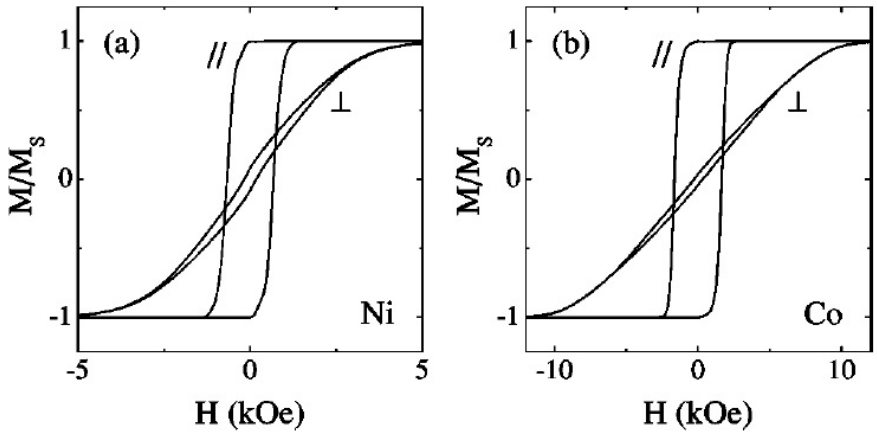



Figura 2.7: *Curvas de histerese a temperatura ambiente medidas em arranjos de nanofios de (a) Ni e (b) Co, com o campo magnético paralelo* (‖) *e perpendicular* (⊥) *ao eixo dos fios. Os nanofios tem diâmetro nominal de 40nm* [40].

cristalina ($K_c^{Co} \approx 2 \times 10^5$ J/m$^3$) são da mesma ordem de magnitude [40], sendo esta última de simetria uniaxial. Assim, em nanofios de Co, a anisotropia magneto cristalina deve reforçar o efeito da anisotropia de forma ao longo do fio. Embora em nanofios policristalinos o comportamento magnético seja dominado pela anisotropia de forma, a anisotropia magneto cristalina pode exercer alguma influência quando existe alguma orientação cristalina preferencial.

Na Fig.2.7 mostram-se exemplos de ciclos de histerese típicos para arranjos de nanofios de Ni (Fig.2.7a) e de Co (Fig.2.7b) a temperatura ambiente, com o campo sendo aplicado perpendicular ao plano da amostra (paralelo aos nanofios) e paralelo ao plano da amostra (perpendicular aos nanofios). No primeiro caso, quando o campo externo é paralelo ao eixo dos fios, nota-se que a coercividade é maior que na situação com o campo perpendicular ao eixo dos fios. Analogamente acontece com a razão de remanência $M_r/M_s$. Este comportamento nas curvas de magnetização indicam que os nanofios possuem anisotropia uniaxial com eixo fácil ao longo do eixo do fio, sendo facilmente saturados nessa direção.

Parâmetros geométricos influenciam diretamente no comportamento magnético de sistemas com nanofios. Por exemplo, a Fig.2.8 mostra a variação do campo coercivo com o diâmetro $d_w$ para nanofios de Fe, Co e Ni com espaçamento $D$ constante. Observa-se que para o Co a coercividade diminui uniformemente com o aumento do diâmetro exceto para diâmetros muito pequenos, enquanto para nanofios de Fe e Ni o campo coercivo como função do $d_w$ apresenta um máximo.

Na Fig.2.9 se mostra a coercividade como função do tempo de alargamento dos diâmetros, ou seja a dependência com o diâmetro do fio, para nanofios de Ni. Tam-

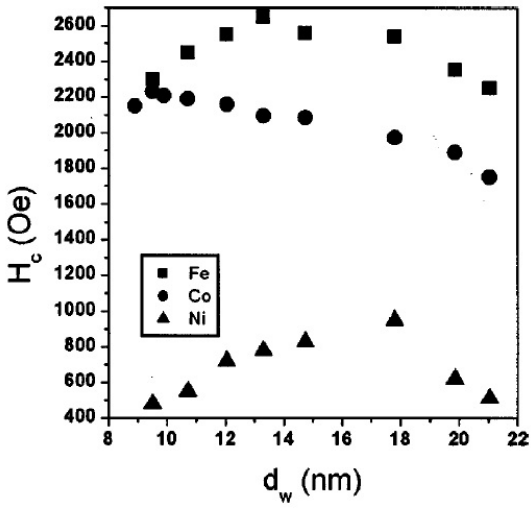



Figura 2.8: *Campo coercivo $H_c$ em função do diâmetro de nanofio $d_w$ para Fe, Co e Ni* [43].

bém são mostrados os correspondentes ciclos de histerese para nanofios com diâmetros de 8, 18 e 21 nm. Observa-se que a coercividade apresenta um valor máximo de 950 Oe para fios com diâmetro próximo de 18 nm, mas a partir desse valor, a coercividade decresce com o aumento do diâmetro dos poros [30]. Whitney *et al.* encontraram resultados semelhantes onde a coercividade dos nanofios de Ni aumenta com a diminuição do diâmetro do fio [44]. Eles atribuíram este comportamento à formação de multidomínios para os nanofios de diâmetros maiores, o que degrada a coercividade.

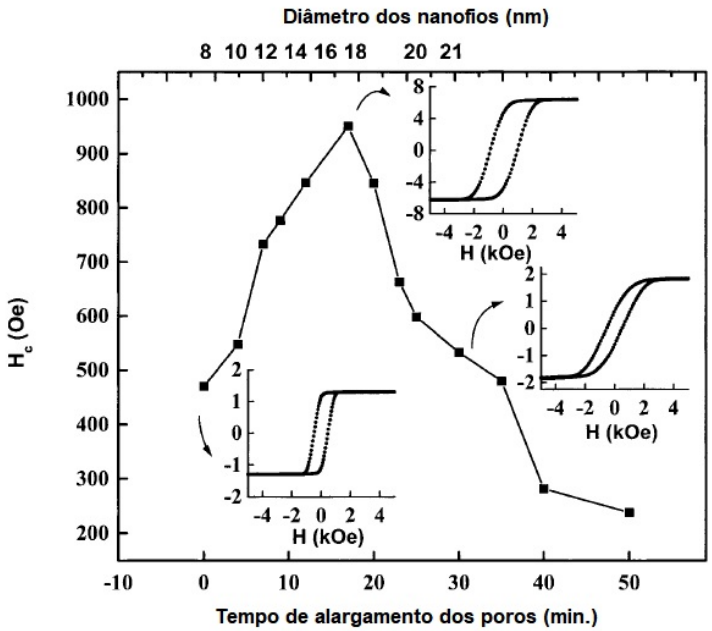



Figura 2.9: *Dependência da coercividade com o tempo de alargamento dos diâmetros dos nanofios para Ni* [36].

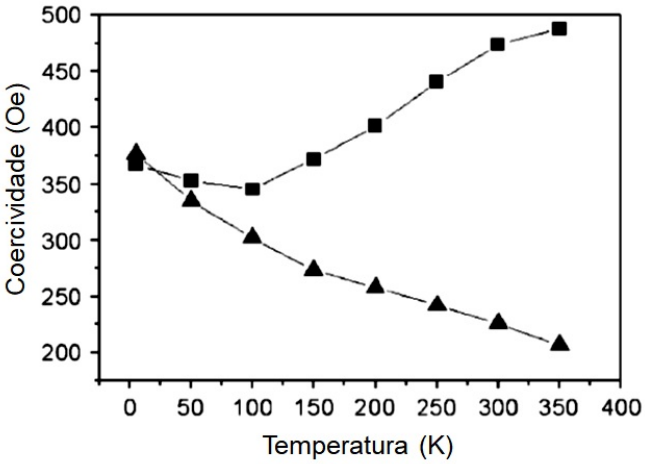



Figura 2.10: *Dependência com a temperatura da coercividade axial* (■) *e da coercividade perpendicular* (▲) *para nanofios de Ni com diâmetro* $d_w = 55$ *nm* [46].

A dependência de ciclos de histerese de nanofios com a temperatura revela que o papel da contribuição magnetoelástica pode resultar muito importante em alguns casos. Por exemplo, a Fig.2.10 mostra a coercividade para nanofios de Ni em função da temperatura. A diferente evolução da coercividade para campo paralelo e perpendicular ao eixo dos fios tem sido explicada como uma consequência da redução da anisotropia axial efetiva e, eventualmente, a sua rotação para uma orientação transversal quando a temperatura é reduzida. Estas mudanças drásticas observadas com a diminuição da temperatura estão relacionadas a uma evidente alteração da anisotropia magnetoelástica devido ao caráter magnetoresistivo em nanofios de Ni [45, 46].

Finalmente, o comportamento magnético destes arranjos de nanofios é determinado pela sua anisotropia magnética efetiva, que resulta do balanço entre anisotropia de forma, magnetocristalina e contribuições de anisotropia magnetoelástica. Além disso, interações magnetostáticas entre nanofios também podem desempenhar um papel importante no magnetismo destes sistemas [47].

## 2.3 Magnetismo em arranjos de nanofios magnéticos

O comportamento magnético em sistemas de escala micro e nanométrica pode ser abordado através da modelagem micromagnética, que parte da determinação de uma energia livre magnética $F(\vec{M}(\vec{r}))$, a qual contém informação termodinâmica sobre os mecanismos que dão origem ao magnetismo do sistema. Esta grandeza pode

ter diversas contribuições, como interações de troca entre momentos magnéticos, anisotropias magnéticas (magnetocristalina, de forma, de superfície, de interface, etc), interação Zeeman (campo magnético externo), energia magnetostática, auto desmagnetizante, entre outras, que em geral competem entre si para determinar os estados de equilíbrio magnético no sistema.

A magnetização local $\vec{M}(\vec{r})$ é determinada a partir da minimização da energia livre magnética $F$ como função do campo magnético externo $\vec{H}$. A energia livre magnética consiste de quatro termos principais [36, 48]:

$$F = F_{ex} + F_K + F_{ms} + F_H \tag{2.1}$$

O primeiro termo da eq.(2.1) representa a contribuição da energia de troca, interação responsável pelo estabelecimento da ordem magnética num material. A interação de troca entre dois spins pode ser descrita [48]:

$$F_{ex} = -2\mathcal{J}\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \tag{2.2}$$

onde $\mathcal{J}$ é a constante de troca, a qual é uma medida da intensidade da interação entre spins vizinhos. Segundo [48], a eq.(2.2) pode ser escrita como:

$$F_{ex} = \int \sum_{i,k,l} A_{kl} \frac{\partial m_i}{\partial x_k} \frac{\partial m_i}{\partial x_l} dV = \int A[(\nabla m_x)^2 + (\nabla m_y)^2 + (\nabla m_z)^2] dV \tag{2.3}$$

onde $A$ denota a constante de rigidez de troca que é proporcional à constante de troca $\mathcal{J}$, e $\vec{m} = \vec{M}/M_s$ é a magnetização reduzida. Se $\mathcal{J} > 0$, os momentos magnéticos atômicos tendem a se orientar no mesmo sentido favorecendo um acoplamento ferromagnético; se $\mathcal{J} < 0$, um acoplamento antiferromagnético torna-se mais favorável para o sistema. A interação de troca, mesmo sendo de curto alcance, em materiais ferromagnéticos favorece fortemente o ordenamento coletivo dos spins ao longo de uma mesma direção, levando como consequência a um ordenamento de longo alcance. Observa-se da eq.(2.3) que a energia de troca é proporcional ao gradiente da magnetização, o que significa que o termo de troca mede a não uniformidade da magnetização. Se a magnetização é uniforme, a contribuição da energia de troca é igual a zero.

O termo de troca descrito advém de um hamiltoniano completamente isotrópico, pois não envolve a dependência com a direção da magnetização, no entanto, materiais magnéticos reais não são isotrópicos. Dessa maneira, o segundo termo da eq.(2.1) corresponde à contribuição da energia de anisotropia magnética $F_K$, que está asso-

ciada à dependência da direção relativa da magnetização com os eixos espaciais do sistema. A anisotropia magnética pode ser de diversas origens, por exemplo: devido à simetria cristalina onde a magnetização é orientada ao longo de eixos cristalinos específicos; devido à forma da amostra onde a magnetização é afetada pela forma macroscópica do sólido; ou por tensões no material, etc. Em alguns sistemas particulares, chamados uniaxiais, pode-se fazer a aproximação de que a anisotropia depende apenas do ângulo $\theta$ entre a magnetização e um determinado eixo, conhecido como eixo de fácil magnetização, ao longo do qual a magnetização tende a se orientar. A energia livre magnética associada à anisotropia uniaxial é da forma [36]:

$$F_K = K_u V \sin^2 \theta \tag{2.4}$$

onde $K_u$ é a constante de anisotropia e $\theta$ é o angulo entre a magnetização e o eixo fácil.

O terceiro termo da eq.(2.1) é a energia magnetostática ou dipolar $F_{ms}$, que é uma medida da energia magnética do sistema no seu próprio campo magnético. Devido as dimensões finitas de um material magnético, os "polos magnéticos" gerados próximos da superfície ou das extremidades do material dão origem a um campo magnético que se opõe ao campo aplicado. Este campo oposto é conhecido como campo desmagnetizante $\vec{H}_d$, e faz com que as condições de contorno entre $\vec{B}$ e $\vec{H}$ nas interfaces sejam satisfeitas. A energia magnetostática é da forma [49]:

$$F_{ms} = -\frac{1}{2}\mu_0 \int_V \vec{H}_d \cdot \vec{M} dV \tag{2.5}$$

sendo $\vec{H}_d$ o campo desmagnetizante dentro da amostra. Na ausência de campo magnético externo, o campo desmagnetizante é dado por [50]:

$$\vec{H}_d = -\mathcal{N}\vec{M} \tag{2.6}$$

onde $\mathcal{N}$ é o tensor desmagnetizante de traço unitário, que depende da forma do material. Por exemplo, para um cilindro magnetizado ao longo do seu eixo axial, o tensor desmagnetizante se escreve [51]:

$$\mathcal{N} = \begin{pmatrix} N_\perp & 0 & 0 \\ 0 & N_\perp & 0 \\ 0 & 0 & N_\parallel \end{pmatrix} \tag{2.7}$$

onde $N_\perp$ e $N_\parallel$ são os fatores desmagnetizantes perpendicular e paralelo em relação ao eixo principal. Para um cilindro infinito temos que $N_\perp = 1/2$ e $N_\parallel = 0$.

Para grãos elipsoidais magnetizados ao longo do seu eixo principal, a interação magnetostática pode-se escrever [36]:

$$F_{ms} = \frac{1}{2}\mu_0 N M_s^2 \tag{2.8}$$

sendo $N$ o fator desmagnetizante. Quando o eixo principal de um elipsoide de revolução é paralelo ao eixo de fácil magnetização,a eq.(2.8) pode ser reescrita como uma anisotropia uniaxial e é chamada anisotropia de forma.

Finalmente, o último termo da eq.(2.1) constitui a interação magnetostática do sistema com o campo magnético externo, e é descrito pelo termo de energia de Zeeman:

$$F_H = -HM_sV\cos\phi \tag{2.9}$$

onde $\phi$ é o angulo entre o campo magnético externo $\vec{H}$ e a magnetização $\vec{M}$.

Os materiais magnéticos possuem regiões uniformemente magnetizadas que exibem uma orientação paralela de todos os momentos magnéticos, conhecidas como domínios magnéticos. A formação de domínios é favorável do ponto de vista da auto interação magnetostática, e tem a sua origem na competição entre a energia de troca e a energia magnetostática. O parâmetro largura de parede de domínio $\delta_w$ determina a espessura da região que separa domínios magnéticos com diferentes orientações de magnetização. Essencialmente, a espessura da parede é determinada pela competição entre a interação de troca, que favorece paredes alargadas, e a anisotropia, que favorece regiões de transição estreitas. Para um sistema com anisotropia uniaxial, a parede de domínio tem uma espessura dada por [36, 52, 53]:

$$\delta_w = \pi\sqrt{\frac{A}{K_u}} \tag{2.10}$$

onde $A$ é a constante de rigidez de troca e $K_u$ é a constante de anisotropia. Ele pode variar desde um nanômetro em materiais extremamente duros até varias centenas de nanômetros em materiais magneticamente moles.

O comprimento de troca $l_{ex}$ é um comprimento caraterístico de cada material magnético, e representa a escala espacial abaixo da qual os efeitos de troca dominam as interações típicas magnetostáticas. O comprimento de troca é dado por [36, 53]:

$$l_{ex} = \sqrt{\frac{2A}{\mu_0 M_s^2}} \tag{2.11}$$

Outro comprimento relacionado é o diâmetro critico monodomínio $D_{cr}$, que é o diâmetro acima do qual a configuração multidomínio é energeticamente mais favorável para um material magnético. O diâmetro crítico é dado por [36]:

$$D_{cr} = \frac{72\sqrt{AK_u}}{\mu_0 M_s^2} \tag{2.12}$$

Em materiais magneticamente moles, o diâmetro crítico monodomínio é de apenas alguns nanômetros, mas em materiais muito duros, pode ultrapassar 1 $\mu$m.

A formação de domínios de equilíbrio, não deve ser confundida com estados de magnetização não uniformes (incoerente) que ocorrem durante a reversão da magnetização. Em elipsoides de revolução perfeitos e alinhados, a reversão começa com uma instabilidade de nucleação do estado remanescente. Em pequenas partículas e fios finos a reversão é uniforme (coerente), mas em elipsoides macroscópicos a reversão é incoerente. Em fios perfeitos, a transição de nucleação coerente para incoerente ocorre para um diâmetro $d_{coe}$, que é independente da constante de anisotropia, e é descrito por [48]:

$$d_{coe} = 5,20\sqrt{\frac{2A}{\mu_0 M_s^2}} \tag{2.13}$$

Para Fe, Co e Ni, os diâmetros de coerência são aproximadamente 11, 15 e 25 nm respetivamente [36].

Os processos de magnetização são geralmente dependentes do tempo, mesmo se o campo magnético externo é mantido constante. Por exemplo, magnetos recentemente magnetizados perdem uma pequena fração da sua magnetização durante as primeiras horas. Em nanopartículas magnéticas, os tempos de oscilação e relaxação podem variar de menos do que um nanosegundo a muitos anos. Assim, o comportamento dinâmico da magnetização é determinado a partir da equação de Landau-Lifshitz, dada por [53]:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma\vec{M} \times \vec{H}_{eff} - \frac{\lambda}{M_s}\vec{M} \times (\vec{M} \times \vec{H}_{eff}) \tag{2.14}$$

onde $\gamma$ é a razão giromagnética do elétron , $\lambda$ é um parâmetro de amortecimento caraterístico do sistema, $M_s$ é a magnetização de saturação, e $\vec{H}_{eff}$ é o campo efetivo dado por:

$$\vec{H}_{eff} = -\nabla_{\vec{M}} F \tag{2.15}$$

A resolução dessas equações permite a modelagem numérica micromagnética de

um sistema, o que descreve a precessão da magnetização em torno do $\vec{H}_{eff}$ e o seu relaxamento em relação dos mínimos de energia local ou global associados com $\vec{H}_{eff}$.

# Capítulo 3

# Supercondutividade: Propriedades fundamentais

A Supercondutividade é um termo atribuído a materiais que sob certas condições apresentam um comportamento além do normal na sua condutividade. O fenômeno foi descoberto em 1911 na universidade de Leiden na Holanda pelo físico Kamerlingh Onnes enquanto desenvolvia estudos sobre o comportamento da resistividade de materiais a baixas temperaturas [54]. Onnes observou que a resistividade de alguns materiais não só diminuía com a temperatura, mas também apresentavam uma queda abrupta em intervalos estreitos de temperatura. Em particular, K. Onnes observou que a resistividade do mercúrio caia subitamente mais de quatro ordens de grandeza em torno da temperatura de 4,2 K, a qual foi chamada como temperatura crítica $T_c$. Os compostos com estas propriedades foram denominados supercondutores.

Uma outra descoberta importante dos materiais supercondutores foi encontrada experimentalmente por Walter Meissner e Robert Ochsenfeld em 1933, sem nenhuma base teórica a época. Meissner e Ochsenfeld notaram que um metal expulsava o fluxo magnético do seu interior quando era esfriado abaixo de $T_c$ e tornava-se supercondutor [8]. Este efeito foi chamado diamagnetismo perfeito ou efeito Meissner, e não podia ser explicado completamente pela condutividade perfeita, uma vez que um condutor perfeito não exclui o fluxo magnético do seu interior com a diminuição da temperatura abaixo de $T_c$ na presença de campo aplicado. Dessa maneira, a condutividade perfeita e o diamagnetismo perfeito constituem duas características independentes e intrínsecas do estado supercondutor.

Uma terceira caraterística básica dos supercondutores foi confirmada mais tarde, teórica e experimentalmente, onde observou-se que o fluxo magnético que passava através de um anel supercondutor só podia assumir certos valores de fluxo quantiza-

dos, $\Phi = n \cdot \Phi_0$. No entanto, todas estas características mencionadas somem quando a temperatura ultrapassa a temperatura crítica $T_c$ ou quando o campo magnético excede o campo crítico dependente da temperatura $H_c(T)$.

## 3.1 Condutividade perfeita e diamagnetismo perfeito

Como mencionado anteriormente, Meissner e Ochsenfeld descobriram o diamagnetismo perfeito, mas eles não encontraram apenas que o campo magnético era excluído do interior de um supercondutor, o que poderia ser explicado pela condutividade perfeita, mas também que o campo aplicado numa amostra inicialmente no estado normal também era expelido quando a amostra era resfriada abaixo de $T_c$. Este fenômeno certamente não podia ser explicado pela condutividade perfeita, a qual tenderia a aprisionar o fluxo dentro do material [55].

Uma das consequências da condutividade perfeita, que obedece as leis do eletromagnetismo clássico, implica que não é possível uma mudança do fluxo magnético dentro do material ($dB/dt = 0$). Dessa maneira, quando um material com resistência zero abaixo da sua temperatura crítica é submetido à presença de um campo magnético, correntes de blindagem são induzidas de modo a manter o fluxo magnético nulo dentro do material, como é mostrado na Fig.3.1(a). No entanto, se o campo

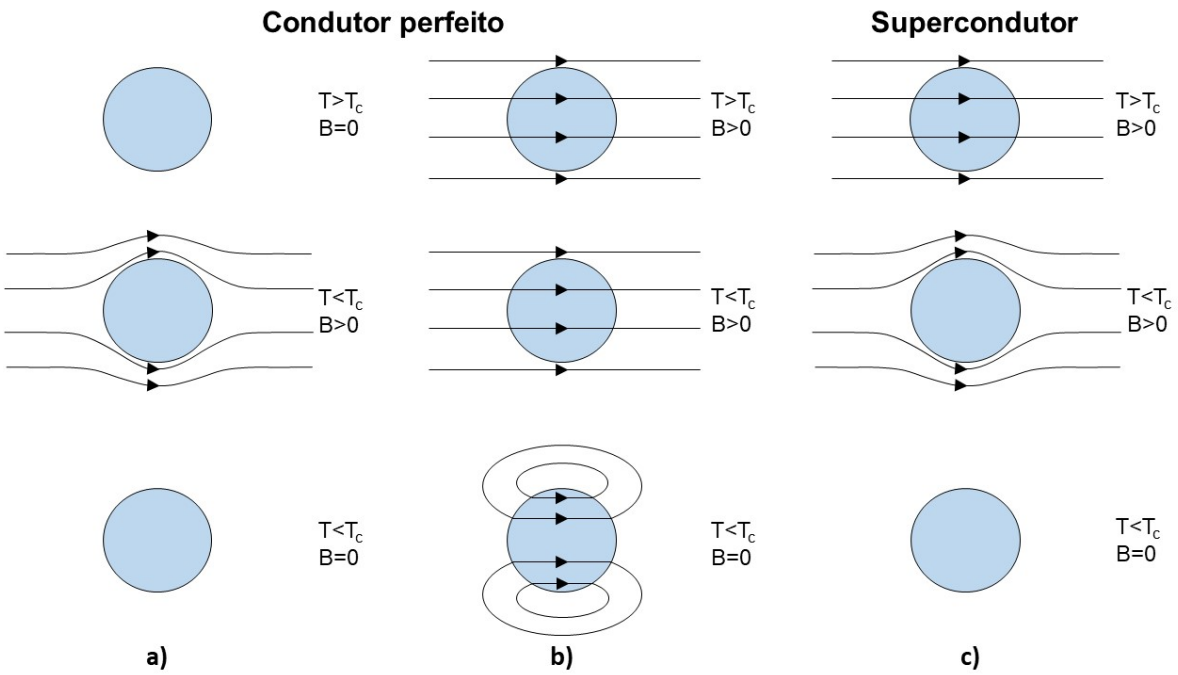



Figura 3.1: *Esquema mostrando a diferença entre materiais condutores perfeitos e diamagnetos perfeitos.*

magnético fosse aplicado estando o material no estado normal, ou seja, acima da sua $T_c$, e em seguida a temperatura diminui abaixo de $T_c$, o campo dentro do material com resistência zero permaneceria inalterado, e além disso, o fluxo magnético ficaria aprisionado no seu interior caso o campo externo fosse removido, como ilustrado na Fig.3.1(b). Em um supercondutor, que apresenta diamagnetismo perfeito, o campo magnético é expelido do interior do material independentemente de se este é aplicado antes ou depois do material ser resfriado abaixo da sua temperatura crítica, fenômeno que é conhecido como o efeito Meissner (Fig.3.1c).

A existência do efeito Meissner implica que a supercondutividade seria destruída por um campo magnético crítico $H_c$, que está relacionado termodinamicamente à diferença de energia livre entre os estados normal e supercondutor em campo zero, o que é conhecido como energia de condensação do estado supercondutor. Este campo crítico termodinâmico foi encontrado empiricamente e é dado numa boa aproximação por [55]:

$$H_c(T) \approx H_c(0)\left[1-\left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right] \tag{3.1}$$

## 3.2 Modelo de London

Uma primeira descrição da eletrodinâmica dos supercondutores foi proposta pelos irmãos Fritz e Heinz London em 1935 [56]. Eles encontraram que as características eletrodinâmicas fundamentais dos supercondutores (tipo I) eram bem descritas pelas seguintes duas equações [55, 57]:

$$\frac{\partial}{\partial t}\vec{J_s} = \frac{n_s e^{*2}}{m^*}\vec{E} = \frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2}\vec{E} \tag{3.2}$$

$$\nabla \times \vec{J_s} = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2}\vec{B} \tag{3.3}$$

onde $\vec{E}$ é o campo elétrico, $m^*$ e $e^*$ são a massa e a carga efetiva dos superelétrons, e $\vec{J_s}$ é a densidade de corrente supercondutora, dada por:

$$\vec{J_s} = n_s e^* \vec{v_s} \tag{3.4}$$

onde $n_s$ e $\vec{v_s}$ são a densidade e velocidade de superelétrons.

A eq.(3.2) é a primeira equação de London, e é uma consequência da condutividade perfeita e das equações de Maxwell. Esta equação descreve a aceleração das supercorrentes devido ao campo elétrico, e mostra que no estado supercondutor

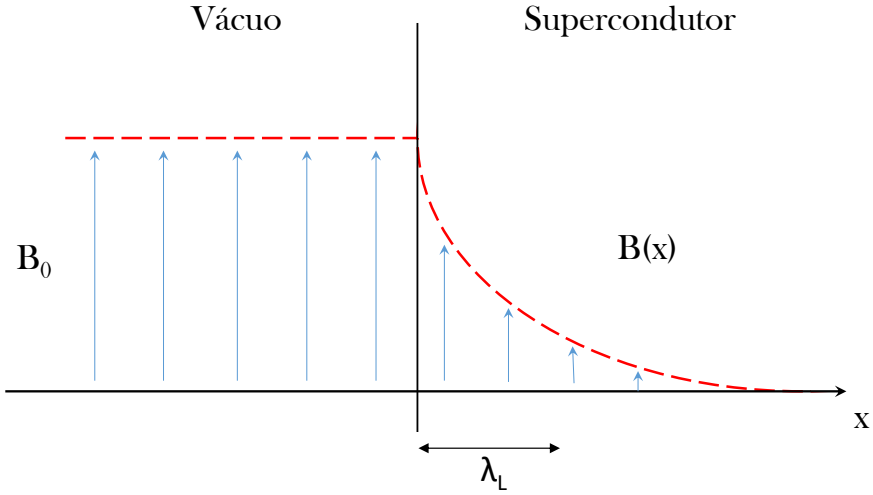



Figura 3.2: *Diagrama esquemático mostrando a penetração do campo magnético no interior de um supercondutor.*

estacionário o campo elétrico é nulo, ou seja, que a tensão através do supercondutor é zero, e a densidade de corrente supercondutora é constante.

Nós sabemos das equações de Maxwell que na ausência de um campo elétrico variável no tempo temos:

$$\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J}_s \tag{3.5}$$

aplicando o rotacional a esta equação,

$$\nabla \times \nabla \times \vec{B} = \mu_0 \nabla \times \vec{J}_s \tag{3.6}$$

e usando uma outra equação de Maxwell $\nabla \cdot \vec{B} = 0$, temos:

$$-\nabla^2 \vec{B} = \mu_0 \nabla \times \vec{J}_s \tag{3.7}$$

Dessa maneira, usando esta última relação, a segunda equação de London (eq.3.3) pode-se escrever:

$$\nabla^2 \vec{B} = \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{B} \tag{3.8}$$

onde:

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m^*}{\mu_0 n_s e^{*2}}} \tag{3.9}$$

é conhecido como a profundidade de penetração de London. Este parâmetro $\lambda_L$ expressa o quanto o fluxo magnético penetra no supercondutor, e representa um dos

comprimentos fundamentais da supercondutividade.

Segundo a eq.(3.8) o campo magnético $\vec{B}$ é atenuado de forma exponencial quando age sobre um supercondutor, como é esquematizado na Fig.3.2. Dessa maneira, a abordagem dos irmãos London consegue descrever a segunda propriedade característica da supercondutividade, o diamagnetismo perfeito ou efeito Meissner.

Usando as equações de Maxwell a eq.(3.8) pode se escrever de uma outra forma, em termos da densidade de corrente supercondutora $\vec{J}_s$:

$$\nabla^2 \vec{J}_s = \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{J}_s \tag{3.10}$$

Este resultado mostra que a penetração do campo magnético no supercondutor está ligada ao estabelecimento de uma densidade de corrente superficial na mesma região (dentro de uma profundidade $\lambda_L$). De forma análoga ao campo, esta densidade de corrente decresce exponencialmente da superfície para o interior do supercondutor. O campo gerado pelas correntes de superfície tem a orientação adequada para anular o campo magnético no interior do supercondutor. Isso significa que a corrente gera uma magnetização igual ao oposto da intensidade do campo ($\vec{M} = -\vec{H}$) dentro do supercondutor. Por este motivo, estas correntes são denominadas como correntes de blindagem ou Meissner.

## 3.3 Modelo da função de onda de Ginzburg-Landau

Em 1950 Vitaly L. Ginzburg e Lev Landau apresentaram a sua descrição fenomenológica da supercondutividade, baseada na teoria de transições de fase de segunda ordem desenvolvida por Landau anteriormente. A teoria concentrou-se inteiramente nos elétrons supercondutores ou superelétrons, introduzindo a pseudo função de onda complexa $\psi(\vec{r})$ como parâmetro de ordem dentro da teoria de Landau. Para o caso de um supercondutor, o parâmetro de ordem é definido como:

$$\psi\left(\vec{r}\right) = |\psi(\vec{r})| e^{-i\varphi(\vec{r})} \tag{3.11}$$

onde $\varphi(\vec{r})$ é a fase. Esta função de onda $\psi(\vec{r})$ descreve a transição de fase no sistema, sendo nula para temperaturas acima de $T_c$, e diferente de zero abaixo de $T_c$. Fisicamente, o parâmetro de ordem introduzido está relacionado à densidade de superelétrons $n_s$ através da expressão:

$$n_s = |\psi(\vec{r})|^2 \tag{3.12}$$

Segundo a teoria de transição de fase, a energia livre associada ao estado supercondutor pode ser expressa em uma expansão de serie de potências do parâmetro de ordem $\psi$. Para temperaturas próximas à temperatura crítica $T_c$, o parâmetro de ordem é pequeno, permitindo escrever a energia livre da forma seguinte:

$$F_s = F_n + \alpha(T)|\psi|^2 + \frac{\beta}{2}|\psi|^4 + \frac{1}{2m^*}|(-i\hbar\nabla + e^*\vec{A})\psi|^2 + \frac{\vec{B}^2}{2\mu_0} \tag{3.13}$$

onde $F_n$ é a energia livre do estado normal, $e^* = 2e$ e $m^* = 2m$ são a carga e massa dos superelétrons, $\alpha(T)$ e $\beta(T)$ são parâmetros fenomenológicos da expansão. Estes parâmetros podem ser reescritos da forma $\alpha(T) = \alpha_0(T - T_c)$ e $\beta(T) = \beta$, com $\alpha_0, \beta > 0$.

Para o caso sem campo magnético e considerando que o parâmetro de ordem varia suavemente no supercondutor, a diferença de energia livre entre o estado supercondutor e normal tem o comportamento mostrado na Fig.3.3. A expressão da eq.(3.13) depende do parâmetro $\alpha$, que a sua vez depende da diferença entre $T$ e $T_c$. Dessa forma, para $\alpha > 0$ (Fig.3.3a), ou seja $T > T_c$, o sistema encontra-se no estado normal e o mínimo de energia livre está em $\psi = 0$. No caso $\alpha < 0$ (Fig.3.3b), ou seja $T < T_c$, o estado supercondutor se torna o estado mais favorável e a energia possui dois mínimos localizados em $\psi = \pm\sqrt{-\alpha/\beta}$.

Através da minimização da energia livre $F_s$ em relação a $|\psi|$ e $\vec{A}$, e desprezando termos de ordem superior, obtemos duas equações diferenciais acopladas, conhecidas como a primeira e a segunda equação de Ginzburg-Landau respectivamente:

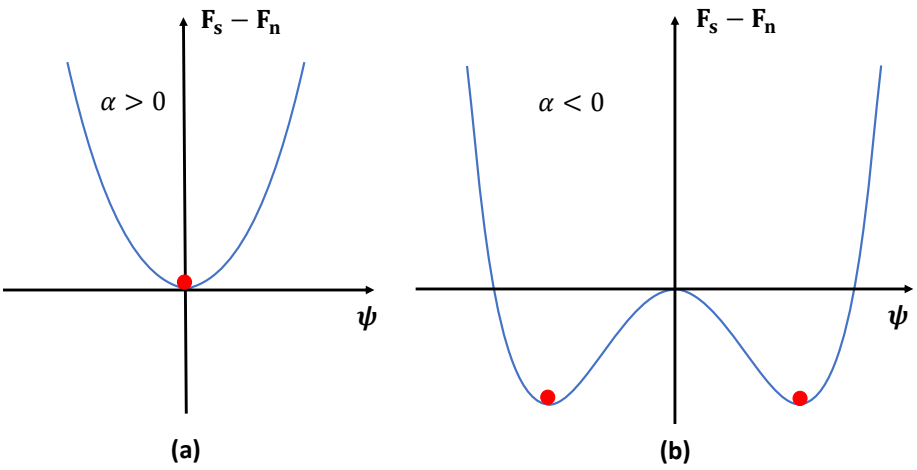



Figura 3.3: *Diferença de energia livre entre o estado supercondutor e normal para diferentes regimes de temperatura.* (Figura adaptada de [55])

$$\alpha(T)\psi + \beta|\psi|^2\psi + \frac{1}{2m^*}\left(-i\hbar\nabla + e^*\vec{A}\right)^2\psi = 0 \tag{3.14}$$

$$\vec{J}_s = -\frac{ie^*\hbar}{2m^*}\left(\psi^*\nabla\psi - \psi\nabla\psi^*\right) - \frac{e^{*2}}{m^*}|\psi|^2\vec{A} \tag{3.15}$$

A primeira equação (eq.3.14) permite determinar a dependência espacial do parâmetro de ordem $\psi$, enquanto que a equação (3.15) permite conhecer a distribuição de supercorrente no material supercondutor.

A partir destas equações, Ginzburg e Landau introduziram uma outra escala de comprimento importante, conhecida como o comprimento de coerência $\xi(T)$. Este novo comprimento caracteriza a escala de distância de variação espacial para o parâmetro de ordem $\psi(\vec{r})$. Fisicamente está associada à distância na qual a densidade de elétrons supercondutores muda desde o seu valor máximo (estado supercondutor) a zero (estado normal). O comprimento de coerência esta relacionado com os parâmetros $\alpha(T)$ e $\beta$ através da expressão:

$$\xi^2(T) = \frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha(T)|} \tag{3.16}$$

e introduzindo a dependência com a temperatura de $\alpha(T)$ temos que o comprimento de coerência é:

$$\xi^2(T) \propto \frac{1}{1 - T/T_c} \tag{3.17}$$

O comprimento de penetração $\lambda_L$ também pode ser obtido a partir da teoria de Ginzburg-Landau, e é relacionado com os parâmetros $\alpha(T)$ e $\beta$ da forma:

$$\lambda_L^2(T) = \frac{m^*\beta}{\mu_0 e^{*2}|\alpha(T)|} \propto \frac{1}{1 - T/T_c} \tag{3.18}$$

Assim, ambos os comprimentos fundamentais $\xi$ e $\lambda$ podem ser obtidos do formalismo da teoria de Ginzburg-Landau para temperaturas próximas de $T_c$. A partir das equações (3.17) e (3.18) observa-se que ambos os comprimentos fundamentais têm a mesma dependência com a temperatura. Desta maneira, define-se a constante de Ginzburg-Landau $\kappa$ como:

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} \tag{3.19}$$

o qual é um parâmetro que independe da temperatura e é usado para classificar os supercondutores como tipo I ou tipo II.

## 3.4 Energia de superfície e tipo de supercondutores

Um dos resultados mais importantes da teoria de Ginzburg-Landau é a sua descrição para interfaces de regiões metálicas supercondutoras e normais. Considerando uma interface normal-supercondutor, a densidade de energia de superfície $\sigma_{ns}$ é dada pela diferença entre a energia livre por unidade de área de uma fase homogênea (normal ou supercondutora) e uma fase mista (região onde a supercondutividade não é completamente estabelecida e $B \neq 0$). Esta densidade de energia de superfície é da forma:

$$\sigma_{ns} \approx \frac{\mu_0 H_c^2}{2}(\xi - \lambda) \tag{3.20}$$

onde $H_c$ é o campo magnético crítico.

A expressão da eq.(3.20) apresenta uma dependência direta com a constante de Ginzburg-Landau $\kappa$, sendo que dependendo do valor deste parâmetro, a energia de superfície pode ser positiva em alguns materiais e negativa em outros.

Para materiais onde $\xi > \lambda$, ou mais especificamente $\kappa < \sqrt{2}/2$, a energia de superfície dada pela eq.(3.20) é positiva, o que significa que a formação de uma fase homogênea é energeticamente mais favorável. Assim, o material permanece inteiramente no estado supercondutor, com exclusão total do campo magnético, até atingir o campo crítico $H_c$ onde passa por uma transição abrupta para o estado normal. Estes materiais são conhecidos como supercondutores tipo I e se caracterizam por apresentar unicamente dois possíveis estados: o estado normal e o estado

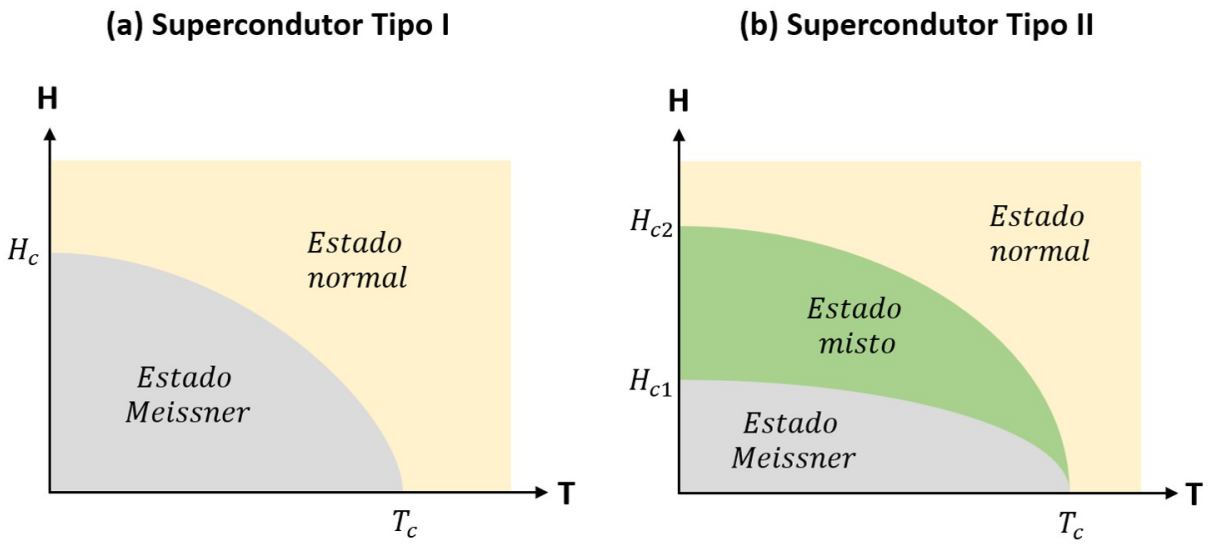



Figura 3.4: *Representação esquemática do diagrama de fase H-T para (a) supercondutores tipo I, e (b) supercondutores tipo II.*

supercondutor com exclusão total do campo magnético (estado Meissner), como esquematizado na Fig.3.4(a).

A outra situação é quando $\xi < \lambda$ ou $\kappa > \sqrt{2}/2$, apresentada em um trabalho teórico por Abrikosov em 1957 [9], onde chamou este tipo de materiais como supercondutores tipo II. A condição $\kappa > \sqrt{2}/2$ implica uma energia de superfície negativa, o que resulta num comportamento magnético muito diferente no material. Este tipo de supercondutores apresentam a propriedade de diamagnetismo perfeito (estado Meissner) até um primeiro campo crítico $H_{c1} < H_c$. Quando o campo ultrapassa o valor limite $H_{c1}$, dentro do material surge um processo de nucleação de interfaces normal-supercondutora, permitindo assim um incremento contínuo de penetração de fluxo magnético no interior do supercondutor. Este novo estado é conhecido como estado misto e ele persiste até um segundo campo crítico $H_{c2} > H_{c1}$ onde a supercondutividade é destruída e o material passa para o estado normal, como mostrado no diagrama $H - T$ na Fig.3.4(b).

A Fig.3.5 mostra o comportamento da magnetização com relação ao campo magnético aplicado $H$ para os dois tipos de supercondutores. Para o caso de supercon-

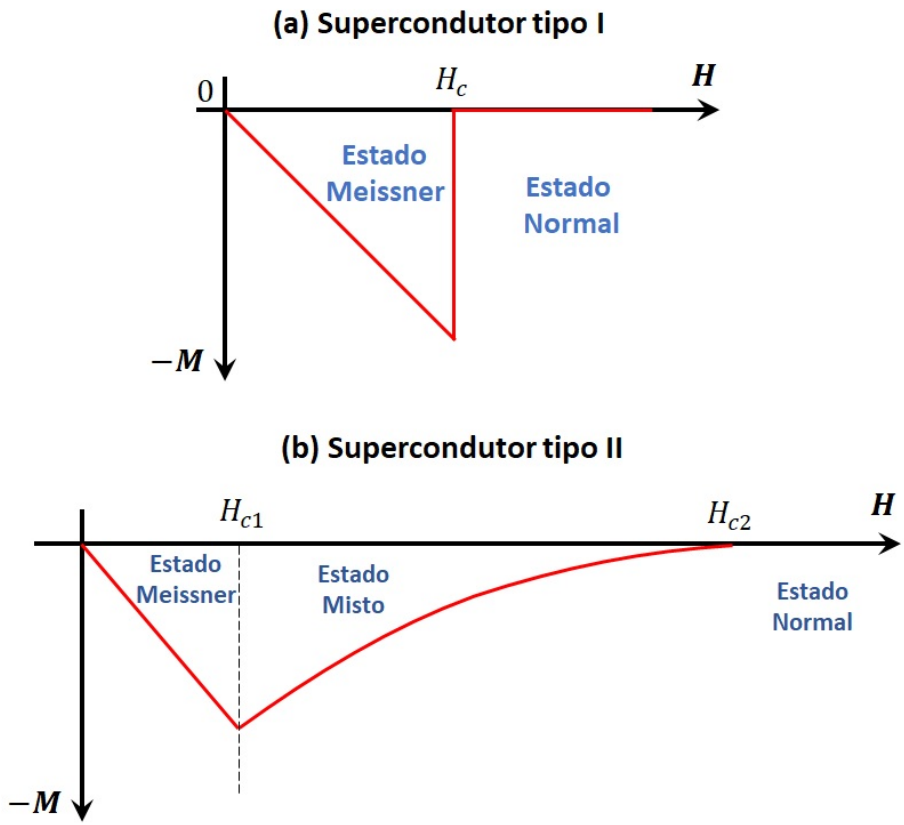



Figura 3.5: *Diagrama esquemático da magnetização em função do campo magnético para: (a) supercondutores tipo I, e (b) supercondutores tipo II.*

dutores tipo I, a Fig.3.5(a) mostra a típica curva de magnetização $M(H)$ onde o estado Meissner ($B = 0$) toma lugar quando o material é resfriado abaixo da sua temperatura crítica $T_c$ e é aplicado um campo magnético $H < H_c$. A partir da bem conhecida relação:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) \tag{3.21}$$

temos que $M = -H$ até atingir o campo magnético crítico $H_c$ onde a amostra sofre uma transição abrupta para o estado normal e a magnetização se torna zero. Para os supercondutores tipo II, a Fig.3.5(b) mostra a dependência linear da magnetização com o campo (estado Meissner) até o campo crítico inferior $H_{c1}$. Quando $H > H_{c1}$ o supercondutor permite a penetração progressiva de fluxo no estado misto até o campo alcançar o segundo campo crítico $H_{c2}$ onde a supercondutividade é perdida.

## 3.5 Vórtices em supercondutores e a quantização do fluxo

A energia de superfície negativa ($\sigma_{ns} < 0$) nos supercondutores tipo II leva ao aparecimento do estado misto, caracterizado pela criação de um grande número de pequenas regiões normais dentro do supercondutor quando é aplicado um campo magnético $H_{c1} < H < H_{c2}$. Desta forma, entre estes campos críticos temos a coexistência de regiões em estado normal e em estado supercondutor dentro do material. Estas regiões aparecem na forma de finas estruturas cilíndricas com núcleos normais de raio $\xi$ envolvidos por *loops* circulares de supercorrentes, o que é conhecido como vórtices. A criação destes vórtices ocorre porque é energeticamente favorável a nucleação de regiões normais tal que a área de interfaces normal-supercondutora seja maximizada, garantindo que a energia livre do supercondutor seja mínima.

Cada vórtice penetrado no supercondutor no estado misto possui a particularidade de conter apenas um quantum de fluxo magnético $\Phi_0 = h/2e = 2,07 \times 10^{-15}$ $\mathrm{Tm}^2$ (fluxon) gerado pelas supercorrentes que circulam o vórtice. Ao mesmo tempo, estas supercorrentes blindam do fluxo magnético as regiões supercondutoras adjacentes, mantendo a propriedade do diamagnetismo no supercondutor. No centro de cada vórtice a supercondutividade é nula e o núcleo do vórtice é determinado pela região onde o parâmetro de ordem cai para zero.

A Fig.3.6 apresenta um diagrama esquemático da estrutura de um vórtice. Como pode se observar, cada vórtice é formado por um núcleo em estado normal com diâmetro $2\xi$ onde a densidade de supereletrons $n_s = |\psi|^2$ cai para zero no centro

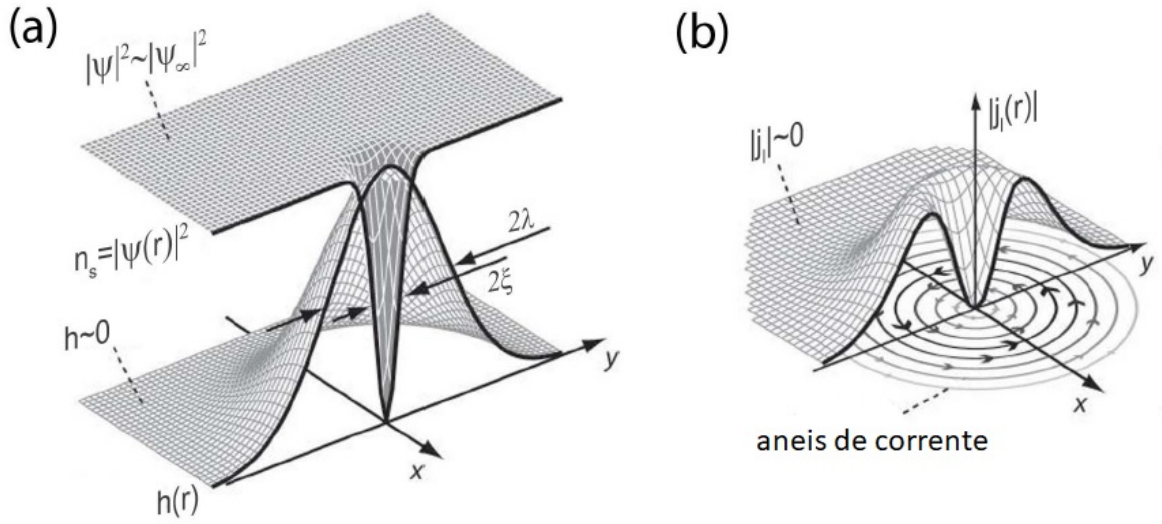



Figura 3.6: *Diagrama da estrutura individual de um vórtice. (a) Distribuição da densidade de superelétrons e campo magnético local em torno do núcleo normal. (b) Densidade de corrente crítica local em torno do núcleo do vórtice. (Figura adaptada de* [58]).

(Fig.3.6a). Além disso, no centro do vórtice o campo magnético apresenta o seu valor máximo, diminuindo gradualmente ao longo do comprimento $\lambda$ ao redor do núcleo (Fig.3.6a). Na Fig.3.6(b) é mostrada a densidade de supercorrente que se comporta como aneis de corrente envolvendo um filamento normal que carrega um fluxo equivalente a um quantum de fluxo magnético $\Phi_0$.

A quantização do fluxo magnético que atravessa um supercondutor no estado misto pode ser demostrada através do formalismo de Ginzburg-Landau. A segunda equação de G-L (eq. 3.15) pode se reescrever da forma seguinte:

$$\vec{J}_s = \frac{e^{*2}}{m^*}|\psi|^2\left(\frac{\hbar}{e^*}\nabla\varphi - \vec{A}\right) \tag{3.22}$$

O fluxo magnético associado a um vórtice pode ser obtido a partir da integração da eq.(3.22) ao longo de um caminho circular que está longe o suficiente do núcleo para satisfazer a condição $J_s = 0$. Dessa maneira, integrando a eq.(3.22), a relação toma a forma:

$$\oint_C \vec{A}\cdot d\vec{l} = \frac{\hbar}{e^*}\oint_C \nabla\varphi\cdot d\vec{l} \tag{3.23}$$

Da definição de fluxo magnético e utilizando o teorema de Stokes:

$$\Phi = \int_S \vec{B}\cdot d\vec{S} = \int_S \nabla\times\vec{A}\cdot d\vec{S} = \oint_C \vec{A}\cdot d\vec{l} \tag{3.24}$$

Combinando as equações (3.23) e (3.24) o fluxo magnético que passa pela trajetória de integração fechada pode ser calculado:

$$\Phi = \frac{\hbar}{e^*} \oint_C \nabla\varphi \cdot d\vec{l} \tag{3.25}$$

Em uma trajetória fechada o parâmetro de ordem $\psi(r) = |\psi(r)|e^{-i\varphi(\vec{r})}$ deve ser uma função de valor único, assim, a sua fase $\varphi$ só pode variar em múltiplos inteiros de $2\pi$. Aplicando esta condição a eq. (3.25) temos a relação:

$$\Phi = \frac{\hbar}{e^*} 2\pi n = n\frac{h}{2e} = n\Phi_0 \tag{3.26}$$

onde $n$ é um número inteiro que determina a quantidade de quanta de fluxo que atravessam uma área $S$ delimitada pelo caminho de integração $C$. A quantização do fluxo é uma consequência do parâmetro de ordem complexo, e sua validade tem sido comprovada experimentalmente [59].

A energia por unidade de comprimento associada a um vórtice pode ser encontrada tomando em conta a energia do campo magnético local e a energia cinética das correntes que circulam ao seu redor. Desta forma, a teoria de G-L leva ao resultado:

$$E_V \approx \frac{1}{4\pi\mu_0} \left(\frac{\Phi_0}{\lambda}\right)^2 \ln(\kappa) \tag{3.27}$$

É importante destacar que devido a dependência quadrática desta energia com o fluxo, no caso de ter um fluxo total $2\Phi_0$ é energeticamente mais favorável ter um sistema com dois vórtices com um quantum de fluxo cada do que ter um único vórtice com dois quantum de fluxo. Em alguns sistemas supercondutores mesoscópicos, sobre certas condições, pode-se promover o aparecimento de vórtices multiquanta de fluxo [60]. No entanto, em geral, um vórtice multiquanta se divide em múltiplos vórtices carregando um quantum de fluxo para minimizar a energia.

Em supercondutores ideais os vórtices se organizam em uma rede hexagonal no plano perpendicular à direção do campo magnético. Devido a interação repulsiva que apresentam estas estruturas, a rede hexagonal resulta no arranjo mais favorável no supercondutor para minimizar a energia. O parâmetro de rede $a_0$ deste ordenamento hexagonal é dado por [55]:

$$a_0 = 1,075 \sqrt{\frac{\Phi_0}{H}} \tag{3.28}$$

Este agrupamento hexagonal dos vórtices em supercondutores é denominada rede de Abrikosov, e tem sido observada por diferentes técnicas experimentais em vários materiais [61, 62, 63, 64, 65]. Embora Abrikosov estivesse errado com a proposta da rede de vórtices quadrada como o arranjo de mínima energia possível, a rede

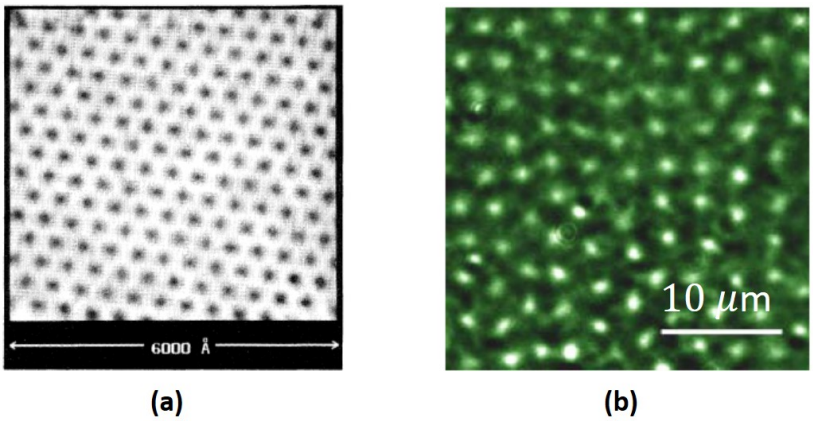



Figura 3.7: *Imagens mostrando a rede de Abrikosov através de diferentes técnicas experimentais. (a) Imagem de microscopia de tunelamento a* $H = 1T$ *e* $T = 1,8K$ *para* $NbSe_2$ [66]. *(b) Imagem de magneto-ótica de* $NbSe_2$ *monocristalino a* $T = 4K$ *no campo da terra* [65].

de vórtices leva o seu nome devido a importância dos seus estudos realizados nesta matéria. A Fig.3.7 mostra alguns exemplos da rede de Abrikosov formada pela penetração de fluxo em supercondutores no estado misto.

## 3.6 Aprisionamento de vórtices em supercondutores (*flux-pinning*)

Vórtices que carregam fluxo na mesma direção em um supercondutor apresentam uma interação repulsiva que pode ser quantificada através da força de Lorentz por unidade de comprimento $\vec{F}_L$, dada por [55]:

$$\vec{F}_L = \vec{J} \times \vec{\Phi}_0 \tag{3.29}$$

Esta força atua sobre um vórtice isolado devido à corrente total $\vec{J}$, que pode ser a corrente gerada pelos outros vórtices, assim como possíveis correntes de transporte aplicadas no supercondutor. Desta forma, as linhas de fluxo deveriam ser capazes de se movimentar sob a ação da força de Lorentz e ajustar a sua densidade de acordo com o campo aplicado.

Em um supercondutor ideal o movimento do sistema de vórtices induzido pela força de Lorentz gera um campo elétrico $\vec{E}$ paralelo a corrente $\vec{J}$ devido a velocidade dos vórtices $\vec{v} \neq 0$ ($\vec{E} = \vec{v} \times \vec{B}$). Este campo elétrico dá origem a uma dissipação de energia no sistema, o que é equivalente a uma resposta resistiva no material que faz que a condutividade perfeita seja perdida. No entanto, em supercondutores reais, inomogeneidades devido a fronteiras de grãos ou defeitos da rede fazem com

que uma barreira de energia deva ser superada para conseguir mover os vórtices. A existência destes defeitos reduzem a energia de condensação relacionada à criação do núcleo normal do vórtice e atuam como poços de potencial atrativos, segurando os vórtices e minimizando a energia. Desta maneira, a força de Lorentz $\vec{F}_L$ deve ser contrabalançada por uma outra força, denominada força de aprisionamento ou força de *pinning* $\vec{F}_p$. Devido a este aprisionamento de vórtices, o fluxo magnético no supercondutor não irá mudar de forma reversível quando o campo externo aplicado varie, e o trabalho necessário para superar esta força de aprisionamento está ligado com algumas perdas no supercondutor. Portanto, este aprisionamento de fluxo é a razão fundamental de porque os supercondutores tipo II exibem histerese quando o campo aplicado muda.

O aprisionamento ou ancoramento de vórtices pode ser de natureza intrínseca, associado aos defeitos naturais do sistema supercondutor, mas também pode ser induzido artificialmente. Assim, centros de aprisionamento (centros de *pinning*) artificiais podem ser introduzidos em supercondutores tipo II para otimizar o aprisionamento de linhas de fluxo, o que consequentemente traz novas propriedades no material como por exemplo o aumento na densidade de corrente crítica supercondutora, fato que possibilita um potencial uso tecnológico do supercondutor. Para que os efeitos do aprisionamento sejam mais efetivos, os centros de ancoramento devem estar numa escala da ordem do comprimento de coerência $\xi$. Vários tipos de imperfeições em supercondutores tem sido estudadas, mas em particular, a fabricação de arranjos de defeitos ordenados com uma geometria e tamanho bem definido são de especial interesse. Uma forma de inserir estes defeitos é por exemplo através de irradiação de íons pesados de alta energia [67], os quais criam cilindros de material não supercondutor com diferentes profundidades. Estes cilindros são conhecidos como defeitos colunares. Outra forma é através de entalhes mecânicos distribuídos em um arranjo periódico de buracos ou também conhecidos como *antidots*. Assim, podemos ter uma rede de centros de aprisionamento consistindo de buracos não completamente perfurados (*blind holes*) [68], ou totalmente perfurados (*through holes*) [69]. Aprisionamento através de arranjos de pontos magnéticos submicrométricos também tem sido estudado [70].

## 3.7 Regimes de movimento de fluxo (*Flux flow* e *Flux creep*)

A corrente total $\vec{J}$ que percorre um supercondutor (corrente de transporte mais corrente de blindagem) produz uma força de Lorentz $\vec{F}_L$, descrita pela eq.(3.29), so-

bre cada vórtice. No entanto, os vórtices permanecerão em seu lugar enquanto esta força for inferior à força de *pinning* $F_p$. Em algum valor de densidade de corrente crítica $J_c$ a força de Lorentz predomina sobre a força de *pinning* [71, 72], dando origem ao movimento da rede de vórtices. Desta forma, no regime que $F_L > F_p$, o movimento dissipativo de vórtices é denominado *flux flow*.

No limite de temperaturas bem abaixo de $T_c$, poderá haver movimento de vórtices devido a uma redução na força de *pinning* que tem origem na ativação térmica da rede. Assim, a energia térmica faz com que os vórtices saltem de um centro de aprisionamento para outro, movimentando-se de uma maneira mais esporádica e lenta [73]. Este regime é denominado *flux creep*.

## 3.8 Modelo de estado crítico: O Modelo de Bean

Como descrito anteriormente, supercondutores tipo II reais apresentam irreversibilidade nas suas propriedades magnéticas a medida que o campo magnético aplicado muda. Esta caraterística aparece como consequência da existência de centros de aprisionamento (*pinning*) e os modelos de estado crítico conseguem descrever este tipo de propriedades. Os modelos de estado crítico postulam que para baixos campos aplicados a parte mais externa da amostra supercondutora se encontra num "estado crítico", em cuja região temos valores especiais de densidade de corrente e campo magnético, e o interior é blindado a partir destes campos e correntes. Nestes modelos, o campo magnético $\vec{B}$ e a densidade de corrente $\vec{J}$ estão acoplados através da relação de Ampere [74]:

$$\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J} \tag{3.30}$$

O modelo de Bean assume que a densidade de corrente no estado crítico sempre tem o seu valor máximo, ou seja a densidade de corrente crítica $J_c$, independentemente do campo aplicado [75, 76]. Isto quer dizer que a uma temperatura específica, o valor da densidade de corrente crítica é constante nas regiões onde existe fluxo penetrado. Para temperaturas $T > T_c$ ou campos $H > H_{c2}$, o valor da corrente crítica é zero. Este modelo de estado crítico tem sido o mais utilizado pois permite a compreensão de forma simples da distribuição de corrente e fluxo num supercondutor.

Vamos considerar uma placa supercondutora infinita de largura $2a$ inicialmente não magnetizada e depois exposta a um campo magnético $\vec{B} = B\hat{z}$ crescente paralelo à sua superfície, como mostrado na Fig.3.8(a). Desta maneira, o campo magnético

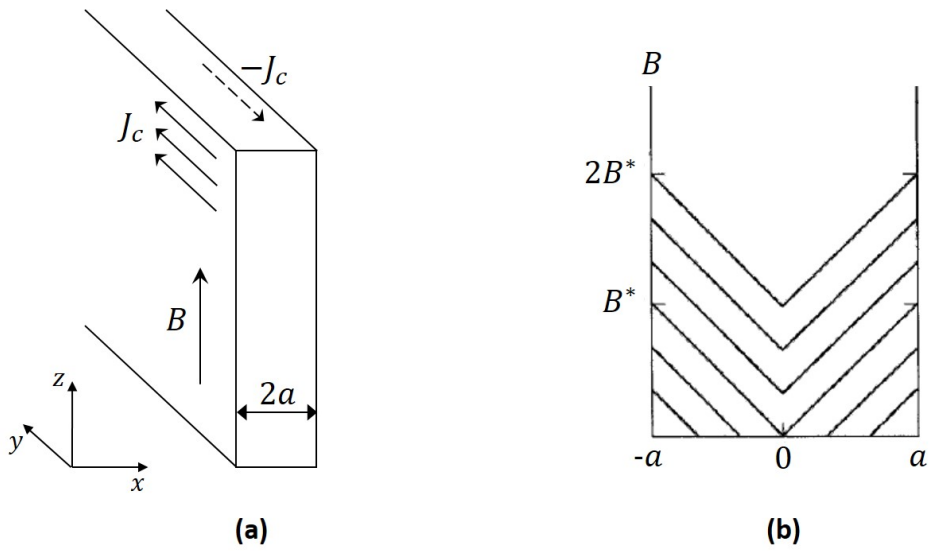



Figura 3.8: *Representação esquemática do modelo de estado crítico de Bean. (a) Placa supercondutora de largura* $2a$ *em configuração de campo paralelo à superfície. (b) Distribuição do perfil de penetração de campo quando o campo magnético aplicado incrementa. Figura adaptada de* [74].

induz correntes de blindagem $\vec{J} = \pm J_c \hat{y}$ que fluem na placa. Utilizando a relação de Ampere da eq.(3.30) obtemos:

$$\frac{\partial B}{\partial x} = \mu_0 J_c \tag{3.31}$$

Desta última equação, observa-se que o campo B diminui linearmente a partir da borda ($x = a$) com inclinação $\mu_0 J_c$, como é ilustrado na Fig.3.8(b). O campo $B^*$ representa o valor de campo aplicado na superfície tal que o fluxo penetrado e a densidade de corrente atingem o centro da amostra. Incrementar o campo aplicado para um valor superior a $B^*$ não gerará mudanças no padrão de penetração, e simplesmente teremos um aumento geral no campo dentro da placa. Os tres primeiros painéis da Fig.3.9 mostram as configurações de campo e densidade de corrente quando o campo aplicado aumenta.

Considerando a situação onde o campo externo é diminuído, a densidade de corrente mudará de sentido progressivamente começando desde a superfície da placa ($x = \pm a$), como ilustrado pelos últimos tres painéis da Fig.3.9. observa-se que quando o campo externo é diminuído o valor do campo no interior da amostra é superior ao valor do campo na superfície, assim, mesmo na situação de campo externo zero teremos fluxo aprisionado no interior da amostra.

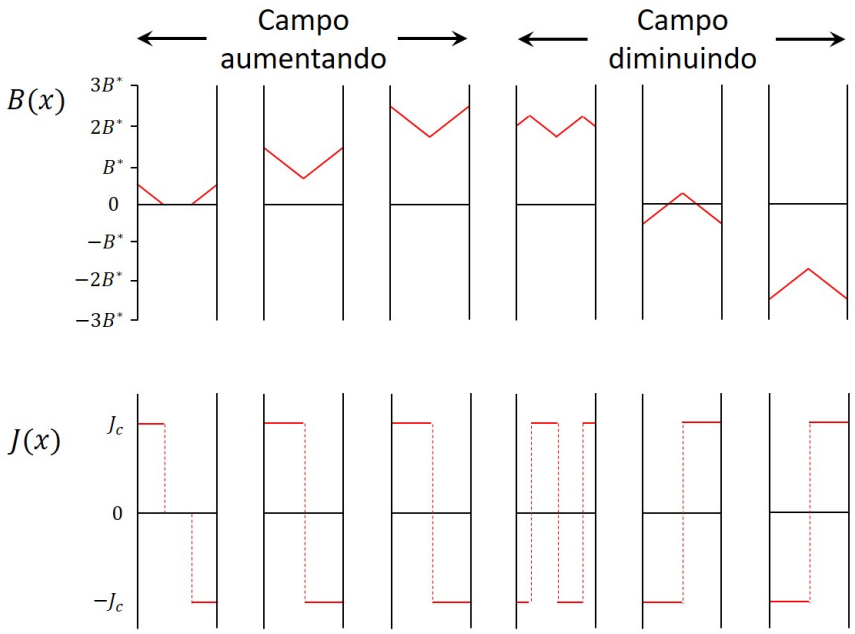



Figura 3.9: *Perfis de penetração de campo e densidade de corrente crítica para uma placa infinita dentro do modelo de estado crítico de Bean. Mostram-se os perfis nas situações de campo externo aumentando e diminuindo. Figura adaptada de* [74].

# Capítulo 4

# Produção e caracterização estrutural de amostras

Este capitulo apresenta as principais técnicas experimentais utilizadas para a fabricação e caracterização estrutural das amostras estudadas. Através dos processos de anodização e eletrodeposição obteve-se nanofios de Ni em substratos de $Al_2O_3$ porosa. O processo de deposição de um filme de Nb através de magneto *sputtering* também é descrito. Difração de raios-X, retroespalhamento Rutherford (RBS) e microscopia de força atômica (AFM) foram usadas para caracterizar estruturalmente as amostras.

## 4.1 Preparação de uma matriz nanoporosa de $Al_2O_3$ contendo nanofios de Ni

Nesta parte descreve-se o processo de obtenção de nanofios de níquel através de eletrodeposição, sobre uma matriz de alumina ($Al_2O_3$ - óxido de alumínio) porosa obtida pelo método amplamente estudado de anodização em dois passos. Como visto anteriormente, este método descoberto por H. Masuka e K. Fokuda [23], permite obter arranjos altamente organizados de nanoporos em lâminas de alumínio.

Para o preparo das amostras utilizaram-se lâminas de alumínio da marca *Alfa Aesar* com espessura de 0,20 mm, e com 99,9995% de pureza. Os substratos de alumínio foram cortados com as dimensões 3,3 cm $\times$ 2,0 cm, sendo aproveitada aproximadamente uma área de 2,0 cm $\times$ 2,0 cm para a deposição de nanofios de níquel.

### 4.1.1 Limpeza da lâmina de alumínio

Um procedimento químico padrão de limpeza é realizado nos substratos de alumínio já cortados. Isto consiste em manter as lâminas de alumínio em acetona durante um período de 6 horas. Após este procedimento, os substratos são submetidos a uma lavagem sob ultra-som em acetona a temperatura ambiente durante 5 min aproximadamente. Finalmente as lâminas são lavadas com álcool etílico e água deionizada. Este tratamento tem a finalidade de proporcionar uma limpeza da superfície e liberá-la de qualquer tipo de sujeira e oleosidade.

### 4.1.2 Eletropolimento

Considerando que a superfície da lâmina de alumínio não é completamente lisa, realizou-se um processo de eletropolimento em solução de $H_2SO_4 + H_3PO_4 + H_2O$ (ácido sulfúrico + ácido fosfórico + água), na proporção de 2:2:1 em volume. Para este processo é aplicada uma tensão de 15V DC durante aproximadamente 6 min. Depois, o substrato é imerso em uma solução de NaOH a 3,0 mol/L por aproximadamente 30 segundos. Após este tratamento, a lâmina é enxaguada em água deionizada e está em condições para a primeira anodização.

### 4.1.3 Anodização em dois passos

Para realizar as anodizações a lâmina de alumínio é ligada no polo positivo de uma célula eletrolítica e no polo negativo é usado um eletrodo de grafite de dimensões maiores do que a lâmina de alumínio. Utilizou-se uma solução de ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) 0,3 M mantida a uma temperatura de 5° C para ambas anodizações.

A primeira anodização realizou-se aplicando uma tensão de trabalho de 40V DC durante um tempo de 30 min. Estes parâmetros foram os mesmos para todos os substratos na primeira anodização. Durante esta etapa forma-se uma primeira camada de óxido de alumínio (alumina) contendo uma rede de nanoporos organizados aleatoriamente, motivo pelo qual é feito um processo de remoção, deixando uma matriz de alumínio com um padrão de concavidades bastante regular, a qual servirá de guia para a formação de novos nanoporos na segunda anodização. A Fig.4.1(a),(b) e (c) mostra um esquema destas etapas.

O processo de remoção é realizado colocando a amostra em uma solução de $H_2CrO_4$ (ácido crômico) 0,2 mol/L + $H_3PO_4$ (ácido fosfórico) 0,3 mol/L, a uma temperatura aproximada de 50° C, durante 40 min.

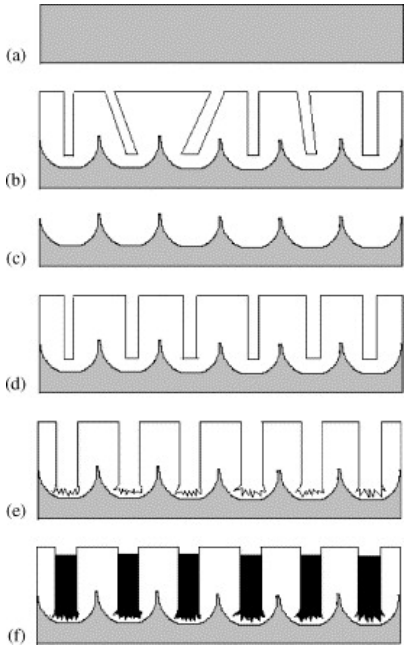


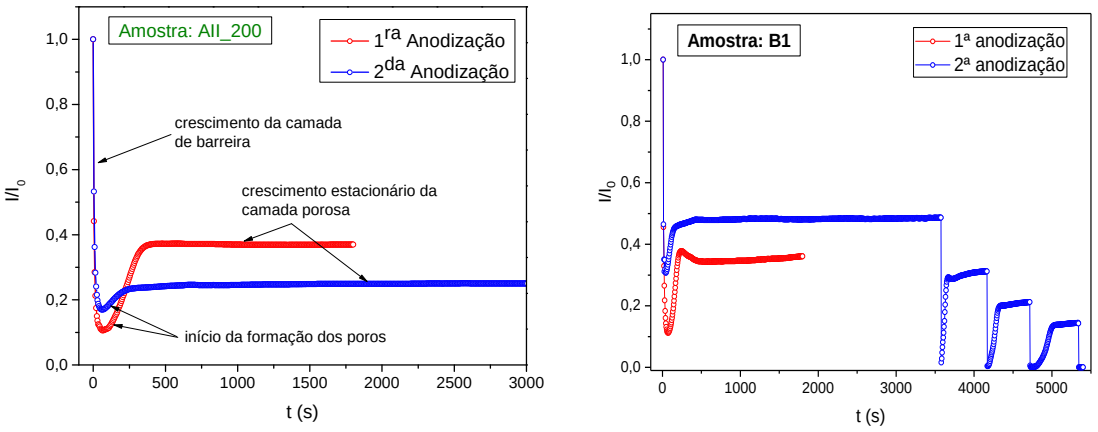

Figura 4.1: *Perfil da amostra em cada etapa de fabricação da alumina porosa. (a) lâmina de Al, (b) primeira anodização, (c) após remoção da camada de óxido, (d) segunda anodização, (e) ampliação e afinamento da camada de barreira, (f) após eletrodeposição do metal.* [77]

Após este ataque de remoção química, realiza-se a segunda anodização, fase que é responsável pelo ordenamento hexagonal dos poros [77]. Neste processo, através da manipulação dos parâmetros experimentais, como tensão, tempo de anodização, temperatura, concentração da solução, é possível obter amostras com diferentes diâmetros e comprimentos de poros.

Em uma primeira etapa (amostras "A") foram preparados substratos com diferentes tensões durante a segunda anodização com o intuito de formar nanoporos de diferentes diâmetros. Desta forma, separamos estes substratos em 3 subgrupos: AI, AII e AIII, que diferenciam-se unicamente na tensão aplicada na segunda anodização. As tensões utilizadas foram: $V_I = 20$V, $V_{II} = 26$V e $V_{III} = 32,5$V para os grupos AI, AII e AIII respectivamente. O tempo de anodização foi de 60 min.

Em uma segunda etapa de preparação de amostras (amostras "B"), foi utilizado o mesmo procedimento da preparação dos substratos de alumina porosa do grupo "A" até a primeira anodização. Na segunda anodização aplicou-se uma tensão DC de $V = 35$V por um período de 60 min. Após este intervalo de tempo a tensão é diminuída gradualmente em 5V a cada 10 min durante mais 30 min.

O comportamento da corrente em função do tempo durante os processos de anodização foi registrado para cada um dos substratos. Por exemplo, a Fig.4.2 mostra o comportamento da corrente na célula eletrolítica durante a primeira e




(a) (b)

Figura 4.2: *Comportamento da corrente elétrica através da célula eletrolítica durante os processos de anodização nas amostras (a) AII_200 e (b) B1.*

segunda anodização para as amostras AII_200 e B1. A alta corrente inicial e o seu rápido decaimento está associado à formação de uma camada barreira de óxido, com uma alta resistividade elétrica. O mínimo da corrente é relacionado com o início da formação dos poros, que continua até atingir um crescimento constante. Em todos os substratos anodizados foi observado o mesmo perfil de corrente em função do tempo, o que é compatível com a formação correta dos nanoporos como pode ser encontrado na literatura [77].

### 4.1.4 Eletrodeposição AC

Após a segunda anodização, os substratos estão prontos para preencher os nanoporos com o metal de interesse, no nosso caso níquel (Ni), através da técnica de eletrodeposição AC. A solução eletrolítica usada foi $NiSO_4 6H_2O$ a 0,1 mol/L + $H_3BO_3$ a 45 g/L a temperatura ambiente. As deposições foram realizadas através da aplicação de uma tensão AC. Para isso utilizou-se um gerador de onda com sinal senoidal, tensão pico-pico de $V_{pp} = 9,5$ V, e frequência de 100 Hz. Foram usados diferentes tempos de deposição para cada grupo de substratos, variando desde deposições de 60 s até 500 s. Na Fig.4.3 mostra-se a variação da corrente com o tempo para a amostra AII_120 durante o processo de eletrodeposição. O comportamento desta curva indica a deposição eficiente do material ferromagnético dentro dos poros. Para esta amostra o tempo de deposição foi de 120 s.

A relação de amostras obtidas até a etapa de eletrodeposição mostra-se de forma resumida na Tabela 4.1. Dentro do grupo de amostras "A" temos 3 subgrupos, diferenciados pela tensão utilizada durante a segunda anodização, fator que influencia

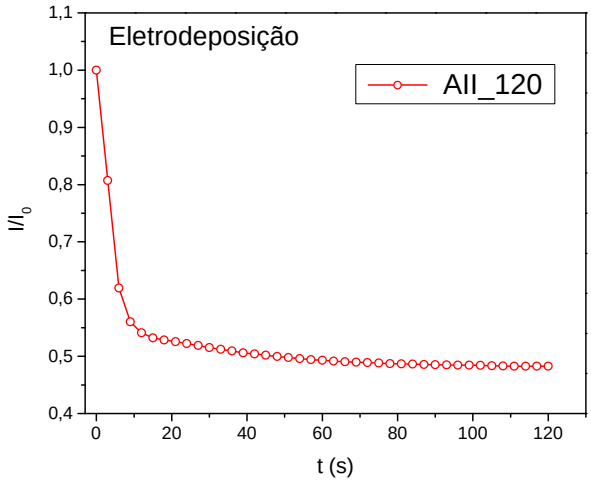



Figura 4.3: *Comportamento da corrente durante o processo de eletrodeposição na amostra AII_120.*

diretamente nos diâmetros de poro em cada subgrupo. Desta forma, sendo $d$ o diâmetro de poro, temos que a relação $d_I < d_{II} < d_{III}$ deveria ser satisfeita. Por outro lado, maiores tempos de eletrodeposição indicariam mais quantidade do metal depositado nos poros, consequentemente obtemos nanofios mais compridos. Estas diferenças de diâmetros e comprimentos de nanofios serão refletidos nas propriedades magnéticas apresentadas nos próximos capítulos.

Para o caso das amostras "B" foram produzidos no total 6 substratos com nanoporos, todos eles contendo poros com diâmetros aproximadamente iguais, pois os

Tabela 4.1: *Amostras obtidas pelos processos de anodização e eletrodeposição AC. Todas as amostras do grupo "A" possuem nanofios de níquel. As amostras B1, B2, B3 e B4 também contêm nanofios do material ferromagnético, enquanto que B5 e B6 só possuem a matriz nanoporosa vazia.*

| Tempo de deposição | **amostras A** | | |
|---|---|---|---|
| | I | II | III |
| 60 s | AI_60 | AII_60 | AIII_60 |
| 120 s | AI_120 | AII_120 | AIII_120 |
| 200 s | AI_200 | AII_200 | AIII_200 |
| 300 s | AI_300 | AII_300 | AIII_300 |
| | **amostras B** | | |
| 500 s | B1 | | |
| 250 s | B2 | | |
| 150 s | B3 | | |
| 70 s | B4 | | |
| 0 s | B5 e B6 | | |

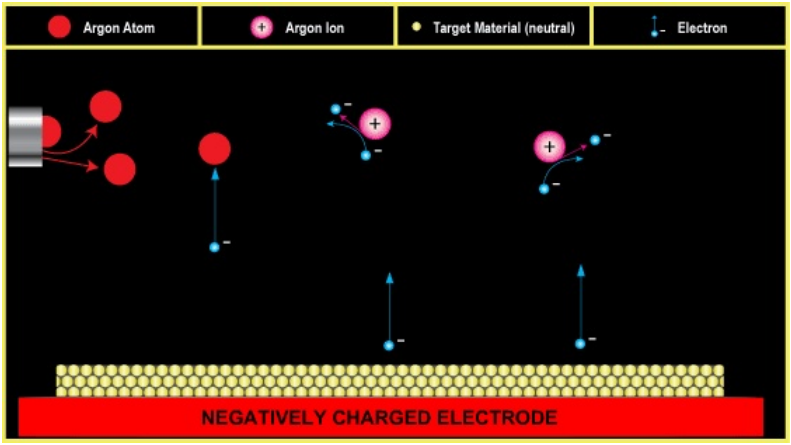
processos de anodizações foram os mesmos. Selecionamos 4 substratos nanoporosos para fazer a eletrodeposição do Ni. Para cada um destes substratos utilizou-se diferentes tempos de deposição (Tabela 4.1), gerando assim 4 amostras com diferente quantidade de Ni, ou seja, com 4 comprimentos de nanofios diferentes. Como mostrado na Tabela 4.1, as amostras B1, B2, B3 e B4 possuem nanofios de Ni, enquanto que as amostras B5 e B6 contem unicamente a matriz porosa de alumina vazia.

## 4.2 Crescimento de filmes por *magnetron sputtering*

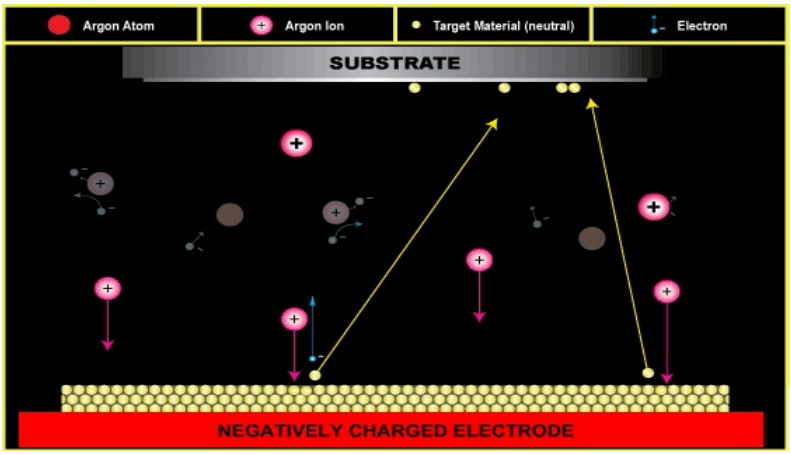
A deposição por *sputtering* é uma técnica de deposição física de vapor (PVD, *physical vapor deposition*) para a produção de filmes finos de um material sobre algum tipo de substrato específico. Nos processos PVD, o material a ser depositado (alvo) é transformado em vapor por um processo físico de colisão e direcionado para um substrato em um ambiente de vácuo ou plasma gasoso em baixa pressão, onde se condensa formando um filme do material.

Dependendo da montagem experimental do sistema de *sputtering*, a técnica de deposição pode-se classificar em: diodo *sputtering* DC, diodo *sputtering* RF e *magnetron sputtering*. A técnica de diodo *sputtering* DC é talvez a mais simples, e consiste em dois eletrodos dentro de uma câmara de vácuo equipada com um bombeamento adequado de fluxo de gás, usualmente argônio (Ar). No cátodo é posicionado o alvo do material a ser depositado e é mantido a um potencial negativo, e no ânodo é posicionado o substrato. Os elétrons livres, sempre presentes, são acelerados desde o cátodo, e no seu caminho vão se aproximar dos elétrons das camadas mais externas dos átomos de Ar, gerando assim íons $Ar^+$, como mostrado na Fig.4.4(a). Estes íons carregados positivamente são acelerados para o cátodo, colidindo na superfície do alvo. O bombardeio de íons $Ar^+$ consegue remover principalmente átomos neutros do alvo através de transferência de energia e momento, os quais são posteriormente condensados sobre o substrato [78], como mostrado na Fig.4.4(b). Elétrons livres adicionais também são gerados nestas colisões, eles contribuem à formação de íons e à continuidade do plasma [79]. Durante o processo, alguns elétrons livres encontram o seu caminho de volta para as camadas eletrônicas externas dos íons de $Ar^+$, tornando-os átomos neutros novamente. Assim, quando esses elétrons retornam a um estado fundamental, o átomo do gás neutro resultante libera a energia ganha na forma de um fóton, dando aquela cor caraterística ao plasma [79].

As principais desvantagens da deposição de diodo *sputtering* são as baixas ta-




(a)




(b)

Figura 4.4: *Diagrama esquemático do processo de deposição por diodo sputtering DC. (a) elétrons ionizando átomos neutros de Ar, (b) íons de* $Ar^+$ *removendo átomos do alvo.* [79]

xas de deposição, devido à baixa densidade de plasma, e o intenso bombardeio de elétrons na superfície do substrato, o que pode ocasionar superaquecimento e danos estruturais na amostra.

O desenvolvimento do *magnetron sputtering* lida com ambos os problemas simultaneamente. Esta configuração é similar à do diodo *sputtering*, mas incorpora um conjunto de ímãs permanentes por trás do cátodo com a função de formar um campo magnético diretamente acima do alvo, como mostrado na Fig.4.5. Estes ímãs aprisionam os elétrons livres no campo magnético, reduzindo significativamente a probabilidade de colisão com o substrato, comparado ao caso do diodo *sputtering*. Ao mesmo tempo, os elétrons nesta região aumentam a probabilidade de ionização dos átomos de Ar em várias ordens de grandeza, gerando um plasma perto da superfície do alvo e muito denso. Este acréscimo de íons aumenta consideravelmente a velocidade à qual o material do alvo é removido e, consequentemente, aumenta a

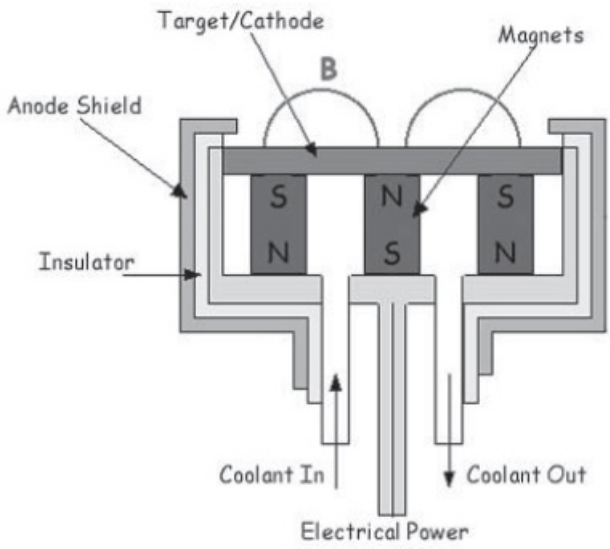



Figura 4.5: *Esquema da configuração magnetron.* [78]

taxa de deposição do material. Na Fig.4.6 mostra-se um esquema do processo de deposição através de *magnetron sputtering*.

A montagem experimental que possui o Laboratório de materiais magnéticos (LMM) é a de *magnetron sputtering*. O equipamento de *sputtering* é o modelo ATC-2000 fabricado por *AJA International Inc.* Ele é constituído por uma câmara principal, uma ante-câmara, dois sistemas de vácuo, sistemas de injeção de gases, e o painel de controle. Na câmara principal encontram-se quatro canhões (*guns*) *magnetron sputtering* que permitem a operação de fontes DC (corrente continua) e fontes RF (radio frequência). A Fig.4.7 mostra estes canhões onde são posicionados os alvos que vão ser utilizados durante a deposição. Próximo a cada um dos canhões encontra-se a entrada de gás de argônio utilizado para gerar o plasma, o qual é con-

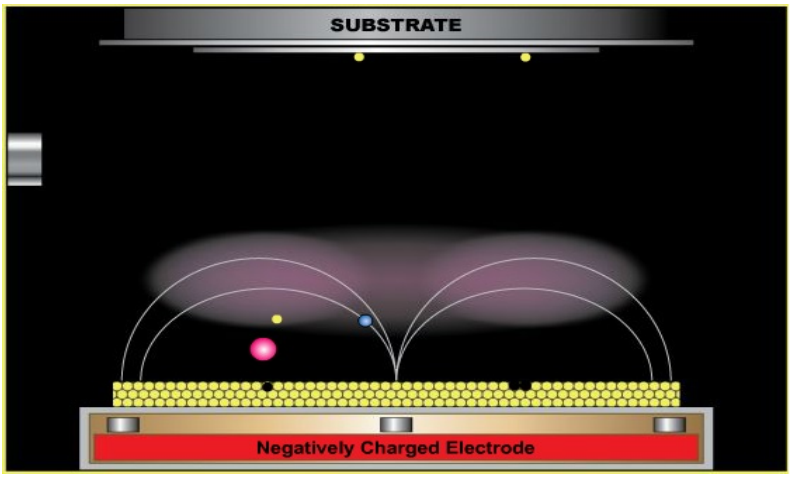



Figura 4.6: *Diagrama esquemático do processo de deposição por magnetron sputtering.* [79]

Figura 4.7: *Fotografia do interior da câmara principal. Os quatro canhões magnetron sputtering são mostrados.*

trolado por um fluxômetro. Na parte superior da câmara principal é montado um cabeçote onde é fixado o porta substratos. Este cabeçote possui duas lâmpadas que permitem aquecer o porta substratos para realizar deposições em altas temperaturas. As lâmpadas possibilitam atingir temperaturas de até aproximadamente 600 °C.

No nosso trabalho foi utilizado unicamente a deposição com fontes DC. Todas as nossas amostras de matrizes porosas de alumina contendo nanofios de Ni foram usadas como substratos, com o intuito de depositar um filme de material supercondutor (Nb - nióbio) sobre elas. Após a deposição de Nb também foi depositada uma fina camada de Ag para evitar oxidação na superfície. O processo é iniciado na câmara principal de alto vácuo, com uma pressão de base da ordem de $10^{-7}$ Torr. Após atingir esta pressão, a câmara é preenchida com o gás de trabalho, no caso gás de Ar, para gerar o plasma em pressões da ordem de $10^{-3}$ Torr, e assim começar a deposição.

As deposições sobre os substratos do grupo de amostras "A" foram realizadas nas

Tabela 4.2: *Parâmetros utilizados no sputtering para o crescimento de filme de Nb e Ag nas amostras do grupo "A".*

| Elemento depositado | Potencia DC (W) | Temp. do substrato (°C) | Pressão do Ar (mTorr) | Fluxo do Ar (sccm) | Tempo de deposição |
|---|---|---|---|---|---|
| Nb | 325 | 300 | 1,6 | 16,9 | 30'18" |
| Ag | 100 | ambiente | 5 | 20 | 37" |

mesmas condições e com os mesmos parâmetros de deposição em todas as amostras. Desta forma é garantido que o filme supercondutor tenha aproximadamente a mesma espessura e qualidade em todas as amostras deste grupo. O tempo de deposição e demais parâmetros foram escolhidos baseado em estudos prévios [80]. A Tabela 4.2 mostra o conjunto de parâmetros utilizados, como a potência nas fontes, a temperatura de deposição, e a pressão da câmara na atmosfera de argônio. O tempo de deposição do Nb é tal que o filme correspondente seja de aproximadamente 200 nm de espessura. Para o caso da deposição de Ag o tempo corresponde a uma espessura esperada de 10 nm aproximadamente.

As deposições utilizando os substratos do grupo "B" foram divididas em 3 grupos, os quais se diferenciam em alguns parâmetros de deposição usados no Nb. Chamamos estes grupos de deposições como "a", "b" e "c". Um substrato de silício (Si) foi introduzido em cada grupo de deposição para ser utilizado como amostra de referência. A Tabela 4.3 mostra de forma resumida os parâmetros utilizados no *sputtering* para estas deposições.

As amostras com os parâmetros de deposição "a" e "b" tiveram o Nb depositado a temperatura de 300 °C, enquanto que as do grupo "c" foram a temperatura ambiente. A espessura da camada de Nb para as amostras do grupo "a" e "c" são aproximadamente iguais ($\sim$ 100 nm), por causa de terem o mesmo tempo de deposição. No entanto, as amostras do grupo "b" possuem espessura de Nb na metade do valor ($\sim$ 50 nm) em relação as amostras dos outros dois grupos.

Após estes processos de deposição nos substratos do grupo "B", obtivemos finalmente 3 grupos de amostras definidos pelos parâmetros de deposição do filme de Nb (a, b, c). Cada grupo é formado por 4 amostras "B" contendo nanofios (com diferentes comprimentos), 1 amostra "B" sem nanofios e 1 amostra com substrato de

Tabela 4.3: *Parâmetros de crescimento utilizados no sputtering para os 3 grupos de deposições realizadas nas amostras do grupo "B". Os parâmetros de deposição da Ag foram os mesmos em todas as deposições.*

| Grupo de deposição | Elemento depositado | Potência DC (W) | Temp. (°C) | Pressão do Ar (mTorr) | Fluxo do Ar (sccm) | Tempo de deposição |
|---|---|---|---|---|---|---|
| **a** | Nb | 325 | 300 | 1,6 | 16,9 | 15'10" |
| **b** | Nb | 325 | 300 | 1,6 | 16,9 | 7'35" |
| **c** | Nb | 325 | ambiente | 1,6 | 16,9 | 15'10" |
| | Ag | 100 | ambiente | 5 | 20 | 37" |

Tabela 4.4: *Mostram-se os 3 grupos de deposições (a, b, c) nas amostras "B". Cada grupo possui 4 amostras contendo nanofios (NF), 1 amostra sem nanofios e 1 amostra com substrato de silício.*

| Grupo | **amostras B** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Substratos com NF | | | | Substratos sem NF | Substrato de silício |
| **a** | B1a | B2a | B3a | B4a | B5a | Si_a |
| **b** | B1b | B2b | B3b | B4b | B5b | Si_b |
| **c** | B1c | B2c | B3c | B4c | B6c | Si_c |

silício. A Tabela 4.4 apresenta de maneira simples a organização final das amostras "B" obtidas depois das deposições de Nb.

## 4.3 Caracterização por retroespalhamento Rutherford (RBS)

A técnica de retroespalhamento Rutherford (RBS - *Rutherford backscattering spectrometry*), é uma técnica de caraterização não destrutiva, que é amplamente utilizada para determinar a espessura de filmes finos, assim como quantificar a concentração dos elementos químicos presentes em uma amostra através do retroespalhamento de um feixe de íons ($He^+$) mono-energéticos. Através desta técnica mede-se a energia das partículas retroespalhadas pela interação com os íons ou átomos da rede cristalina da amostra em estudo ou também chamado alvo. Um detetor coleta essas partículas gerando um sinal elétrico que é proporcional à energia do íon espalhado. Desta forma é possível obter um espectro de contagens das partículas espalhadas em função da faixa de energia.

Na colisão, a partícula espalhada transfere energia para o átomo estacionário do alvo. Essa redução na energia cinética da partícula espalhada está relacionada à razão entre a sua massa e a massa do átomo alvo, e esta dependência permite determinar a identidade do alvo. A espessura do filme pode ser inferida a partir da perda de energia do íon no seu percurso no interior do material, considerando o fato que esta perda de energia ocorre através de colisões com os elétrons no material e que a probabilidade de colisão entre um íon de $He^+$ e um núcleo atômico é muito pequena comparada à interação com os elétrons. Desta maneira, a perda de energia é diretamente proporcional ao comprimento da trajetória percorrida pelo íon no interior da amostra [81].

A análise de RBS pode ser explicada através do modelo teórico clássico do espalhamento elástico entre dois corpos com energias da ordem de 2 MeV. Assim, dentro deste intervalo de energia e aplicando as leis de conservação de energia e momento, encontra-se a relação entre a energia inicial $E_0$ a energia final $E_1$ dado por:

$$\frac{E_1}{E_0} = \left[ \frac{(1 - (\frac{M_1}{M_2})^2 \sin^2\theta)^{1/2} + (\frac{M_1}{M_2})\cos\theta}{1 + (\frac{M_1}{M_2})} \right]^2 \tag{4.1}$$

onde a relação $E_1/E_0$ é denominado fator cinemático $K_M$. $M_1$ e $M_2$ correspondem à massa do íon incidente e à massa do átomo espalhador respetivamente, e o parâmetro $\theta$ é o ângulo de espalhamento. Desta maneira, a partir da eq.(4.1) podemos obter a massa $M_2$ do átomo do alvo.

Um outro parâmetro importante é a seção de choque de espalhamento ($\Gamma$) que representa a probabilidade de detetar íons $He^+$ retroespalhados por átomos do alvo. Considerando que o detetor capta partículas em um angulo sólido $\Omega$, é definida a seção de choque diferencial como:

$$\frac{d\Gamma}{d\Omega} = \frac{1}{\sigma}\left[\left(\frac{dQ}{d\Omega}\right)\frac{1}{Q}\right] \tag{4.2}$$

onde $\sigma$ é o número de átomos por unidade de área na amostra, $Q$ é o número de íons incidentes, e $\Omega$ é o angulo sólido do detetor.

Por outro lado, o número de partículas detetadas ($A$) está relacionado com a seção de choque diferencial através da equação:

$$A = \left(\frac{d\Gamma}{d\Omega}\right) Q\sigma \tag{4.3}$$

A partir desta equação determina-se a densidade atômica superficial do alvo.

Íons leves e rápidos como os de $He^+$ com 2 MeV, perdem energia em seu caminho devido a colisões com o sólido, principalmente por colisões inelásticas eletrônicas [81]. Definindo $x$ como a distância a partir da superfície do material, temos que a perda de energia por profundidade, conhecida como poder de freamento é dado por:

$$S = -\frac{dE}{dx} \tag{4.4}$$

Todos os parâmetros acima mencionados desempenham um papel fundamental em programas computacionais que simulam espectros RBS. Desta maneira, através da comparação entre os espectros experimentais e simulados é possível determinar a composição e a espessura da amostra em análise.

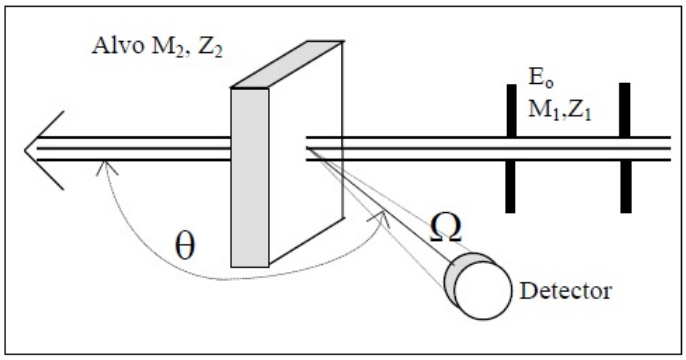
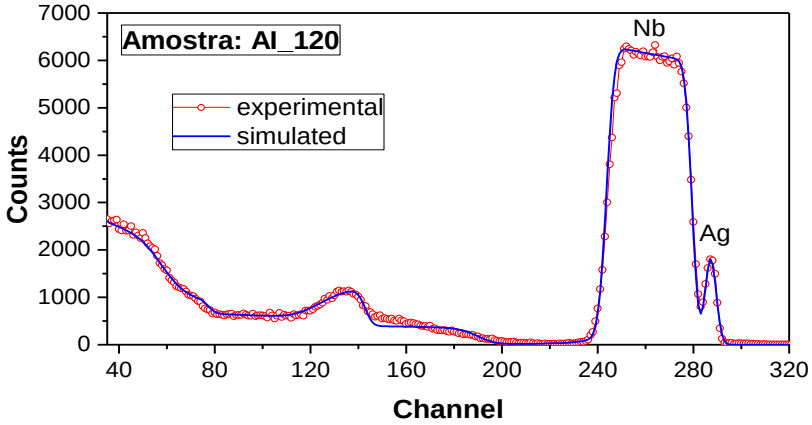



Figura 4.8: *Esquema simplificado do arranjo experimental utilizado para as medidas de RBS.* [81]

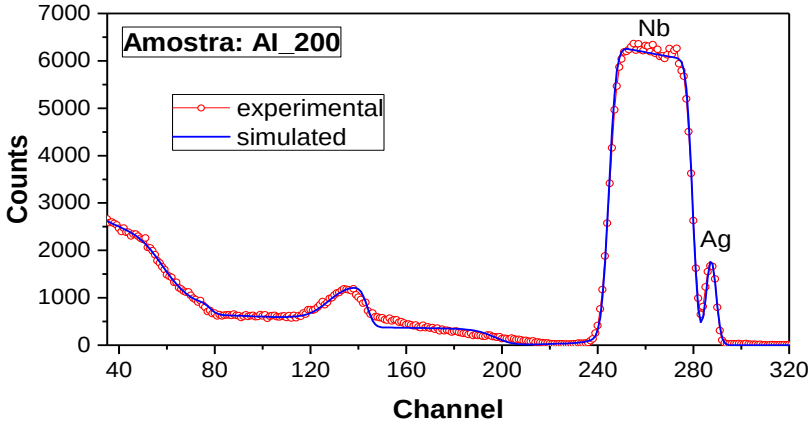
As medidas por RBS foram realizadas no Laboratório de Análise de Materiais por Feixe Iônico (LAMFI), usando um feixe de íons de $He^+$ com energia de 2.2 MeV. A geometria do arranjo experimental é esquematizada na Fig.4.8. As simulações dos espectros RBS foram realizadas usando o programa SIMNRA, e através da comparação com os espectros experimentais foi possível estimar a espessura das camadas de nióbio e prata nas amostras.

Dado que as deposições dos filmes de Nb e Ag nas amostras "A" foram realizadas com os mesmos parâmetros e nas mesmas condições, foram selecionadas só algumas amostras deste grupo para as medidas de RBS. Portanto, os resultados obtidos nas amostras analisadas representam em boa aproximação as espessuras das camadas de Nb e Ag em todas as amostras "A". Na Fig. 4.9 mostram-se os espectros RBS e as respectivas simulações para as amostras AI_120 e AI_200. Observamos que os dados simulados (azul) se ajustam em uma boa aproximação aos dados experimentais (vermelho), permitindo obter uma boa estimativa para as espessuras dos filmes depositados. A Tabela 4.5 mostra os valores obtidos para as espessuras das camadas de Nb e Ag para estas duas amostras. Note-se que, como era de se esperar, os valores encontrados são bastante próximos.

Para determinar as espessuras dos filmes depositados nas amostras "B" utilizamos as amostras com substrato de silício Si_a, Si_b e Si_c. Na Fig.4.10 podem-se observar os espectros obtidos das medidas RBS (vermelho) e as simulações feitas no programa SIMNRA (azul). Nos gráficos também são mostradas as contribuições individuais de cada elemento ao espectro simulado. A partir do bom ajuste dos dados simulados é possível obter uma boa estimativa para as espessuras das camadas de Nb e Ag das três amostras analisadas. A Tabela 4.5 mostra os valores das espessuras obtidas para estas amostras. Observa-se nas amostras Si_a e Si_c, que a espessura da camada de Nb é quase a mesma e bastante próxima do valor esperado de 100




(a)




(b)

Figura 4.9: *(a) Espectro RBS (vermelho) e simulação (azul) para a amostra AI_120. (b) Espectro RBS e simulação para a amostra AI_200.*

nm, isto devido que o tempo de deposição foi o mesmo, como mostrado na Tab.4.3. Nota-se também que a amostra do grupo Si_b possui uma espessura de Nb da ordem de 50 nm, que corresponde à metade em comparação a espessura das outras duas amostras, resultado que também era esperado.

Tabela 4.5: *Espessuras das camadas de Ag e Nb obtidas do análise dos espectros RBS das amostras selecionadas.*

| Amostra | Espessura $d_{Ag}$ (nm) | Espessura $d_{Nb}$ (nm) |
|---|---|---|
| AI_120 | 8 | 219 |
| AI_200 | 7 | 214 |
| Si_a | 7 | 99 |
| Si_b | 7 | 53 |
| Si_c | 8 | 97 |

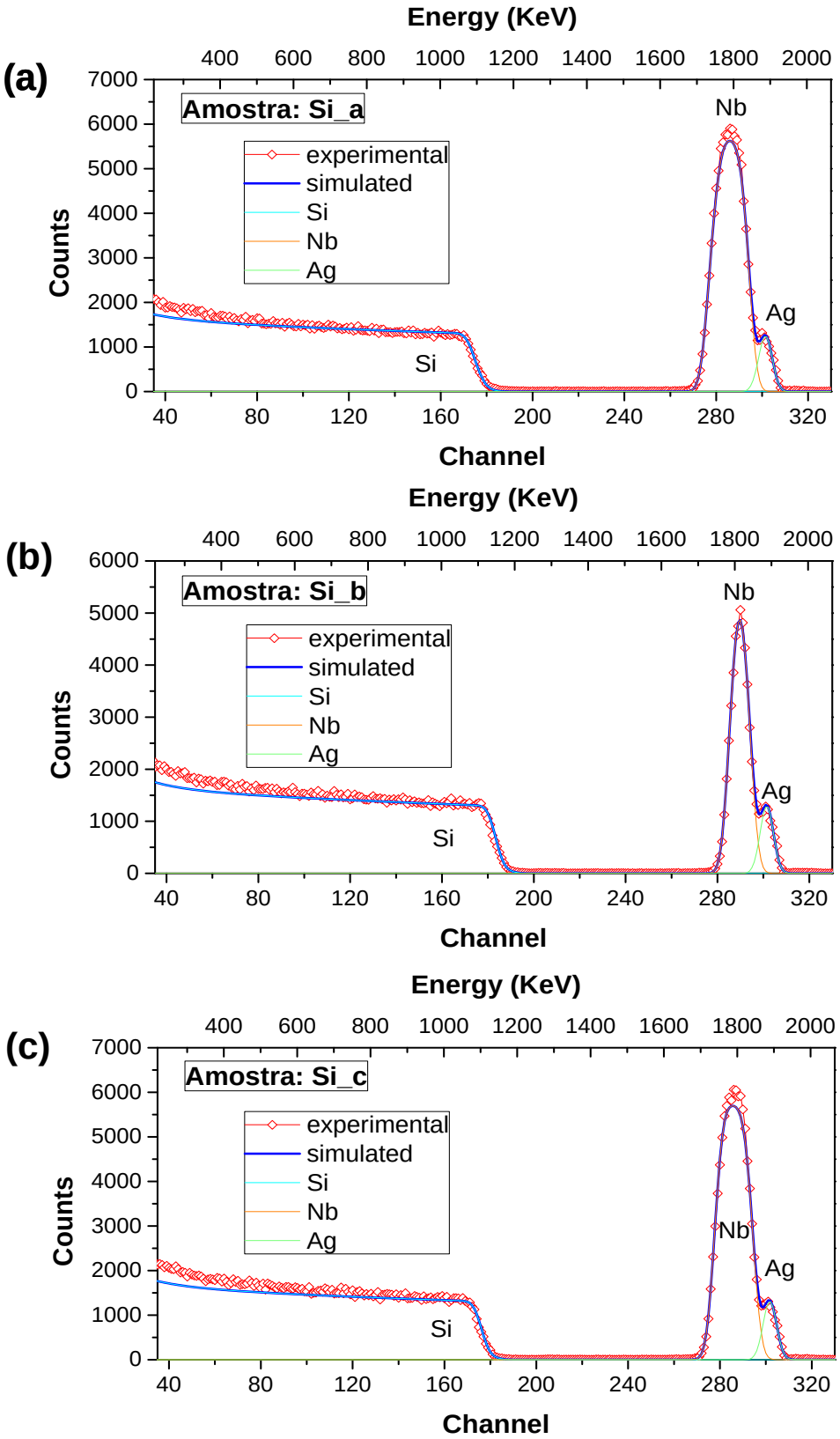



Figura 4.10: *Mostram-se os espectros RBS (vermelho) e simulação (azul) para: (a) amostra Si_a, (b) amostra Si_b, (c) amostras Si_c. Nas outras cores são mostradas as contribuições individuais de cada elemento ao espectro simulado.*

## 4.4 Caracterização por difração de raios-X (XRD)

A técnica de difração de raios-X é uma técnica não destrutiva amplamente utilizada para identificar a estrutura cristalina de um material e as fases presentes no mesmo. Ela é baseada na interferência construtiva que experimenta um feixe de raios-X ao ser difratado pelos centros atômicos em um cristal. Para a ocorrência de difração é necessário que o comprimento de onda da radiação incidente seja da mesma ordem de grandeza do espaçamento interatômico do material analisado [82]. A difração de raios-X segue a conhecida Lei de Bragg dado por:

$$2d_{h,k,l} \sin\theta = n\lambda \tag{4.5}$$

onde $h, k, l$ são os indices de Miller do plano $(h, k, l)$, $d_{h,k,l}$ é a distância interplanar da familia de planos $(h, k, l)$, $\lambda$ é o comprimento de onda dos raios-X incidentes, $\theta$ é o ângulo de difração, e $n$ é um número inteiro que indica a ordem de reflexão.

A Fig.4.11 mostra um diagrama de dois feixes com comprimento de ondas iguais sendo difratados em planos cristalográficos sucessivos da rede cristalina. Um padrão de difração é obtido através da medição da intensidade da radiação espalhada como função do ângulo de difração. Picos intensos, conhecidos como picos de Bragg, são obtidos no difratograma nos pontos em que os ângulos de difração satisfazem a condição de Bragg (eq. 4.5).

Em filmes policristalinos os grãos estão distribuídos aleatoriamente, como esquematizado na Fig.4.12(a). Para analizar a estrutura cristalina deste tipo de amostras, é usual utilizar uma configuração de medida denominada $\theta - 2\theta$, que é ilustrada na Fig.4.12(b). Nesta configuração o feixe de raios-X incide com um angulo $\theta$ relativo à superfície da amostra, enquanto o detector coleta as informações na posição $2\theta$. Com este arranjo simétrico, apenas os planos paralelos à superfície contribuem para

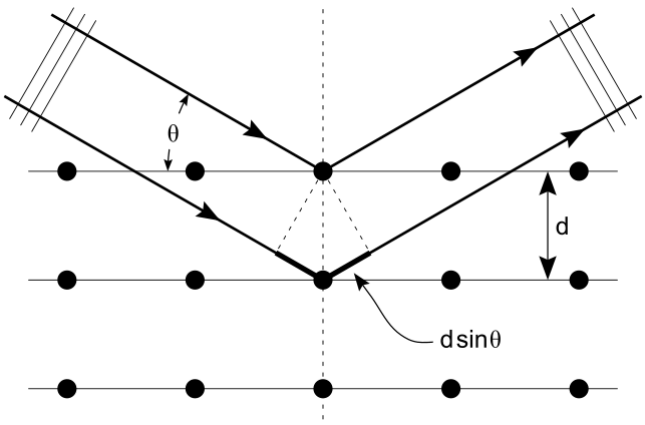



Figura 4.11: *Diagrama esquemático mostrando a difração de Bragg.*

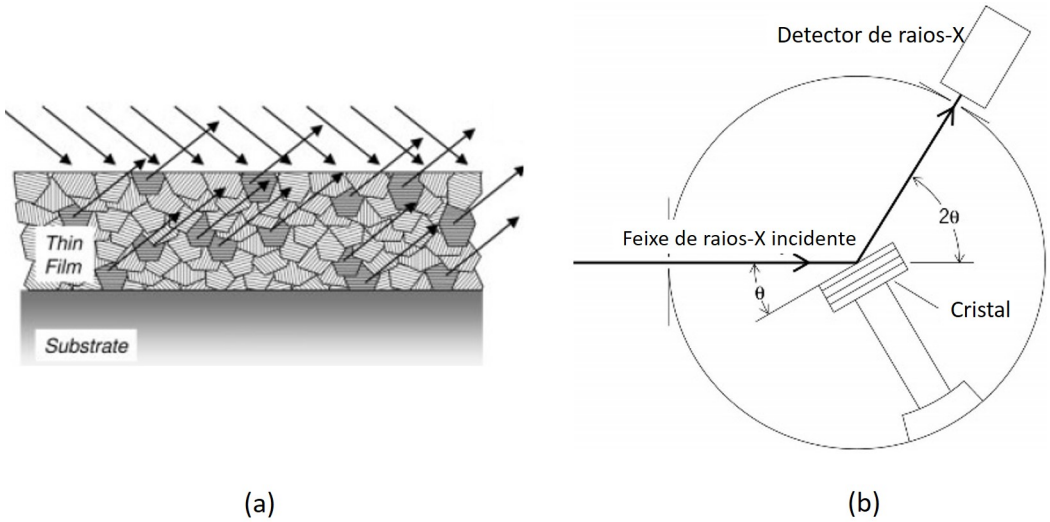



Figura 4.12: *(a) Difração de raios-X para um filme fino policristalino* [83]. *(b) Diagrama esquemático de uma medida de raios-X na configuração* $\theta - 2\theta$ [84].

as reflexões de Bragg. Assim, a intensidade de cada pico no difratograma de raios-X é a contribuição de grãos com planos paralelos à superfície.

Em difração de raios-X o termo grão ou partícula refere-se à agrupação de pequenas unidades cristalinas denominadas cristalitos. Geralmente, o conjunto de estes cristalitos formam um grão em uma amostra cristalina. O tamanho de cristalito não deve ser confundido com o tamanho de grão de uma amostra cristalina, embora algumas vezes possam coincidir [85].

Nos difratogramas de raios-X, a largura dos picos de Bragg pode se ver afetada por características microestruturais como formato do cristalito, distorção da estrutura cristalina, bem como por fatores instrumentais como a divergência do feixe incidente [83]. No entanto, a principal causa do alargamento dos picos de Bragg é pelos pequenos tamanhos de grãos ou, para ser mais precisos, pelo tamanho do cristalito. Da análise dos difratogramas de raios-X, é possível determinar de forma aproximada o tamanho médio dos cristalitos a través da formula de Scherrer [82], dada por:

$$t = \frac{0,9\ \lambda}{\beta_{1/2} \cos\theta} \tag{4.6}$$

onde $t$ é o diâmetro de cristalito, $\lambda$ é o comprimento de onda da radiação incidente, $\beta_{1/2}$ é a largura a meia altura do pico de difração e $\theta$ é o angulo de Bragg.

As medidas de difração de raios-X foram realizadas no Laboratório de Cristalografia do departamento de Física Aplicada do IFUSP. As amostras foram irradiadas

sobre um porta amostras de vidro usando uma fonte de radiação Cu - $K_\alpha$ com comprimento de onda $\lambda = 1,5418$ Å filtrada por uma lâmina de níquel, tensão de 40 kV e corrente de filamento de 30 mA. A configuração do equipamento utilizado para estas medidas foi a configuração $\theta - 2\theta$, como mostrada na Fig.4.12(b). A varredura do ângulo de espalhamento durante as medidas foi em intervalos de 0,05°.

Inicialmente realizamos uma medida de raios-X para um substrato poroso de $Al_2O_3$/Al sem filme depositado. A Fig.4.13 mostra o difratograma obtido, onde aparecem picos bem definidos referentes ao alumínio Al, mas nenhum pico de $Al_2O_3$ é mostrado. Isto indica que a alumina cresce sem um ordenamento cristalino definido, sugerindo que este óxido é amorfo. Neste difratograma podem-se ver os picos correspondentes às reflexões nas direções (111), (200), (220) e (311). A identificação dos picos realizou-se através de comparação com a base de dados cristalográficos PDF 2003. As variações no perfil de intensidade dos picos em cada amostra pode estar relacionada a uma mudança da textura cristalográfica nas mesmas. As possíveis causas disso deve-se aos diferentes parâmetros de crescimento utilizados durante a obtenção das amostras, como por exemplo as voltagens usadas durante o processo de anodização.

Nos difratogramas mostrados nas figuras (4.14) e (4.15), correspondentes as amostras AI_120 e AII_200, obtidas com diferentes tensões de anodização, podem-se ver claramente os picos caraterísticos do substrato de alumínio com diferentes intensidades conforme a textura. Também podem ser vistos picos típicos de Nb nas direções (110), (200), (211) e (220). O pico associado à reflexão na direção (110)

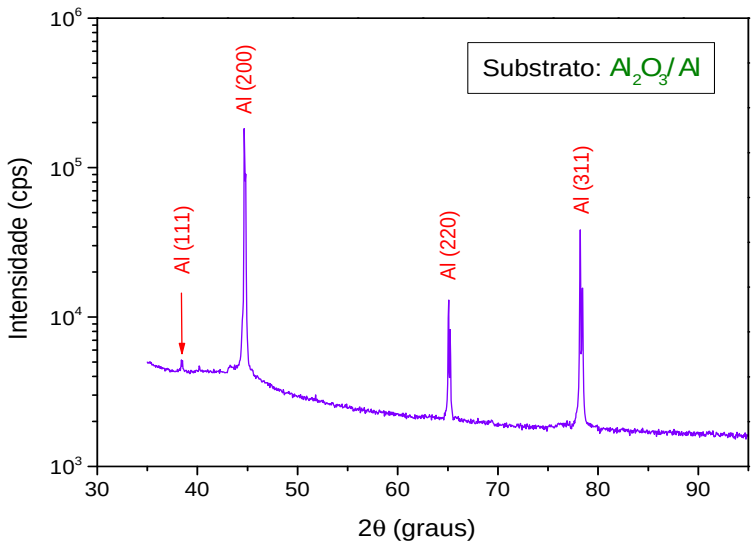



Figura 4.13: *Difratograma de raios-X do substrato poroso de $Al_2O_3$/Al.*

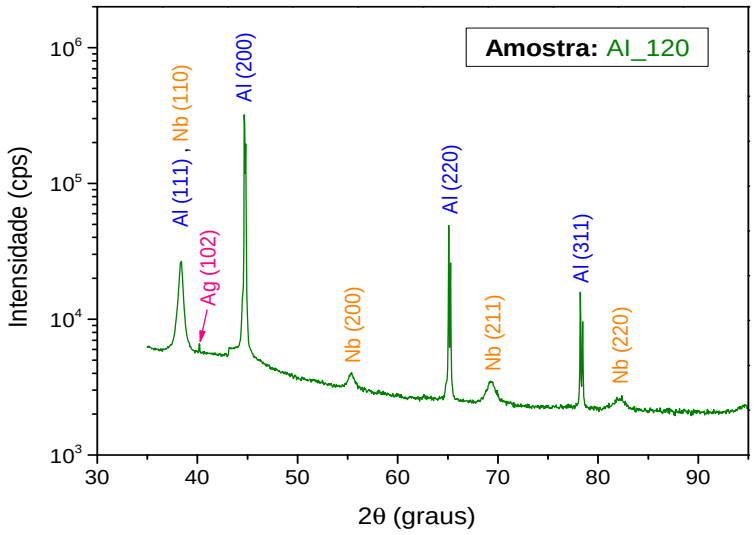



Figura 4.14: *Difratograma de raios-X para a amostra AI_ 120 obtida utilizando uma voltagem de anodização* $V = 20\,V$.

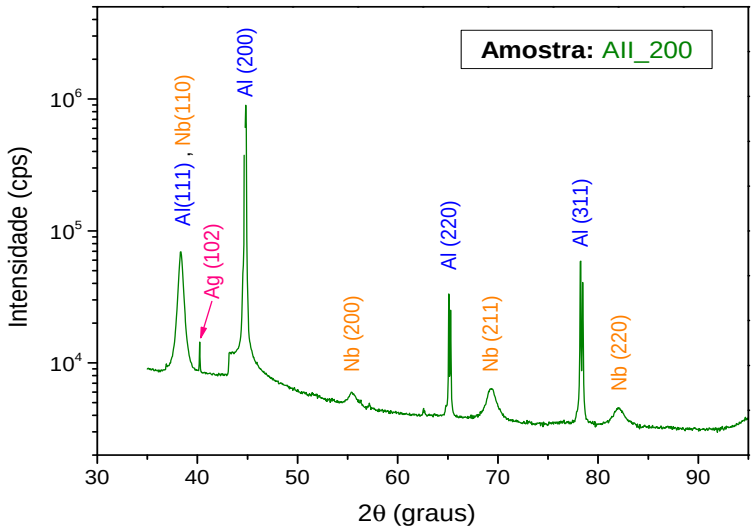


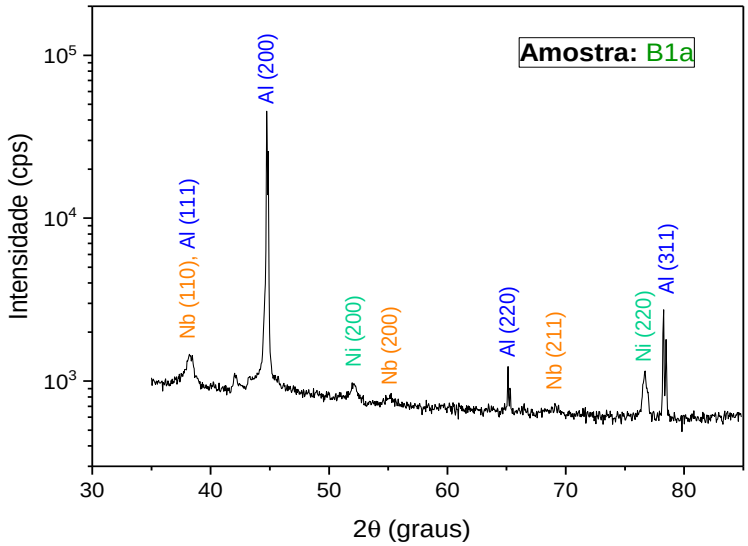

Figura 4.15: *Difratograma de raios-X para a amostra AII_ 200 obtida utilizando uma voltagem de anodização* $V = 26\,V$.

possui a maior intensidade, e aparentemente ele não se vê afetado pelo pequeno pico (111) do alumínio (Fig.4.13). Um outro pico pequeno correspondente à direção (102) da Ag também é visto. Espera-se que este pico seja o mais intenso para Ag, porém devido a fina camada depositada (espessura $< 8$ nm), só temos essa pequena contribuição. Pelo mesmo motivo, em nenhum dos difratogramas das amostras "A" se observou picos relacionados ao Ni, dado que a quantidade de Ni depositado nas amostras é muito pequena. É esperado um pico intenso na direção (111) para o Ni devido a sua estrutura fcc, porém, em nenhum dos difratogramas foi observado por coincidir com o intenso pico (200) do alumínio. A pesar de não ter identificando pi-

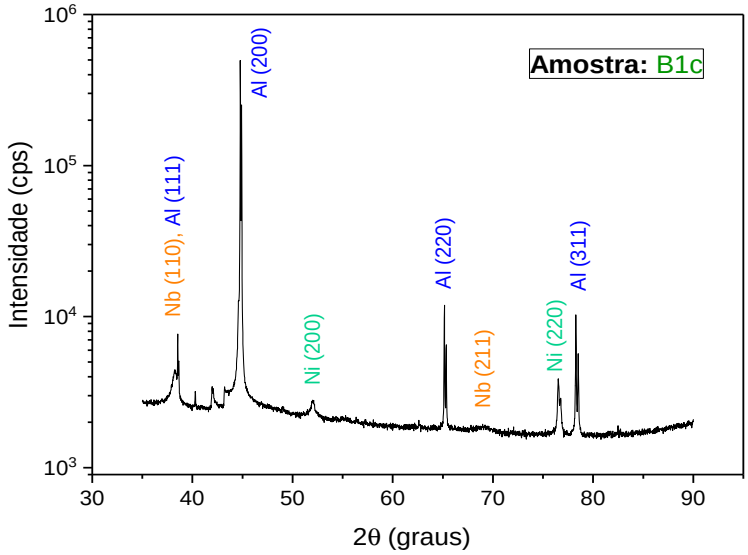
cos de Ni nas amostras "A" através das medidas de XRD, a caracterização magnética destas amostras indicará a presença do material ferromagnético eletrodepositado.

Aplicando a formula de Scherrer dada pela eq.(4.6) foi calculado o tamanho médio de cristalito para as diferentes reflexões do Nb presente nos difratogramas das amostras "A". A Tabela 4.6 mostra uma média dos valores obtidos em cada direção.

A Fig.4.16 mostra os difratogramas para duas das amostras "B". Como esperado, picos de grande intensidade referentes ao Al podem ser observados. A reflexão na




(a)




(b)

Figura 4.16: *Difratograma de raios-X para duas amostras "B": (a) amostra B1a, (b) amostra B1c.*

Tabela 4.6: *Tamanho médio de cristalito obtido dos difratogramas para as amostras "A" e "B".*

| Amostras | **Tamanho de cristalito (nm)** | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | Nb (110) | Nb (200) | Nb (211) | Nb (220) | Ni (200) | Ni (220) |
| **"A"** | $15,9 \pm 2,0$ | $10,6 \pm 1,3$ | $9,0 \pm 0,5$ | $8,1 \pm 0,3$ | - | - |
| **"B"** | $10,8 \pm 0,7$ | - | - | - | $13,8 \pm 1,0$ | $24,1 \pm 1,9$ |

direção (110) do Nb é apreciada claramente, mas dificilmente podemos observar picos nas outras direções. Esta ausência de picos do Nb pode estar relacionada ao fato de termos menor quantidade de Nb nas amostras "B" (camadas de 50 e 100 nm). Picos referentes ao Ni podem ser vistos nos difratogramas destas amostras. O pico mais intenso do Ni não pode ser observado por coincidir com a reflexão Al (200), mas pequenos picos nas direções (200) e (220) são claramente visíveis. Isto poderia estar relacionado a uma melhora na eletrodeposição do Ni nas amostras "B" devido a diminuição gradual da tensão durante a segunda anodização, fazendo que a camada barreira no fundo dos poros diminua a sua espessura e optimize a deposição. Também temos que para as amostras B1a e B1c o tempo de deposição de Ni foi de 500 s (vide Tab.4.1), tempo que permitiu depositar uma maior quantidade do material ferromagnético quando comparado as amostras "A". Na Tab.4.6 mostram-se os tamanhos de cristalito para Nb e Ni obtidos dos difratogramas das figuras 4.16.

## 4.5 Caracterização por microscopia de força atômica (AFM)

A técnica de microscopia de força atômica (AFM - *Atomic force microscopy*) permite obter imagens do relevo da superfície de uma amostra. O microscópio de força atômica é composto basicamente por uma ponta muito fina que pode ser, por exemplo, de algum composto de silício ou diamante, localizada na extremidade de um suporte conhecido como *cantilever* (Fig.4.17), que pode ter entre 100 e 200 $\mu$m de comprimento.

O principio fundamental do AFM é baseado na detecção das deflexões que experimenta o *cantilever* quando a sonda é aproximada à superfície de uma amostra. Estas deflexões, que são tão pequenas quanto 0,01 nm e devem ser mantidas constantes, são monitoradas através de um feixe laser que é refletido no *cantilever* e incide em um conjunto de fotodiodos, como mostrado na Fig.4.18. Dependendo da deflexão do *cantilever*, a posição do feixe refletido muda, e os fotodiodos convertem esta mudança em um sinal eléctrico.

Desta maneira, determina-se uma força que se quer aplicar constantemente sobre a amostra, ou equivalentemente, determina-se um valor do sinal medido pelo fotodetetor, que deve se manter constante. Utilizando um programa, ajusta-se a posição vertical da amostra durante a varredura, através do "*scanner*" piezoelétrico, de maneira a manter a força ou o sinal no fotodetetor, no valor previamente estabelecido. Assim, a variação de altura no *scanner* corresponde exatamente à variação topográfica da superfície da amostra.

A força de interação que experimenta a ponta manifesta-se só quando a distância ponta-amostra é da ordem de 10 a 500 nm. Essa força é a força de Van der Waals, cuja dependência é função da distância entre a ponta e a amostra, como mostrado

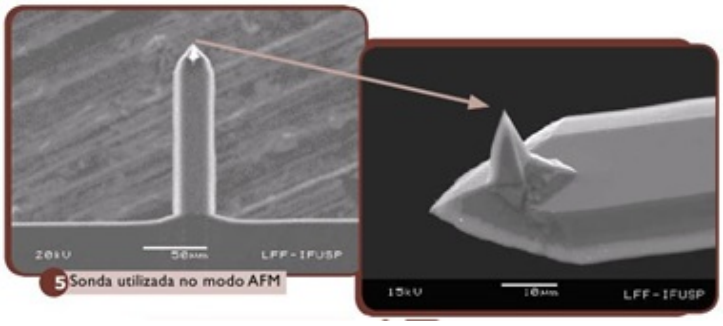



Figura 4.17: *Sonda utilizada no modo AFM mostrando o cantilever e a ponta* [86].

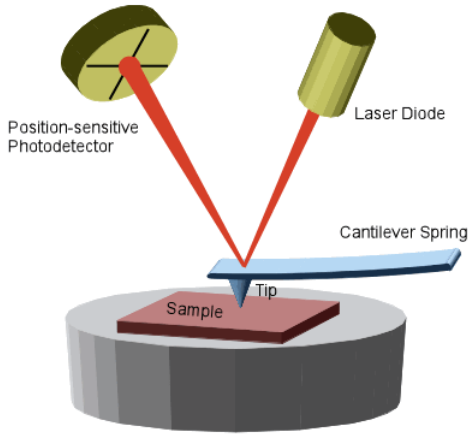



Figura 4.18: *Diagrama esquemático de um microscópio de força atômica* [87].

na Fig.4.19. Observa-se que para distâncias muito grandes esta força tende a zero. A medida que a distância diminui, a força de Van der Waals aumenta e é cada vez mais atrativa. No entanto, quando esta distância diminui até um determinado ponto limite a força torna-se repulsiva e aumenta rapidamente com a diminuição da distância.

Existem 3 tipos principais de modos de operação AFM:

- AFM de contato, onde a interação ponta-amostra é repulsiva. Neste modo a ponta é mantida muito próxima da superfície da amostra e a ordem de grandeza da força total é aproximadamente de $10^{-6}$ ou $10^{-7}$ N.
- AFM de não contato, onde a interação ponta-amostra é atrativa. Nesse modo a ponta é mantida a distâncias de unidades ou dezenas de nanômetros da superfície da amostra, e a ordem de grandeza da força total é de $10^{-12}$ N.
- AFM de contato intermitente, também conhecido como modo *tapping*, onde a interação alterna entre atrativa e repulsiva.

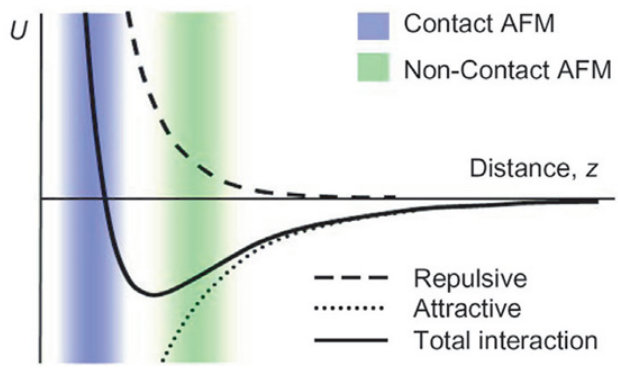



Figura 4.19: *Comportamento da força de interação em função da distância ponta-amostra* [88].

Além desses modos, existem também outros modos de operação do AFM: A microscopia de força lateral (LFM, *lateral force microscopy*) e a *Force modulation microscopy* (FMM).

As imagens de microscopia de força atômica das nossas amostras de níquel eletrodepositadas foram obtidas usando o AFM do Laboratório de Novos Materiais Semicondutores (LNMS) do IFUSP, com a colaboração do Prof. Alain Quivy. O modo de operação utilizado nas medidas foi o de contato intermitente (*tapping mode*), e as imagens foram analisadas usando o programa *NanoScope Analysis* da Bruker.

Selecionamos 3 amostras "A", uma de cada grupo, para analisar as caraterísticas topográficas que apresentam. É importante aclarar que estas amostras utilizadas para realizar imagens de AFM não possuem filme de Nb depositado na superfície, elas unicamente contém a matriz nanoporosa de alumina com os nanofios de níquel.

A Fig.4.20 mostra uma imagem da topografia (relevo da superfície) da amostra AI_200, realizada com um tamanho de varredura (*scan size*) de 1,0 $\mu$m. Nesta imagem é possível observar os nanoporos em sua grande maioria circulares, e arranjados hexagonalmente. Também mostra-se um perfil transversal (*cross section*), de onde é possível estimar a distância entre os poros e o diâmetro dos mesmos. Através da análise dos perfis transversais para esta imagem, obteve-se um diâmetro médio de poro $d = 39$ nm, e uma distância média entre poros $D = 97$ nm.

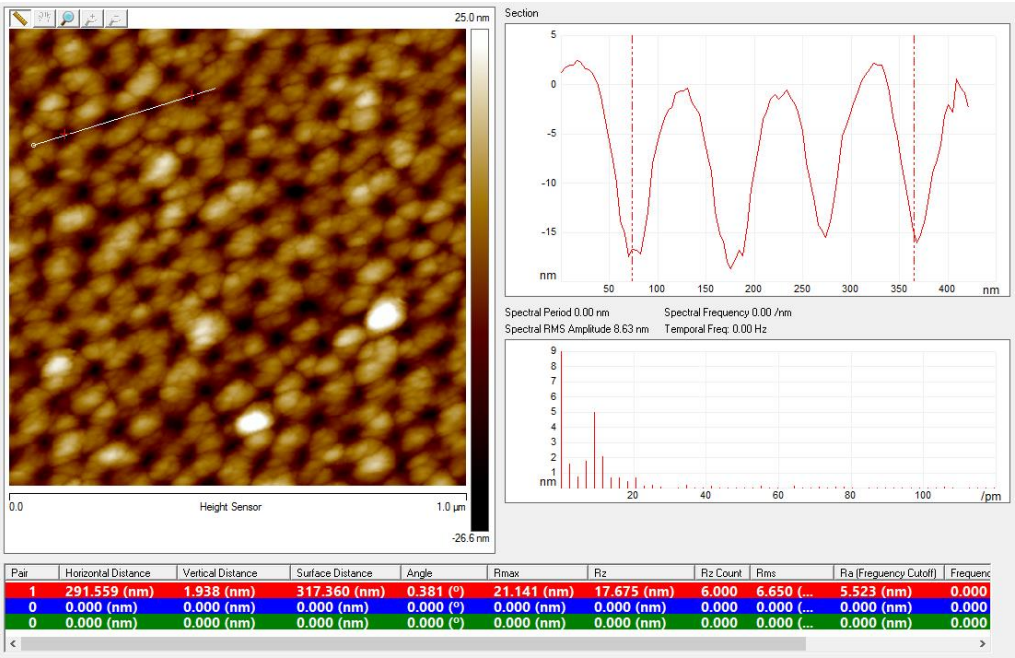



Figura 4.20: *Imagem de AFM da amostra AI_200 com scan size de* 1$\mu$*m. Também é mostrado o cross section onde pode se ver a periodicidade dos poros.*

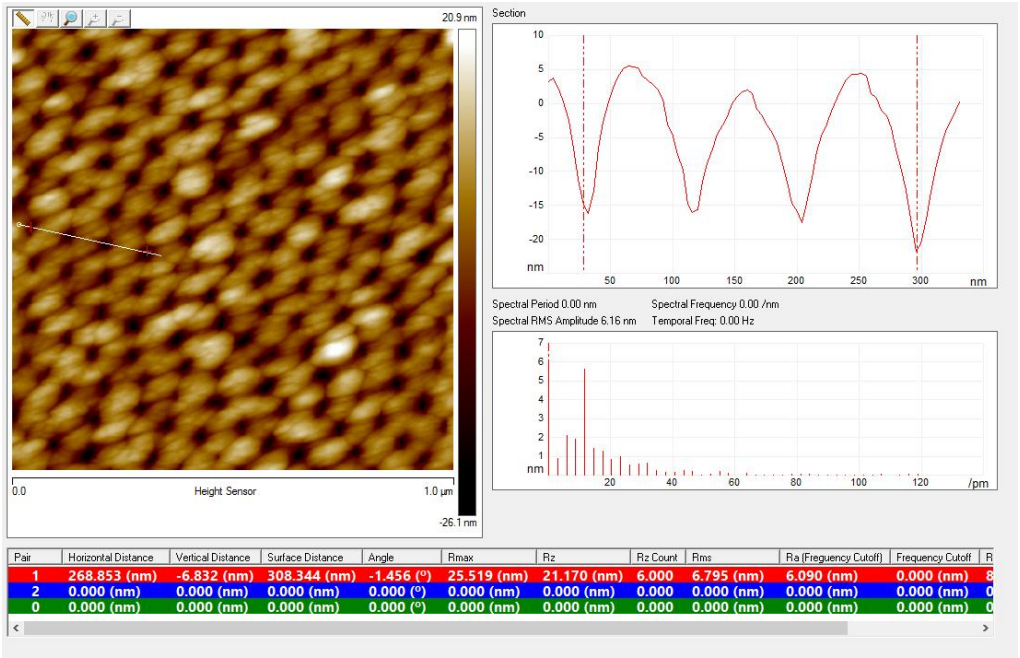



Figura 4.21: *Imagem de AFM da amostra AII_200 com scan size de* $1\mu m$*, junto a um exemplo de medida da periodicidade.*

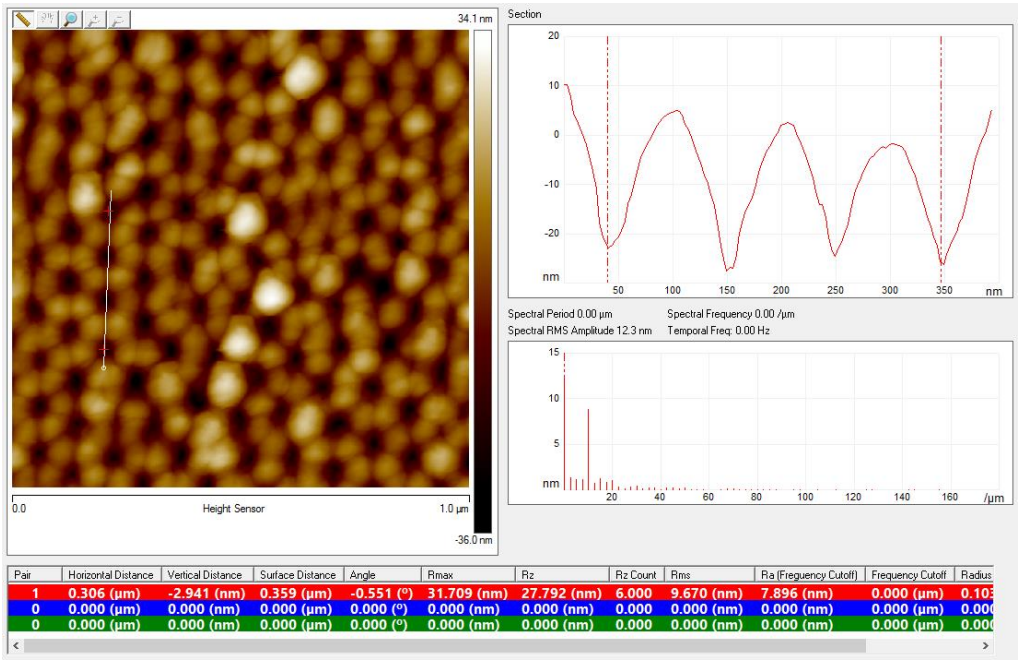



Figura 4.22: *Imagem de AFM da amostra AIII_300 com scan size de* $1\mu m$*. Exemplo de medida de periodicidade.*

Desta maneira, através de análises semelhantes foram calculados os valores médios destas grandezas e os seus respetivos desvios padrões para cada amostra. A Tabela 4.7 mostra os valores de diâmetro médio de poros ($d$) e distância média entre poros ($D$) obtidas para cada amostra analisada.

Tabela 4.7: *Valores de diâmetro médio (d) de nanoporos e distância média entre nanoporos (D) para cada amostra estudada por AFM.*

| **Amostras** | $d$ (nm) | $D$ (nm) |
|---|---|---|
| AI_200 | $39 \pm 2$ | $97 \pm 5$ |
| AII_200 | $41 \pm 3$ | $90 \pm 10$ |
| AIII_300 | $48 \pm 3$ | $99 \pm 6$ |

A Fig.4.21 mostra a imagem de AFM para a amostra AII_200, onde podem-se ver os nanoporos circulares com uma distribuição hexagonal pouco homogênea. Observa-se que as amostras AI_200 e AII_200, correspondentes aos subgrupos I e II do nosso conjunto de amostras "A", apresentam praticamente o mesmo diâmetro médio $d$. Esperava-se que esses diâmetros mostrassem uma maior diferença, devido que as tensões de anodização usadas foram diferentes (amostras do grupo I anodizadas com $V_{an} = 20$V e as do grupo II com $V_{an} = 26$V). Por outro lado, a imagem obtida para a amostra AIII_300 (Fig.4.22) apresenta uma distribuição hexagonal de poros mais regular e um diâmetro médio maior que no caso das outras amostras. Isto é compatível com o processo de anodização utilizado nessa amostra (voltagem de anodização $V_{an} = 32.5$V).

# Capítulo 5

# Caracterização magnética das amostras

Medidas magnéticas preliminares foram realizadas em um magnetômetro de amostra vibrante (VSM - *Vibrating sample magnetometer*) para confirmar a existência de nanofios ferromagnéticos nas amostras, assim como para testar as propriedades magnéticas a temperatura ambiente do sistema produzido. As propriedades magnéticas a baixas temperaturas foram estudadas através da magnetometria SQUID (*Superconducting quantum interference device*), que é um equipamento de alta sensibilidade e fornece medidas muito precisas.

## 5.1 Magnetometria de amostra vibrante (VSM)

O magnetômetro de amostra vibrante (VSM), como indicado pelo nome, mede o sinal magnético de uma amostra que vibra a uma determinada frequência. Para estas medidas utilizou-se o VSM do Laboratório de materiais magnéticos (LMM) do IFUSP, modelo VSM 7404 da *LakeShore*. Neste equipamento a amostra é fixada em uma haste de acrílico que está ligada a um sistema de vibração (*head drive*) que oscila com uma frequência de 82 Hz, ao mesmo tempo que permite rotacionar a amostra no plano horizontal. O campo que magnetiza a amostra é gerado por um conjunto de eletroímãs, alimentados por uma fonte de 2450 W com tensão máxima de saída de 35 V e corrente máxima de saída de 70 A. O campo magnético é medido através de um gaussímetro equipado com um sensor Hall, com precisão de medida de 1%. No nosso caso, trabalhamos com campos magnéticos de até 1 T. A vibração na amostra faz com que o fluxo do campo magnético produzido por ela varie com o período de vibração. Estas variações são detectadas por um conjunto de 4 bobinas de 1,27 cm de diâmetro, uma vez que pela lei de Faraday, uma voltagem elétrica proporcional ao momento magnético da amostra é induzida nelas. A Fig.5.1 mostra

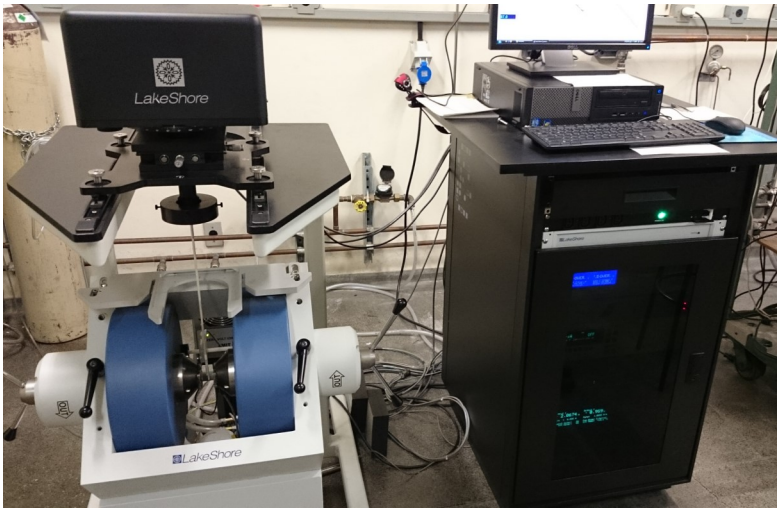



Figura 5.1: *Fotografia mostrando a montagem do VSM junto ao modulo de controle.*

uma fotografia do equipamento VSM disponível no LMM do IFUSP junto ao modulo contendo as fontes e o computador para controlar o sistema.

### 5.1.1 Medidas no VSM a temperatura ambiente

Realizamos curvas de histerese magnética em alguns dos substratos "A" com Ni eletrodepositado para observar o comportamento magnético do sistema de nanofios. As figuras 5.2(a) e 5.2(b) mostram o resultado de medidas no VSM a temperatura ambiente para duas amostras. Estas medidas foram feitas em configurações de campo magnético perpendicular e paralelo à superfície da amostra, ou equivalentemente, paralelo e perpendicular aos eixos dos nanofios. Os resultados mostram ciclos de histerese largos quando o campo é paralelo aos nanofios (curva vermelha), e ciclos bem mais estreitos quando aplicado perpendicularmente ao eixo dos nanofios (curva azul). Na Fig.5.2(a) mostram-se os ciclos de histerese para a amostra AIII_300 onde pode-se observar uma grande diferença entre os campos coercivos, sendo para campo paralelo à superfície $H_c^{\parallel} \simeq 260$ Oe e para campo perpendicular à superficie $H_c^{\perp} \simeq 1000$ Oe. Analogamente a Fig.5.2(b) apresenta as curvas de histerese da amostra AIII_60, onde temos $H_c^{\parallel} \simeq 250$ Oe e $H_c^{\perp} \simeq 800$ Oe. Estas medidas revelam que as nossas amostras apresentam um comportamento típico de sistemas com alta anisotropia de forma na direção perpendicular à superfície, o que confirma a presença de nanofios magnéticos com uma alta razão de aspecto na estrutura porosa. Desta maneira, confirmamos que o método usado para crescimento de nanofios consegue depositar de maneira eficiente o material ferromagnético dentro da estrutura porosa de alumina. Também pode-se ver em ambas figuras que a magnetização remanente é um outro parâmetro que apresenta diferença significativa, sendo na direção perpendicular bem mais alta que na paralela.

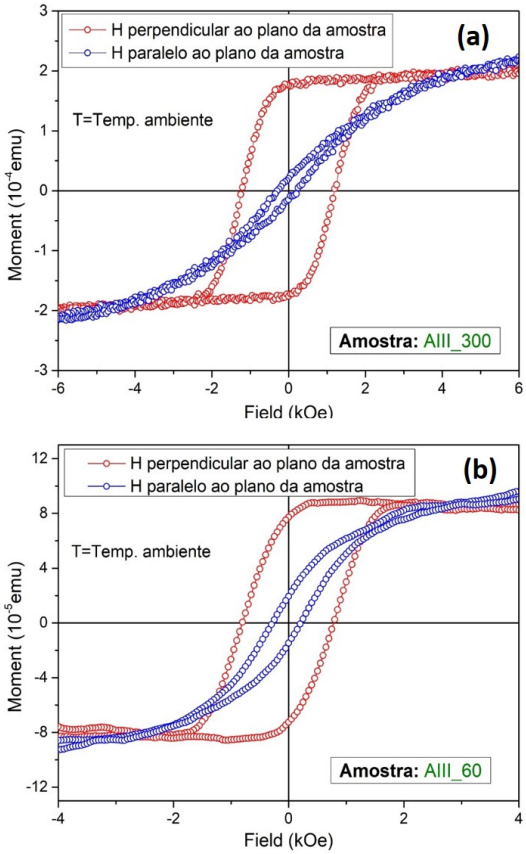



Figura 5.2: *Curvas de histerese magnética realizadas no VSM a temperatura ambiente para: (a) amostras AIII_ 300, (b) amostra AIII_ 60.*

## 5.2 Magnetometria SQUID: medidas DC e AC

O SQUID (*superconducting quantum interference device*) é um sistema de alta sensibilidade e precisão usado para detetar campos magnéticos extremamente fracos. Este dispositivo pode ser configurado como um magnetômetro para medir sinais suficientemente pequenos, como por exemplo, variações de campo magnético associados a diversos processos em organismos vivos (campos da ordem de $10^{-9}$ T). O SQUID é constituído por pequenos *loops* formados por dois supercondutores separados por uma fina camada isolante, formando assim duas junções Josephson paralelas [89]. Na Fig.5.3 vemos um diagrama esquemático de um sensor SQUID com duas junções. Sendo as correntes $I_1 = I_c \sin\phi_1$ e $I_2 = I_c \sin\phi_2$, pode-se escrever a diferença de fase através das junções como $\phi_2 - \phi_1 = 2\pi\Phi/\Phi_0$. Desta forma, a corrente total, dada pela soma das correntes através das junções, pode-se expressar da forma [90]:

$$I_{total} = 2I_c \cos\left(\pi\frac{\Phi}{\Phi_0}\right)\sin\left(\phi_1 + \pi\frac{\Phi}{\Phi_0}\right) \tag{5.1}$$

A partir da eq.(5.1) podemos ver que a corrente varia com o fluxo magnético $\Phi$ e sua magnitude será máxima cada vez que a razão $\Phi/\Phi_0$ for um número inteiro.

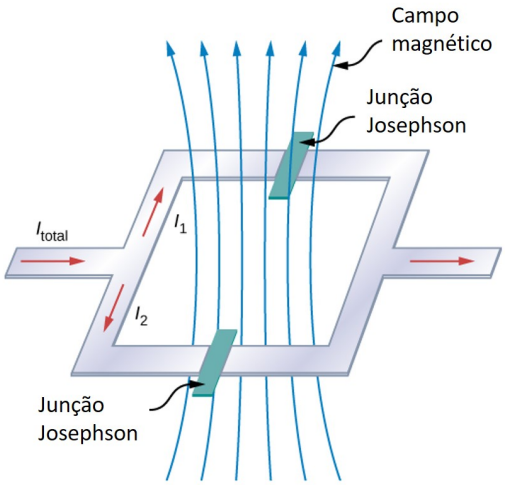



Figura 5.3: *Ilustração esquemática de um sensor SQUID com duas junções Josephson em paralelo* [91].

Portanto, o tunelamento de elétrons através destas junções demostra o fenômeno de interferência quântica, o qual tem uma dependência com a intensidade do fluxo magnético através do *loop*. A grande sensibilidade deste dispositivo é devido as mudanças no campo magnético associadas a um quantum de fluxo magnético.

O equipamento utilizado para nossas medidas foi o sistema MPMS XL da *Quantum Design* do DFMT do IFUSP, que permite trabalhar em temperaturas desde 1,9 K até 400 K, e campo máximo de 7 T. Na Fig.5.4 mostra-se uma fotografia da estação experimental do MPMS. O sistema é composto basicamente por um criostato, uma bobina supercondutora, bobinas de captação (*pick up coils*), um sistema de

Figura 5.4: *Fotografia da estação MPMS XL da Quantum Design utilizada para as nossas medidas.*

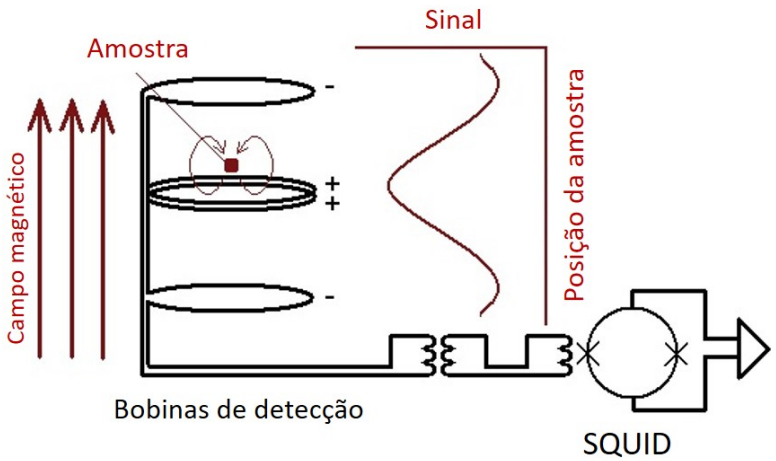



Figura 5.5: *Diagrama esquemático de um sistema de detecção MPMS usando SQUID.* [92].

controle de temperatura, e o sistema de posicionamento da amostra. A Fig.5.5 mostra um diagrama esquemático simplificado das componentes do MPMS. A medida é realizada pelo movimento da amostra através do eixo de simetria das bobinas de captação, que estão localizadas no centro do magneto supercondutor. As bobinas de captação estão arranjadas como um gradiômetro de segunda ordem, com o objetivo de minimizar os sinais de interferências externas, desta maneira apenas geram corrente em resposta a variações do campo magnético local. A medida que a amostra se move, o seu momento magnético dipolar induze uma corrente elétrica nas bobinas de captação. Esta corrente é indutivamente acoplada ao SQUID (vide Fig.5.5), que atua como um conversor corrente-voltagem extremamente sensível.

Na Fig.5.6(a) mostra-se as posições dos *loops* que conformam as bobinas de captação. A posição $z = 0$ cm corresponde ao centro das bobinas, e este é posicionado no ponto médio do eixo do magneto. A Fig.5.6(b) mostra o momento magnético $m(z)$ da amostra em função da posição ao longo do eixo das bobinas captadoras. Em condições ideais, esse momento magnético não muda durante o movimento da amostra. Na Fig.5.6(c) mostra-se a voltagem de saída no SQUID em função da posição $V(z)$ quando a amostra com momento de dipolo constante e positivo se movimenta através das bobinas captadoras.

O programa de análise do sinal no SQUID está feito para analisar a resposta específica gerada por um momento de dipolo pontual de magnitude constante. Quando este sinal difere significativamente de um dipolo pontual, ou se a magnitude do momento varia durante a medição, a análise não é confiável, e o valor do momento magnético encontrado pelo ajuste do programa não será o valor real.

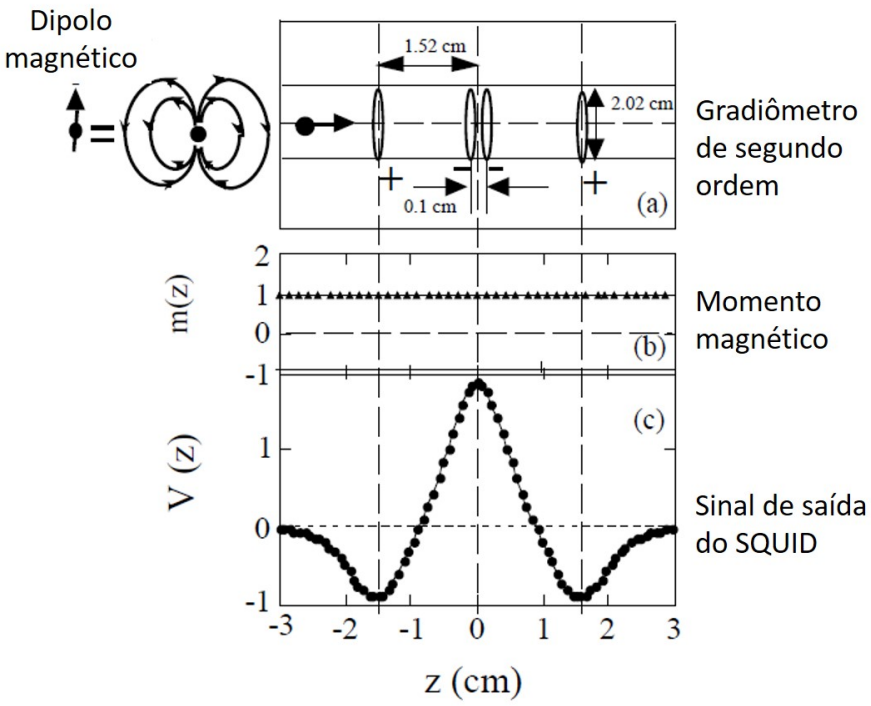



Figura 5.6: *Esquema de medição de um dipolo pontual com momento magnético constante e a resposta no SQUID* [93].

Em nosso trabalho realizamos medidas de magnetização DC e medidas de susceptibilidade AC em intervalos que vão desde temperaturas tão baixas como 3 K até temperaturas de 300 K. Nas medidas DC o campo magnético permanece constante durante a medida, mas na medida AC ele varia com o tempo, fazendo com que o momento magnético da amostra também varie durante a medida.

### 5.2.1 Medidas de magnetização DC em sistema de nanofios magnéticos

Realizamos medidas de histerese magnética (curvas $M - H$) em todas as amostras "A", que foram as primeiras amostras crescidas, como uma maneira de obter informações importantes para complementar a descrição das propriedades físicas associadas à parte ferromagnética do nosso sistema. Como descrito anteriormente, os ciclos de histerese a temperatura ambiente mostraram uma deposição eficiente dos nanofios de Ni nos substratos porosos de alumina. Ciclos de histerese da parte ferromagnética de uma amostra híbrida podem sempre ser obtidos desde que a temperatura de medição for ajustada acima da temperatura crítica do filme supercondutor. Desta forma, realizamos medidas a baixas temperaturas, variando desde 10 K até 300 K onde são manifestados os perfis magnéticos dos nanofios de Ni presentes nas amostras. Todas as medidas foram realizadas na configuração de campo magnético perpendicular à superfície da amostra, ou equivalentemente, paralelo ao eixo dos na-

nofios. Isto devido a componente ferromagnética do nosso sistema apresentar uma forte anisotropia de forma na direção paralela ao eixo dos fios.

Inicialmente, foram realizadas medidas de ciclos de histerese em algumas amostras sem filme de nióbio para estudar o seu comportamento a baixas temperaturas. Posteriormente se realizaram as medidas nas mesmas amostras mas contendo o material supercondutor depositado.

Na Fig.5.7 mostra-se o comportamento dos campos coercivos $H_c$ e magnetização remanente relativa $M_r/M_s$ obtidas dos ciclos de histerese realizados às temperaturas $T = 10$, 50, 100, 150, 200, 250 e 300 K, para a amostra AII_60 sem nióbio e com o filme supercondutor depositado. Observa-se que em ambas as amostras o comportamento da coercividade assim como da remanência é o mesmo, apresentando uma pequena diferença nos seus valores.

Realizamos ciclos de histerese semelhantes em todas as amostras "A", e a dependência com a temperatura mostrou que a evolução da coercividade segue o mesmo padrão como o mostrado na Fig.5.7(a). Este comportamento pode ser explicado

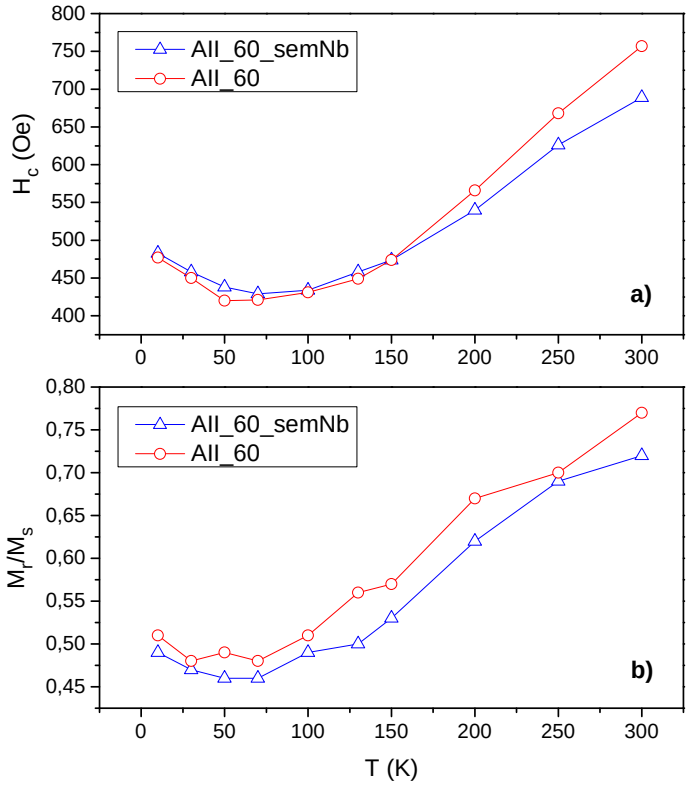
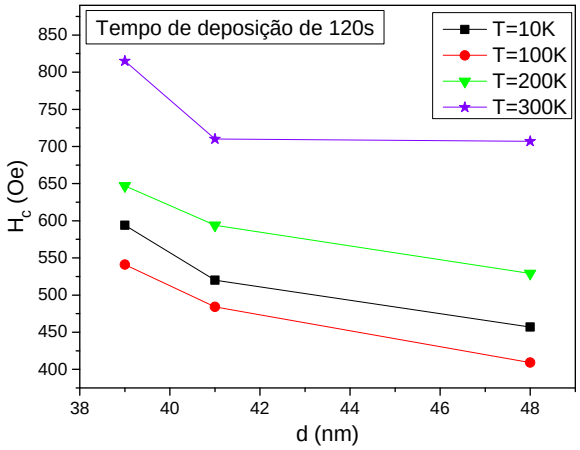


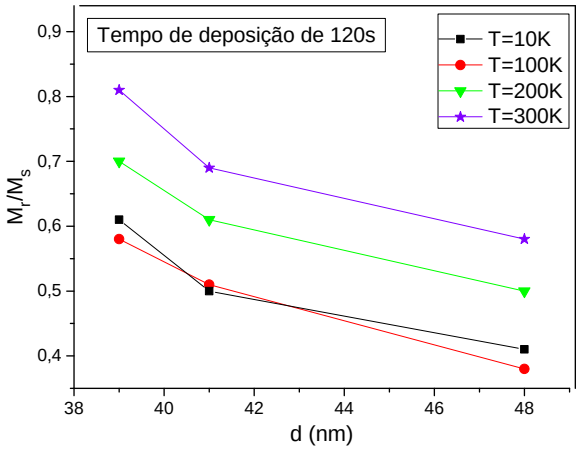

Figura 5.7: *(a) Dependência da coercividade $H_c$ com a temperatura, e (b) Dependência da remanência relativa $M_r/M_s$ com a temperatura, para a amostra AII_60 (com nióbio) e AII_60_semNb (sem nióbio).*

devido a um possível incremento da anisotropia axial efetiva dos nanofios quando a temperatura é aumentada [46]. Sabe-se que todas as anisotropias magnéticas (forma, magnetocristalina e magnetoelástica) envolvidas exibem alguma dependência com a temperatura, mas este comportamento está fortemente relacionado à mudança na anisotropia magnetoelástica com a variação da temperatura. A sua origem provavelmente é determinada pelas tensões mecânicas induzidas nos nanofios pela matriz de alumina devido aos seus diferentes coeficientes de dilatação térmica, o que dá lugar a tensões térmicas a medida que a temperatura é reduzida. De fato, as tensões de compressão que surgem quando a temperatura é reduzida, induziriam uma anisotropia transversal nos nanofios, o que compensaria parcialmente a sua anisotropia de forma.

Outro resultado importante para ser observado é a influencia do diâmetro $d$ no comportamento magnético dos nanofios. As figuras 5.8(a) e 5.8(b) mostram a de-




(a)

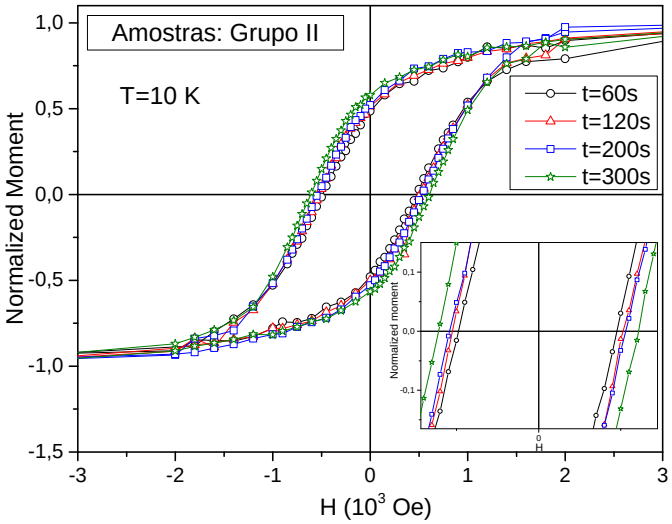



(b)

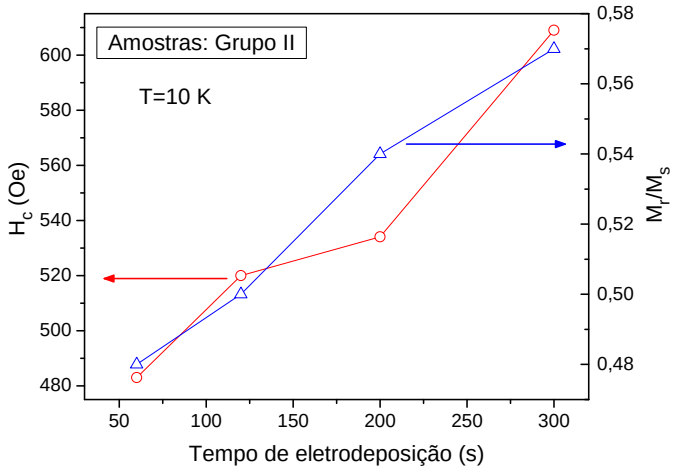
Figura 5.8: *(a) Campo coercivo $H_c$, e (b) Remanência relativa $M_r/M_s$, como função do diâmetro de nanofios d em diferentes temperaturas, para amostras com o mesmo comprimento de nanofios (mesmo tempo de eletrodeposição).*

pendência da coercividade e da remanência relativa com o diâmetro dos nanofios para amostras com o mesmo tempo de eletrodeposição, ou seja, com aproximadamente o mesmo comprimento de nanofios. Pode-se ver que temos uma diminuição na coercividade e na magnetização remanente a medida que o diâmetro dos nanofios é incrementado. A evolução destes parâmetros magnéticos com o diâmetro permite-nos deduzir que a anisotropia uniaxial efetiva ao longo do eixo dos nanofios diminui com o incremento do diâmetro. Este comportamento na coercividade e remanência pode ser explicado através do papel desenvolvido pelas interações magnetostáticas no sistema de nanofios. O aumento no diâmetro gera sistemas com uma maior densidade de empacotamento, o que quer dizer que os nanofios se aproximam uns dos outros, e consequentemente eles começam a ter um acoplamento magnetostático mais intenso. Desta maneira, o incremento na energia magnetostática do sistema compete com as energias de anisotropia, causando uma redução na anisotropia axial efetiva dos nanofios.

Na Fig.5.9(a) mostram-se os ciclos de histerese para amostras com o mesmo diâmetro de nanofios (neste caso amostras do grupo II), mas com comprimentos diferentes (diferentes tempos de eletrodeposição). Notam-se algumas diferenças nas formas dos ciclos para os diferentes tempos de eletrodeposição. Na Fig.5.9(b) pode-se ver as correspondentes coercividades e remanências relativas obtidas dos ciclos de histerese, onde é possível observar um incremento destes parâmetros magnéticos com o comprimento de nanofios. Mais uma vez, ambas as figuras apresentam uma influência notável que permite-nos afirmar que temos um aumento da anisotropia axial efetiva a medida que o comprimento dos nanofios é incrementado. De fato, maiores tempos de eletrodeposição geram sistemas de nanofios com maior razão de aspecto (relação comprimento/diâmetro), o que consequentemente leva a um incremento na anisotropia de forma do sistema, o que favorece a magnetização ao longo do eixo dos nanofios.




(a)




(b)

Figura 5.9: *(a) Dependência dos ciclos de histerese normalizados com o tempo de eletrodeposição para as amostras do grupo II. (b) Coercividade e remanência relativa em função do tempo de eletrodeposição (proporcional ao comprimento de nanofio).*

### 5.2.2 Medidas de susceptibilidade AC: Determinação de $T_c$

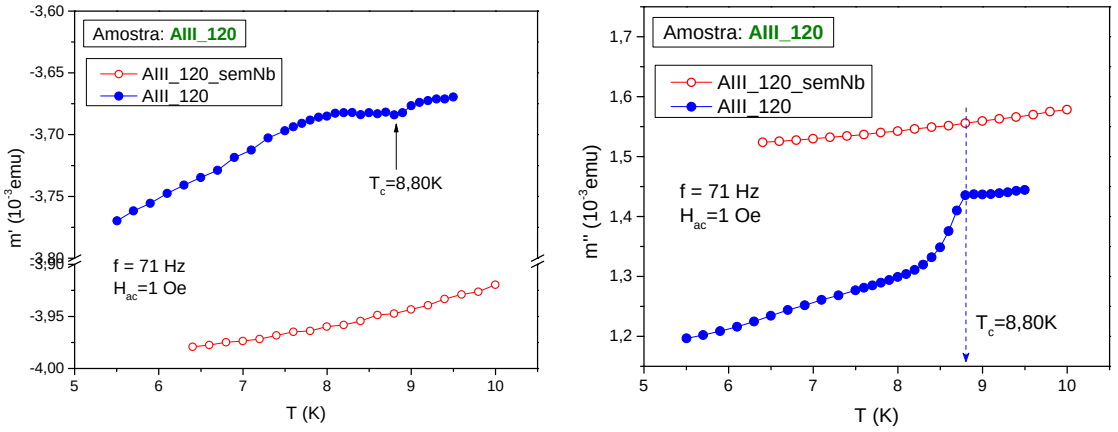
Quando um material é submetido a um campo magnético externo, a resposta do sistema manifesta-se na mudança da sua magnetização. A susceptibilidade magnética $\chi$ é a grandeza que carateriza esta variação, e mede a derivada da magnetização em função do campo aplicado, ou seja, a variação na magnetização decorrente de uma pequena mudança no campo. No caso de um material em um campo magnético constante, a magnetização orienta-se na mesma direção do campo aplicado, assim a susceptibilidade é conhecida como susceptibilidade magnética estática ou DC, a qual é um número real adimensional. Quando o campo aplicado oscila no tempo, geralmente um sinal senoidal de baixa amplitude, a medida da susceptibilidade é conhecida como susceptibilidade AC, a qual é representada por uma quantidade

complexa adimensional $\chi_{ac} = \chi' + \imath\chi''$ que depende da frequência do campo aplicado. No limite de frequências muito baixas a magnetização do material consegue acompanhar a oscilação do campo aplicado, assim a susceptibilidade magnética AC real $\chi'$ será igual a susceptibilidade DC. A medida que a frequência aumenta, a magnetização começa a experimentar uma desfasagem em relação ao campo magnético aplicado, o que provoca o surgimento da componente imaginária da susceptibilidade $\chi''$. A componente real da susceptibilidade $\chi'$ está em fase com o campo, e mede a resposta dos momentos magnéticos perturbados por este campo. A componente imaginária não está em fase com o campo, e está relacionada a perdas energéticas associadas ao processo dinâmico de excitação dos momentos.

Uma caraterística importante é que as medidas de susceptibilidade AC são muito sensíveis às transições de fase magnéticas, isto devido à susceptibilidade estar associada a uma derivada de $\vec{M}$ com relação a $\vec{H}$. Por este motivo elas podem ser usadas como um método para estudar as transições de fase supercondutora nas nossas amostras.

Realizamos medidas de susceptibilidade AC em função da temperatura em todas as amostras "A" e "B", como um procedimento já conhecido para a determinação da temperatura crítica em amostras supercondutoras [94]. Para as medidas a amplitude do campo magnético alternado foi $H_{ac} = 1$ Oe, e os passos na temperatura foram, dependendo do caso, 0,05, 0,1 e 0,2 K. Inicialmente utilizamos as frequências de 11 Hz e 71 Hz, mas notamos que as medidas com $f = 11$ Hz permitiram obter transições mais claras, assim, a maioria das medidas AC foram realizadas com este valor de frequência.

Consideramos como a temperatura de transição o ponto onde a inclinação na curva que descreve a susceptibilidade apresenta uma mudança abrupta. Medidas como as realizadas na amostra AIII_120 (Fig.5.10) mostram claramente que esta mudança na susceptibilidade é consequência da transição do estado normal-supercondutor no filme de Nb depositado na mesma. Como apresentado na Fig.5.10, duas medidas de susceptibilidade AC foram realizadas em duas amostras do mesmo tipo, com a diferença que só uma delas contém filme de Nb depositado na sua superfície. A Fig.5.10(a) mostra a susceptibilidade real $\chi'$ (ou equivalentemente a quantidade proporcional $m'$), onde observa-se uma clara diferença entre o resultado para a amostra com material supercondutor (AIII_120) e a amostra sem este material (AIII_120_semNb). Analogamente, a componente imaginária da susceptibilidade $\chi''$ (ou equivalentemente $m''$) também mostra o mesmo comportamento, onde pode-se ver que para $T \approx 8.80$ K temos uma mudança na medida para a amostra com

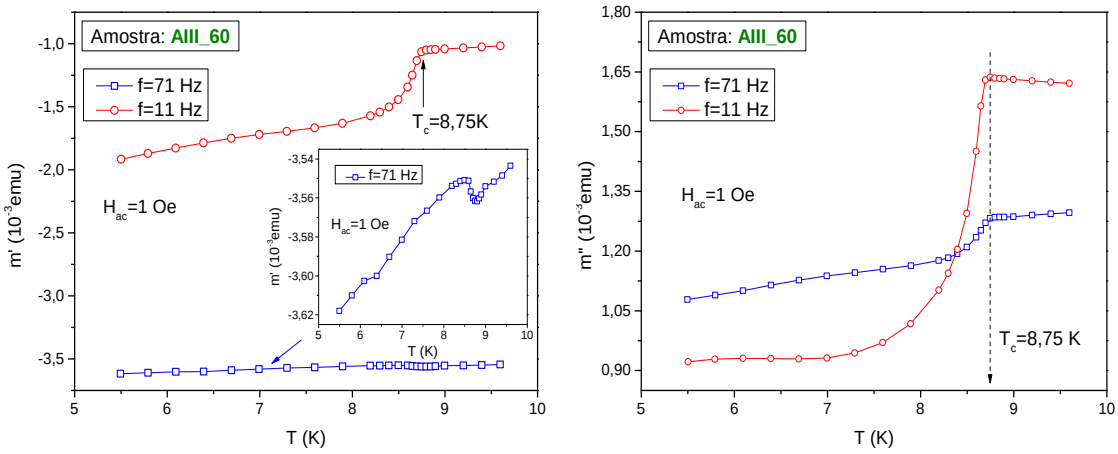



(a) (b)

Figura 5.10: *Medidas de susceptibilidade real e imaginária para uma amostra sem filme de Nb (AIII_120_semNb) e uma com filme depositado (AIII_120).*

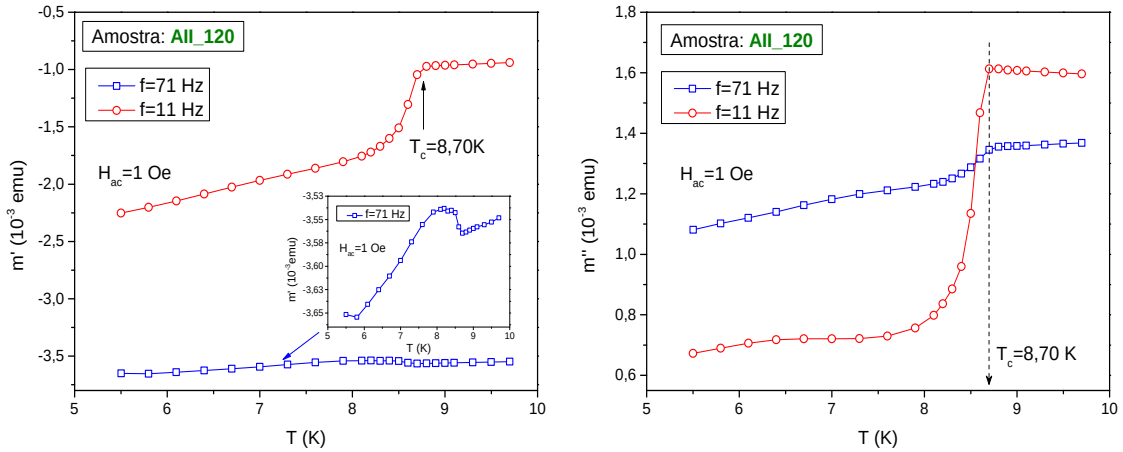
filme supercondutor. Isso nos indica que a temperatura crítica para o filme de nióbio nessa amostra é aproximadamente $T_c \approx 8.80$ K. A partir desta comparação entre as duas amostras, podemos ter uma noção da contribuição à susceptibilidade $\chi'$ devido ao nosso substrato de alumina com nanofios de Ni.

As Figuras 5.11 e 5.12 também mostram medidas de susceptibilidade AC para as amostras AIII_60 e AII_120 respectivamente. Nos gráficos são apresentadas medidas correspondentes a duas frequências diferentes, e pode-se notar que nas medidas com $f = 11$ Hz (vermelho) obtemos curvas de susceptibilidade melhor definidas onde é muito mais simples identificar a temperatura de transição supercondutora $T_c$. Observa-se um comportamento muito similar em ambas amostras, com tem-




(a) (b)

Figura 5.11: *Medidas de susceptibilidade para a amostra AIII_60. (a) componente real $m'$, (b) componente imaginária $m''$.*




(a) (b)

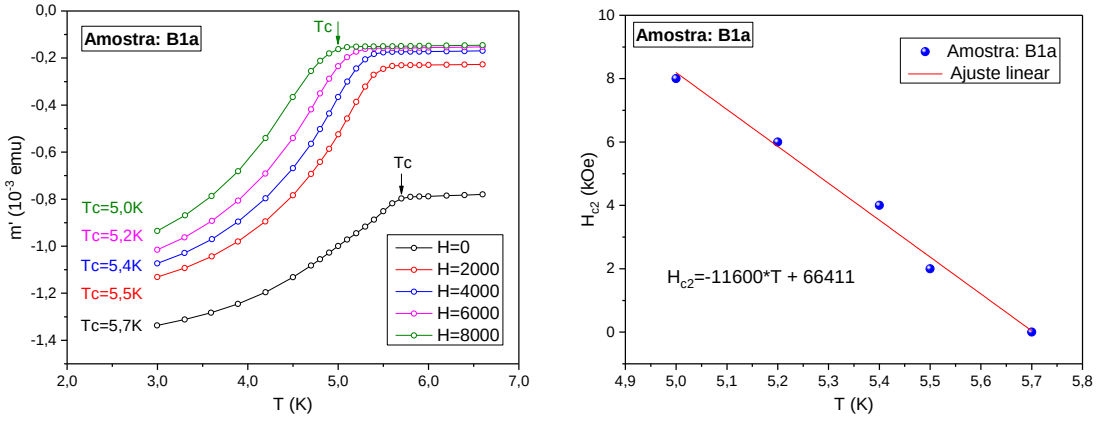
Figura 5.12: *Medidas de susceptibilidade para a amostra AII_120. (a) componente real $m'$, (b) componente imaginária $m''$.*

peraturas de transição muito aproximadas. Este comportamento nas medidas de susceptibilidade AC foi observado em todas as amostras, e desta maneira conseguimos identificar as temperaturas críticas de transição supercondutora em campo zero para todas as amostras com filme de Nb. A Tabela 5.1 mostra os valores aproximados de $T_c$ encontrados para as amostras "A".

O fato de ter utilizado os mesmos parâmetros e as mesmas condições de deposição do Nb em todas as amostras "A", trouxe como resultado filmes de aproximadamente a mesma espessura e qualidade. Por causa disso, as temperaturas críticas de todas

Tabela 5.1: *Temperaturas críticas das amostras "A" determinadas a partir das medidas de susceptibilidade AC.*

| **Amostra "A"** | $\approx T_c$ (K) |
|---|---|
| AI_60 | 9,0 |
| AI_120 | 8,8 |
| AI_200 | 9,0 |
| AI_300 | 8,8 |
| AII_60 | 8,5 |
| AII_120 | 8,7 |
| AII_200 | 8,8 |
| AII_300 | 8,6 |
| AIII_60 | 8,7 |
| AIII_120 | 8,8 |
| AIII_200 | 8,8 |
| AIII_300 | 8,5 |




(a) (b)

Figura 5.13: *(a) Curvas de susceptibilidade AC para a amostra B1a para diferentes intensidades de campo magnético DC. (b) Diagrama de fase H-T obtida dos valores de $T_c$ para diferentes campos.*

as amostras "A" são bastante próximas, variando de 8,5 K até 9,0 K, sendo que o nióbio *bulk* apresenta uma temperatura crítica $T_c^{bulk} \approx 9,2$ K.

Medidas de susceptibilidade AC também foram realizadas nas amostras "B". Analogamente as medidas nas amostras "A", utilizou-se um campo AC $H_{ac} = 1$ Oe e $f = 11$ Hz para todas as medidas. A Fig.5.13(a) mostra a componente real da susceptibilidade AC em função da temperatura para a amostra B1a na presença de diferentes campos DC aplicados. Observa-se um deslocamento nas curvas de susceptibilidade a medida que o campo aplicado é incrementado, o que traz como consequência a diminuição na temperatura crítica do supercondutor. A partir dos valores de $T_c$ para diferentes campos é construído o diagrama de fase $H-T$ mostrado na Fig.5.13(b), onde pode-se ver que a dependência entre o campo crítico superior $H_{c2}$ e a temperatura é aproximadamente linear. Em geral, o campo crítico $H_{c2}$ perpendicular de filmes supercondutores obedece a relação [95, 96]:

$$H_{c2}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2(T)} \tag{5.2}$$

onde:

$$\xi(T) = \xi(0)\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{-1/2} \tag{5.3}$$

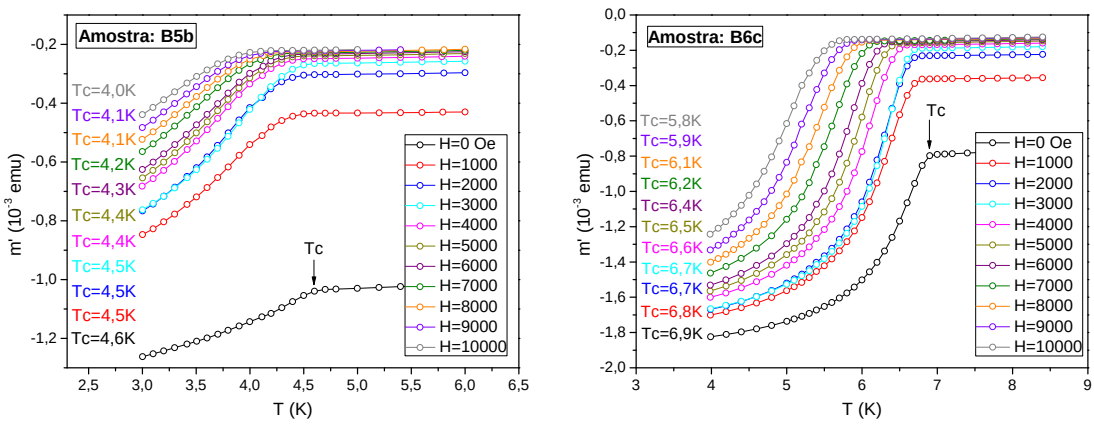
sendo $\Phi_0$ o quantum de fluxo magnético, e $\xi(0)$ o comprimento de coerência de Ginzburg-Landau a $T = 0$ K [97].

Utilizando as equações (5.2) e (5.3) para ajustar os dados, como mostrado na

Fig.5.13(b), podemos estimar o comprimento de coerência do filme de Nb, obtendo para a amostra B1a aproximadamente $\xi(0) = 7,1 \pm 0,2$ nm.

Nas Fig.5.14(a) e 5.14(b) mostram-se a componente real das medidas de susceptibilidade para uma das amostras do grupo "b" (B5b) e outra do grupo "c" (B6c) para diferentes valores de campo magnético. Observa-se que também é manifestada a diminuição da temperatura crítica $T_c$ quando o campo é aumentado. Analogamente a amostra B1a, a partir destas medidas de susceptibilidade são construídos os respectivos diagramas de fase para estas amostras. Usando as equações (5.2) e (5.3), obtemos $\xi(0) = 7,0 \pm 0,2$ nm para a amostra B5b e $\xi(0) = 7,4 \pm 0,2$ nm para a amostra B6c. Desta forma, através dos diagramas de fase encontramos que para todas as amostras "B" com substrato poroso o comprimento de coerência de G-L resulta em valores muito próximos aos obtidos para as amostras B1a, B5b e B6c, sendo que o valor médio deste parâmetro resulta em $\xi(0) \approx 7,2 \pm 0,3$ nm. Nas amostras "B" com substrato de Si o resultado deste parâmetro é $\xi(0) \approx 9,3 \pm 0,2$ nm.

A tabela 5.2 mostra os valores de temperatura crítica $T_c$ a campo zero para todas as amostras "B". A primeira coisa a notar é que, dentro de cada grupo, a temperatura crítica das amostras contendo nanofios (B1, B2, B3 e B4) não difere significativamente das amostras sem nanofios (B5 e B6), mas observa-se um notável incremento de $T_c$ nas amostras com substrato de silício (Si_a, Si_b, Si_c). Esta diminuição na temperatura crítica nas amostras com substrato poroso pode estar relacionada à contaminação ou mesmo a difusão na interface Nb/alumina, assim como também a alta rugosidade destes substratos quando comparada a superfícies mais planas e menos rugosas como é o caso do silício. Também é observado que a $T_c$ das amos-




(a) (b)

Figura 5.14: *Curvas de susceptibilidade AC em diferentes campos DC para: (a) amostra B5b, (b) amostra B6c.*

Tabela 5.2: *Temperatura crítica $T_c$ a campo zero ($H = 0$) para todas as amostras "B" crescidas.*

| amostras B grupo "**a**" | $T_c$ (K) | amostras B grupo "**b**" | $T_c$ (K) | amostras B grupo "**c**" | $T_c$ (K) |
|---|---|---|---|---|---|
| B1a | 5,7 | B1b | 4,3 | B1c | 6,7 |
| B2a | 5,7 | B2b | 4,0 | B2c | 6,8 |
| B3a | 5,8 | B3b | 4,6 | B3c | 6,8 |
| B4a | 5,7 | B4b | 4,7 | B4c | 6,8 |
| B5a | 5,9 | B5b | 4,6 | B6c | 6,9 |
| Si_a | 7,1 | Si_b | 6,1 | Si_c | 7,5 |

tras do grupo "b" são bem menores que para os outros grupos de amostras. Como reportado em outros trabalhos [98, 95], esta diminuição na temperatura crítica está relacionada à redução na espessura da camada supercondutora depositada, sendo que para as amostras do grupo "b" a espessura é de aproximadamente 50 nm e para amostras do grupo "a" e "c" é 100 nm.

As amostras do grupo "a" e "c" possuem filme de Nb com espessuras aproximadamente iguais ($\approx$ 100 nm), mas como mostrado na Tab.5.2, as amostras do grupo "c" apresentam $T_c$ maior do que as amostras do grupo "a". Observando os parâmetros de deposição na Tab.4.3, a única diferença no crescimento do filme supercondutor destes dois grupos é a temperatura. Isto indica que as amostras crescidas a temperatura ambiente apresentam uma melhor qualidade do filme de Nb em relação ao crescimento a temperatura de 300°C.

### 5.2.3 Ciclos de histerese magnética para $T < T_c$

Na seção 5.2.1 apresentamos os resultados das medidas de histerese para temperaturas acima da temperatura crítica da componente supercondutora (filme de Nb) das nossas amostras. Desta maneira, a informação obtida está relacionada unicamente com a parte ferromagnética do sistema, o que permitiu extrair informações importantes sobre o comportamento magnético dos nanofios. A seguir, são mostradas as curvas de histerese magnética $M(H)$ para temperaturas abaixo de $T_c$, e a análise correspondente ao comportamento particular apresentado pelo nosso sistema.

Como referência, a Fig.5.15 mostra uma medida de histerese de uma amostra de filme de Nb depositado sobre silício. Esta amostra foi crescida e medida por um colega do nosso grupo, e sua apresentação só tem fins comparativos em relação à forma dos ciclos de histerese. Mostra-se a curva de histerese para um filme fino de Nb de espessura aproximada de 340 nm em configuração de campo perpendicular à superfície, na temperatura $T = 5$ K. Este filme foi crescido sob um substrato plano de silício sem nenhum tipo de defeito artificial introduzido, e o comportamento magnético apresentado na curva de histerese é altamente simétrico e suave, como esperado para um filme fino supercondutor nesta configuração.

Em nossas amostras as curvas de histerese magnética são ligeiramente diferentes à mostrada na Fig.5.15. Por exemplo, na Fig.5.16 temos os ciclos de histerese a diferentes temperaturas para a amostra AIII_300 na presença de campo perpendicular à superfície. Pode-se ver claramente que para temperaturas abaixo da temperatura crítica ($T_c \approx 8,5$ K para esta amostra), o sinal do momento magnético é resultado da contribuição majoritária do filme supercondutor presente na amostra, enquanto que para temperaturas acima de $T_c$ unicamente temos o ciclo de histerese típico dos

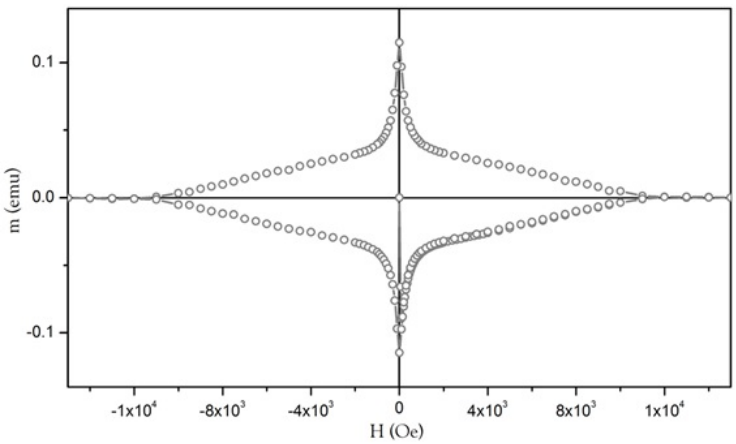



Figura 5.15: *Medida $M - H$ para um filme fino de Nb de espessura 340 nm a temperatura $T = 5K$ em campo magnético perpendicular ao filme. Figura adaptada de* [80].

nanofios ferromagnéticos (Fig.5.16e). Um claro contraste é observado ao comparar a forma da curva $M(H)$ da Fig.5.15 com os ciclos de histerese da Fig.5.16. Este comportamento diferente que apresentam as curvas de histerese na Fig.5.16 é por causa do substrato utilizado para a deposição do filme supercondutor. Como explicado anteriormente, o filme de Nb foi depositado sobre um substrato de alumina porosa contendo nanofios de Ni. Desta maneira, o substrato influencia diretamente nas propriedades supercondutoras do Nb, atuando como centros de aprisionamento artificiais (centros de *pinning*).

O aprisionamento de fluxo tem sido um assunto de muito interesse em supercondutores de alta e baixa $T_c$ devido as potenciais aplicações, assim como do ponto de vista da física fundamental envolvida. Uma ampla variedade de trabalhos mostram o uso de redes organizadas como centros de aprisionamento, por exemplo, redes de buracos (*antidots*) [99] que perfuram o filme supercondutor, ou redes ordenadas de pontos magnéticos (*magnetic dots*) depositados na superfície do filme supercondutor [70, 13, 100]. Em todos estes casos, as anomalias presentes nas curvas $M(H)$, curvas de resistividade $\rho(H)$, e em diagramas de fase $H(T)$, tem sido explicadas devido ao aprisionamento ou ancoramento de vórtices (*pinning*) como consequência da existência de um potencial periódico de aprisionamento gerado pela rede ordenada de defeitos [70, 99, 101]. Estes centros de aprisionamento periódicos induzem um aumento global na densidade de corrente crítica $J_c$ do filme através do efeito conhecido como efeito de *matching* (*matching effect*). Este efeito vem do resultado da comensurabilidade entre a rede de vórtices do filme supercondutor com a rede de centros de aprisionamento, o que leva a uma supercondutividade melhorada, devido ao aumento na corrente, em valores específicos de campos magnéticos conhecidos como campos de *matching*.

Nas curvas de histerese da amostra AIII_300 da Fig.5.16, podem-se apreciar picos na magnetização para valores de campo magnético bem definidos, e que apresentam uma certa simetria em relação ao campo. Também observa-se um pequeno deslocamento destes picos para campos menores quando a temperatura aproxima-se à temperatura crítica do supercondutor. A Fig.5.16(d) mostra que para temperaturas muito próximas de $T_c$ os picos na magnetização são fortemente atenuados.

Os valores de campo magnético correspondentes aos picos caraterísticos são chamados de campos de *matching* (*matching fields*), e estão diretamente relacionados com o parâmetro de rede de vórtices no filme supercondutor. Pela literatura é conhecido que num material supercondutor na presença de campo magnético externo $H$, a configuração de mínima energia corresponde a um arranjo hexagonal da rede

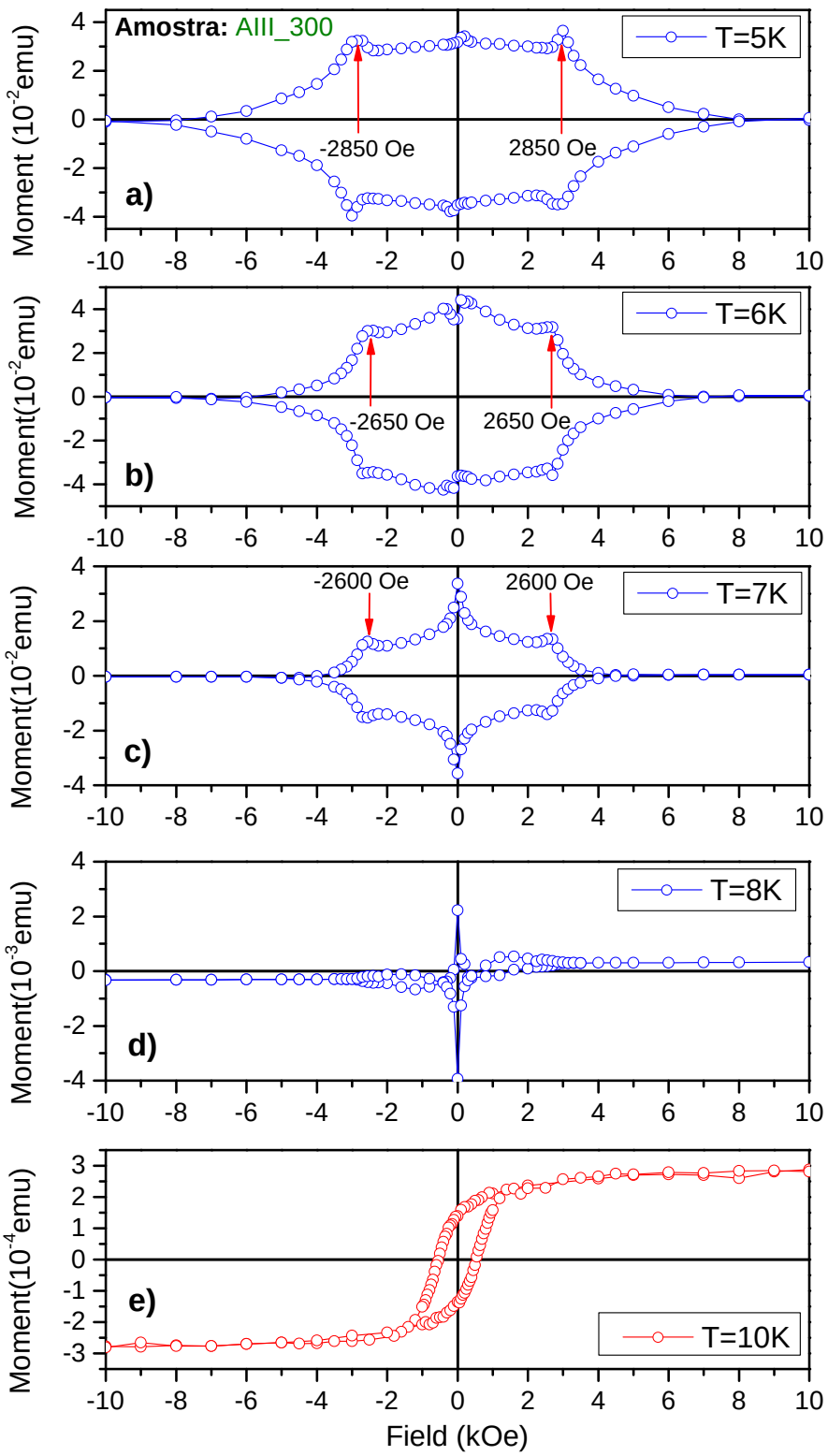



Figura 5.16: *(a), (b), (c), (d) Ciclos de histerese magnética para $T < T_c$ na amostra AIII_300 mostrando os campos de matching. (e) Ciclo de histerese da mesma amostra para T=10K.*

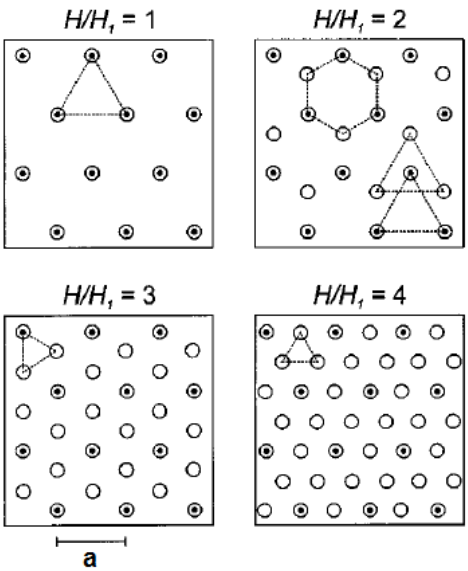



Figura 5.17: *Representação esquemática das configurações estáveis de vórtices nos campos de matching inteiros para uma rede de aprisionamento triangular com período* **a**. *Os pontos pretos representam os centros de aprisionamento, e os círculos os centros dos vórtices.* [101]

de vórtices com parâmetro de rede $a_0$, que é determinado pela expressão dada na equação (3.28). No entanto, na presença de um arranjo periódico de defeitos, a rede de vórtices pode adotar diferentes configurações altamente ordenadas para tirar vantagem do potencial de aprisionamento. Isto acontece quando o número de vórtices por unidade de célula unitária do arranjo organizado $n_v = S_0B/\Phi_0$ é um numero inteiro, onde $S_0$ é a área da célula unitária [13].

Na Fig.5.17 mostra-se um diagrama geométrico que ajuda a ilustrar as configurações de rede de vórtices estáveis que podem se formar em valores de campo magnético múltiplos do primeiro campo de *matching* $H_1$. Este campo $H_1$ representa o campo magnético para o qual temos uma correspondência um a um de uma rede de vórtices triangular sobre um arranjo de centros de aprisionamento com a mesma simetria triangular. Observa-se que quando $H = H_1$, a rede de vórtices é aprisionada exatamente com a mesma simetria que a rede de defeitos, assim a célula unitária nesse caso contém unicamente um vórtice ($n_v = 1$). Para o caso $H = 2H_1$ temos dois vórtices por célula unitária ($n_v = 2$), e assim por diante.

Para a amostra AIII_300, observa-se que só aparecem os picos correspondentes ao primeiro campo de *matching* $H_1$. Da Fig.5.16 temos que o campo de *matching* na curva para $T = 5$ K é $H_1(T = 5\text{K}) \approx 2850$ Oe (Fig.5.16a), e usando a eq.(3.28) obtemos o parâmetro de rede de vórtices $a_0^{T=5\text{K}} \approx 92$ nm. Da Fig.5.16(b), temos $H_1(T = 6\text{K}) \approx 2650$ Oe, resultando num parâmetro de rede $a_0^{T=6\text{K}} \approx 95$ nm. E da Fig.5.16(c), temos $H_1(T = 7\text{K}) \approx 2600$ Oe, resultando em $a_0^{T=7\text{K}} \approx 96$ nm.

Notamos que para as diferentes temperaturas, os respectivos campos de *matching* correspondem a redes de vórtices com parâmetros de rede muito próximos, o qual aumenta ligeiramente com o incremento da temperatura. Comparando os resultados do parâmetro $a_0$ com o parâmetro da rede de nanofios $D = 99 \pm 6$ nm mostrado na Tab.4.7, percebemos que eles tem uma boa concordância, o que indica que para estes campos $H_1$ temos uma alta comensurabilidade entre a rede de vórtices e a rede de defeitos do substrato, onde praticamente um poro com nanofio aprisiona exatamente um único vórtice (caso $H/H_1 = 1$ na Fig.5.17).

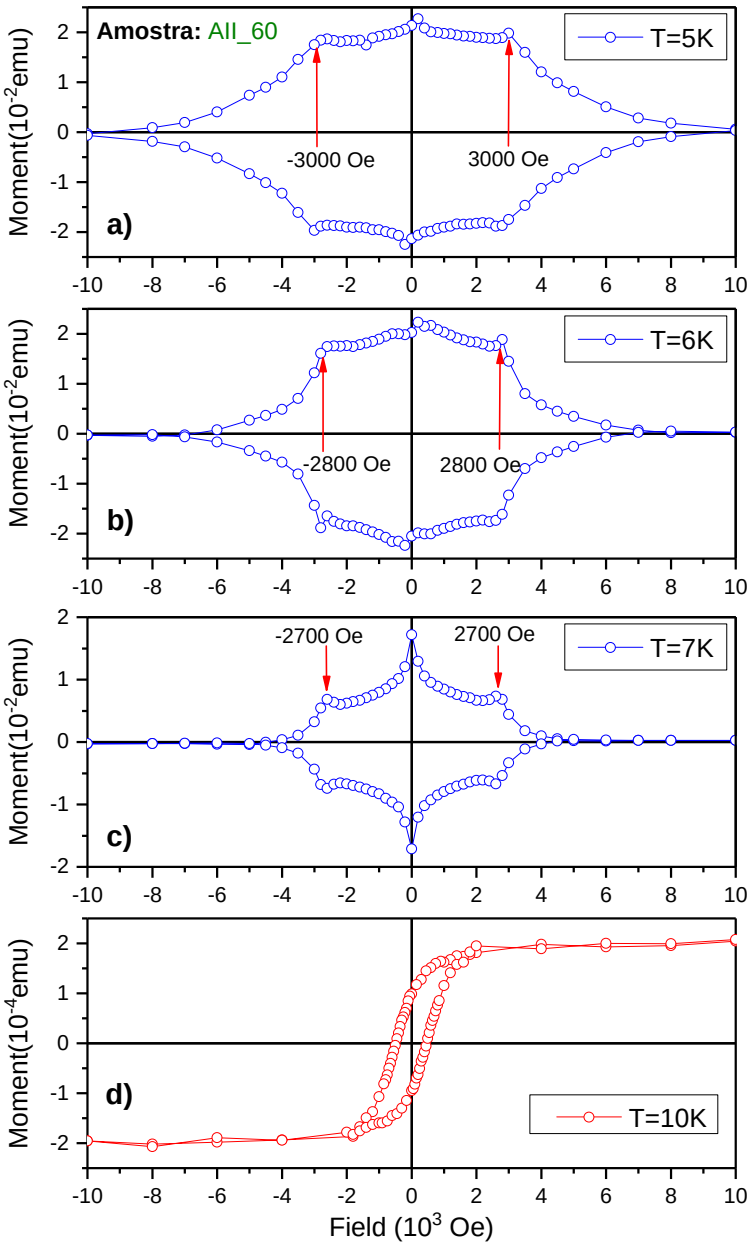



Figura 5.18: *(a), (b), (c) Ciclos de histerese magnética para $T < T_c$ na amostra AII_60 mostrando os campos de matching $H_1$. (d) Ciclo de histerese para T=10K da mesma amostra.*

Na Fig.5.18 mostra-se de forma análoga os ciclos de histerese da amostra AII_60 em campo perpendicular à superfície e para diferentes temperaturas. Observa-se que o comportamento da magnetização para $T < T_c$ é praticamente o mesmo que o apresentado na amostra AIII_300. Usando a eq.(3.28) obtemos os valores $a_0^{T=5\mathrm{K}} \approx 89$ nm, $a_0^{T=6\mathrm{K}} \approx 92$ nm, e $a_0^{T=7\mathrm{K}} \approx 94$ nm, para os respectivos campos de *matching* $H_1$ em cada temperatura. Estes valores de $a_0$ estão em boa concordância com o parâmetro de rede $D = 90 \pm 10$ nm dos nanofios do substrato do grupo II (Tab.4.7).

Curvas de magnetização $M(H)$ foram realizadas para todas as amostras "A" em temperaturas abaixo de $T_c$. Todos os ciclos de magnetização mostraram os mesmos picos anômalos como nas figuras 5.16 e 5.18 em valores de campos $H_1$ muito próximos em todos os casos. Como visto anteriormente, isto faz sentido desde que os picos aparecem em campos onde a rede de vórtices tem parâmetro de rede próximo ao parâmetro do arranjo de nanofios, sendo que em todas as amostras "A" este parâmetro é muito próximo.

Estas medidas mostraram que temos um intenso ancoramento coletivo dos vórtices devido ao potencial de aprisionamento gerado pelo substrato de nanoporos com nanofios. Uma consequência deste aprisionamento, como mencionado anteriormente, é a melhora significativa nas propriedades supercondutoras do filme de Nb, o que pode ser visto através do incremento de $\Delta M(H) = M^+(H) - M^-(H)$, que segundo o modelo de estado crítico de Bean é proporcional a densidade de corrente crítica $J_c(H) \sim \Delta M(H)$ [102, 103]. Na Fig.5.19 pode-se ver que uma diminuição

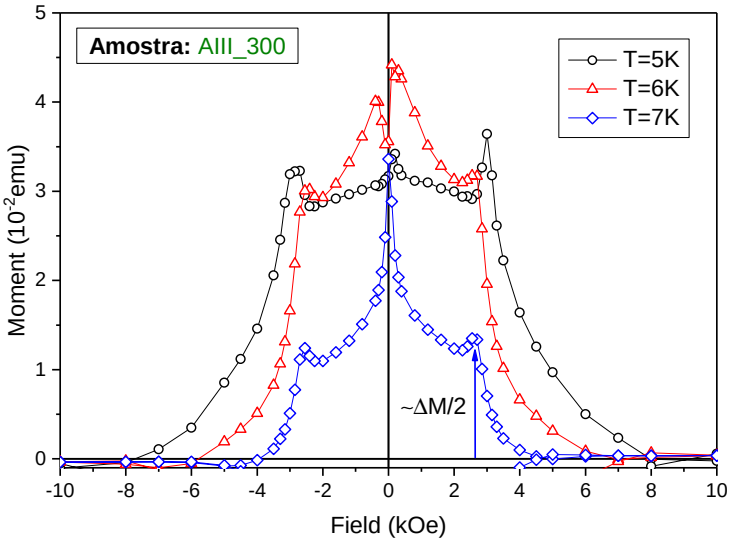



Figura 5.19: *Ramo superior dos ciclos de histerese da amostra AIII_300 para $T < T_c$. Mostra-se o significativo aumento de $\Delta M(H_1)$ com a diminuição da temperatura nos campos de matching.*

na temperatura está diretamente relacionada com o aumento de $\Delta M(H)$ no campo de *matching*, o que significa que temos um incremento substancial na densidade de corrente crítica $J_c$ para esses valores de campo magnético.

Curvas de histerese $M(H)$ também foram realizadas em todas as amostras "B" para diferentes temperaturas abaixo de $T_c$. Nas medidas o campo é aplicado perpendicular à superfície das amostras. Na Fig.5.20 mostram-se os ciclos de histerese para as amostras B1a, B2a, B4a e B5a. Ao contrário das amostras "A", aqui observamos que a contribuição à magnetização por parte do Nb e do Ni são da mesma ordem. Desta forma, para as amostras B1a, B2a e B4a a componente ferromagnética se impõe sob a contribuição supercondutora obtendo-se um ciclo de histerese intermediário entre o ferromagnético e o supercondutor. Isto esta relacionado ao fato de termos uma espessura de filme de Nb menor comparado as amostras "A", e por causa de ter mais Ni eletrodepositado devido a uma melhora na eletrodeposição nas amostras "B". Mesmo assim, nas temperaturas $T = 3$K e $T = 4$K os picos característicos associados aos campos de *matching* estão presentes nestas curvas (indicados por setas). Quando a temperatura se aproxima da $T_c$ o ciclo de histerese é definido principalmente pela contribuição ferromagnética como mostrado nas medidas para $T = 5$K. Em contraste com as amostras "A" onde todas possuem material ferromagnético, nas amostras "B" temos exemplares com matriz nanoporosa sem nanofios de Ni (amostras B5 e B6). Na Fig.5.20(d) nota-se que a amostra sem nanofios B5a exibe uma histerese típica do filme supercondutor mas apresenta também os picos característicos produzidos pelos campos de *matching*. Isto quer dizer que a matriz nanoporosa, mesmo sem conter nanofios ferromagnéticos, contribui fortemente ao potencial de *pinning* gerando efeitos de *matching* nos mesmos campos $H_1$ que nas amostras que possuem nanofios.

Na Fig.5.21 comparamos as medidas de magnetização das amostras B grupo "**a**" para duas temperaturas. Para $T = 4$K conseguimos observar os picos de *matching* aparecendo no mesmo campo $H_1 = 2750$ Oe para todas as amostras. Na Fig.5.21(b) temos os ciclos de histerese na temperatura $T = 5$K onde se observa que a contribuição supercondutora é quase desprezível e praticamente só vemos curvas de histerese típicas dos nanofios ferromagnéticos. Ao comparar a magnitude da magnetização nestas curvas fica evidente a diferença no comprimento de nanofios contidos na matriz porosa, sendo que a amostra B1a contem maior quantidade de Ni e a amostra B4a a menor quantidade eletrodepositada.

As amostras B grupo "**b**" foram difíceis de medir, aparentemente por causa da baixa $T_c$ que estas amostras apresentam e da fina espessura da camada de Nb que

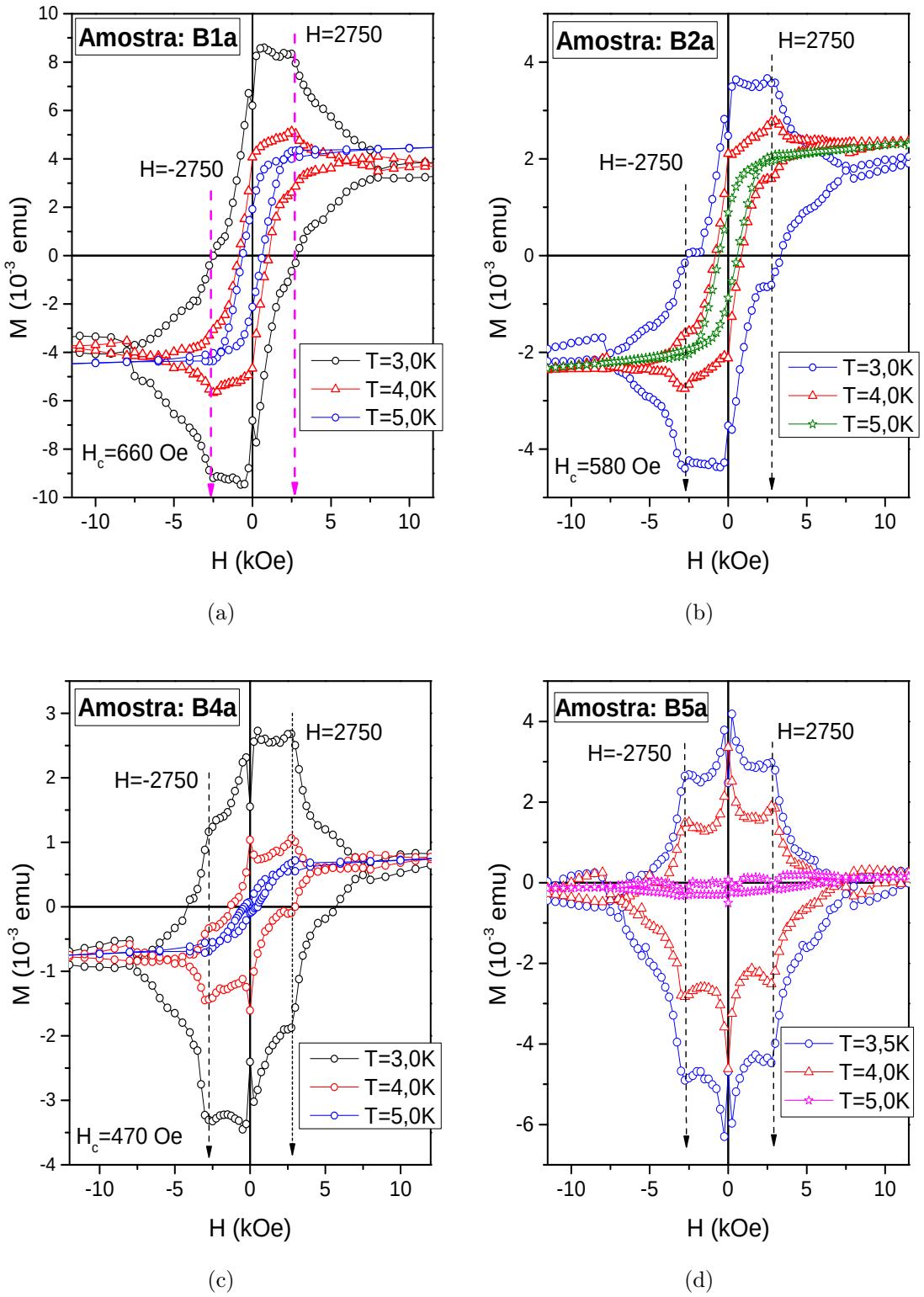
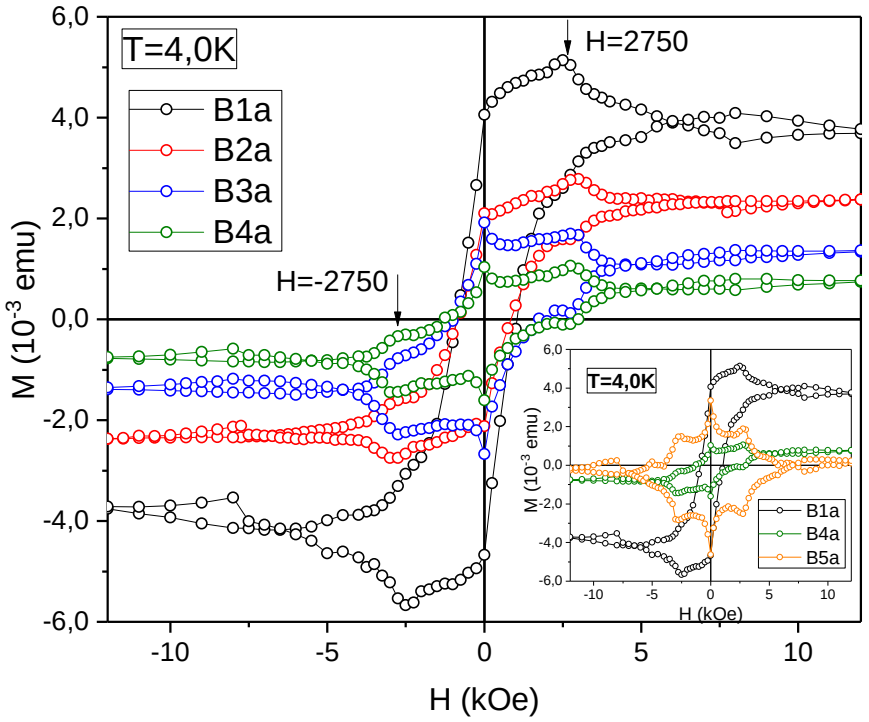
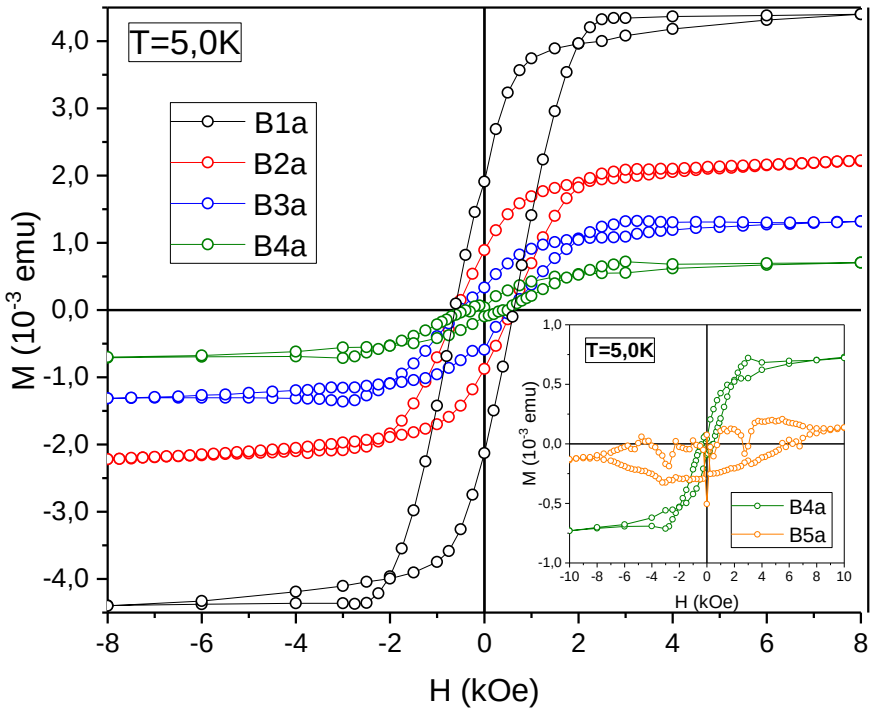



Figura 5.20: *Medidas de histerese para três temperaturas abaixo de $T_c$ nas amostras: (a) B1a, (b) B2a, (c) B4a, e (d) B5a (amostra sem nanofios).*




(a)



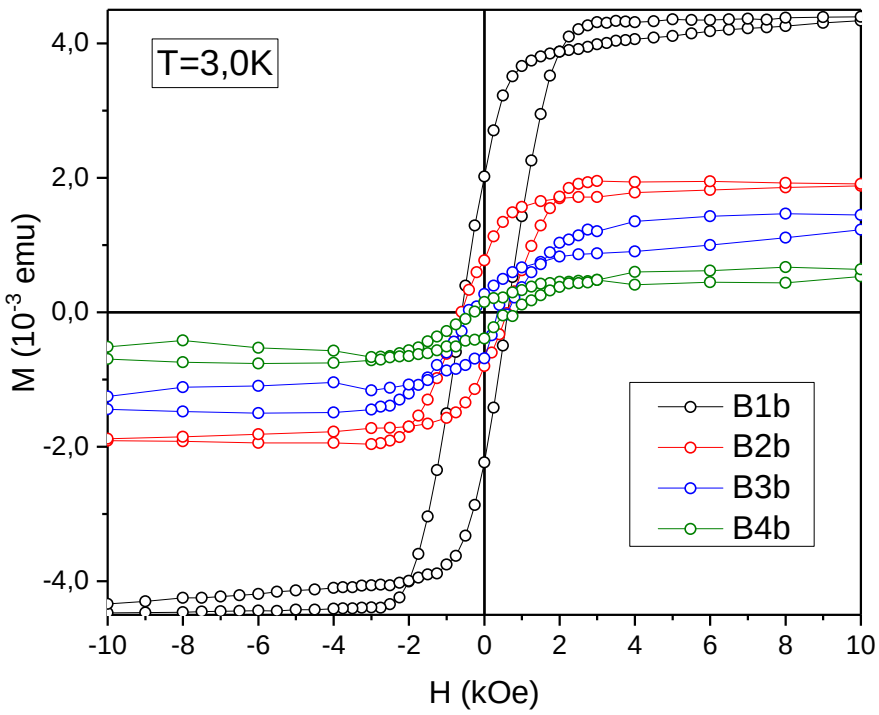

(b)

Figura 5.21: *Curvas de histerese magnética para as amostras* ***B*** *grupo "**a**" nas temperaturas: (a)* $T = 4K$ *e (b)* $T = 5K$.

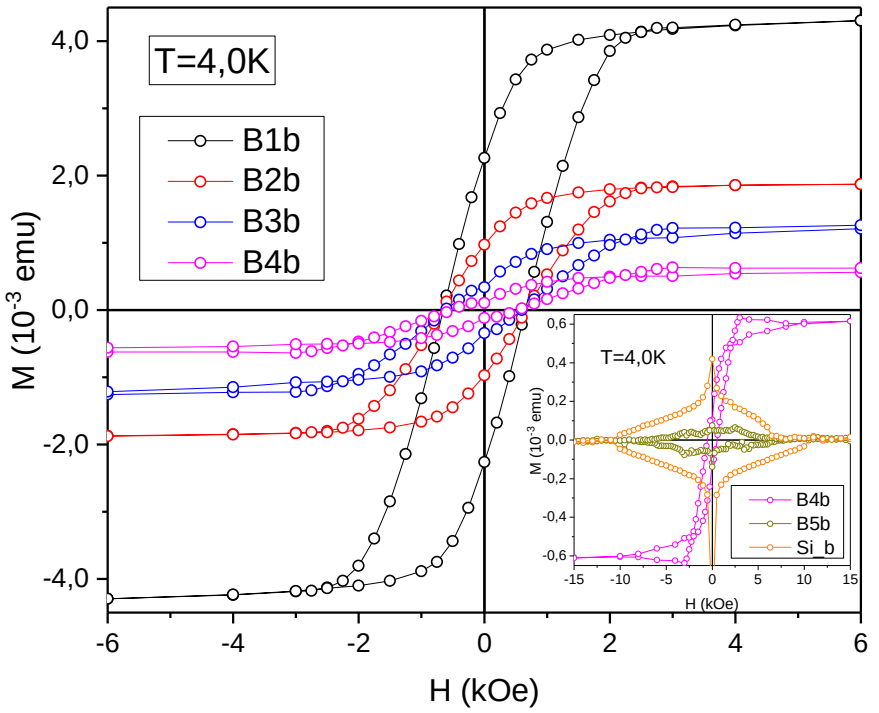
possuem. Mesmo realizando medidas a $T = 3$ K, como mostrado na Fig.5.22(a), só observamos ciclos de histerese correspondentes aos nanofios de Ni. Não conseguimos obter boas medidas de histerese abaixo de 3K por causa de problemas na estabilização da temperatura no SQUID. Na Fig.5.22(b) se mostram medidas a $T = 4$ K onde só temos contribuição ferromagnética, mas para a amostra Si_b pode-se observar o ciclo de histerese supercondutor do filme fino de Nb (*inset* Fig.5.22(b)), onde nota-se a ausência de picos relacionados a algum efeito de *matching* entre o substrato de silício e o filme fino. Certamente, para este grupo de amostras, a contribuição por parte do filme supercondutor é muito fraca quando comparada ao dos nanofios, possivelmente por causa da fina espessura da camada de Nb presente nestas amostras ($\sim 50$ nm).

Na Fig.5.23 são comparadas as medidas das amostras B grupo "**c**" para temperaturas $T = 4$ K e $T = 5$ K. Para ambas temperaturas observa-se uma clara contribuição supercondutora aos ciclos de histerese, fato que não acontece nas amostras do grupo "**a**" para $T = 5$ K (Fig.5.21(b)). Isto é devido que as amostras do grupo "**c**" apresentam temperatura crítica maior do que as do grupo "**a**". Também pode-se ver que os picos relacionados à comensurabilidade entre a rede de vórtices e a rede de nanoporos estão presentes tanto nas amostras com nanofios como na amostra sem o material ferromagnético (B6c). Isto é evidenciado no ciclo de histerese da amostra B6c onde claramente a matriz nanoporosa exerce um potencial de *pinning* no sistema.

Comparando todas as medidas de histerese magnética das amostras "B", notamos que os picos característicos do efeito de *matching* aparecem nos mesmos valores de campo magnético. O fato de todas as amostras "B" terem sido anodizadas sob as mesmas condições e parâmetros garante que tanto o diâmetro de poro como o espaçamento interporo sejam aproximadamente iguais em todas as amostras, motivo pelo qual o campo $H_1$ é o mesmo em todas as medidas. Nas amostras com substrato de silício não temos este tipo de manifestações nas curvas de histerese por causa de não ter um arranjo organizado de defeitos no substrato. O campo de *matching* para este conjunto de amostras é aproximadamente $H_1 = 2750$ Oe. Conhecendo este valor de campo e usando a eq.(3.28) podemos estimar o parâmetro de rede que possui a rede de vórtices quando o campo magnético atinge o valor do campo de *matching*, desta forma obtemos $a_0 \approx 93$ nm. Portanto, é possível afirmar que a rede de nanoporos nas amostras "B" tem um espaçamento interporo de aproximadamente $D \approx 93$ nm. Este valor para $D$ é compatível com o espaçamento interporo das amostras "A" uma vez que as soluções utilizadas e condições de anodização foram bem similares na fabricação de ambos grupos de matrizes porosas. Por outro lado, para

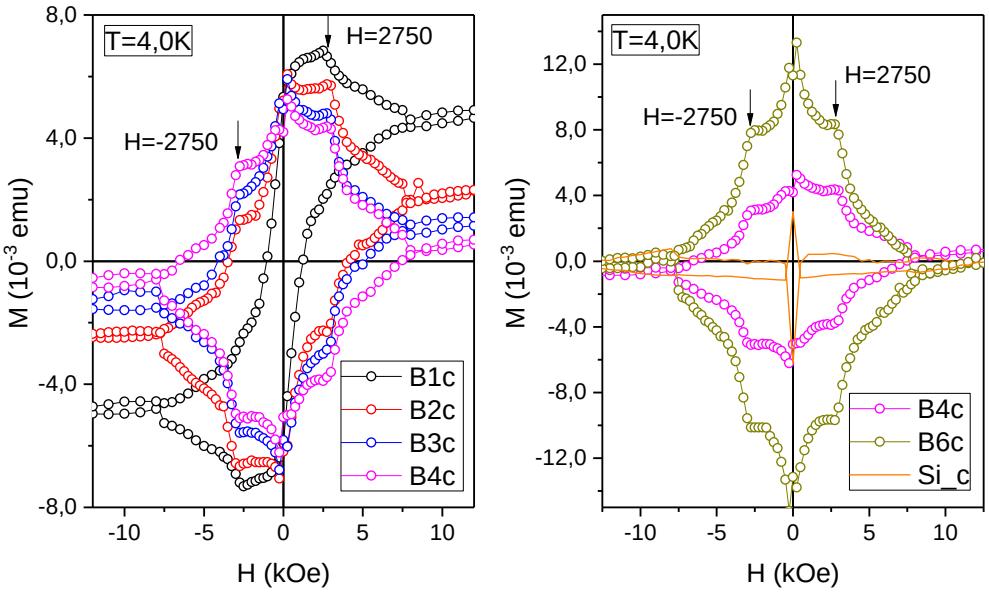



(a)

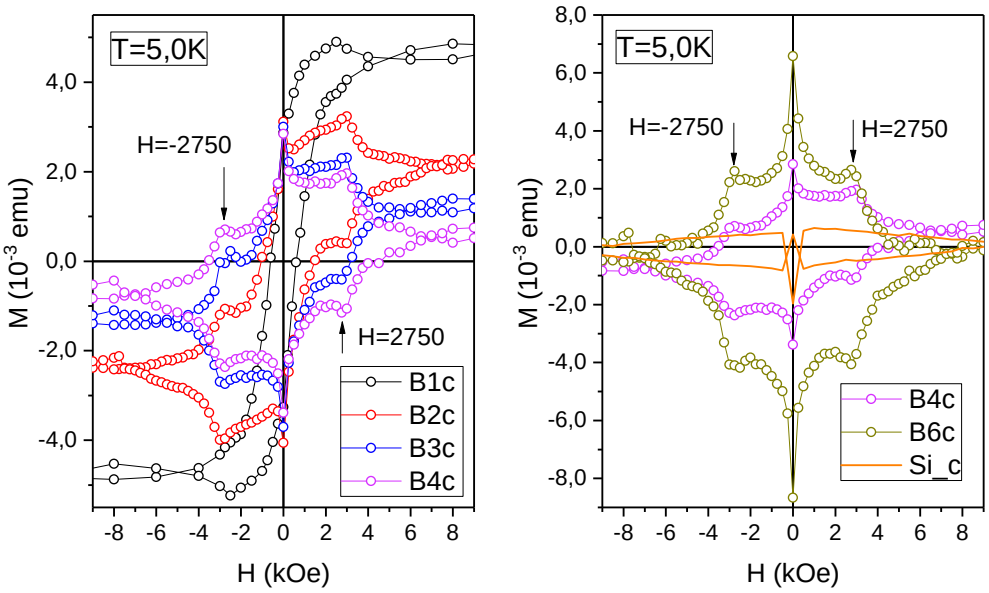



(b)

Figura 5.22: *Curvas de histerese magnética para as amostras* ***B*** *grupo "**b**" para (a)* $T = 3K$ *e (b)* $T = 4K$.




(a)




(b)

Figura 5.23: *Curvas de histerese magnética para as amostras* ***B*** *grupo "**c**" para (a)* $T = 4K$ *e (b)* $T = 5K$.

as amostras "B" podemos estimar que o diâmetro de poro seja aproximadamente igual ao diâmetro das amostras AIII ($d \approx 48$ nm) por causa que estas amostras foram anodizadas com uma tensão $V_{an} = 32,5$ V próxima da tensão $V_{an} = 35$ V utilizada nas amostras "B".

Nas correspondentes temperaturas de medidas dos ciclos de histerese das amostras "B" ($T = 3, 4, 5$ K), utilizando a eq.(5.3) e conhecendo $\xi(0)$ é possível determinar o comprimento de coerência de G-L nestas temperaturas. Desta maneira, no intervalo de temperaturas de medida encontramos que o comprimento de coerência varia aproximadamente entre os valores: 10nm $< \xi(T) <$ 20nm. Este intervalo de variação do comprimento de coerência confirma que a presença de efeitos de *matching* atribuem-se à matriz porosa com nanofios pois os comprimentos característicos $\xi(T)$ são da mesma ordem que os defeitos no substrato, neste caso os nanoporos.

A quantidade de vórtices que podem ser ancorados pelos nanoporos pode ser estimado através do critério de Mkrtchyan and Schmidt para cavidades cilíndricas isoladas [104], no qual o número de saturação de quantum de fluxo $n_s$ é da forma:

$$n_s = \frac{d}{4\xi(T)} \tag{5.4}$$

onde $d$ é o diâmetro do defeito. Considerando $d \approx 48$ nm para as amostras "B", este critério resulta em: 0,6 $< n_s <$ 1,2. Assim, o número inteiro que satisfaz esta relação é $n_s = 1$, o que indica que cada poro com diâmetro aproximado de 48 nm só consegue aprisionar um quantum de fluxo, ou seja, um único vórtice.

Estas medidas de magnetização não permitiram observar o papel desenvolvido pelos campos de *stray* dos nanofios ferromagnéticos no comportamento supercondutor do filme de Nb devido à forte contribuição ao potencial de *pinning* por parte da matriz porosa. Certamente existe uma contribuição de origem magnética ao *pinning* desde que os campos de *stray* gerados pelos nanofios induzem uma modulação e forte supressão do parâmetro de ordem no filme supercondutor [97, 13]. Como consequência, acontece uma diminuição na densidade de supereletrons, implicando numa degradação local da supercondutividade que poderia criar zonas normais nestas regiões da amostra.

### 5.2.4 Análise de curvas de inversão de primeira ordem (FORC)

A análise de Curvas de Inversão de Primeira Ordem (*First-Order-Reversal-Curves*, FORC) constitui um poderoso método para o estudo das propriedades magnéticas de diversos sistemas. O estudo e caracterização de sistemas magnéticos multi-particulados se ve altamente beneficiado pela utilização desta técnica, que tem a vantagem de proporcionar muita mais informação da que surge de considerar um simples ciclo de histerese [105]. A análise FORC tem sido aplicada a sistemas tão diversos como *dots* policristalinos sub-micrométricos de Co [106], multicamadas de Co/Pd [107], arranjos de nanopilares de Ni [108], ímãs nanoestruturados do tipo *exchange-spring* [109], e filmes heterogêneos com efeito de *exchange-bias* [110, 111], entre outros. O desenvolvimento do método continua evoluindo a partir de estudos teóricos e experimentais [112], ainda mais, a técnica foi estendida a outras variáveis que apresentam histerese, como magnetorresistência em válvulas de spin [113, 114], e histerese térmica em ligas de FeRh [115]. Nesta parte do trabalho apresentamos as primeiras medidas FORC num sistema heterogêneo formado por uma parte ferromagnética e outra supercondutora.

Uma FORC convencional é uma curva de magnetização obtida entre um valor de campo $H_r$ (campo de inversão) e um valor extremo ou de saturação $H_{max}$, quando o campo aplicado $H$ é incrementado desde $H_r$ até $H_{max}$. A amostra deve estar inicialmente saturada no campo $H_{max}$, e o conjunto de curvas FORC é obtido variando o valor de $H_r$ na faixa $-H_{max} < H_r < H_{max}$. A cada ponto medido corresponde um valor de magnetização caracterizado pelas duas variáveis $H_r$ e $H$, isto é: $M(H, H_r)$. A distribuição FORC normalizada é calculada numericamente como a derivada cruzada de segundo ordem da magnetização $M(H, H_r)$:

$$\rho_M = -\frac{1}{2M_S}\frac{\partial^2 M(H, H_r)}{\partial H_r \partial H} \tag{5.5}$$

onde $M_S$ é a magnetização de saturação da amostra.

Usualmente um novo conjunto de coordenadas em termos da coercividade local $h_c$ e o campo de interação $h_b$ é definido por: $h_c = (H - H_r)/2$ e $h_b = (H + H_r)/2$. Assim, o valor $\rho_M(h_c, h_b)dh_c dh_b$ pode ser interpretado como a fração de partículas do sistema com coercividades entre $h_c$ e $h_c + dh_c$, e campos de interação na faixa $[h_b\ ,\ h_b + dh_b]$. A distribuição $\rho_M$ fornece uma caracterização detalhada da resposta histerética de um sistema magnético com o campo aplicado, revelando as interações dominantes no sistema, os efeitos da viscosidade magnética e a destruição da memória durante o processo de desmagnetização, entre outros aspectos.

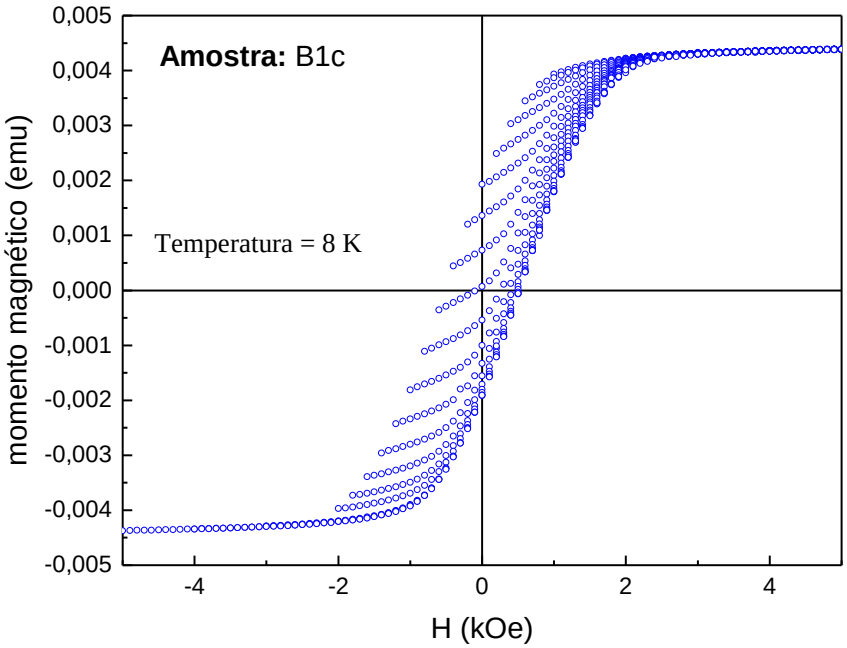
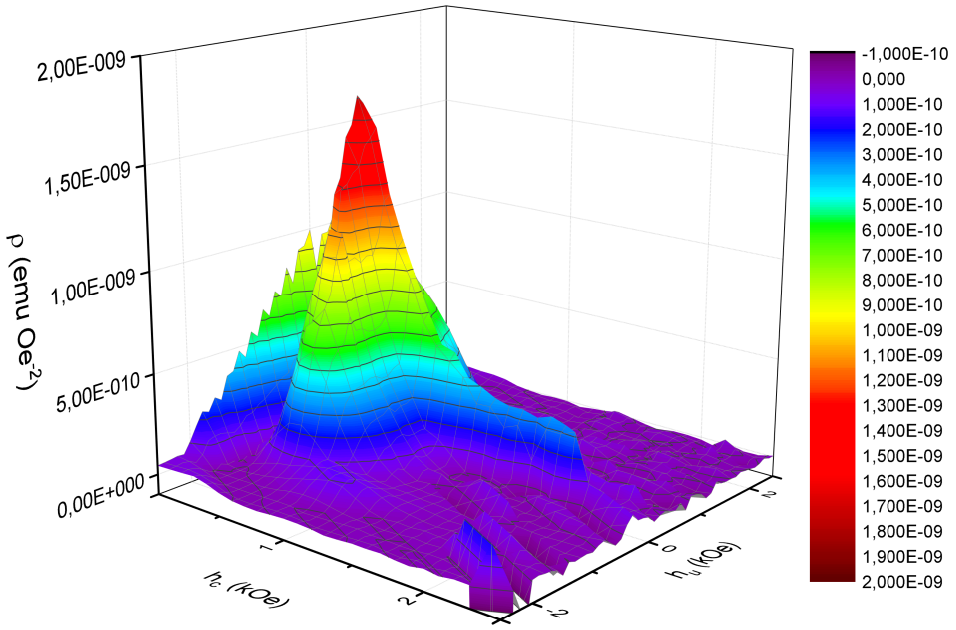


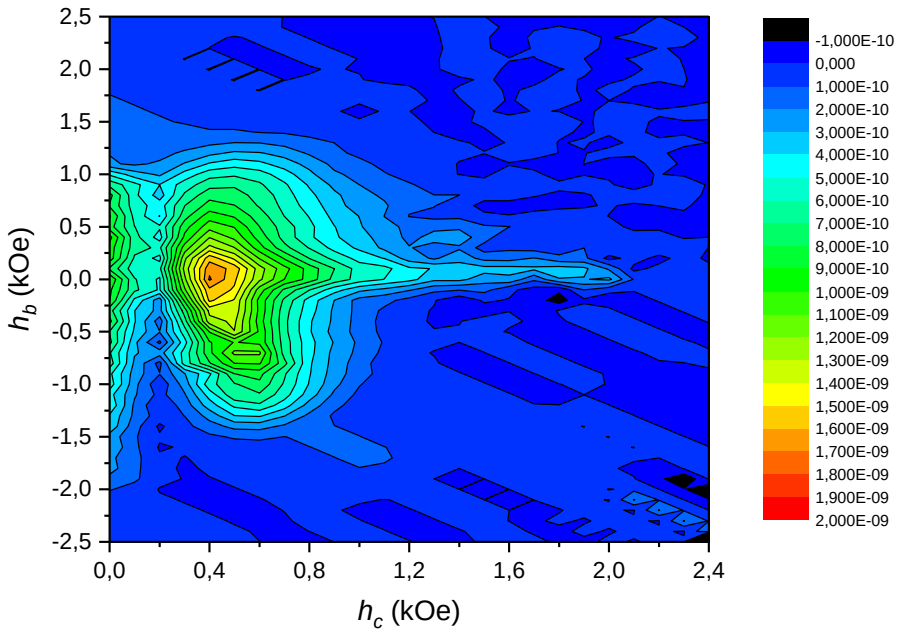

Figura 5.24: *Famílias de curvas FORC da amostra B1c para $T = 8$ K.*

A análise FORC foi aplicada na amostra B1c por apresentar nos ciclos de histerese contribuições ferromagnéticas e supercondutora da mesma ordem. As medidas, realizadas usando o magnetômetro SQUID, foram feitas em duas temperaturas, 8 K (acima da temperatura crítica) e 3 K (abaixo da temperatura crítica), com o intuito de comparar as distribuições obtidas. Para a medida a 8 K, cujos resultados são mostrados na Fig.5.24, foi utilizado o conjunto de parâmetros $\Delta H_r = 200$ Oe e $\Delta H = 100$ Oe. O maior campo aplicado foi de 5000 Oe, o que foi suficiente para saturar a amostra. O campo magnético aplicado é paralelo ao eixo principal dos nanofios (perpendicular ao plano do filme).

A distribuição FORC correspondente foi calculada a partir de um programa desenvolvido em Matlab [116], e o resultado para 8 K é mostrado na Fig.5.25. Na curva de níveis, mostrada na Fig.5.25(b), é possível observar duas regiões diferentes. A primeira delas corresponde aos eventos de inversão de magnetização que ocorrem com coercividades baixas (de até aproximadamente 100 Oe). Esta parte da distribuição é normalmente associada a processos reversíveis, como rotação de domínios magnéticos, e inversão da magnetização de pequenos grãos magnéticos dentro dos fios. Ela se estende até aproximadamente uns 200 Oe, e tem uma forma alongada no eixo dos campos de interação (eixo $h_b$) e não centrada em zero, indo desde aproximadamente 1000 Oe até -1750 Oe. A outra parte da distribuição, correspondente aos fenômenos de inversão de magnetização irreversíveis, mostra um pico muito marcado em $h_c = 400$ Oe, $h_b = 0$. O valor de 400 Oe corresponde aproximadamente com a




(a)




(b)

Figura 5.25: *Distribuição FORC da amostra B1c para 8 K. Na parte superior se mostra o diagrama em 3D e na parte inferior um diagrama de níveis.*

coercividade global exibida pela amostra (Fig.5.24), mas a distribuição deixa claro que existe um importante número de elementos que precisam de campos tão grandes quanto 2000 Oe para efetivamente inverter a sua magnetização. Isso pode ser visto pela "cauda" de $\rho(h_c, h_b)$ que vai desde aproximadamente 1200 Oe até 2000 Oe. A presença dessa cauda no diagrama, e consequentemente dos elementos magnéticos que a originam, foi estudado a partir de simulações numéricas por Dobrota e Stancu [117]. Esses autores concluíram que tal efeito (que leva a um incremento na coercividade do sistema) é produzido pela dependência não linear do campo de interação em relação à magnetização do sistema. Isto leva a que o valor da interação entre fios dependa do estado de magnetização da amostra [118].

A medida realizada a 3 K, como é de se esperar, mostra um comportamento totalmente diferente. No conjunto de FORC mostrado na Fig.5.26, pode-se observar a maior complexidade das curvas medidas. Neste caso, embora foi mantido o $\Delta H = 100$ Oe, foi necessário concentrar as medidas na região entre $H_r = 0$ e $H_r = -2000$ Oe, onde $\Delta H_r = 200$ Oe, em detrimento de outras regiões, por causa de que as medidas são muito lentas (o conjunto mostrado leva quase 5 dias de medidas). O campo máximo aplicado foi 15 kOe, suficiente para entrar em uma região reversível da magnetização para a amostra usada.

Observa-se que todas as curvas medidas na região de $H_r$ entre 7 e -7 kOe, mostraram uma forte queda inicial da magnetização, isto como resultado da resposta do

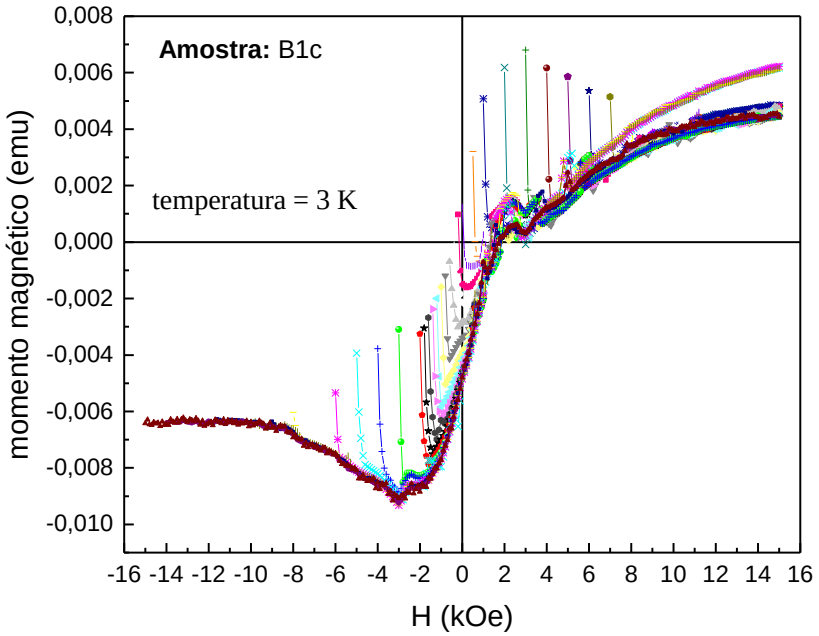


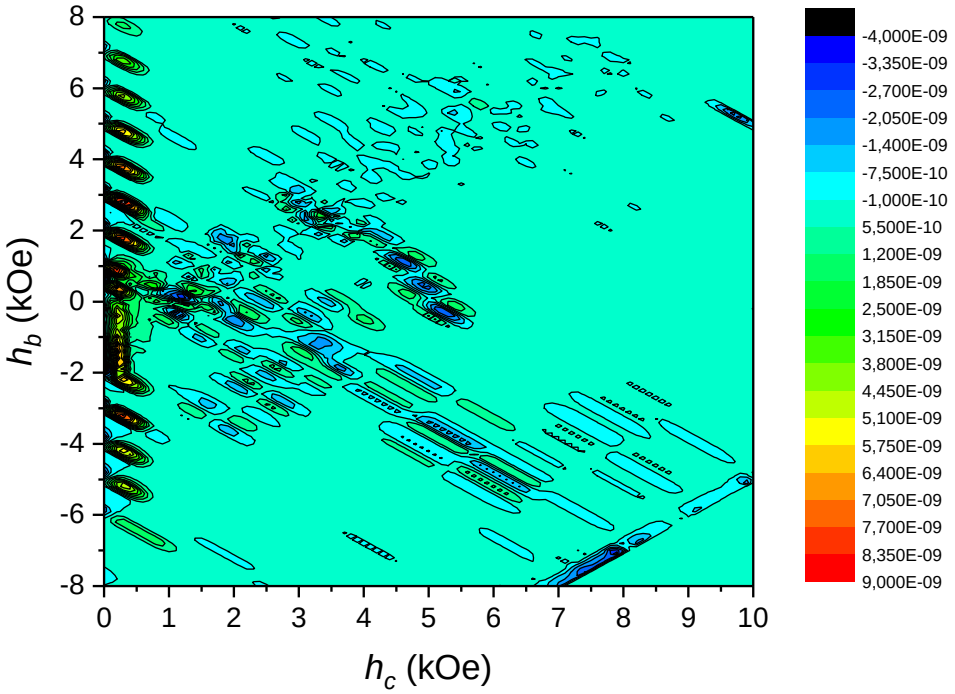

Figura 5.26: *Famílias de curvas FORC da amostra B1c para $T = 3$ K.*

filme supercondutor quando o campo, após chegar no $H_r$ correspondente, começa a ser aumentado. Esta queda brusca é observada normalmente em ciclos menores de magnetização em diversos supercondutores e é associada a inversão das correntes de blindagem na superfície do supercondutor. Após esta queda inicial a magnetização aumenta suavemente, porém são observadas algumas anomalias nos valores de campo de 3 kOe e -3 kOe aproximadamente. Estes campos são muito próximos do campo $H_1 = 2750$ Oe, motivo pelo qual podemos atribuir este comportamento aos efeitos de *matching* no sistema.

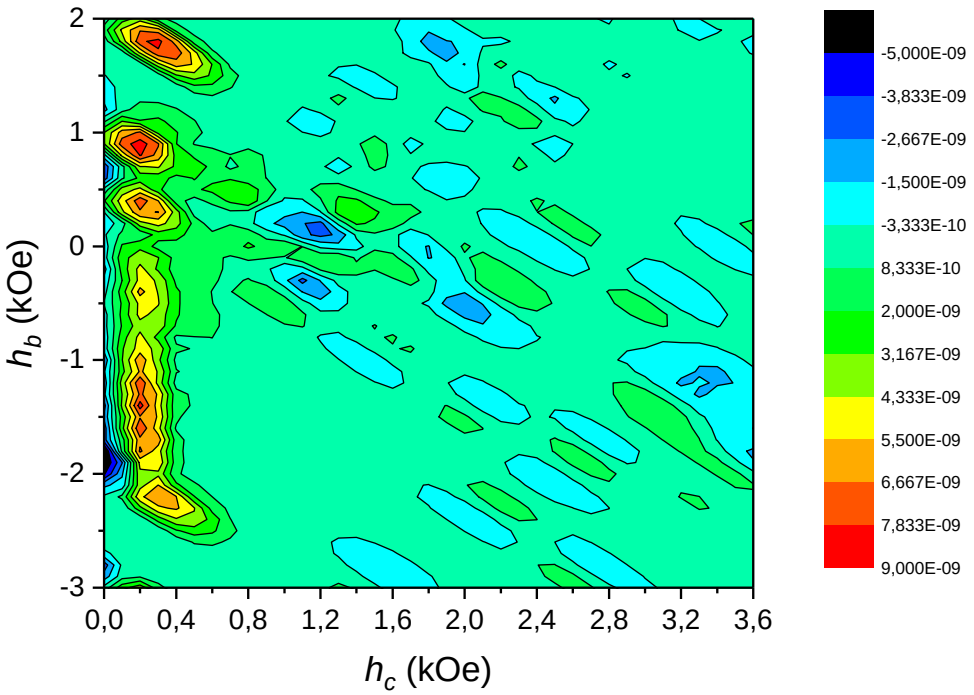
A distribuição FORC correspondente a 3 K é mostrada na Fig.5.27 em forma de curvas de níveis. Na parte superior é mostrada a distribuição completa, até campos onde eventos de inversão da magnetização podem ser observados, e na parte inferior mostra-se um detalhe para melhor observação. Na Fig.5.27(a) pode-se observar que o fato de terem sido medidas curvas muito separadas gerou na distribuição uma imagem com eventos "isolados". De fato, entre $H_r = 14$ kOe e $H_r = 1$ kOe, o $\Delta H_r$ foi de 1 kOe (o que foi uma necessidade experimental), depois foi medida uma curva para $H_r = 0,5$ kOe e finalmente, como foi mencionado antes, o $\Delta H_r$ foi diminuído para 200 Oe. A distribuição na Fig.5.27(b) mostra regiões positivas e negativas. Em particular, as quedas iniciais das curvas FORC mencionadas anteriormente deixam a sua marca como regiões negativas em campos coercivos praticamente nulos. Posteriormente, destacam-se máximos positivos na distribuição em aproximadamente $h_c = 200$ Oe, o que corresponde às regiões das curvas FORC onde há maior quantidade de eventos que contribuem ao incremento da magnetização com o campo. Este máximo parece ser independente da posição da FORC medida. De fato, se o número de curvas FORC's medidas tivesse sido maior, com espaçamento em $H_r$ uniforme, acreditamos que fosse esperado uma parte "contínua" na distribuição com máximo em $h_c = 200$ Oe. Evidentemente isto precisa de uma futura comprovação experimental.

Um fato interessante a ser observado é que, ao contrário do que se podia esperar, não há indícios (ao menos fortes) de uma componente gerada pelos nanofios na distribuição da Fig.5.27. Ainda que os valores das magnetizações da amostra quando se encontra acima da temperatura crítica e embaixo dela são comparáveis, não é observado nenhum pico em $h_b = 0$ e $h_c = 400$ Oe, como na Fig.5.25(b).

Para compreender o sentido da distribuição FORC num supercondutor, procuramos alguma maneira de relacionar a magnetização do supercondutor com a definição da distribuição FORC. Para isso, nos baseamos no trabalho de S.-W. Han *et al.* [119] onde estudaram um filme fino de Nb na presença de um campo magnético externo




(a)




(b)

Figura 5.27: *(a) Distribuição FORC da amostra B1c para 3 K. (b) Zoom numa região da distribuição para melhor visualização.*

$H$, formando um angulo $\theta$ com a superfície do filme. Nesse trabalho, os efeitos da criação de vórtices no supercondutor são incluídos na magnetização através da equação:

$$4\pi M = 4\pi M_0 + n_{\parallel}\Phi_{eff}\cos\theta + n_{\perp}\frac{\Phi_0 \sin\theta}{1-N} \tag{5.6}$$

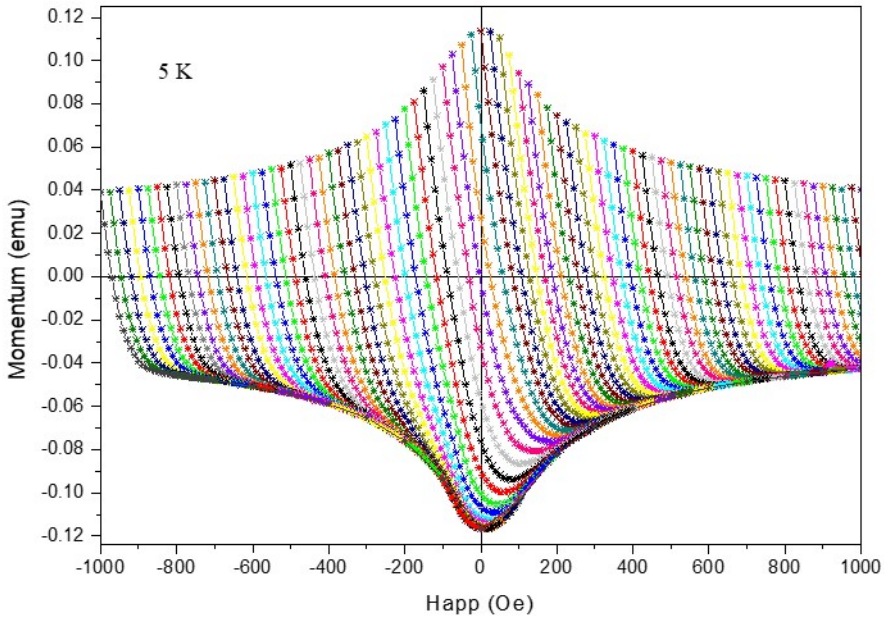
onde $M_0$ é a magnetização relacionada ao estado Meissner, ou seja, devido as correntes de blindagem, $n_{\parallel}$ e $n_{\perp}$ são as densidades de vórtices paralelos e perpendiculares ao plano do filme respectivamente, e $N$ é o fator desmagnetizante.

A equação 5.6 permite expressar a magnetização total do supercondutor como a soma de uma contribuição do estado Meissner, onde não temos manifestação de vórtices, e uma contribuição relacionada a presença de vortices formados paralelo e perperdicular ao plano do filme. Dessa forma, considerando o caso de campo paralelo à superfície da amostra ($\theta \ll 1$) e utilizando as equações 5.5 e 5.6, obtemos que a distribuição FORC pode se expressar da seguinte maneira:

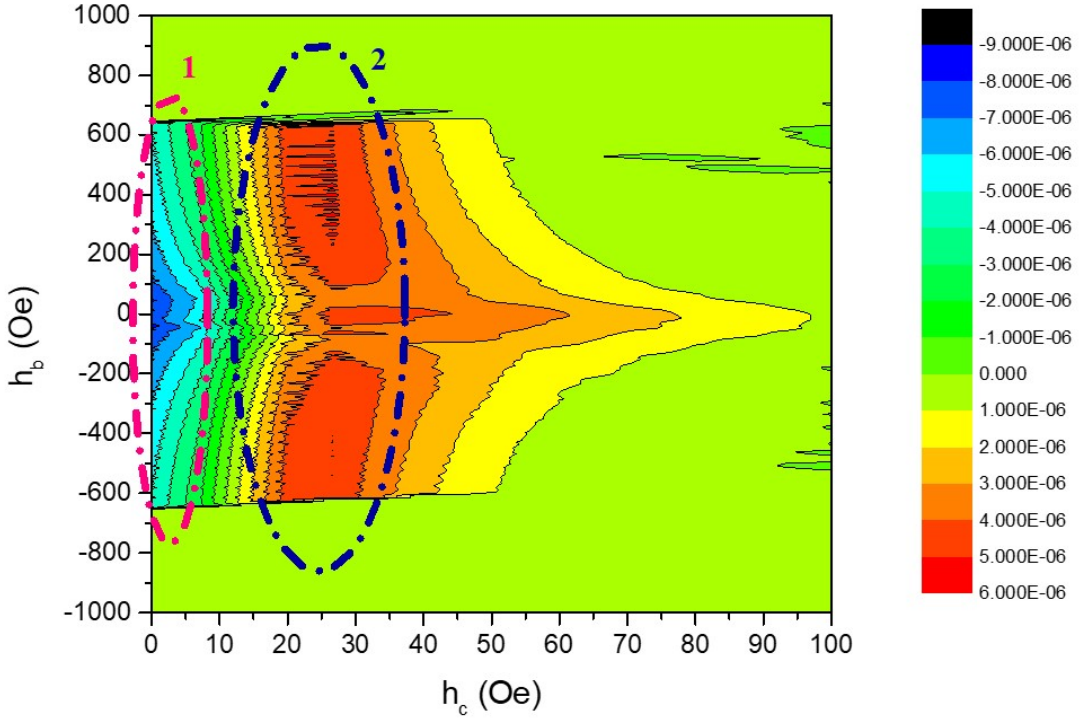
$$\rho(H,H_r) = -4\pi\frac{\partial^2 M(H,H_r)}{\partial H_r \partial H} \cong \Phi_{eff}\frac{\partial^2 n_{\parallel}(H,H_r)}{\partial H_r \partial H} + \frac{\Phi_0\ \theta}{1-N}\frac{\partial^2 n_{\perp}(H,H_r)}{\partial H_r \partial H} + \mathcal{O}(\theta^2) \tag{5.7}$$

Assim, a partir da equação 5.7 pode-se observar que a distribuição FORC num supercondutor está vinculada às variações das densidades de vórtices paralelos e perpendiculares ao plano do filme, quando o campo magnético é variado.

Dada a complexidade das curvas FORC para a amostra B1c para temperaturas abaixo de $T_c$ (Fig.5.26), decidimos realizar este tipo de medidas num sistema mais simples. Na Fig.5.28(a) mostram-se as curvas FORC para uma amostra de filme de Nb de aproximadamente 340 nm de espessura crescido num substrato de Si, para $T = 5$ K e campo paralelo à superfície da amostra. Concentramos as medidas no intervalo de campo de -1k Oe a 1k Oe, onde $\Delta H_r = 25$ Oe e $\Delta H = 10$ Oe. A distribuição FORC destas medidas permitiu obter o diagrama de níveis mostrado na Fig.5.28(b), onde de maneira análoga a Fig.5.27(b) pode-se observar a existência de regiões negativas para campos próximos de zero. Esta região negativa aparece como consequência da inversão das correntes de blindagem quando o campo, após atingir o campo de reversão $H_r$, começa a aumentar. Isto é manifestado através das fortes quedas da magnetização no começo das curvas FORC na Fig.5.28(a). Regiões positivas também são observadas no diagrama de níveis o que está relacionado ao aumento na densidade de vórtices que contribuem à magnetização do sistema quando o campo é variado.




(a)




(b)

Figura 5.28: *(a) Família de curvas FORC a $T = 5$ K e campo paralelo à superfície da amostra para um filme de Nb crescido num substrato de Si. (b) Diagrama de níveis da distribuição FORC para esta amostra de Nb.*

Desta forma, a análise FORC para um sistema puramente supercondutor permite-nos relacionar as diferentes regiões do diagrama FORC com diferentes processos que contribuem a magnetização do supercondutor, como a criação e aniquilação de vórtices a medida que o campo é variado.

# Capítulo 6

# Instabilidades termomagnéticas e visualização de avalanche de fluxo através de imagens magneto-óticas

## 6.1 Avalanches de fluxo em filmes finos supercondutores

O modelo de estado crítico permite descrever a penetração de fluxo magnético numa amostra supercondutora de uma maneira organizada, com um gradiente de fluxo que é máximo nas bordas e penetra suavemente na amostra quando o campo magnético é incrementado desde zero. Este panorama pode mudar drasticamente quando a amostra é submetida a condições de campo e temperatura especificas, onde penetração abrupta de fluxo pode tomar lugar. Este processo súbito de redistribuição de fluxo magnético é conhecido como avalanche de fluxo (*flux jump*) ou avalanche de vórtices, em analogia à diversos fenômenos de avalanches observados na natureza. Este fenômeno se caracteriza por destruir localmente o estado crítico, e as vezes pode inclusive acabar com a estabilidade do estado supercondutor.

Diversas técnicas tem sido utilizadas para detectar estas penetrações abruptas de fluxo, sendo Schawlow o pioneiro na observação deste fenômeno em 1956 enquanto estudava o estado intermediário em diferentes metais através da técnica de *bitter decoration* [120]. Kim *et.al.* através de técnicas magnetométricas observou este fenômeno como grandes saltos nas curvas de magnetização em amostras *bulk* [121]. No entanto, a técnica que permitiu observar diretamente o perfil de penetração de fluxo em amostras supercondutoras é a técnica de imagem por magneto-ótica (MOI - *magneto optical imaging*). Através da alta resolução espacial e temporal oferecida por esta técnica foi possível observar a peculiar morfologia dendrítica que

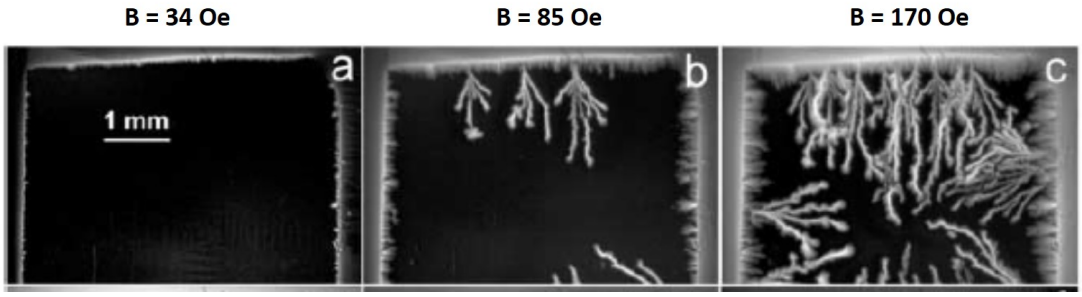



Figura 6.1: *Imagens de magneto-ótica de um filme de $MgB_2$ de 400 nm de espessura a T=5 K para diferentes valores de campo aplicado.* [122]

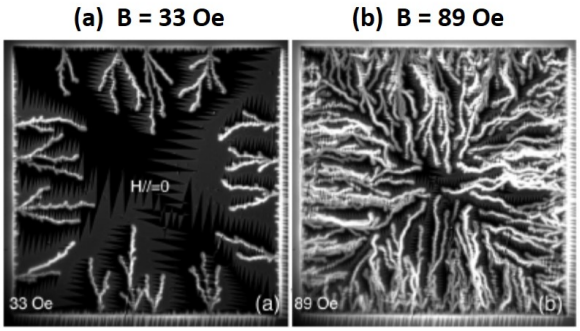



Figura 6.2: *Imagens de magneto-ótica de um filme de Nb de 200 nm de espessura a T=3,2 K para dois campos diferentes.* [123]

apresentam as avalanches de vórtices, em particular as desenvolvidas em filmes finos supercondutores.

A Fig.6.1 mostra o perfil de penetração de fluxo num filme de $MgB_2$ a $T = 5$ K, onde pode se observar um comportamento totalmente diferente do padrão usual de penetração de fluxo do estado crítico. Estas imagens mostram que a medida que o campo é incrementado, o fluxo penetra em estruturas dendríticas que nucleam-se ao longo da borda e se propagam em direção ao centro da amostra. Um outro exemplo de avalanches de fluxo pode ser visto na Fig.6.2, onde mostra-se a penetração de fluxo para um filme de Nb de 200 nm de espessura a $T = 3,2$ K. De forma similar tem sido observado este tipo de estruturas em muitos materiais supercondutores tais como $Nb_3Sn$ [124], $YNi_2B_2C$ [125], NbN [126] e MoGe [127].

## 6.2 Instabilidades termomagnéticas em supercondutores

As avalanche de fluxo, comumente observadas a baixas temperaturas em supercondutores tipo II com forte potencial de aprisionamento (*pinning*) [128], manifestam-se nos peculiares perfis dendríticos de penetração de fluxo que tem a sua origem em efeitos térmicos relacionados ao movimento de milhões de vórtices quando é aplicado um campo externo. O movimento de vórtices num supercondutor é acompanhado por uma dissipação de energia na forma de calor que cria gradientes de temperatura ao longo do seu caminho [122, 123]. A energia gerada neste processo é assimilada pelo sistema formado pelo supercondutor e o substrato, no entanto se a quantidade de calor for suficientemente grande, picos localizados de temperatura podem surgir dentro da amostra. Estas distribuições espaciais não homogêneas de temperatura são conhecidas como instabilidades termomagnéticas. Dessa maneira, o aquecimento local gerado contribui à diminuição das forças de aprisionamento o que favorece a mobilidade dos vórtices, assim, os vórtices movimentam-se mais rápido e consequentemente geram maior dissipação de calor o que desencadeia numa dramática penetração de fluxo magnético na forma de avalanches.

Este processo instável no supercondutor pode tornar certas regiões da amostra normais através da quebra do estado crítico. Isto dependerá da importância relativa entre a difusão do fluxo magnético ($\mathcal{D}_m$) e a difusão térmica ($\mathcal{D}_t$). Assim, define-se o parâmetro adimensional $\tau$ dado por [129]:

$$\tau = \frac{\mathcal{D}_t}{\mathcal{D}_m} = \mu_0 \frac{\kappa_0 \sigma}{c} \tag{6.1}$$

onde $\kappa_0$ é a condutividade térmica, $\sigma$ é a condutividade elétrica, e $c$ é o calor específico. Quando o parâmetro $\tau >> 1$ ($\mathcal{D}_t > \mathcal{D}_m$), a difusão de calor acontece mais rápido que a difusão de fluxo magnético, assim o sistema tem tempo suficiente para assimilar de forma suave o calor gerado pelo movimento de vórtices, mantendo o estado supercondutor estável. Mas quando $\tau << 1$ ($\mathcal{D}_t < \mathcal{D}_m$), a difusão térmica é menor do que a difusão magnética, ou seja, o sistema não tem tempo suficiente para assimilar o calor gerado e instabilidades termomagnéticas podem acontecer no supercondutor [130, 129]. Neste cenário, a força de Lorentz $F_L$ ultrapassa a força de *pinning* $F_p$, tendo assim um incremento local de temperatura $\delta T$ em diferentes regiões do supercondutor devido à maior quantidade de vórtices saindo dos centros de ancoramento. Por causa da dependência da corrente crítica com a temperatura $J_c(T)$, este incremento local de temperatura traz uma diminuição $\delta J_c$ na densidade de corrente crítica. Esta redução na corrente de blindagem favorece a entrada de

mais fluxo no supercondutor e segundo a lei de Faraday isto produz a indução de um campo elétrico $\delta E$, cujo produto com a corrente crítica gera um incremento adicional de temperatura e assim o processo é realimentado. Desta forma, sob certas circunstâncias, este ciclo pode resultar numa invasão abrupta de fluxo magnético ou numa avalanche de fluxo.

## 6.3 A técnica de imagens por magneto-ótica (MOI)

Diversas técnicas magnetométricas tem sido utilizadas para medir ou detectar a densidade de fluxo que atravessa uma superfície supercondutora e até mesmo para observar as posições de vórtices individuais, mas a técnica de imagens por magneto-ótica (MOI) tem se destacado por ser uma técnica muito versátil e eficiente no mapeamento da distribuição de fluxo num supercondutor [131]. Esta técnica é baseada no efeito Faraday magneto-ótico caracterizado pela rotação que experimenta o plano de polarização de um feixe de luz linearmente polarizado quando atravessa um cristal ativo Faraday na presença de um campo magnético paralelo ao feixe de luz. Na Fig.6.3 ilustra-se este efeito também conhecido como rotação Faraday. O ângulo de rotação de Faraday $\theta_F$ é proporcional à componente do campo na direção de propagação da luz, à espessura $d$ da camada magneto-ótica e à constante de Verdet $V$ que é característica de cada material. Desta forma, $\theta_F$ se escreve:

$$\theta_F = V d H_z \tag{6.2}$$

Para visualizar o perfil de distribuição de fluxo em materiais opacos, como os supercondutores, é necessário utilizar um indicador magneto-ótico posicionado bem

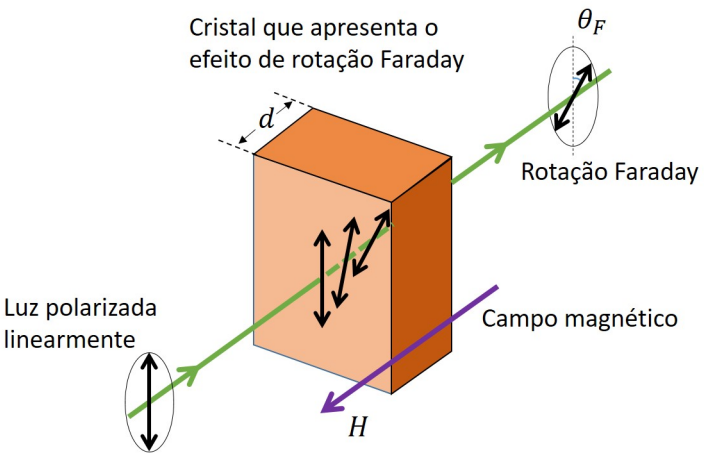



Figura 6.3: *Diagrama esquemático mostrando o efeito de rotação Faraday num feixe de luz com polarização linear que atravessa um material oticamente ativo na presença de campo magnético externo. Adaptado de* [132]

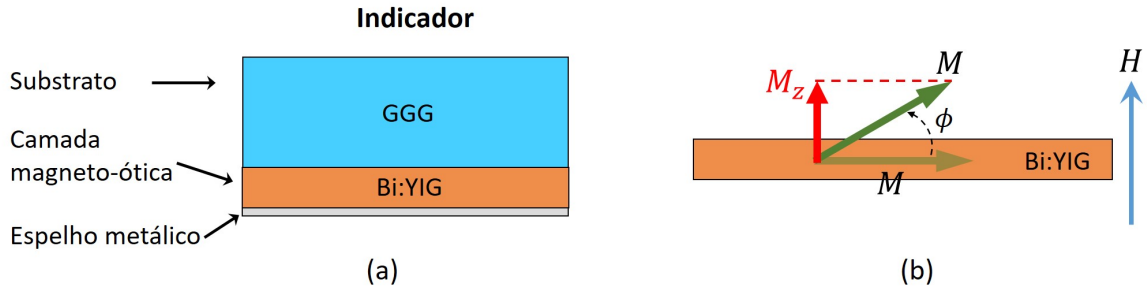



Figura 6.4: *(a) Representação esquemática do indicador magneto-ótico. (b) Indicador com a componente perpendicular da magnetização $M_z$ que surge da influencia de um campo externo H. Adaptado de* [132]

próximo da superfície do supercondutor, uma vez que o fluxo magnético produzido pelos vórtices decai rapidamente com a distância desde a superfície [133]. Diversos materiais tem sido utilizados como indicadores, por exemplo filmes finos compostos de európio (EuS, $EuF_2$, EuSe), permitindo uma alta resolução de estruturas magnéticas em supercondutores [134]. Particular destaque apresentam os filmes de ferrite com magnetização espontânea $M$ no plano, crescidos epitaxialmente sob um substrato transparente de Gadolínio Gálio Garnet (GGG). Este tipo de indicador é interessante pelo fato de apresentar uma alta sensibilidade magnética e exibir um grande efeito de rotação Faraday em temperaturas que vão desde temperaturas de hélio liquido até 400 K [135].

O indicador magneto-ótico mais usado é o Bi:YIG com espessuras que variam entre 2 a 5 $\mu$m, crescido sob substratos GGG, como esquematizado na Fig.6.4a. Este indicador possui uma magnetização espontânea $M$ no plano, a qual pode ser inclinada através de um campo magnético externo, gerando uma componente perpendicular à superfície $M_z$ que será responsável pelo efeito de rotação Faraday (Fig.6.4b).

A Fig.6.5 mostra o esquema simplificado do arranjo experimental utilizado para obter as imagens de magneto-ótica. Uma fonte de luz emite um feixe de luz visível que passa por um polarizador e incide no filme indicador. O feixe atravessa o substrato GGG transparente e depois passa através da camada magneto-ótica a qual possui uma componente $M_z$ (como mostrado na Fig.6.4b) nas regiões onde o supercondutor deixa passar fluxo magnético. Nestas regiões a polarização do feixe sofre uma rotação de Faraday para depois incidir na camada metálica que atua como um espelho (vide Fig.6.4a), fazendo que o feixe atravesse novamente a camada magneto-ótica e experimente uma nova rotação de Faraday. Dessa maneira, o feixe de luz sofre uma rotação total de $2\theta_F$ na sua polarização, o que é bom para um aumento no contraste da imagem. Finalmente a luz refletida passa por um filtro

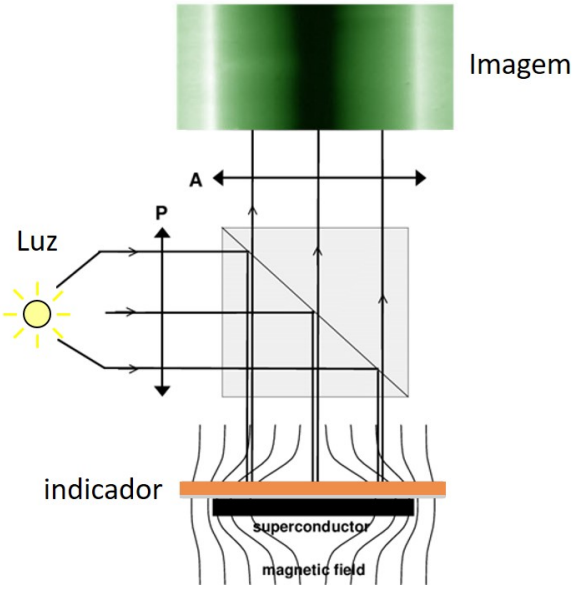



Figura 6.5: *Representação esquemática de um sistema experimental magneto-ótico. Adaptado de* [136]

analisador ajustado a 90° em relação ao polarizador, permitindo assim que só a luz que experimentou rotação na polarização seja transmitida. Uma camera é a responsável de registrar a intensidade de luz que atravessa o analisador, produzindo assim uma imagem da distribuição do fluxo no supercondutor.

As imagens de magneto-ótica obtidas foram realizadas no laboratório de supercondutividade e magnetismo do departamento de física da UFSCAR, com a cola-

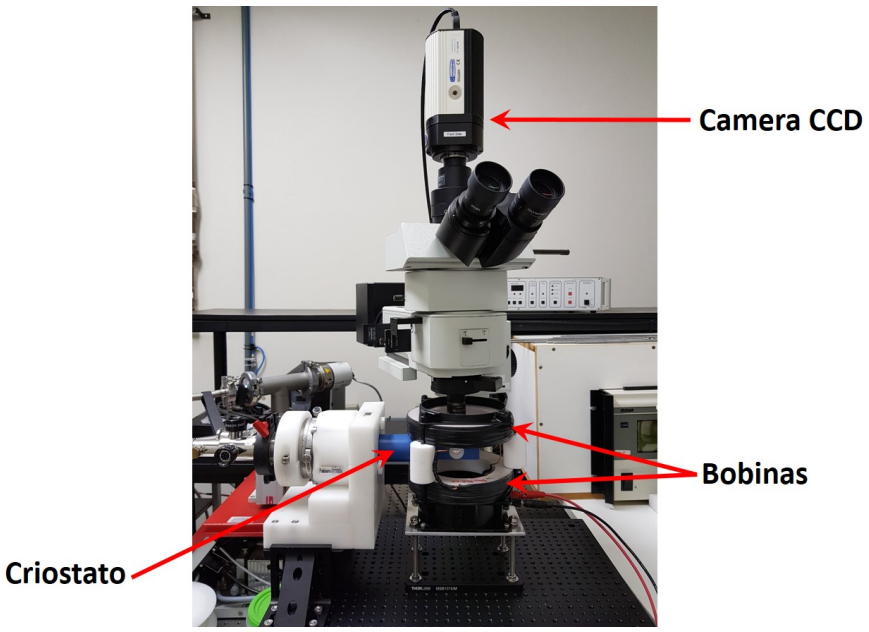



Figura 6.6: *Fotografia do microscópio magneto-ótico no laboratório de supercondutividade e magnetismo da UFSCAR.*

boração do Prof. Fabiano Colauto. O sistema para adquirir as imagens é composto por um criostato com dedo frio, onde é posicionada a amostra com o filme indicador, um conjunto de bobinas para aplicar campo magnético, fontes para aplicar corrente, uma câmera CCD digital acoplada a um microscópio ótico que registra as imagens, e um computador que permite o controle da temperatura, o campo e a câmera através de um software em Labview. Uma fotografia do módulo experimental é mostrada na Fig.6.6.

## 6.4 Resultados das imagens por magneto-ótica

Como descrito anteriormente, através da técnica de imagens por magneto-ótica conseguimos obter um mapeamento da penetração de fluxo magnético numa amostra supercondutora. Desta forma, para intervalos adequados de temperatura e campo magnético, é possível identificar visualmente as regiões onde são desenvolvidas instabilidades termomagnéticas as quais manifestam-se como invasões abruptas de fluxo magnético.

Nesta seção vamos apresentar imagens de magneto-ótica que foram realizadas em algumas das nossas amostras onde é possível observar diferentes perfis de penetração de fluxo. As imagens foram obtidas após um processo de esfriamento da amostra a campo zero (ZFC) até a temperatura de interesse abaixo de $T_c$. Depois de estabilizada a temperatura, um campo magnético perpendicular à superfície da amostra é aplicado aumentando lentamente o seu valor desde zero. Para cada variação de campo uma imagem é capturada mostrando a penetração de fluxo. O

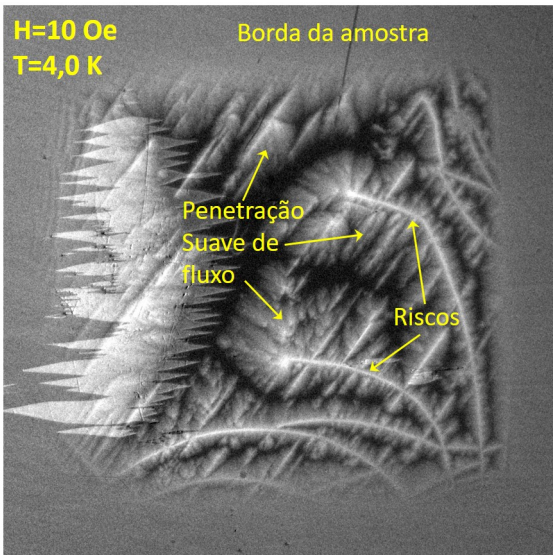



Figura 6.7: *Imagem de magneto-ótica da amostra B5a (amostra sem nanofios) a $T = 4$ K em campo magnético $H = 10$ Oe. Perfil de penetração de fluxo suave.*

tratamento das imagens foi realizado utilizando o programa ImageJ 1.52a. Para melhorar o contraste entre as regiões com fluxo e sem, subtraímos de cada imagem a imagem correspondente a campo zero. Este procedimento foi realizado para todas as imagens mostradas nesta seção.

A Fig.6.7 mostra o resultado de uma imagem da amostra B5a a temperatura $T = 4,0$ K e campo $H = 10$ Oe. Como indicado no capitulo 4, esta amostra possui um filme de Nb de aproximadamente 100 nm de espessura depositado sob um substrato de alumina nanoporosa sem nanofios. Nas imagens pode-se observar que a amostra apresenta riscos na sua estrutura, provavelmente causados no processo de corte da amostra que foi realizada com tesoura, ou mesmo durante a manipulação. Estes riscos aparecem em todas as imagens como consequência de ter usado o mesmo procedimento para cortar todas as amostras. As regiões brilhantes que observamos através destes riscos e pelas bordas representam fluxo magnético atravessando o filme supercondutor, e a partir destas regiões temos deslocamento de fluxo para o interior do filme. A imagem da Fig.6.7 mostra que o perfil de penetração de fluxo magnético à $T = 4$ K se caracteriza por apresentar uma penetração suave, que é o típico padrão de penetração a temperaturas perto de $T_c$. Em contraste, quando a temperatura é diminuída, pode-se observar um perfil de penetração de fluxo diferente, como mostrado na Fig.6.8. Neste caso temos a mesma amostra B5a, porem numa temperatura mais baixa $T = 2,5$ K e campo $H = 10$ Oe. Na Fig.6.8(a) é indicado através de setas diferentes regiões do filme que são invadidas por fluxo mag-

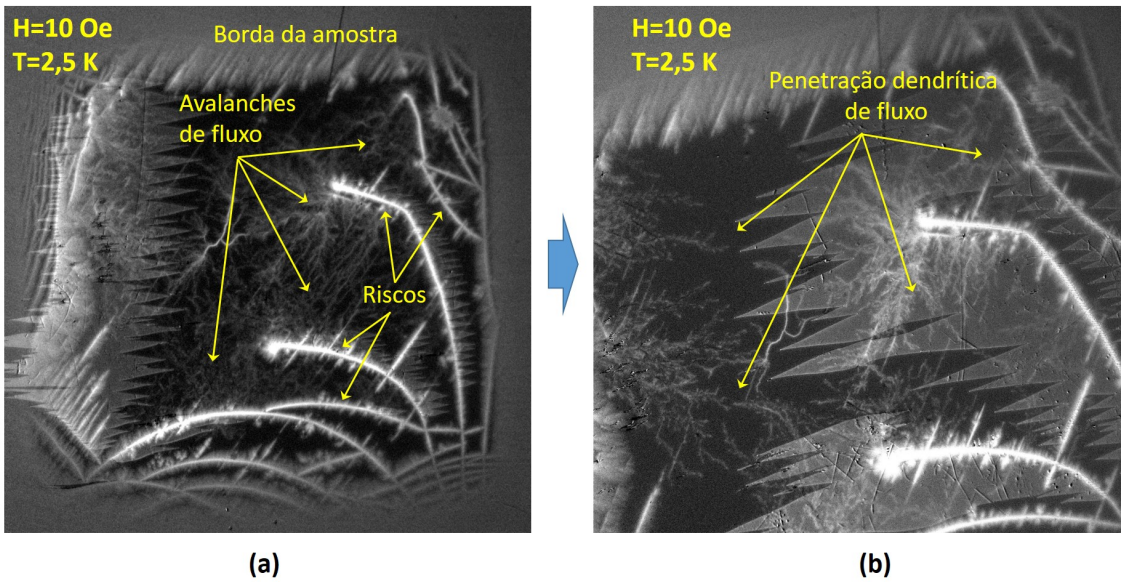



Figura 6.8: *(a) Imagens de magneto-ótica para a amostra B5a (amostra sem nanofios) a $T = 2,5K$ em campo magnético perpendicular H=10 Oe. (b) Acercamento da mesma imagem onde observa-se que o perfil de penetração de fluxo é dendrítico.*

nético no formato dendrítico característico das avalanches de vórtices. A Fig.6.8(b) mostra uma ampliação onde é possível observar com maior detalhe o formato dendrítico destas penetrações abruptas de fluxo. Isto indica que esta amostra apresenta instabilidades termomagnéticas para temperaturas bem abaixo da sua temperatura crítica ($T_c = 5,9$ K).

A Fig.6.9 mostra imagens da amostra AII_120 para diferentes temperaturas abaixo de $T_c$. Esta amostra possui um filme de Nb de aproximadamente 200 nm de espessura sob um substrato de alumina porosa contendo nanofios de Ni. Nas imagens notam-se fraturas ao longo das bordas, feitas durante o processo de corte da amostra. Analogamente às imagens da amostra B5a, estas fraturas ou riscos permitem que o fluxo atravesse o supercondutor nessas regiões. Observa-se que esta amostra também exibe avalanches de fluxo magnético como consequência de instabilidades termomagnéticas para temperaturas abaixo de $T = 6$ K, como mostrado nas figuras 6.9(a)-(c). A penetração de fluxo através do formato dendrítico se dá a partir dos riscos nas bordas e se propaga para o centro do filme. Quando a temperatura é incrementada aproximando-se da temperatura crítica da amostra ($T_c = 8,7$ K),

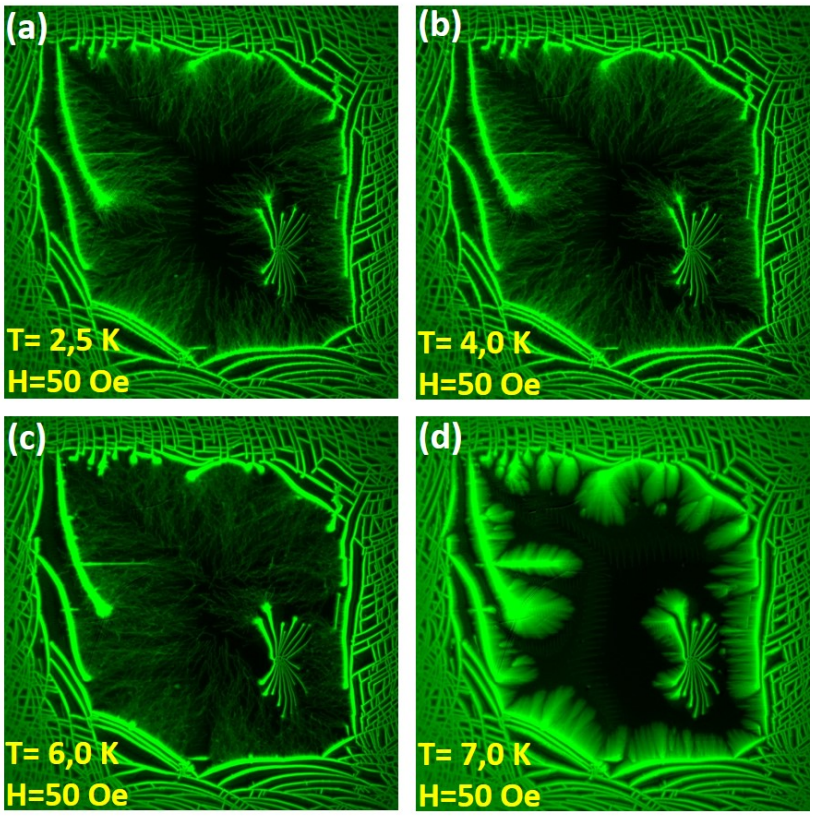



Figura 6.9: *Imagens de magneto-ótica da amostra AII_120 em campo magnético perpendicular $H = 50$ Oe para diferentes temperaturas: (a) $T = 2,5$ K, (b) $T = 4,0$ K, (c) $T = 6,0$ K, (d) $T = 7,0$ K.*

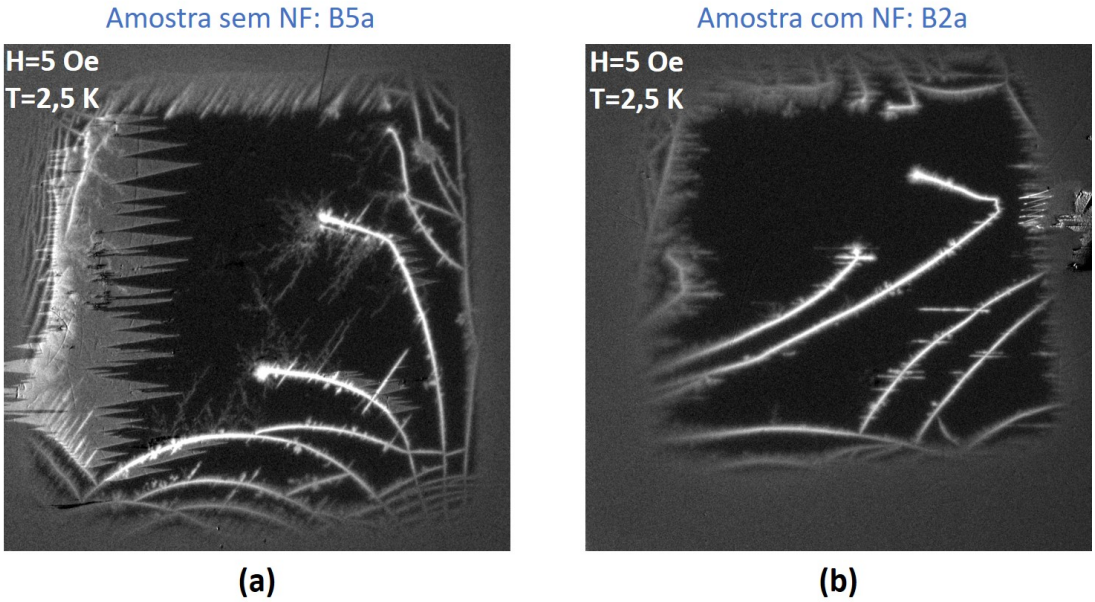



Figura 6.10: *Imagens de magneto-ótica a $T = 2,5$ K e $H = 5$ Oe para: (a) amostra sem nanofios B5a mostrando avalanches de fluxo, (b) amostra com nanofios B2a mostrando ausência de avalanches.*

observamos a mudança no perfil de penetração de fluxo, como mostrado na imagem da Fig.6.9(d) para $T = 7$ K, onde o padrão de penetração de fluxo passa a ter um comportamento suave e regular.

Na Fig.6.10 apresentamos uma comparação de imagens para as amostras B5a e B2a. Como explicado no capitulo 4, o filme de Nb destas amostras foi crescido ao mesmo tempo sob as mesmas condições de deposição (grupo "a" na Tab.4.4), ou seja, possuem a mesma espessura e a mesma qualidade. A diferença entre estas duas amostras está no substrato, sendo que a amostra B5a tem um substrato de alumina porosa sem nanofios, e a amostra B2a tem o mesmo substrato porém com nanofios de Ni eletrodepositados. Ambas amostras possuem riscos os quais se mostram brilhantes por causa do campo atravessar o supercondutor nessas regiões. As imagens foram realizadas na temperatura $T = 2,5$ K e campo $H = 5$ Oe e pode-se observar que unicamente a amostra sem nanofios apresenta avalanches termomagnéticas nestas condições. Isso indicaria que o filme de Nb da amostra com nanofios B2a apresenta um campo limiar para o começo de avalanches de vórtices superior ao da amostra B5a. A Fig.6.11 mostra a dependência genérica do campo magnético perpendicular limiar em função da corrente crítica para filmes supercondutores, onde pode-se observar que o fato de termos um incremento no campo limiar para o começo de avalanches de vórtices implica na diminuição da densidade de corrente crítica no supercondutor. Dessa forma, podemos afirmar que a presença de nanofios magnéticos na matriz porosa estaria contribuindo para a diminuição da corrente

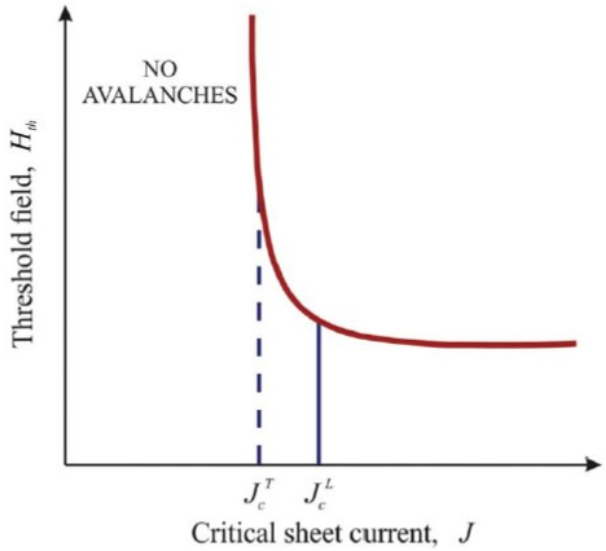



Figura 6.11: *Curva genérica do campo perpendicular limiar para o inicio de avalanches termomagnéticas num filme supercondutor em função da densidade de corrente crítica* [137, 138].

crítica no filme supercondutor.

Nas imagens de magneto-ótica o efeito de *matching* não é possível de ser observado porque para nossas amostras o campo $H_1$ é muito alto, e nessas condições de campo a penetração de fluxo fica homogêneo e sem contraste devido a saturação do filme indicador.

Um estudo mais refinado destas amostras poderia ser feito utilizando técnicas de litografia ótica para definir uma área de interesse mais uniforme, e dessa maneira obter um filme de dimensões bem estabelecidas evitando as fraturas e riscos.

# Capítulo 7

# Conclusões e perspectivas

Fabricamos matrizes nanoporosas de alumina através do método de anodização em dois passos. Nanofios de Ni foram eletrodepositados nestes arranjos nanoporosos e posteriormente um filme fino de Nb foi depositado sobre estes substratos. Aparentemente as amostras "B" apresentaram uma eletrodeposição de Ni mais eficiente devido à diminuição gradual da tensão na segunda anodização, o que ajudaria a diminuir a espessura da camada barreira no fundo do poro.

Os resultados das medidas de XRD não enxergaram o material ferromagnético nas amostras "A", possivelmente pelo fato da quantidade de Ni ser muito pequena em comparação ao resto dos materiais presentes na amostra. Por outro lado, os difratogramas das amostras "B" evidenciaram a presença de pequenos picos relacionados ao Ni. Isto devido a uma eletrodeposição mais eficiente nestas amostras. Através das medidas de RBS obtivemos as espessuras dos filmes de Nb para cada grupo de amostras, sendo aproximadamente 200 nm para as amostras "A", enquanto que para as amostras "B" foram 50 e 100 nm. A análise de AFM realizada nas amostras "A" permitiu obter diâmetros médios de 39, 41 e 48 nm, e distâncias interporos variando entre 90 e 99 nm.

As medidas magnéticas para temperaturas acima da $T_c$ do Nb mostraram uma forte anisotropia de forma no comportamento magnético nestes sistemas, o que confirma a presença de nanofios ferromagnéticos com alta razão de aspecto. Observou-se que tanto a coercividade como a remanência relativa apresentaram uma dependência com a temperatura bastante similar. A evolução destes parâmetros com a temperatura é atribuída principalmente à mudança da anisotropia magnetoelástica devido a tensões mecânicas induzidas na matriz nanoporosa e nos nanofios quando a temperatura é diminuída. Notou-se também que a coercividade e a magnetização remanente apresentaram uma diminuição com o aumento do diâmetro de nanofio, o que permite concluir que a anisotropia uniaxial efetiva ao longo do eixo dos nanofios diminui com

o incremento dos seus diâmetros. Este comportamento é atribuído ao incremento das interações magnetostáticas para nanofios de diâmetros maiores, a qual compete com as energias de anisotropia. Finalmente a variação destes parâmetros magnéticos com o comprimento de nanofios (proporcional ao tempo de eletrodeposição) mostraram novamente um aumento na anisotropia uniaxial efetiva para nanofios mais compridos. Este incremento é por causa do aumento na anisotropia de forma, o que favorece a magnetização ao longo do eixo dos nanofios.

Medidas de susceptibilidade AC permitiram determinar a temperatura crítica de transição normal-supercondutor das amostras. Os resultados mostraram que as amostras "A" tem $T_c$ bastante próximas da temperatura crítica do Nb *bulk* ($T_c^{bulk} \approx 9,2$ K) variando entre 8,5 e 9,0 K, enquanto que nas amostras "B" temos temperaturas críticas que variam aproximadamente entre 4,0 e 7,0 K dependendo da espessura e dos parâmetros de deposição utilizados. Medidas de susceptibilidade a diferentes campos DC permitiram construir o diagrama de fase $H_{c2}(T)$ das amostras "B" a partir do qual é estimado o comprimento de coerência $\xi(0)$. Para as amostras "B" com substrato poroso, o comprimento de coerência de G-L médio resultou em $\xi(0) \approx 7,2 \pm 0,3$ nm.

As medidas de histerese para temperaturas abaixo de $T_c$ mostraram um forte mecanismo de aprisionamento (*pinning*) de vórtices no supercondutor devido ao potencial de confinamento gerado pelo substrato poroso com nanofios ferromagnéticos. O *pinning* é relevante no intervalo de temperatura das medidas devido que o comprimento de coerência $\xi(T)$ e as dimensões dos nanoporos são da mesma ordem. Este aprisionamento é revelado por picos nas curvas $M(H)$, os quais acontecem por efeitos de *matching* quando a rede de vórtices, na procura de minimizar a sua energia, forma convenientemente padrões comensuráveis com a rede de defeitos contidas no substrato. As medidas apresentaram unicamente o primeiro campo de *matching* $H_1$, cujo valor é correspondente com um parâmetro de rede de vórtices muito próximo à distância interporo no substrato, confirmando que para esses campos magnéticos temos uma comensurabilidade de um a um entre a rede de vórtices e a rede de poros. Notamos que os efeitos de *matching* tornam-se mais pronunciados em temperaturas mais baixas, fato que contrasta com o comportamento de outros sistemas de arranjos de *pinning* de dimensões micro ou sub-micrométricas onde estes efeitos manifestam-se unicamente em temperaturas muito próximas de $T_c$. Além disso, nos campos de *matching* temos um incremento substancial de $\Delta M(H)$, o que esta diretamente relacionado com o aumento na densidade de corrente crítica $J_c$ no supercondutor. Este aumento na corrente crítica é reforçado ainda mais para baixas temperaturas. As medidas das amostras "B" sem nanofios mostraram que a principal contribuição

ao potencial de *pinning* é devido à matriz nanoporosa. Isto quer dizer que os pronunciados efeitos de *matching* estão relacionados com a modulação na topologia do filme de Nb na interface com o substrato devido a sua superfície porosa irregular.

Medidas de curvas FORC foram realizadas para a amostra B1c. O estudo através desta técnica para temperaturas acima da $T_c$ do Nb revelou um comportamento convencional para o diagrama FORC do sistema de nanofios ferromagnéticos. No caso de medidas abaixo de $T_c$, a família de curvas FORC mostraram um comportamento bem diferente, inclusive pode-se observar anomalias associadas a efeitos de *matching* nestas medidas. A interpretação das curvas de níveis neste caso se ve dificultada por causa da ausência de curvas FORC para $H_r$ com um espaçamento mais regular, fato que poderia estar gerando eventos isolados no diagrama. Além disso, ao contrario do que podia se esperar, não temos uma assinatura marcada por parte dos nanofios neste diagrama FORC.

Identificamos que a distribuição FORC $\rho(H_r, H)$ para um supercondutor pode ser associada a variações nas densidades de vórtices paralelos ($n_{\parallel}$) e perpendicular ($n_{\perp}$) á superfície do filme. Medidas FORC numa amostra de filme de Nb sob substrato de Si em campo magnético paralelo à superfície do filme mostraram regiões negativas relacionadas a inversão das correntes de blindagem e regiões positivas associadas a variação na densidade de vórtices no supercondutor.

Uma análise através de imagens por magneto-ótica foi realizada em algumas das amostras. Os resultados mostraram a presença de avalanches de fluxo para baixos campos e temperaturas bem abaixo de $T_c$. Para temperaturas próximas de $T_c$ o perfil de penetração de fluxo se mostra suave e regular, como previsto pelo modelo de estado crítico. A manifestação das avalanches é dada por penetrações abruptas de fluxo em formato dendrítico cuja origem encontra-se nas instabilidades termomagnéticas associadas ao incremento local de temperatura devido ao movimento de vórtices. A comparação entre as imagens das amostras B5a e B2a indicaria que os nanofios magnéticos estariam contribuindo ao aumento do campo magnético limiar para o começo de avalanches de fluxo no supercondutor, e consequentemente, à diminuição da densidade de corrente crítica no filme.

Futuramente, processos de litografia ótica poderão ser utilizados para cortar as amostras e dessa maneira obter exemplares sem riscos ou fraturas no filme supercondutor. Imagens de magneto-ótica destas amostras na presença de campo magnético paralelo ao filme de Nb poderia dar resultados interessantes. Nesta configuração, vórtices paralelos ao filme podem se formar, e a rede de nanoporos e nanofios pode-

riam atuar como centros de *pinning* para estes vórtices paralelos. Como resultado, os perfis de penetração de fluxo perpendicular observado nas imagens poderiam apresentar anisotropias dependendo da direção do campo paralelo aplicado.

# Referências Bibliográficas


[1] Tomasz Wasiak, Lukasz Przypis, Krzysztof Z. Walczak, and Dawid Janas. *Catalysts*, 8, (2018). 1

[2] Minghui Hao, Sébastien Garbarino, Sagar Prabhudev, Tory Borsboom-Hanson, Gianluigi A. Botton, David A. Harrington, and Daniel Guay. *The Journal of Physical Chemistry C*, 123:1082–1093, (2019). 1

[3] Monika Sharma, Ananjan Basu, and Bijoy K. Kuanr. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 476:234 – 242, (2019). 1

[4] Von.I.M. Paulo, J. Neves-Araujo, F.A. Revoredo, and E. Padrón-Hernández. *Materials Letters*, 223:78–81, (2018). 1

[5] Javier García Fernández, Víctor Vega Martínez, Andy Thomas, Víctor Manuel De la Prida Pidal, and Kornelius Nielsch. *Nanomaterials*, 8, (2018). 1

[6] Fernando Meneses, Silvia E. Urreta, Juan Escrig, and Paula G. Bercoff. *Current Applied Physics*, 18:1240 – 1247, (2018). 1

[7] J Rychły, V S Tkachenko, J W Kłos, A Kuchko, and M Krawczyk. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 52:075003, (2018). 1

[8] W Meissner and R. Ochsenfeld. *Naturwissenschaften*, 21:787–788, (1933). 1, 19

[9] A. A. Abrikosov. *Sov. Phys. JETP*, 5:1174, (1957). 2, 27

[10] J.I. Martín, J. Nogués, Kai Liu, J.L. Vicent, and Ivan K. Schuller. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 256:449, (2003). 2

[11] M. Baert, V. V. Metlushko, R. Jonckheere, V. V. Moshchalkov, and Y. Bruynseraede. *Phys. Rev. Lett.*, 74:3269–3272, (1995). 3

[12] Y. Otani, B. Pannetier, J.P. Nozieres, and D. Givord. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 126:622 – 625, (1993). 3

[13] M. Vélez, J.I. Martín, J.E. Villegas, A. Hoffmann, E.M. González, J.L. Vicent, and Ivan K. Schuller. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320:2547 – 2562, (2008). 3, 80, 82, 91

[14] U. Welp, Z. L. Xiao, J. S. Jiang, V. K. Vlasko-Vlasov, S. D. Bader, G. W. Crabtree, J. Liang, H. Chik, and J. M. Xu. *Phys. Rev. B*, 66:212507, (2002). 3

[15] U. Welp, Z.L. Xiao, J.S. Jiang, V.K. Vlasko-Vlasov, S.D. Bader, G.W. Crabtree, J. Liang, H. Chik, and J.M. Xu. *Physica B: Condensed Matter*, 329:1338 – 1339, (2003). 3

[16] L Piraux and X Hallet. *Nanotechnology*, 23:355301, (2012). 3

[17] Wonbae Bang, W. Teizer, K. K. D. Rathnayaka, I. F. Lyuksyutov, and D. G. Naugle. *International Journal of Modern Physics B*, 29:1542035, (2015). 3

[18] M. R. Koblischka, X. L. Zeng, and U. Hartmann. *physica status solidi (a)*, 213(4):1069–1076, (2016). 3

[19] Maria Bendova, Jakub Kolar, Francesc Gispert-Guirado, and Alexander Mozalev. *ChemElectroChem*, 5:2825–2835, (2018). 3

[20] M Salvato, R Baghdadi, C Cirillo, S L Prischepa, A L Dolgiy, V P Bondarenko, F Lombardi, and C Attanasio. *Nanotechnology*, 28:465301, (2017). 3

[21] Intikhab A. Ansari. *Intermetallics*, 106:100–106, (2019). 3

[22] J. W. Diggle, T. C. Downie, and C. W. Goulding. *Chemical Review*, 69:365, (1969). 5

[23] H. Masuda and K. Fukuda. *Science*, 268:1466–1468, (1995). 5, 37

[24] H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao, and T. Tamamura. *Applied Physics Letters*, 71:2770–2772, (1997). 5

[25] K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, J. Barthel, J. Kirschner, U. Gösele, S. F. Fischer, and H. Kronmüller. *Applied Physics Letters*, 79(9):1360–1362, 2001. 5

[26] Grzegorz D. Sulka. *Highly Ordered Anodic Porous Alumina Formation by Self-Organized Anodizing*, pages 1–116. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (2008). , 5, 7

[27] Feiyue Li, Lan Zhang, and Robert M. Metzger. *Chemistry of Materials*, 10:2470–2480, (1998). 6

[28] Long Ba and Wei Sang Li. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33:2527, (2000). 6

[29] Takeshi Ohgai. *Magnetoresistance of Nanowires Electrodeposited into Anodized Aluminum Oxide Nanochannels, Nanowires - Recent Advances*, pages 101–125. InTech, (2012). , 6

[30] M. Zheng, L. Menon, H. Zeng, Y. Liu, S. Bandyopadhyay, R. D. Kirby, and D. J. Sellmyer. *Phys. Rev. B*, 62:12282–12286, (2000). , 8, 12

[31] M. Vázquez, M. Hernández-Vélez, A. Asenjo, D. Navas, K. Pirota, V. Prida, O. Sánchez, and J.L. Baldonedo. *Physica B: Condensed Matter*, 384:36 – 40, (2006). , 8

[32] A. J. Yin, J. Li, W. Jian, A. J. Bennett, and J. M. Xu. *Applied Physics Letters*, 79:1039–1041, (2001). 7

[33] G. Sauer, G. Brehm, S. Schneider, K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, J. Choi, H. Hofmeister, and U. Gösele. *Journal of Applied Physics*, 91:3243–3247, (2002). 7

[34] H.L. Seet, X.P. Li, Z.J. Zhao, L.C. Wong, H.M. Zheng, and K.S. Lee. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 302:113–117, (2006). 7

[35] M.J. Zheng, L.D. Zhang, G.H. Li, and W.Z Shen. *Chemical Physics Letters*, 363:123 – 128, (2002). 7

[36] D. J. Sellmyer, M. Zheng, and R. Skomski. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13:R433, (2001). , 8, 12, 14, 15, 16, 17

[37] Takeshi Ohgai, Xavier Hoffer, Andrea Fabian, Laurent Gravier, and Jean-Philippe Ansermet. *J. Mater. Chem.*, 13:2530–2534, (2003). 8

[38] L. Menon, M. Zheng, H. Zeng, S. Bandyopadhyay, and D. J. Sellmyer. *Journal of Electronic Materials*, 29:510–515, (2000). 8

[39] N. Adeela, K. Maaz, U. Khan, S. Karim, M. Ahmad, M. Iqbal, S. Riaz, X.F. Han, and M. Maqbool. *Ceramics International*, 41:12081 – 12086, (2015). , 9

[40] Y. Henry, A. Iovan, J.-M. George, and L. Piraux. *Phys. Rev. B*, 66:184430, (2002). , 9, 10, 11

[41] Feiyue Li and Robert M. Metzger. *Journal of Applied Physics*, 81:3806–3808, (1997). 10

[42] Feiyue Li, Lan Zhang, and Robert M. Metzger. *Chemistry of Materials*, 10:2470–2480, (1998). 10

[43] H. Zeng, R. Skomski, L. Menon, Y. Liu, S. Bandyopadhyay, and D. J. Sellmyer. *Phys. Rev. B*, 65:134426, (2002). , 10, 12

[44] T. M. Whitney, P. C. Searson, J. S. Jiang, and C. L. Chien. *Science*, 261:1316–1319, (1993). 12

[45] M. Vázquez, M. Hernández-Vélez, A. Asenjo, D. Navas, K. Pirota, V. Prida, O. Sánchez, and J.L. Baldonedo. *Physica B: Condensed Matter*, 384:36 – 40, (2006). 13

[46] M. Vázquez, K. Pirota, J. Torrejón, D. Navas, and M. Hernández-Vélez. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 294:174 – 181, (2005). , 13, 70

[47] M. Vázquez, M. Hernández-Vélez, K. Pirota, A. Asenjo, D. Navas, J. Velázquez, P. Vargas, and C. Ramos. *Eur. Phys. J. B*, 40:489–497, (2004). 13

[48] Alberto P. Guimarães. *Principles of Nanomagnetism*. NanoScience and Technology. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2009). 14, 17

[49] Mathias Getzlaff. *Fundamentals of Magnetism*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, (2008). 15

[50] R.C. O'Handley. *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications.* Wiley, (1999). 15

[51] Louis-Philippe Carignan, Christian Lacroix, Alexandre Ouimet, Mariana Ciureanu, Arthur Yelon, and David Ménard. *Journal of Applied Physics*, 102:023905, (2007). 15

[52] Ralph Skomski. *Simple Models of Magnetism.* Oxford University Press, (2008). 16

[53] Ralph Skomski and Jian Zhou. Nanomagnetic models. In D. Sellmyer and R. Skomski, editors, *Advanced Magnetic Nanostructures*, chapter 3, pages 41–90. Springer US, (2006). 16, 17

[54] H. K. Onnes. *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden*, 12:120, (1911). 19

[55] Michael Tinkham. *Introduction to superconductivity.* Dover Publications, 2ª edition, (2004). , 20, 21, 24, 30, 31

[56] London F. and London H. *Proceedings of the Royal Society of London*, 149:71–88, (1935). 21

[57] Thomas P. Sheahen. *Introduction to High-Temperature Superconductivity.* Springer US, 1ª edition, (1994). 21

[58] Silhanek A. V. Nanostructures Superconductors. Disponível em: <`http://giambiagi2010.df.uba.ar/webgiam_archivos/lecture1-silhanek-vfinal.pdf`>. Acesso em: 25-10-2018. , 29

[59] Bascom S. Deaver and William M. Fairbank. *Phys. Rev. Lett.*, 7:43–46, (1961). 30

[60] Ben Xu, M. V. Milošević, Shi-Hsin Lin, F. M. Peeters, and B. Jankó. *Phys. Rev. Lett.*, 107:057002, (2011). 30

[61] U. Essmann and H. Trauble. *Physics Letters*, 24A:526, (1967). 30

[62] G. J. C. van Baarle, A. M. Troianovski, T. Nishizaki, P. H. Kes, and J. Aarts. *Applied Physics Letters*, 82:1081–1083, (2003). 30

[63] A. GRIGORENKO, S. BENDING, T. TAMEGAI, S. OOI, and M. HENINI. *Nature*, 414:728–731, (2001). 30

[64] M. R. Eskildsen, M. Kugler, S. Tanaka, J. Jun, S. M. Kazakov, J. Karpinski, and Ø. Fischer. *Phys. Rev. Lett.*, 89:187003, (2002). 30

[65] P.E. Goa, H. Hauglin, M. Baziljevich, E. Il'yashenko, P.L. Gammel, and T.H. Johansen. *Superconductor Science and Technology*, 14:729, (2001). , 30, 31

[66] H. F. Hess, R. B. Robinson, R. C. Dynes, J. M. Valles, and J. V. Waszczak. *Phys. Rev. Lett.*, 62:214–216, (1989). , 31

[67] L. Civale, A. D. Marwick, T. K. Worthington, M. A. Kirk, J. R. Thompson, L. Krusin-Elbaum, Y. Sun, J. R. Clem, and F. Holtzberg. *Phys. Rev. Lett.*, 67:648–651, (1991). 32

[68] S. Raedts, A. V. Silhanek, M. J. Van Bael, and V. V. Moshchalkov. *Phys. Rev. B*, 70:024509, (2004). 32

[69] A. Bezryadin, A. Buzdin, and B. Pannetier. *Phys. Rev. B*, 51:3718–3724, (1995). 32

[70] J. I. Martín, M. Vélez, J. Nogués, and Ivan K. Schuller. *Phys. Rev. Lett.*, 79:1929–1932, (1997). 32, 80

[71] C. F. Hempstead and Y. B. Kim. *Phys. Rev. Lett.*, 12:145–148, (1964). 33

[72] M. Tinkham. *Phys. Rev. Lett.*, 13:804–807, (1964). 33

[73] P. W. Anderson. *Phys. Rev. Lett.*, 9:309–311, (1962). 33

[74] Charles P. Poole, Ruslan Prozorov, Horacio A. Farach, and Richard J. Creswick. *Superconductivity.* Elsevier, London, 3ª edition, (2014). , 33, 34, 35

[75] C. P. Bean. *Phys. Rev. Lett.*, 8:250, (1962). 33

[76] CHARLES P. BEAN. *Rev. Mod. Phys.*, 36:31, (1964). 33

[77] K.R. Pirota, D. Navas, M. Hernández-Vélez, K. Nielsch, and M. Vázquez. *Journal of Alloys and Compounds*, 369:18 – 26, (2004). , 39, 40

[78] Matthew M. Waite and David A. Glocker. Sputtering sources. In Donald M. Mattox and Vivienne Harwood Mattox, editors, *50 Years of Vacuum Coating Technology and the Growth of the Society of Vacuum Coaters*, chapter 15, pages 42–50. Society of Vacuum Coaters, (2007). , 42, 44

[79] AJA International INC. Wha is sputtering? Disponível em: <`http://www.ajaint.com/what-is-sputtering.html`>. Acesso em: 07-11-2018. , 42, 43, 44

[80] Juan Pablo Badilla Orozco. *Magnetic properties of heterogeneous Ferromagnet/Superconductor multilayers.* Tese apresentada no Instituto de Física da Universidade de São Paulo, (2017). , 46, 79

[81] Manfredo H. Tabacniks. *Análise de filmes Finos por Pixe e RBS.* IFUSP - São Paulo, (1998). , 47, 48, 49

[82] B. D. Cullity. *Elements of X-ray Diffraction.* Addison-Wesley, Massachussets, 2ª edition, 1978. 52, 53

[83] M. Birkholz. *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering.* WILEY-VCH, 2006. , 53

[84] McGraw-Hill Concise Encyclopedia of Physics. X-ray diffraction. Disponível em: <`http://encyclopedia2.thefreedictionary.com/x-ray+diffraction`>. Acesso em: 10-11-2018. , 53

[85] Y. Waseda, E. Matsubara, and K. Shinoda. *X-Ray Diffraction Crystallography: Introduction, Examples and Solved Problems.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011. 53

[86] F. S. Teixeira, R. D. Mansano, M. C. Salvadori, M. Cattani, and I. G. Brown. *Review of Scientific Instruments*, 78, 2007. , 58

[87] Ernst Moritz Arndt Universität Greifswald. Atomic Force Microscope. Disponível em: <http://www.physik.uni-greifswald.de/scientific-groups/helm/methods/afm-atomic-force-microscope.html?L=1>. Acesso em: 28-07-2018. , 59

[88] Park systems. Basic Contact AFM and Dynamic Force Microscope (DFM). Disponível em: <http://www.parkafm.com/index.php/park-spm-modes/91-standard-imaging-mode/223-basic-contact-afm-dynamic-force-microscope-dfm>. Acesso em: 12-11-2018. , 59

[89] Mike McElfresh. Fundamentals of magnetism and magnetic measurements featuring quantum design's magnetic property measurement system. *Quantum Design*, 11578, (1994). 65

[90] Massachusetts Institute of Technology. Lecture 12: Superconducting Quantum Interference Devices. Disponível em: <http://web.mit.edu/6.763/www/FT03/Lectures/Lecture12.pdf>. Acesso em: 16-11-2018. 65

[91] OpenStax CNX. Superconductors. Disponível em: <https://cnx.org/contents/8V2nDmpS@12/Superconductors>. Acesso em: 16-11-2018. , 66

[92] Quantum Design. *Magnetic Property Measurement System SQUID VSM User's Manual*. 7ª edition, (2009). , 67

[93] M. Mc Elfresh, Shi Li, and R. Sager. *Effects of Magnetic Field Uniformity on the Measurement of Superconducting samples*. Quantum Design. , 68

[94] M. Couach and A. F. Khoder. Ac susceptibility responses of superconductors: Cryogenic aspects, investigation of inhomogeneous systems and of the equilibrium mixed state. In Robert A. Hein, Thomas L. Francavilla, and Donald H. Liebenberg, editors, *Magnetic Susceptibility of Superconductors and Other Spin Systems*. Springer US, (1991). 73

[95] M. Trezza, S. L. Prischepa, C. Cirillo, R. Fittipaldi, M. Sarno, D. Sannino, P. Ciambelli, M. B. S. Hesselberth, S. K. Lazarouk, A. V. Dolbik, V. E. Borisenko, and C. Attanasio. *Journal of Applied Physics*, 104:083917, (2008). 76, 78

[96] M Trezza, C Cirillo, A I Vorobjeva, E A Outkina, S L Prischepa, and C Attanasio. *Superconductor Science and Technology*, 26:035001, (2013). 76

[97] M Trezza, C Cirillo, A L Dolgiy, S V Redko, V P Bondarenko, A V Andreyenka, A L Danilyuk, S L Prischepa, and C Attanasio. *Superconductor Science and Technology*, 29:015011, (2016). 76, 91

[98] M.S.M. Minhaj, S Meepagala, J T. Chen, and Lowell Wenger. *Phys. Rev. B*, 49:15235–15240, (1994). 78

[99] V. V. Moshchalkov, M. Baert, V. V. Metlushko, E. Rosseel, M. J. Van Bael, K. Temst, R. Jonckheere, and Y. Bruynseraede. *Phys. Rev. B*, 54:7385–7393, (1996). 80

[100] A. Hoffmann, P. Prieto, and Ivan K. Schuller. *Phys. Rev. B*, 61:6958–6965, (2000). 80

[101] M. J. Van Bael, K. Temst, V. V. Moshchalkov, and Y. Bruynseraede. *Phys. Rev. B*, 59:14674–14679, (1999). , 80, 82

[102] Margriet J. Van Bael, Lieve Van Look, Kristiaan Temst, Martin Lange, Joost Bekaert, Ulrich May, Gernot Güntherodt, Victor V. Moshchalkov, and Yvan Bruynseraede. *Physica C: Superconductivity*, 332:12 – 19, (2000). 84

[103] W. Vinckx, J. Vanacken, V. V. Moshchalkov, S. Mátéfi-Tempfli, M. Mátéfi-Tempfli, S. Michotte, and L. Piraux. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 53:199–203, (2006). 84

[104] G. S. Mkrtchyan and V. V. Shmidt. *Soviet Physics JETP*, 34:195, (1972). 91

[105] Christopher R. Pike, Andrew P. Roberts, and Kenneth L. Verosub. *Journal of Applied Physics*, 85:6660–6667, (1999). 92

[106] Chris Pike and Andres Fernandez. *Journal of Applied Physics*, 85:6668–6676, (1999). 92

[107] Joseph E. Davies, Olav Hellwig, Eric E. Fullerton, Greg Denbeaux, J. B. Kortright, and Kai Liu. *Phys. Rev. B*, 70:224434, (2004). 92

[108] C. R. Pike, C. A. Ross, R. T. Scalettar, and G. Zimanyi. *Phys. Rev. B*, 71:134407, (2005). 92

[109] D. R. Cornejo, T. R. F. Peixoto, S. Reboh, P. F. P. Fichtner, V. C. de Franco, V. Villas-Boas, and F. P. Missell. *Journal of Materials Science*, 45(18):5077–5083, 2010. 92

[110] L. Alonso, T. R. F. Peixoto, and D. R. Cornejo. *Journal of Physics D: Applied Physics,*, 43:465001, (2010). 92

[111] R A Gallardo, S Khanal, J M Vargas, L Spinu, C A Ross, and C Garcia. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 50:075002, (2017). 92

[112] Felix Groß, Sven Erik Ilse, Gisela Schütz, Joachim Gräfe, and Eberhard Goering. *Phys. Rev. B*, 99:064401, (2019). 92

[113] Leonardo Alonso, Luiz Carlos C. M. Nagamine, and Daniel R. Cornejo. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, 26:1397–1400, (2013). 92

[114] V. P. C. Limeira, L. C. C. M. Nagamine, J. Geshev, D. R. Cornejo, and F. J. Garanhani. *Journal of Physics: Condensed Matter*, (2019), aceito para publicação (Ref: paper JPCM-113343). 92

[115] H. Kumar, M. C. A. Fantini, and D. R. Cornejo. *IEEE Transactions on Magnetics*, 49:4506–4509, (2013). 92

[116] T. R. F. Peixoto. *Análise FORC em nanofios de Ni e Co*. PhD thesis, Tese apresentada no Instituto de Física da Universidade de São Paulo, São Paulo, (2010). 93

[117] Costin-Ionuţ Dobrotă and Alexandru Stancu. *Physica B: Condensed Matter*, 457:280 – 286, (2015). 95

[118] Costin-Ionuţ Dobrotă and Alexandru Stancu. *Journal of Applied Physics*, 113:043928, (2013). 95

[119] S.-W. Han, J. Farmer, H. Kaiser, P. F. Miceli, I. V. Roshchin, and L. H. Greene. *Phys. Rev. B*, 62:9784–9790, (2000). 96

[120] A. L. Schawlow. *Phys. Rev.*, 101:573–579, (1956). 101

[121] Y. B. Kim, C. F. Hempstead, and A. R. Strnad. *Phys. Rev.*, 129:528–535, (1963). 101

[122] T. H. Johansen, M. Baziljevich, D. V. Shantsev, P. E. Goa, Y. M. Gal pe rin, W. N. Kang, H. J. Kim, E. M. Choi, M.-S. Kim, and S. I. Lee. *Europhysics Letters*, 59:599, (2002). , 102, 103

[123] V. K. Vlasko-Vlasov, F. Colauto, A. A. Buzdin, D. Carmo, A. M. H. Andrade, A. A. M. Oliveira, W. A. Ortiz, D. Rosenmann, and W.-K. Kwok. *Phys. Rev. B*, 94:184502, (2016). , 102, 103

[124] I.A Rudnev, S.V Antonenko, D.V Shantsev, T.H Johansen, and A.E Primenko. *Cryogenics*, 43:663, (2003). 102

[125] S. C. Wimbush, B. Holzapfel, and Ch. Jooss. *Journal of Applied Physics*, 96:3589, (2004). 102

[126] I. A. Rudnev, D. V. Shantsev, T. H. Johansen, and A. E. Primenko. *Applied Physics Letters*, 87:042502, (2005). 102

[127] M. Motta, F. Colauto, J. I. Vestgården, J. Fritzsche, M. Timmermans, J. Cuppens, C. Attanasio, C. Cirillo, V. V. Moshchalkov, J. Van de Vondel, T. H. Johansen, W. A. Ortiz, and A. V. Silhanek. *Phys. Rev. B*, 89:134508, (2014). 102

[128] D. V. Denisov, A. L. Rakhmanov, D. V. Shantsev, Y. M. Galperin, and T. H. Johansen. *Phys. Rev. B*, 73:014512, (2006). 103

[129] Maycon Motta. *Avalanches de fluxo em filmes finos supercondutores estruturados: suscetibilidade ac, morfologia e outros estudos*. PhD thesis, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos, (2013). 103

[130] Fabiano Colauto. *Estudos de avalanches de vórtices em filmes supercondutores de* Nb *e* $MgB_2$. PhD thesis, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, São Carlos, (2008). 103

[131] S. J. Bending, A. Brook, J. K. Gregory, I. A. Crisan, A. Pross, A. N. Grigorenko, A. Oral, F. Laviano, and E. Mezzetti. Comparison of magneto-optical imaging with other local magnetic probes. In *Magneto-optical imaging*. Springer Science+Business Media Dordrecht, (2004). 104

[132] UiO: Department of Physics. Magneto-Optical Imaging of Superconductors. Disponível em: <`https://www.mn.uio.no/fysikk/english/research/groups/amks/superconductivity/mo/`>. Acesso em: 21-12-2018. , 104, 105

[133] G. Carneiro and E. H. Brandt. *Phys. Rev. B*, 61:6370–6376, (2000). 105

[134] H. Kirchner. *Physics Letters A*, 26:651 – 652, (1968). 105

[135] C Jooss, J Albrecht, H. Kuhn, S. Leonhardt, and H. Kronmüller. *Reports on Progress in Physics*, 65:651, (2002). 105

[136] E. Altshuler and T. H. Johansen. *Reviews of Modern Physics*, 76:471, (2004). , 106

[137] F. Colauto, D. Carmo, A. M. H. de Andrade, A. A. M. Oliveira, W. A. Ortiz, and T. H. Johansen. *Phys. Rev. B*, 96:060506, (2017). , 111

[138] D Carmo, F Colauto, A M H de Andrade, A A M Oliveira, W A Ortiz, Y M Galperin, and T H Johansen. *Superconductor Science and Technology*, 31:115009, (2018). , 111