



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE
CAMPINAS

Instituto de Física Gleb Wataghin

KARINE SILVA ALCÂNTARA

**Crescimento por laser pulsado e caracterização
de filmes finos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e Sr_2IrO_4**

Campinas

2023

Karine Silva Alcântara

**Crescimento por laser pulsado e caracterização de filmes
finos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e Sr_2IrO_4**

Dissertação apresentada ao Instituto de Física
Gleb Wataghin da Universidade Estadual de
Campinas como parte dos requisitos exigidos
para a obtenção do título de Mestre em Física,
na Área de Física.

Orientador: Dr. Pedro Schio de Noronha Muniz

Coorientador: Dr. Eduardo Granado Monteiro da Silva

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À
VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DE-
FENDIDA PELA ALUNA KARINE SILVA
ALCÂNTARA, E ORIENTADA PELO
PROF. DR. PEDRO SCHIO DE NORONHA
MUNIZ.

Campinas

2023

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin
Lucimeire de Oliveira Silva da Rocha - CRB 8/9174

AL16c Alcântara, Karine Silva, 1995-
Crescimento por laser pulsado e caracterização de filmes finos de
YBa₂Cu₃O_{7-d} e Sr₂IrO₄ / Karine Silva Alcântara. – Campinas, SP : [s.n.],
2023.

Orientador: Pedro Schio de Noronha Muniz.
Coorientador: Eduardo Granado Monteiro da Silva.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de
Física Gleb Wataghin.

1. Supercondutividade. 2. Filmes finos. 3. Ondas de densidade de carga. 4.
Deposição por laser pulsado. I. Muniz, Pedro Schio de Noronha. II. Silva,
Eduardo Granado Monteiro da, 1974-. III. Universidade Estadual de Campinas.
Instituto de Física Gleb Wataghin. IV. Título.

Informações Complementares

Título em outro idioma: Growth by pulsed laser deposition and characterization of
YBa₂Cu₃O_{7-d} and Sr₂IrO₄ thin films

Palavras-chave em inglês:

Superconductivity

Thin films

Charge density waves

Pulsed laser deposition

Área de concentração: Física

Titulação: Mestra em Física

Banca examinadora:

Pedro Schio de Noronha Muniz [Orientador]

Ricardo Rodrigues Urbano

Maycon Motta

Data de defesa: 16-02-2023

Programa de Pós-Graduação: Física

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-9287-2281>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/9464048274392947>

MEMBROS DA COMISSÃO EXAMINADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DA ALUNA KARINE SILVA ALCÂNTARA - RA 15693 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA GLEB WATAGHIN, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 16/02/2023.

COMISSÃO JULGADORA:

- Dr. Pedro Schio de Noronha Muniz – Presidente e orientador (Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais, Laboratório Nacional Luz Síncroton)
- Prof. Dr. Ricardo Rodrigues Urbano (IFGW/UNICAMP)
- Dr. Maycon Motta (Universidade Federal de São Carlos)

OBS.: Ata da defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no SIGA/Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese e na Secretaria do Programa da Unidade.

CAMPINAS

2023

Para Sandra e Olga, minhas inspirações.

Agradecimentos

Primeiramente, eu agradeço imensamente aos meus orientadores, Pedro Schio e Eduardo Granado, cujo apoio, orientação e motivação foram fundamentais para mim. Agradeço aos membros do LCIS, Horácio de Moraes e Paulo Zambrozi Júnior, sem os quais eu não teria a estrutura necessária para realizar este projeto. Também agradeço ao Fernando de Mattos e Eduardo Gemis, do Lamult, que me guiaram nas medidas de difração de raios-X e espectroscopia Raman. Sou grata aos alunos de pós-graduação do GPOMS, que me auxiliaram nas medidas de SQUID, em especial ao Rodolfo Tartaglia, que foi essencial para a síntese do Sr_2IrO_4 e que me guiou nas primeiras medidas de espectroscopia Raman. Ademais, agradeço ao Paulo Augusto e ao Dr. Alexandre Mello, ambos do CBPF, por terem cedido o desenho do pastilhador e pelo auxílio em como usá-lo. Agradeço ao grupo de espalhamento de raios-X e espectroscopia do LNNano pelo auxílio nas medidas de difração de raios-X. Por fim, agradeço à Capes, cuja bolsa foi essencial para a minha dedicação ao projeto. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Resumo

Desde a descoberta da supercondutividade de altas temperaturas críticas nos cupratos, na década de 1980, essa classe de materiais tem recebido intenso estudo sobre suas propriedades não triviais. Além da supercondutividade, os cupratos possuem outras fases com questões em aberto, como o *pseudogap* e as ondas de densidade de carga (*charge density waves* - CDW). Os iridatos da série $\text{Sr}_{n+1}\text{Ir}_n\text{O}_{3n+1}$ são outra família de óxidos fortemente correlacionados que têm recebido grande atenção desde 2008, quando o estado de isolante de Mott induzido por acoplamento *spin*-órbita foi descoberto no Sr_2IrO_4 . O iridato Sr_2IrO_4 tem recebido particular atenção devido às suas semelhanças estruturais e eletrônicas com o cuprato La_2CuO_4 , incluindo a fase de *pseudogap*.

Neste projeto foi estudado o crescimento de filmes finos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, um cuprato supercondutor, e de Sr_2IrO_4 em substratos de SrTiO_3 (001) por deposição por laser pulsado (*pulsed laser deposition* - PLD). Os principais parâmetros de deposição, como temperatura do substrato, pressão de oxigênio, fluência e taxa de repetição de pulsos do laser pulsado, foram calibrados a fim de fabricar filmes estequiométricos, monocristalinos orientados com o eixo *c* fora do plano e com as propriedades eletrônicas desejadas. O estudo do crescimento dos filmes de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ resultou em filmes epitaxiais na fase supercondutora. A estequiometria de oxigênio e, portanto, a dopagem dos filmes foi efetivamente controlada através da pressão de oxigênio durante o *annealing* realizado após crescimento. Utilizando este procedimento, foram feitos filmes com temperatura crítica entre 80 K e 40 K. Os filmes com baixa dopagem, com temperatura crítica entre 50 K e 40 K, possuem temperatura crítica e dopagem característicos da região onde a CDW é fortalecida. Para o crescimento dos filmes de Sr_2IrO_4 foi fabricado um alvo do material através de reação de estado sólido convencional. O estudo da deposição do iridato por PLD foi iniciado, sendo que a fluência ótima do laser pulsado para deposição do material foi estimada. A deposição e caracterização destes filmes abre caminho para a fabricação de heteroestruturas de cupratos e iridatos e estudo de possíveis efeitos de interface no futuro.

Abstract

The cuprates have been intensively studied due to their non-trivial properties ever since the discovery of high-temperature superconductivity (HTSC) in these materials in the 1980s. Besides de HTSC, the cuprates possess other phases with many open questions, such as the pseudogap and charge density waves (CDW). The iridates of the $\text{Sr}_{n+1}\text{Ir}_n\text{O}_{3n+1}$ Ruddlesden-Popper series are another strongly correlated system that have been getting significant attention since 2008 when a spin-orbit induced Mott insulator state was discovered in the Sr_2IrO_4 compound. The Sr_2IrO_4 iridate has been receiving particular attention due to its crystalline and electronic similarities with the La_2CuO_4 superconducting cuprate, including the pseudogap phase.

In this project, the growth of thin films of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, a superconducting cuprate, and of Sr_2IrO_4 by pulsed laser deposition (PLD) on SrTiO_3 (001) substrates was studied. The main deposition parameters, such as substrate temperature, oxygen pressure, laser fluency, and pulse rate were calibrated in order to produce stoichiometric, crystalline thin films with the desired electronic properties. The study of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin film deposition resulted in epitaxial thin films with the HTSC phase. The thin films oxygen stoichiometry and therefore the doping was made with an annealing procedure with oxygen pressure after the deposition, and it was effectively controlled by varying the oxygen pressure. By using this procedure were made $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films with critical temperature between 80 and 40 K. The underdoped thin films, with critical temperatures between 50 and 40 K, have critical temperature and doping usual of the CDW phase. A target was made for the Sr_2IrO_4 thin film deposition by using the standard solid-state reaction. The study of the deposition of the iridate by PLD was started, and the optimal pulsed laser fluency for the deposition was estimated. The deposition and characterization of these thin films enables the tailoring of cuprate and iridate heterostructures and the study of possible interface properties in the future.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Representação do modelo de Hubbard. (a) Um sítio atômico com os orbitais representados por círculos. (b) Os átomos são ligados em uma cadeia com sobreposição de orbitais. (c) Simplificação feita pelo modelo <i>single band</i> , no qual é considerado apenas um orbital por sítio atômico. (d) Representação da cadeia com apenas um elétron por átomo. As setas representam o <i>hopping</i> dos elétrons entre os sítios. Imagem adaptada de [5].	26
Figura 2 – Representação do <i>hopping</i> de elétrons entre dois sítios vizinhos x e y . O <i>hopping</i> é permitido devido ao acoplamento antiferromagnético entre os elétrons, pois dessa forma não há violação do princípio de exclusão de Pauli quando dois elétrons ocupam o mesmo sítio. Imagem adaptada de [5].	28
Figura 3 – Representação dos cinco orbitais $3d$ e do octaedro presente nos TMOs com um íon de metal de transição d (M) no centro e íons ligantes nos vértices. Os orbitais que apontam nas direções dos vértices do octaedro são chamados e_g , e possuem maior energia que os orbitais que apontam a 45° dos vértices, chamados t_{2g} . Imagem adaptada de [8].	29
Figura 4 – Representação dos orbitais d do íon de metal de transição no centro de um octaedro de átomos ligantes. Na esquerda, o caso para TMOs $3d$, e na direita para TMOs $5d$. No caso $3d$, $r_1^{3d} \sim r_2^{3d}$ e, portanto, o <i>splitting</i> dos orbitais devido ao campo cristalino é pequeno. No caso $5d$, $r_1^{5d} < r_2^{5d}$, fazendo com que o <i>splitting</i> seja maior do que no caso $3d$	30
Figura 5 – Representação da resposta magnética de supercondutores tipo I e tipo II sob aplicação de um campo magnético externo, H . Imagem adaptada de [9].	31
Figura 6 – Representação de <i>gaps</i> supercondutores. Na esquerda, um <i>gap</i> isotrópico de uma onda do tipo s , característica de supercondutores convencionais. Na direita, um <i>gap</i> de onda d , típico dos cupratos, que são supercondutores não convencionais. Imagem adaptada de [9].	32
Figura 7 – Representação da Transição de Peierls em um material com cadeia 1D. (a) Em $T > T_{CDW}$, o material é metálico, o espaçamento entre os íons é constante (a), e a densidade de carga ($\rho(r)$) é uniforme ao longo da cadeia. (b) Em $T < T_{CDW}$, o material se torna isolante, o espaçamento entre íons deixa de ser constante, e a densidade de carga é distribuída ao longo da cadeia com uma modulação espacial, caracterizando a CDW. Imagem adaptada de [13].	33

Figura 8 – Representação da <i>stripe order</i> encontrada em cupratos. Nas faixas verdes o material não é dopado e há ordenamento antiferromagnético. Nas faixas laranjas, o material é dopado com buracos (círculos) e há CDW. Imagem adaptada de [14].	34
Figura 9 – Diagrama de fases típico dos cupratos. As fases representadas são isolante antiferromagnético (AF), <i>pseudogap</i> (PG), <i>charge density waves</i> (CDW), supercondutividade (SC), <i>strange metal</i> (SM) e líquido de Fermi (FL). A região do centro para a esquerda representa dopagem com elétrons, e do centro para a direita dopagem com buracos. Imagem adaptada de [9].	35
Figura 10 – Evolução da superfície de Fermi dos cupratos em função da dopagem (p) ao longo das fases antiferromagnética (AF), <i>charge density waves</i> (CDW), <i>Pseudogap</i> (PG) e Líquido de Fermi (FL). As linhas em azul indicam buracos, e as linhas em verde indicam elétrons. Imagem adaptada de [23].	36
Figura 11 – Representação da estrutura cristalina de um cuprato. Imagem adaptada de [25].	37
Figura 12 – Representação da estrutura eletrônica dos cupratos. (a) Hibridização entre orbitais Cu-3 <i>d</i> e O-2 <i>p</i> . (b) Estrutura de bandas no estado isolante de Mott, sem dopagem. (c) Estrutura de bandas no estado condutor, dopado. Imagem adaptada de [26]	38
Figura 13 – Representação da célula cristalina do YBCO. Imagem adaptada de [27].	39
Figura 14 – Representação do diagrama de fases do YBCO. Imagem adaptada de [28].	40
Figura 15 – Estrutura de três iridatos da série de Ruddlesden-Popper $Sr_{n+1}Ir_nO_{3n+1}$. Na esquerda, $n = 1$ (Sr_2IrO_4), no centro $n = 2$ ($Sr_3Ir_2O_7$), e na direita $n = \infty$ ($SrIrO_3$). Na parte inferior, a rotação dos octaedros de IrO_6 em torno do eixo c . Imagem adaptada de [30].	41
Figura 16 – Representação do <i>splitting</i> dos níveis 5 <i>d</i> de um íon de metal de transição positivamente carregado em um octaedro com íons negativamente carregados nos vértices. Os cinco níveis são separados em um dubleto e_g e um tripleto t_{2g} devido ao campo cristalino do octaedro. Os níveis t_{2g} são separados no singleto $J_{eff}=1/2$ e no dubleto $J_{eff}=3/2$ devido ao acoplamento <i>spin</i> -órbita. Imagem adaptada de [8].	42
Figura 17 – Representação do <i>splitting</i> dos níveis t_{2g} (a) nos estados $J_{eff}=1/2$ e $J_{eff} = 3/2$ pelo acoplamento <i>spin</i> -órbita (ζ) (b). E, em seguida, o <i>splitting</i> do estado $J_{eff}=1/2$ em duas bandas de Hubbard, <i>upper Hubbard band</i> (UHB) e <i>lower Hubbard band</i> (LHB), devido à repulsão Coulombiana entre os elétrons (U). Imagem adaptada de [32].	43

Figura 18 – Representação da estrutura cristalina do Sr_2IrO_4 . Imagem adaptada de [32].	43
Figura 19 – Dispersões de onda de <i>spin</i> no (a) Sr_2IrO_4 , medida por espalhamento inelástico ressonante de raios-x (<i>inelastic resonant x-ray scattering</i> - RIXS), e (b) no La_2CuO_4 , medida por espalhamento inelástico de nêutrons. Imagem adaptada de [34].	44
Figura 20 – Medidas de ARPES realizadas em amostras de Sr_2IrO_4 dopadas com monocamadas de potássio (ML). (a) 0.50 ML, 70 K, (b) 1.00 ML, 70 K, (c) 0.80 ML, 10 K, (d) 0.80 ML, 70 K. Imagem adaptada de [35] e [36].	45
Figura 21 – Representação de uma câmara de crescimento por PLD. Um laser pulsado de alta energia é incidido no alvo do material a ser crescido. O material evapora localmente, formando um plasma que se expande na forma de uma pluma. Ao entrar em contato com o substrato, a pluma deposita material, e o filme começa a ser crescido. Todo o equipamento fica em uma câmara de vácuo com atmosfera controlada.	47
Figura 22 – Representação da (a) formação da camada de Knudsen quando o laser atinge o alvo durante o crescimento por PLD, e (b,c) a expansão da camada em uma pluma. Imagem adaptada de [26].	48
Figura 23 – Projeto do pastilhador utilizado para fazer o alvo de Sr_2IrO_4 . Desenho feito por Paulo Augusto (CBPF) e cedido por Dr. Alexandre Mello (CBPF).	52
Figura 24 – Esquema da geometria θ - 2θ para difração de raios-X. Imagem adaptada de [46].	53
Figura 25 – Curvas de medidas de XRR em dois filmes finos. Em vermelho, filme de 20 nm, e em preto filme de 5 nm de espessura. Imagem adaptada de [27].	54
Figura 26 – Representação de um equipamento de AFM e seus modos de medida. Imagem adaptada de [48].	55
Figura 27 – Ilustração do espalhamento Raman. Imagem adaptada de [49].	57
Figura 28 – Ilustração de um equipamento para medidas de espectroscopia Raman. Imagem adaptada de [49].	57
Figura 29 – Esquema de montagem de uma amostra para medida de transporte elétrico com método de quatro pontas. Imagem adaptada de [50].	58
Figura 30 – Ilustração do anel supercondutor utilizado no equipamento SQUID. Imagem adaptada de [52].	59
Figura 31 – Área do laser pulsado ao chegar no alvo em função da distância relativa entre as lentes focalizadoras do laser.	61
Figura 32 – Fluência do laser da PLD em função da distância relativa entre as lentes focalizadoras. As energias apresentadas são as energias nominais do laser.	62

Figura 33 – Fotografias da montagem de um termopar na superfície de um substrato de SrTiO ₃ (001) para calibração do pirômetro utilizado na PLD.	63
Figura 34 – Temperatura da superfície de um substrato de SrTiO ₃ (001) em função da potência do laser infravermelho utilizado para aquecê-lo. As temperaturas foram medidas simultaneamente por um pirômetro e por um termopar acoplado à superfície do substrato. A linha pontilhada indica a temperatura de 770°C, que é a faixa de interesse para a deposição dos filmes finos.	64
Figura 35 – Fotografias da pluma de plasma gerada ao incidir o laser pulsado da PLD no alvo de YBCO. As medidas indicam a distância entre o substrato, posicionado na parte superior, e o alvo, posicionado na parte inferior de cada fotografia.	65
Figura 36 – Imagens de RHEED realizadas em um substrato de SrTiO ₃ (001). As medidas são referentes à distância entre o substrato e a posição dos alvos da PLD.	66
Figura 37 – Imagens de RHEED realizadas em um substrato de SrTiO ₃ (001). As medidas foram realizadas em uma distância de 54 mm entre substrato e alvo e em diferentes ângulos azimutais.	67
Figura 38 – Pressão em função do tempo no equipamento de PLD. PLD Chamber representa a câmara de deposição, RHD Stage 1 representa a câmara entre a câmara de deposição e o canhão de elétrons, e RHD Stage 2 representa a pressão no canhão.	68
Figura 39 – Imagens de AFM de substratos de SrTiO ₃ (a) antes e (b), (c) após tratamento. Em (d), o perfil demarcado na imagem (c). Ra é a rugosidade média da superfície apresentada em cada imagem.	69
Figura 40 – Medidas de resistência em função da temperatura de dois filmes de YBCO crescidos com fluência de 1.2 J/cm ² e 0.4 J/cm ² . As curvas de resistência foram normalizadas pela resistência em 250 K (R ₀) de cada filme.	71
Figura 41 – Medidas de AFM de 2x2 μm ² de filmes finos de YBCO depositados com diferentes taxas do laser pulsado. Em a) deposição feita a 1 Hz, em b) a 3 Hz, e em c) a 10 Hz. Ra é a rugosidade média da superfície na região medida.	72
Figura 42 – Medidas de difração θ-2θ realizadas em filmes de YBCO depositados com diferentes taxas do laser pulsado. Os picos STO-K _β estão identificados por *. Os picos ** são provenientes do tubo de Cu utilizado.	73

Figura 43 – Medidas de ZFC a 25Oe em dois filmes de YBCO de 150 nm depositados em diferentes taxas. Em azul, filme depositado a 1 Hz sem pausas. Em laranja, filme depositado a 1 Hz com 2 min de pausa a cada 10 nm. M_{norm} representa a magnetização normalizada pela magnetização mínima de cada filme.	74
Figura 44 – Medidas da resistência em função da temperatura de dois filmes de YBCO de 150 nm depositados em diferentes taxas. Em azul, filme depositado a 1 Hz sem pausas. Em laranja, filme depositado a 1 Hz com 2 min de pausa a cada 10 nm.	75
Figura 45 – Medidas de AFM de $2 \times 2 \mu m^2$ de filmes finos de YBCO depositados com substrato em diferentes temperaturas. Em a) substrato a $770^\circ C$, em b) a $800^\circ C$. R_a representa a rugosidade média da região medida.	76
Figura 46 – Medidas de difração θ - 2θ realizadas em filmes de YBCO depositados com substrato em diferentes temperaturas. Os picos STO- K_β estão identificados por *. Os picos ** são provenientes do tubo de Cu utilizado.	76
Figura 47 – Medida de XRR de um filme fino de YBCO depositado com 500 pulsos de laser sobre substrato de $SrTiO_3$ (001). Ajuste feito no <i>software</i> GenX.	77
Figura 48 – Medidas de AFM de $10 \times 10 \mu m^2$ de filmes finos de YBCO de diferentes espessuras. R_a indica a rugosidade média da superfície na área medida.	78
Figura 49 – Medidas de difração θ - 2θ realizadas em filmes de YBCO de diferentes espessuras. Os picos STO- K_β estão identificados por *. Os picos ** são provenientes do tubo de Cu utilizado.	79
Figura 50 – Medidas de difração θ - 2θ realizadas no pico (005) do YBCO em filmes com diferentes espessuras. Os picos foram ajustados com curvas Gaussianas a fim de extrair o parâmetro de rede c dos filmes.	80
Figura 51 – Relação entre o eixo c de filmes de YBCO com a sua espessura.	81
Figura 52 – Medidas de espectroscopia Raman realizadas em filmes finos de YBCO de diferentes espessuras e em um substrato de $SrTiO_3$ (STO). Em cinza são marcadas as posições de picos característicos do YBCO.	82
Figura 53 – Representação do procedimento de <i>annealing</i> com pressão variável. (a) temperatura e (b) pressão em função do tempo. São apresentados o procedimento original conforme proposto por [68], e o procedimento adaptado.	84
Figura 54 – Medidas de ZFC a 25 Oe em filmes de YBCO de 150 nm feitos com diferentes condições de <i>annealing</i> . A legenda representa o valor nominal esperado de x em $YBa_2Cu_3O_x$	84

Figura 55 – Medidas de ZFC a 25 Oe em filmes de YBCO de 150 nm feitos com diferentes condições de <i>annealing</i> . A legenda representa o valor nominal esperado de x em $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. M_{norm} representa a magnetização normalizada pelo menor valor de M de cada filme.	85
Figura 56 – Representação do procedimento de <i>annealing</i> com pressão constante. Na curva azul o procedimento original, conforme proposto por [69], e na curva laranja o procedimento adaptado.	86
Figura 57 – Medidas de ZFC a 25 Oe em filmes de YBCO de 150 nm feitos com diferentes condições de <i>annealing</i> . Na legenda são apresentadas as pressões e as temperaturas iniciais de <i>annealing</i> . M_{norm} representa a magnetização normalizada pelo menor valor de M de cada filme.	87
Figura 58 – Medidas de ZFC a 25 Oe em filmes de YBCO de 150 nm feitos com diferentes condições de <i>annealing</i> . Na legenda são apresentadas as pressões de <i>annealing</i> . M_{norm} representa a magnetização normalizada pelo menor valor de M de cada filme.	88
Figura 59 – Derivada da magnetização em função da temperatura de filmes finos de YBCO feitos com diferentes pressões de <i>annealing</i> , conforme apresentado na legenda.	89
Figura 60 – Medidas de XRD θ - 2θ de filmes finos de YBCO depositados com diferentes pressões de <i>annealing</i> . Os picos STO-K_β estão identificados por *. Os picos ** são provenientes do tubo de Cu utilizado. A pressão utilizada em cada filme é apresentada na legenda.	90
Figura 61 – Medidas de XRD θ - 2θ do pico (005) do YBCO de filmes depositados com diferentes pressões de <i>annealing</i> . A pressão utilizada em cada filme é apresentada na legenda.	90
Figura 62 – Relação da temperatura crítica de <i>onset</i> (T_{Com}) de filmes finos de YBCO em função do tamanho do seu parâmetro de rede c . Na legenda são indicados os filmes cujo <i>annealing</i> foi iniciado em 600 ou 700°C.	91
Figura 63 – Relação da temperatura crítica de <i>onset</i> (T_{Com}) de filmes finos de YBCO em função da sua dopagem p . Na legenda são indicados os filmes cujo <i>annealing</i> foi iniciado em 600 ou 700°C.	92
Figura 64 – Espectros Raman de filmes finos de YBCO depositados em SrTiO_3 (STO) com diferentes pressões de <i>annealing</i> . A pressão utilizada em cada filme é apresentada na legenda. As linhas pontilhadas indicam posições esperadas para modos do YBCO.	93
Figura 65 – Espectros Raman dos picos (a): $\text{Cu}(2)_z$ e (b): $\text{O}(2)/\text{O}(3)_z$ do YBCO em filmes com diferentes pressões de <i>annealing</i> . Os picos foram fitados com curvas Lorentzianas. A pressão utilizada em cada filme é apresentada na legenda.	94

Figura 66 – Medidas de ZFC a 25 Oe em filmes de YBCO de diferentes espessuras feitos com a mesma condição de <i>annealing</i> : 100 mbar a partir de 600°C. Na legenda são apresentadas as espessuras de cada filme. M_{norm} representa a magnetização normalizada pelo menor valor de M de cada filme.	95
Figura 67 – Difratoograma θ - 2θ do pó de Sr_2IrO_4 utilizado para fabricar o alvo utilizado na PLD. Em preto, os picos esperados, e em cores as medidas feitas após 1, 2 e 3 sinterizações.	96
Figura 68 – Difratoograma θ - 2θ de filmes de Sr_2IrO_4 depositados com diferentes taxas de pulsos. Os picos STO- K_β estão identificados por *. Os picos ** são provenientes do tubo de Cu utilizado.	97
Figura 69 – Medida FC de filme fino de Sr_2IrO_4 . O campo magnético de resfriamento aplicado é de 2 T e o campo de medida é de 200 mT. Filme depositado com laser pulsado com 3 Hz. No <i>inset</i> , medida de referencia de FC nas mesmas condições em filme fino de Sr_2IrO_4 realizada por [75].	98
Figura 70 – Taxa de deposição do Sr_2IrO_4 em função da fluência do laser pulsado de deposição da PLD. Os valores de taxa de deposição apresentados são qualitativos, uma vez que a balança de quartzo não foi calibrada previamente.	99

Lista de tabelas

Tabela 1 – Energias nominais do laser pulsado do equipamento de PLD e suas respectivas energias medidas ao laser chegar no alvo. Na terceira coluna, a porcentagem de energia perdida do laser ao chegar no alvo.	61
Tabela 2 – Parâmetros de deposição dos filmes de YBCO utilizados para otimização da fluência do laser pulsado, onde T_{ann} , P_{ann} e t_{ann} representam a temperatura, pressão de oxigênio e tempo de <i>annealing</i> . A distância representada é a distância entre o alvo de YBCO e o substrato.	70
Tabela 3 – Relação do tamanho do parâmetro de rede c de filmes de YBCO com diferentes espessuras.	80
Tabela 4 – Tensão no plano (ϵ_{ab}) e fora do plano (ϵ_c) em filmes finos de YBCO com diferentes espessuras.	81
Tabela 5 – Parâmetros de deposição utilizados para o crescimento dos filmes de YBCO feitos para o estudo da dopagem. T é a temperatura do substrato, P a pressão de oxigênio, f a taxa de repetição de pulsos do laser e F a sua fluência, t é a espessura dos filmes, e t_{pausa} é o tempo de pausa na deposição a cada 10 nm de material depositado.	83
Tabela 6 – Parâmetros de <i>annealing</i> utilizados para o estudo da dopagem em filmes finos de YBCO. $T_{inicial}$ e T_{final} representam as temperaturas inicial e final de <i>annealing</i> , respectivamente, taxa é a taxa de resfriamento, t_{ann} é o tempo de <i>annealing</i> e P_{ann} a pressão de oxigênio, mantida constante em cada amostra e variada em amostras diferentes.	88
Tabela 7 – Posição dos modos Cu_z e $O(2)/O(3)_z$ de filmes finos de YBCO com diferentes pressões de <i>annealing</i> (P_{ann}).	94
Tabela 8 – Parâmetros de deposição utilizados para o crescimento dos filmes finos de Sr_2IrO_4	97

Lista de abreviaturas e siglas

AF	Antiferromagnetismo
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
BCS	Bardeen-Cooper-Schrieffer
BHF	Buffered Hydrochloric Acid
CCD	<i>Charge-coupled Device</i>
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
CDW	<i>Charge Density Waves</i>
CNPEM	Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais
FICDW	<i>Field-Induced Charge Density Waves</i>
FL	<i>Fermi Liquid</i>
HTSC	<i>High-Temperature Superconductivity</i>
IFGW	Instituto de Física Gleb Wataghin
LCIS	<i>Laboratório de Crescimento in-situ</i>
LHB	<i>Lower Hubbard Band</i>
LMBT	<i>Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas</i>
LMD	<i>Laboratório de Materiais e Dispositivos</i>
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
LNNano	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
PG	<i>Pseudogap</i>
PLD	<i>pulsed laser deposition</i>
REXS	<i>Resonant Elastic X-ray Scattering</i>
RHEED	<i>Reflection high-energy electron diffraction</i>
RIXS	<i>Resonant Inelastic X-ray Scattering</i>

RXS	<i>Resonant X-ray Scattering</i>
SC	<i>Superconductivity</i>
SDW	<i>Spin Density Waves</i>
SM	<i>Strange Metal</i>
SPM	<i>Scanning Probe Microscopy</i>
SQUID	<i>Superconducting Quantum Interference Device</i>
STO	SrTiO ₃
STS	<i>Scanning Tunneling Spectroscopy</i>
TMO	<i>Transition Metal Oxide</i>
UHB	<i>Upper Hubbard Band</i>
UNICAMP	Universidade Estadual de Campinas
VSM	<i>Vibrating Sample Magnetometer</i>
XRD	<i>X-ray Diffraction</i>
XRR	<i>X-ray Reflectometry</i>
YBCO	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}
ZFC	<i>Zero Field Cooling</i>

Lista de símbolos

\hbar	Constante de Planck
ϵ	Emissividade
ϵ_0	Permissividade do vácuo
ϵ_F	Energia no nível de Fermi
$\epsilon_a b$	Tensão do filme fino no plano ab
ϵ_c	Tensão do filme fino ao longo do eixo c
θ_c	Ângulo crítico de reflexão total
θ_m	Ângulo onde há máximo de franja medida por XRR
λ	Comprimento de onda
Λ	rede cristalina composta por sítios atômicos $x, y, z...$
ν	Razão de Poisson
ν_0	Frequência de fótons incidentes antes de espalhamento Raman
ν_{vib}	Frequência de modo vibracional de amostra que gera espalhamento Raman
σ	Orbital ligante
σ^*	Orbital anti-ligante
σ_A	Incerteza da área do <i>spot</i> do laser de PLD
σ_x	<i>Spin</i> de um elétron em um sítio atômico x
τ	Transmitância
ω_D	Frequência de Debye
$\omega_{\mathbf{q}}$	Frequência renormalizada de fônon com momento \mathbf{q}
a_0	Raio de Bohr
A	Área do <i>spot</i> do laser de PLD
c	Velocidade da luz no vácuo

c^\dagger	Operador de criação
c_0	Parâmetro de rede c do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ sem estresse na rede cristalina (11.8447 Å)
d_{hkl}	Distância entre planos cristalinos na direção hkl
e	Carga do elétron
e_g	Orbitais atômicos que apontam na direção dos átomos ligantes
f	taxa de repetição de pulsos
F	Fluência do laser de deposição
g_q	Constante de acoplamento entre elétron e fônon
hkl	Índices de Miller
\mathcal{H}	Hamiltoniana do modelo de Hubbard
\mathcal{H}_{hop}	Hamiltoniana de <i>hopping</i> no modelo de Hubbard
\mathcal{H}_{int}	Hamiltoniana de interação Coulombiana no modelo de Hubbard
\mathcal{H}_{SO}	Hamiltoniana de acoplamento <i>spin</i> -órbita
H	Campo magnético
H_c	Campo magnético crítico supercondutor
H_{c1}	Campo magnético crítico supercondutor inferior
H_{c2}	Campo crítico supercondutor superior
H_F	Hamiltoniana de Fröhlich
I	Corrente
J_{eff}	Momento magnético efetivo
\mathbf{k}	Momento linear
k_F	Momento no nível de Fermi
l	Número quântico azimutal
\mathbf{L}	Operador de momento angular orbital
m	Índice inteiro e positivo de máximo de franjas de reflexão medidas por XRR

m_e	Massa do elétron
M	Magnetização
M_{norm}	Magnetização normalizada pelo mínimo
n	Número quântico principal
$n_{x,y}$	Operador número
p	Nível de dopagem com buracos
p^*	Dopagem crítica da fase de <i>Pseudogap</i>
P	Pressão
P_{ann}	Pressão de <i>annealing</i>
\mathbf{q}	Momento linear
r_1	Distância entre os orbitais e_g e os íons ligantes
r_2	Distância entre os orbitais t_{2g} e os íons ligantes
R	Resistência
R_0	Resistência a temperatura ambiente (250 K)
R_a	Rugosidade média da superfície medida por AFM
\mathbf{S}	Operador de <i>spin</i>
t_{2g}	Orbitais atômicos que apontam a 45° dos átomos ligantes
t	Espessura de um filme fino
$t_{x,y}$	Amplitude de <i>hopping</i> entre um sítio atômico x e outro sítio y
T	Temperatura
t_{ann}	Tempo de <i>annealing</i>
T_{ann}	Temperatura de <i>annealing</i>
T_c	Temperatura crítica supercondutora
T_c^{opt}	Temperatura crítica ótima de um material supercondutor
T_{CDW}	Temperatura crítica da fase de CDW
T_{Con}	Temperatura crítica supercondutora de <i>onset</i>

$T_{inicial}$	Temperatura inicial de <i>annealing</i>
T_{final}	Temperatura final de <i>annealing</i>
T_N	Temperatura de Néel
T^*	Temperatura crítica da fase de <i>Pseudogap</i>
U	Energia potencial de repulsão Coulombiana
V	Tensão elétrica
y	$1-c/c_0$, onde c é parâmetro de rede cristalino e $c_0 = 11.8447\text{\AA}$
Z	Número atômico

Sumário

1	FUNDAMENTAÇÃO	25
1.1	Materiais fortemente correlacionados	25
1.1.1	Introdução	25
1.1.2	Modelo de Hubbard	26
1.1.3	Óxidos de metais de transição $3d$ e $5d$	28
1.2	Supercondutividade	30
1.3	Ondas de densidade de carga	32
1.3.1	CDW em cupratos	33
1.4	Cupratos	34
1.4.1	Diagrama de fases	35
1.4.2	Estrutura cristalina	37
1.4.3	Estrutura eletrônica	37
1.4.4	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	38
1.5	Iridatos	40
1.5.1	Estrutura cristalina	40
1.5.2	O estado $J_{eff} = 1/2$	41
1.5.3	Sr_2IrO_4	43
1.6	Analogia entre cupratos e iridatos	44
1.7	Deposição de filmes finos por laser pulsado	46
2	MÉTODOS EXPERIMENTAIS	51
2.1	Fabricação do alvo de Sr_2IrO_4	51
2.2	Difração de raios-X	52
2.2.1	Difração θ - 2θ	53
2.2.2	Reflectometria de raios-X	54
2.3	Microscopia por força atômica	54
2.4	Espectroscopia Raman	56
2.5	Transporte elétrico	58
2.6	SQUID	58
3	RESULTADOS	60
3.1	Calibração do sistema de PLD	60
3.1.1	Fluência do laser	60
3.1.2	Pirômetro	63
3.1.3	Pluma	65
3.1.4	Comissionamento RHEED	66

3.2	Tratamento dos substratos de SrTiO₃ (001)	68
3.3	Filmes finos de YBa₂Cu₃O_{7-δ}	69
3.3.1	Estudo dos parâmetros de deposição	69
3.3.1.1	Fluência do laser	70
3.3.1.2	Taxa de repetição de pulsos do laser	71
3.3.1.3	Temperatura do substrato	75
3.3.1.4	Taxa de deposição	77
3.3.1.5	Espessura do filme	78
3.3.1.6	Resumo dos parâmetros de deposição	83
3.3.2	Estudo da dopagem com oxigênio	83
3.3.2.1	<i>Annealing</i> com pressão variável	83
3.3.2.2	<i>Annealing</i> com pressão constante	86
3.4	Filmes finos de Sr₂IrO₄	96
3.4.1	Produção do alvo	96
3.4.2	Estudo dos parâmetros de deposição	97
4	CONSIDERAÇÕES FINAIS	100
	Bibliografia	102

1 Fundamentação

Neste capítulo é apresentada uma introdução sobre materiais fortemente correlacionados, classe da qual o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ e o Sr_2IrO_4 fazem parte, incluindo as principais diferenças entre óxidos de metais de transição $3d$ e $5d$. Em seguida, os cupratos são introduzidos juntamente com as suas propriedades de maior interesse neste trabalho, a supercondutividade e a fase de ondas de densidade de carga (*charge density waves* - CDW). A classe dos iridatos, assim como as principais semelhanças entre iridatos e cupratos, também são apresentadas. Por fim, o método de fabricação das amostras, a deposição por laser pulsado (*pulsed laser deposition* - PLD) é introduzido.

1.1 Materiais fortemente correlacionados

1.1.1 Introdução

Muitos materiais possuem propriedades macroscópicas que podem ser explicadas considerando um modelo simples no qual os seus elétrons não interagem. Entretanto, existe um grande número de materiais nos quais a repulsão eletrônica é importante na determinação das propriedades macroscópicas. A esta segunda classe, denominamos sistemas com elétrons fortemente correlacionados. Os materiais fortemente correlacionados têm atraído grande atenção há anos, e a comunidade que estuda esses materiais é bem estabelecida atualmente. Este interesse é decorrente das diversas propriedades não triviais que esta classe de materiais apresenta, que surgem pela competição entre graus de liberdade da rede cristalina, carga, *spin* e momento angular orbital [1]. Muitas dessas propriedades, além de serem interessantes do ponto de vista científico, ainda com grandes questões em aberto, também apresentam grande potencial para aplicações tecnológicas, o que incentiva ainda mais o estudo dos materiais fortemente correlacionados.

Dentro da classe de materiais fortemente correlacionados, os óxidos de metais de transição (*transition metal oxides* - TMOs) têm sido muito estudados. Eles apresentam uma ampla gama de fenômenos não triviais, como supercondutividade de altas temperaturas nos cupratos [2], magnetorresistência colossal nas manganitas [3], e multiferroicidade [4]. Os TMOs de metais $3d$ foram especialmente estudados, principalmente quanto aos cupratos. Porém, nos últimos anos muita atenção também tem sido dada aos TMOs de metais $5d$, principalmente aos iridatos.

1.1.2 Modelo de Hubbard

Os sistemas fortemente correlacionados apresentam uma forte interação entre seus elétrons. Desta forma, a repulsão Coulombiana entre os elétrons não pode ser desprezada nem tratada como uma simples perturbação nestes materiais. Eles podem ser explicados a partir do modelo de Hubbard, que apesar de simplificado, descreve o comportamento de elétrons fortemente interagentes em um sólido [5].

No modelo de Hubbard consideramos uma rede cristalina, Λ , composta por sítios atômicos, x, y, z, \dots , sendo que cada sítio pode ter mais de um orbital, uma vez que cada átomo pode possuir mais de um elétron (Figura 1 b). Porém, podemos utilizar o modelo de Hubbard *single band*, que simplifica o modelo e considera apenas um orbital de interesse por sítio atômico (Figura 1 c).

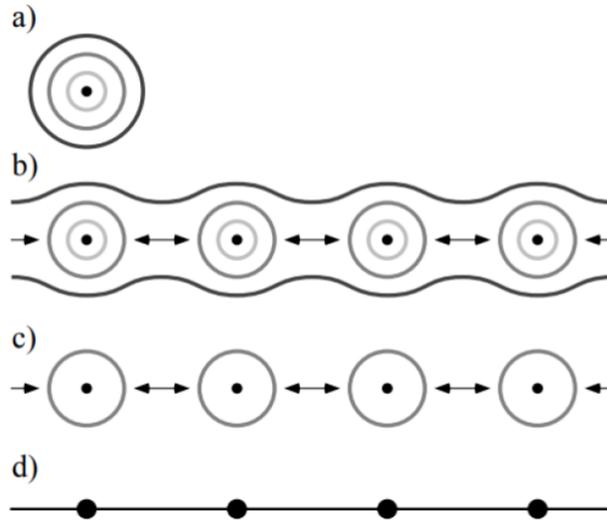


Figura 1 – Representação do modelo de Hubbard. (a) Um sítio atômico com os orbitais representados por círculos. (b) Os átomos são ligados em uma cadeia com sobreposição de orbitais. (c) Simplificação feita pelo modelo *single band*, no qual é considerado apenas um orbital por sítio atômico. (d) Representação da cadeia com apenas um elétron por átomo. As setas representam o *hopping* dos elétrons entre os sítios. Imagem adaptada de [5].

A Hamiltoniana que descreve o sistema pelo modelo de Hubbard, \mathcal{H} , consiste em dois termos principais, um que considera o *hopping* dos elétrons entre os sítios atômicos (\mathcal{H}_{hop}), representado pelas setas na Figura 1, e outro que considera a repulsão Coulombiana dos elétrons em cada sítio (\mathcal{H}_{int}). Desta forma, a Hamiltoniana é dada por

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{hop} + \mathcal{H}_{int}. \quad (1.1)$$

\mathcal{H}_{hop} é dada por

$$\mathcal{H}_{hop} = \sum_{x,y \in \Lambda} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} t_{x,y} c_{x,\sigma}^\dagger c_{y,\sigma}, \quad (1.2)$$

onde x e y representam índices dos sítios atômicos presentes em Λ , σ representa o *spin* de cada elétron com as possíveis orientações \uparrow e \downarrow , e c^\dagger e c são, respectivamente, os operadores de criação e aniquilação. $t_{x,y}$ é a amplitude de *hopping* do sítio y para o sítio x , ou seja, é a probabilidade de um elétron ir do sítio y para o sítio x , e vice-versa, pois $t_{x,y} = t_{y,x}$. O termo de interação é dado por

$$\mathcal{H}_{int} = \sum_{x \in \Lambda} U_x n_{x,\uparrow} n_{x,\downarrow}, \quad (1.3)$$

onde $n_{x,\sigma} = c_{x,\sigma}^\dagger c_{x,\sigma}$ é o operador número, e U_x é a energia do potencial de repulsão Coulombiana entre os elétrons em um sítio.

Quando $t_{x,y} = 0$, temos que $\mathcal{H}_{hop} = 0$ e, portanto, $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{int}$. Neste caso, os elétrons se comportam como partículas devido ao efeito de localização gerado pela repulsão Coulombiana, e o sistema se torna paramagnético. Em contrapartida, se $U_x = 0$ para todos os sítios, temos que $\mathcal{H} = \mathcal{H}_{hop}$, e os elétrons passam a se comportar como ondas devido ao efeito de deslocalização gerado pelo *hopping*, e o sistema também se torna paramagnético. Nestes dois casos limites, não há ocorrência de nenhum fenômeno não trivial no sistema. Porém, quando consideramos as duas partes da Hamiltoniana simultaneamente, a solução do problema fica mais complexa por elas não comutarem. Neste caso, temos dois fenômenos com tendências opostas, localização e deslocalização, ocorrendo simultaneamente no sistema, o que pode então gerar diversas propriedades não triviais.

Podemos analisar o comportamento do sistema através da razão U/t considerando uma aproximação do sistema para uma cadeia unidimensional de átomos de hidrogênio, ou seja, um elétron por átomo. Quando $U/t \rightarrow 0$ o sistema se torna metálico, pois não há custo de energia pela ocupação por dois elétrons em cada sítio, uma vez que a repulsão Coulombiana se torna negligenciável comparada ao *hopping*. Os elétrons são livres para se mover entre os sítios, assim como previsto na estrutura de bandas convencional. No caso contrário, quando $U/t \rightarrow \infty$, a ocupação de cada sítio por dois elétrons será inibida pela forte repulsão Coulombiana, e assim o sistema se torna um isolante de Mott, sendo que neste caso os elétrons se tornam fortemente correlacionados. Desta forma, estes materiais podem sofrer uma transição de metal para isolante conforme U se torna suficientemente grande.

Além da característica isolante, os materiais fortemente correlacionados também tendem a ser antiferromagnéticos. Este fenômeno pode ser compreendido em função do *hopping* presente no sistema. Com um acoplamento antiferromagnético entre primeiros vizinhos, o *hopping* é favorecido [5]. Como pode ser observado na Figura 2, o *hopping* entre sítios vizinhos x e y com elétrons acoplados antiferromagneticamente é sempre possível pois nunca há quebra do princípio de exclusão de Pauli quando dois elétrons ocupam o mesmo sítio simultaneamente. Caso o ordenamento fosse ferromagnético, por exemplo,

hopping seria sempre inibido pelo mesmo princípio.

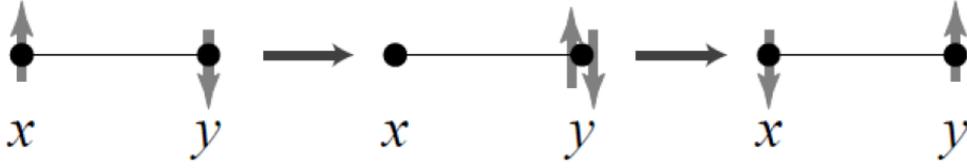


Figura 2 – Representação do *hopping* de elétrons entre dois sítios vizinhos x e y . O *hopping* é permitido devido ao acoplamento antiferromagnético entre os elétrons, pois dessa forma não há violação do princípio de exclusão de Pauli quando dois elétrons ocupam o mesmo sítio. Imagem adaptada de [5].

1.1.3 Óxidos de metais de transição $3d$ e $5d$

Os óxidos de metais de transição $3d$ são materiais fortemente correlacionados. A largura de banda estreita nestes orbitais fortalece a repulsão Coulombiana entre os elétrons, caracterizando-os como isolantes de Mott. Em contrapartida, os orbitais $5d$ em óxidos de metais de transição são espacialmente mais estendidos que os orbitais $3d$. Esta natureza estendida dos orbitais gera uma moderada repulsão Coulombiana nos elétrons, mas não forte o suficiente para que os óxidos de metais $5d$ sejam fortemente correlacionados, mas sim metálicos. Entretanto, estes materiais podem ser induzidos ao estado de forte correlação eletrônica através de um forte acoplamento *spin*-órbita [6].

O momento angular intrínseco de cada elétron, ou seja o seu *spin*, pode se acoplar ao momento angular orbital. Quando este efeito ocorre, o *spin* pode se alinhar paralela ou antiparalelamente ao campo magnético gerado pelo momento angular orbital. Este alinhamento leva a uma quebra de degenerescência de níveis de energia, conhecida como estrutura fina. O alinhamento paralelo dos momentos é preferencial, uma vez que ele leva a um estado de mais baixa energia, enquanto o alinhamento antiparalelo leva a um estado de mais alta energia. Quando o acoplamento *spin*-órbita é considerável, podemos considerá-lo no sistema através da sua Hamiltoniana

$$\mathcal{H}_{SO} = \frac{Z^4 e^2 \hbar^2}{4\pi m_e^2 c^2 \epsilon_0 a_0^3 n^3 l(l+1)(2l+1)} \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S}, \quad (1.4)$$

onde Z é o número atômico do átomo do elétron em questão, e é a carga do elétron, \hbar é a constante de Planck, m_e é a massa do elétron, c é a velocidade da luz no vácuo, ϵ_0 é a permissividade do vácuo, a_0 é o raio de Bohr, n e l são, respectivamente, os números quânticos principal e azimutal do elétron. \mathbf{L} é o operador do momento angular orbital e \mathbf{S} é o operador de *spin*. Caso \mathbf{L} e \mathbf{S} sejam paralelos, o produto $\mathbf{L} \cdot \mathbf{S}$ será positivo, caso sejam antiparalelos, o produto será negativo, gerando então dois valores possíveis para \mathcal{H}_{SO} e, portanto, quebrando a degenerescência dos níveis de energia.

A constante de acoplamento *spin*-órbita, λ , é proporcional a Z^4 , de forma que o acoplamento se torna mais forte quanto maior o número atômico do átomo em questão.

Esta relação explicita porque os TMOs $5d$ possuem um acoplamento maior do que os $3d$. Experimentalmente, foi observado que λ é da ordem de 20-40 meV para os íons $3d$, enquanto que para os íons $5d$ este valor é da ordem de 200-500 meV [7]. Portanto, para os TMOs $5d$ temos que a Hamiltoniana do modelo de Hubbard, da equação 1.1, é dada por

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{hop} + \mathcal{H}_{int} + \mathcal{H}_{SO} = \sum_{x,y \in \Lambda} \sum_{\sigma=\uparrow,\downarrow} t_{x,y} c_{x,\sigma}^\dagger c_{y,\sigma} + \sum_{x \in \Lambda} U_x n_{x,\uparrow} n_{x,\downarrow} + \lambda \sum_i \mathbf{L}_i \cdot \mathbf{S}_i, \quad (1.5)$$

enquanto para os TMOs $3d$ o termo \mathcal{H}_{SO} pode ser desprezado.

Para além do acoplamento *spin*-órbita, os TMOs $3d$ e $5d$ também se diferenciam pela intensidade do efeito do campo cristalino em ambos. Como os orbitais $5d$ são espacialmente mais estendidos que os $3d$, a probabilidade máxima de encontrar um elétron a uma certa distância do núcleo se torna maior. Esta distância é aproximadamente 0.4 Å para os orbitais $3d$ e 1 Å para os $5d$ [6]. Desta forma, os orbitais $5d$ sofrem um efeito maior pelo campo cristalino dos átomos vizinhos do que os orbitais $3d$.

Em grande parte, os TMOs possuem estruturas cristalinas com octaedros, nos quais um íon do metal d (M) fica no centro e positivamente carregado, e íons dos átomos ligantes ficam negativamente carregados nos vértices do octaedro, como representado na parte superior esquerda da Figura 3. Os íons ligantes têm uma interação repulsiva com os elétrons dos orbitais d do íon metálico. A intensidade dessa repulsão depende da orientação dos orbitais d . Os dois orbitais que apontam diretamente na direção dos íons ligantes, que são denominados e_g (Figura 3 em azul), sofrem uma repulsão mais forte do que os três orbitais, chamados t_{2g} (Figura 3 em verde), que apontam a 45° destes íons. Portanto, os elétrons nos orbitais e_g são mais facilmente ionizáveis, o que faz com que estes estados sejam deslocados para energias mais altas que os orbitais t_{2g} , quebrando a degenerescência dos cinco orbitais d .

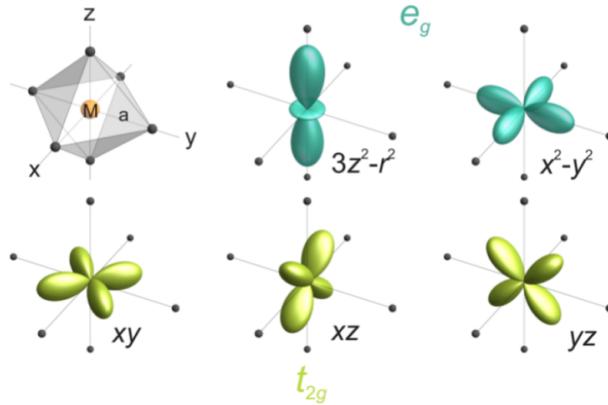


Figura 3 – Representação dos cinco orbitais $3d$ e do octaedro presente nos TMOs com um íon de metal de transição d (M) no centro e íons ligantes nos vértices. Os orbitais que apontam nas direções dos vértices do octaedro são chamados e_g , e possuem maior energia que os orbitais que apontam a 45° dos vértices, chamados t_{2g} . Imagem adaptada de [8].

Como os orbitais $3d$ são espacialmente mais limitados que os $5d$, eles têm uma sobreposição menor com os orbitais dos íons ligantes, fazendo com que eles tenham uma interação também menor. Portanto, o efeito do campo cristalino é menor nos orbitais $3d$. Conforme apresentado na Figura 4, nos orbitais $3d$ a distância entre os orbitais e_g e os íons ligantes (r_1^{3d}) é próxima da distância entre os orbitais t_{2g} e estes íons (r_2^{3d}). Conseqüentemente, há um *splitting* entre os orbitais e_g e t_{2g} , porém ele é pequeno, da ordem de 1-2 eV [6]. No caso dos orbitais $5d$, como representado na Figura 4 à direita, as distâncias r_1^{5d} e r_2^{5d} são significativamente diferentes. Isso faz com que os orbitais e_g sofram uma repulsão consideravelmente maior que os t_{2g} , o que gera um *splitting* de energia significativo entre estes orbitais, da ordem de 3 eV. [6].

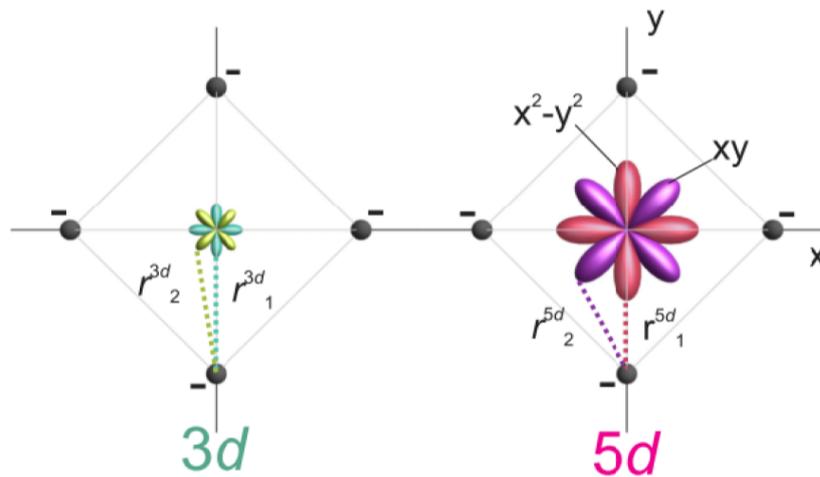


Figura 4 – Representação dos orbitais d do íon de metal de transição no centro de um octaedro de átomos ligantes. Na esquerda, o caso para TMOs $3d$, e na direita para TMOs $5d$. No caso $3d$, $r_1^{3d} \sim r_2^{3d}$ e, portanto, o *splitting* dos orbitais devido ao campo cristalino é pequeno. No caso $5d$, $r_1^{5d} < r_2^{5d}$, fazendo com que o *splitting* seja maior do que no caso $3d$.

1.2 Supercondutividade

A supercondutividade foi descoberta em 1911 no mercúrio [9]. O fenômeno é caracterizado por uma resistência nula abaixo de uma temperatura crítica, T_c , característica de cada material. Ademais, o estado supercondutor também apresenta propriedades magnéticas características. Quando um campo magnético externo (H) é aplicado em um material no seu estado normal, o campo penetra no interior da amostra. Porém, quando H é aplicado com a amostra resfriada abaixo de T_c , no estado supercondutor, H é anulado no seu interior através de correntes de blindagem presentes na superfície do material, que geram magnetização no sentido oposto de H . Este fenômeno é conhecido como Efeito Meissner [10]. Desta forma, é possível caracterizar um material supercondutor por medidas de magnetização em função da temperatura. Abaixo da temperatura crítica o material

apresenta sinal diamagnético (M) gerado pelas correntes de blindagem.

Há dois tipos de supercondutores de acordo com a sua resposta ao campo magnético aplicado, H , conforme apresentado na Figura 5.

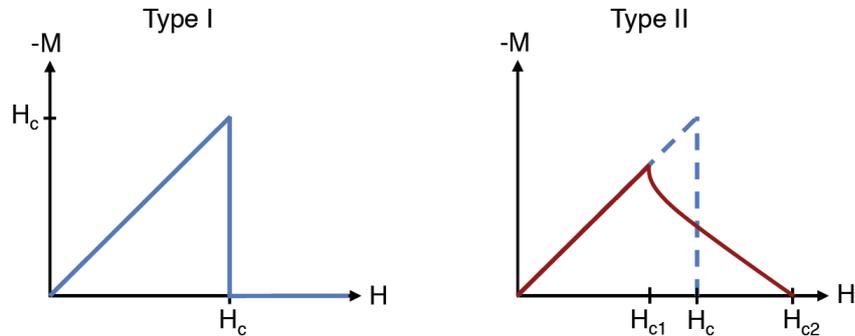


Figura 5 – Representação da resposta magnética de supercondutores tipo I e tipo II sob aplicação de um campo magnético externo, H . Imagem adaptada de [9].

Nos supercondutores do tipo I, a magnetização da amostra, M , cresce linearmente com o campo H tendo uma resposta do tipo $M = -H$ até um certo campo crítico H_c . Acima de H_c a amostra deixa de ser supercondutora e M se torna nula novamente. Os supercondutores do tipo II apresentam um comportamento análogo aos do tipo I até um campo H_{c1} . Entre H_{c1} e H_{c2} eles entram no estado misto. Neste estado há regiões da amostra que permanecem supercondutoras, porém o campo H consegue penetrar de forma quantizada no material em regiões limitadas chamadas de vórtices. As regiões com os vórtices deixam de ser supercondutoras, e assim a magnetização do material decai. Acima de H_{c2} o material deixa de ser supercondutor e M volta a ser nula [11].

Os supercondutores também podem ser divididos em convencionais e não convencionais. Os supercondutores convencionais são explicados de forma microscópica pela teoria BCS, desenvolvida por Bardeen, Cooper e Schrieffer em 1957 [9]. A teoria BCS prevê que uma interação levemente positiva entre os elétrons no estado supercondutor, intermediada pelos fônons da rede cristalina, faz com que eles formem pares. Nestes pares, conhecidos como pares de Cooper, os elétrons possuem *spins* opostos, e o mesmo momento em módulo mas em direções opostas. O estado BCS fundamental é separado do nível de Fermi por um *gap*, chamado de *gap* supercondutor. Em contrapartida, os supercondutores não convencionais não são explicados pela teoria BCS. Apesar deles também possuírem um *gap* supercondutor e pares de Cooper, o mecanismo que leva à formação destes pares permanece em aberto [12]. Este é o caso da supercondutividade de altas temperaturas, presente nos cupratos.

Nos supercondutores convencionais, a parte de *spin* da função de onda do par de Cooper é dada por um singleto, $S = 0$, e a parte orbital é dada por $L = 0$, ou seja, uma onda do tipo *s*. Desta forma, é formado um *gap* supercondutor isotrópico, como o

mostrado na esquerda da Figura 6. Nos supercondutores não convencionais há outros tipos de função de onda. No caso dos cupratos, a função de onda eletrônica também é formada por um tripleto $S = 0$, porém a parte orbital é dada por $L = 2$, o que caracteriza a onda do tipo $d_{x^2-y^2}$. Neste caso, o *gap* supercondutor é anisotrópico, como mostrado na direita da Figura 6, formando nós na superfície de Fermi, onde o *gap* se anula [9].

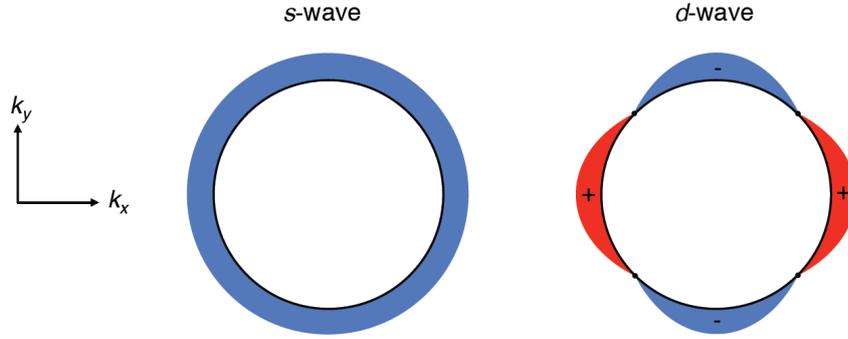


Figura 6 – Representação de *gaps* supercondutores. Na esquerda, um *gap* isotrópico de uma onda do tipo *s*, característica de supercondutores convencionais. Na direita, um *gap* de onda *d*, típico dos cupratos, que são supercondutores não convencionais. Imagem adaptada de [9].

1.3 Ondas de densidade de carga

As ondas de densidade de carga (*charge density waves* - CDW) são uma modulação periódica da densidade de carga ao longo de um material, sendo que esta modulação toma a forma de ondas. O pareamento de duas funções de onda, uma ocupada e uma desocupada, separadas por $2k_F$, onde k_F é o momento no nível de Fermi, abaixa a energia de um sistema 1D, o que pode levar à formação de CDW. Portanto, as CDW geralmente ocorrem em materiais quasi-1D, que possuem estruturas cristalinas e eletrônicas altamente anisotrópicas. Elas geralmente são formadas pelo acoplamento entre elétrons e fônons da rede cristalina [9].

O estado de CDW em um sistema quasi-1D com gás de elétrons e uma cadeia linear de íons pode ser descrito pela Hamiltoniana de Fröhlich, dada por

$$\mathcal{H}_F = \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}} a_{\mathbf{k}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} + \sum_{\mathbf{q}} \hbar \omega_{\mathbf{q}} b_{\mathbf{q}}^{\dagger} b_{\mathbf{q}} + \sum_{\mathbf{k}, \mathbf{q}} g_{\mathbf{q}} a_{\mathbf{k}+\mathbf{q}}^{\dagger} a_{\mathbf{k}} (b_{-\mathbf{q}}^{\dagger} + b_{\mathbf{q}}), \quad (1.6)$$

onde $\epsilon_{\mathbf{k}}$ é a energia de um elétron livre, $a_{\mathbf{k}}^{\dagger}$ e $a_{\mathbf{k}}$ são, respectivamente, os operadores de criação e aniquilação de um elétron em um estado com momento \mathbf{k} , $b_{\mathbf{q}}^{\dagger}$ e $b_{\mathbf{q}}$ são, respectivamente, os operadores de criação e aniquilação de um fônon com momento \mathbf{q} e $\omega_{\mathbf{q}}$ é a sua frequência, e $g_{\mathbf{q}}$ é a constante de acoplamento entre o elétron e o fônon [9]. Portanto, o primeiro termo de 1.6 descreve o estado do elétron, o segundo termo descreve o estado do fônon, e o terceiro termo descreve a interação entre ambos.

O acoplamento entre o elétron e o fônon gera um efeito nas vibrações da rede cristalina, fazendo com que os fônons tenham uma frequência renormalizada, $\omega_{\mathbf{q}}$. A frequência renormalizada dos fônons pode se tornar zero abaixo de certa temperatura, T_{CDW} , gerando uma deformação estática na rede cristalina e uma modulação de carga periódica, que são as duas características que definem a CDW.

A transição de um material metálico quasi-1D para a fase de CDW é chamada de transição de Peierls. Como representado na Figura 7, o material, no seu estado metálico, tem uma banda semi-preenchida e um espaçamento uniforme a entre os íons da cadeia, e conseqüentemente uma densidade de carga constante ao longo da cadeia. Conforme a temperatura decresce, o metal se torna instável, e abaixo de T_{CDW} ele sofre a transição de Peierls e entra na fase de CDW. Após a transição, conforme apresentado na Figura 7, um *gap* se abre na banda do material, caracterizando-o como isolante. Concomitantemente, a rede sofre uma deformação, fazendo com que o espaçamento entre os íons da cadeia deixe de ser uniforme, e conseqüentemente a densidade de carga é distribuída ao longo do material com uma modulação espacial periódica. Caso a razão entre o comprimento de onda da modulação de densidade de carga (λ) e o parâmetro de rede a seja irracional a CDW é denominada de incomensurável. Caso contrário, ela é denominada comensurável.

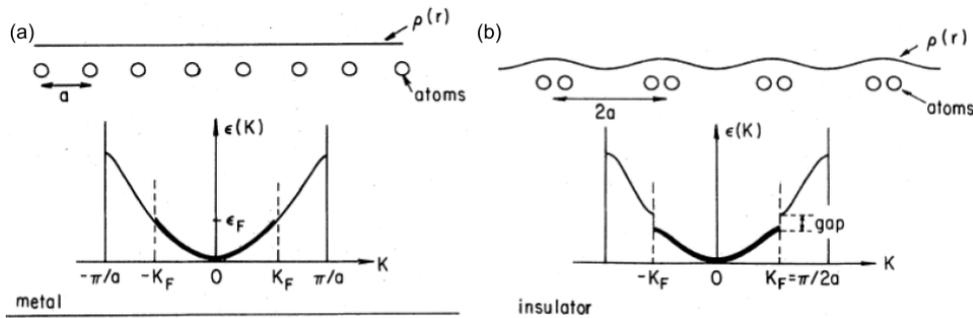


Figura 7 – Representação da Transição de Peierls em um material com cadeia 1D. (a) Em $T > T_{CDW}$, o material é metálico, o espaçamento entre os íons é constante (a), e a densidade de carga ($\rho(r)$) é uniforme ao longo da cadeia. (b) Em $T < T_{CDW}$, o material se torna isolante, o espaçamento entre íons deixa de ser constante, e a densidade de carga é distribuída ao longo da cadeia com uma modulação espacial, caracterizando a CDW. Imagem adaptada de [13].

1.3.1 CDW em cupratos

Até 2012, as CDW haviam sido observadas apenas em cupratos a base de La através de difração de raios-X (*X-ray diffraction* - XRD), e acreditava-se que este fenômeno era particular deste tipo de cuprato. Posteriormente a fase de CDW também foi observada em cupratos de Bi por Espectroscopia de tunelamento por varredura (*Scanning tunneling spectroscopy* - STS), porém até então esta fase não havia sido observada no YBCO. A CDW nos cupratos de La foi inicialmente observada na chamada *stripe order*, que é uma fase que

combina a modulação espacial das densidades de carga e de *spin* (SDW) simultaneamente [14].

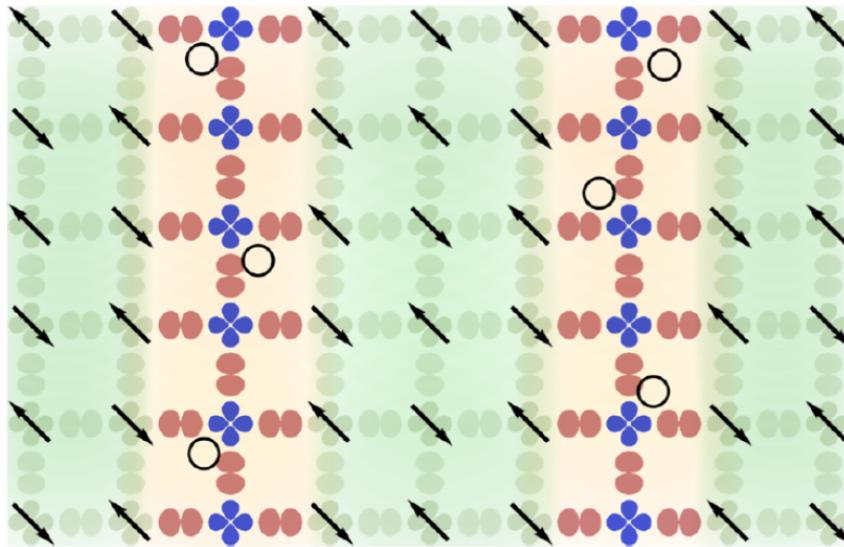


Figura 8 – Representação da *stripe order* encontrada em cupratos. Nas faixas verdes o material não é dopado e há ordenamento antiferromagnético. Nas faixas laranjas, o material é dopado com buracos (círculos) e há CDW. Imagem adaptada de [14].

Uma representação da *stripe order* observada em cupratos é apresentada na Figura 8. Há faixas do material nas quais não há dopagem, neste caso representadas em verde. Nestas regiões há um ordenamento antiferromagnético, e portanto uma ordem da densidade de *spin*. Porém, também há faixas do material que são dopadas, aqui representadas em laranja. A dopagem, neste caso com $p = 1/8$, próxima da singularidade de van Hove, é composta por buracos móveis, que se segregam em cadeias unidimensionais onde há a ordem de carga, ou seja, a CDW.

1.4 Cupratos

Os cupratos são TMOs cujo metal de transição é o cobre. Eles começaram a ser intensivamente estudados a partir de 1986, quando a supercondutividade de altas temperaturas (*high-temperature superconductivity* - HTSC) foi descoberta nessa classe de materiais por Bednorz e Müller [14]. Essa descoberta alterou a forma que a supercondutividade era compreendida até então, pois a HTSC não é explicada pela teoria BCS, e seu mecanismo permanece em aberto até os dias atuais [15]. Desde então, os cupratos permanecem sendo estudados, não apenas pela HTSC, mas por todo o seu rico diagrama de fases.

1.4.1 Diagrama de fases

Além da HTSC, o diagrama de fases dos cupratos apresenta outras fases não convencionais ainda não completamente compreendidas. Um típico diagrama de fases dos cupratos é apresentado na Figura 9. Do centro para a esquerda é representada a região com dopagem com elétrons, e do centro para a direita com dopagem com buracos. Neste estudo, iremos focar na região de dopagens com buracos, uma vez que é o tipo de dopagem que é feita no $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO), que é o cuprato que utilizamos. Como pode ser observado, estas duas regiões não são simétricas, com as principais diferenças que as regiões de isolante antiferromagnético (AF) e de supercondutividade (SC) são maior e menor, respectivamente, na região de dopagens com elétrons. Ademais, as temperaturas da fase de ondas de densidade de carga (*charge density waves* - CDW) são maiores nesta região, e a natureza do *pseudogap* é diferente para cada tipo de dopagem [9].

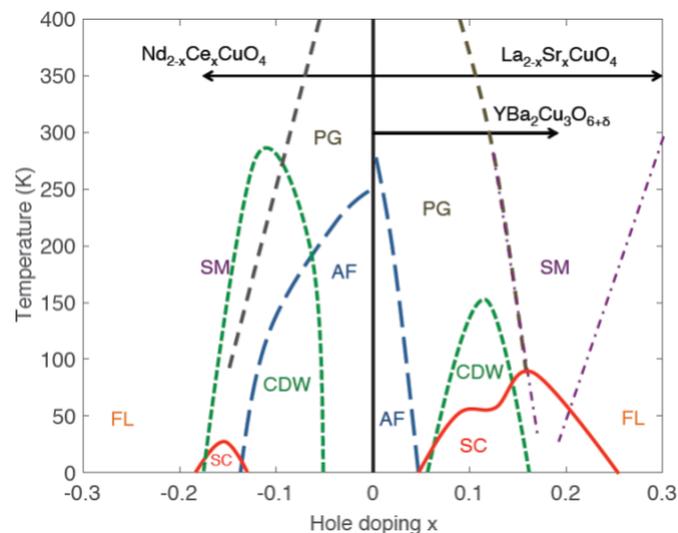


Figura 9 – Diagrama de fases típico dos cupratos. As fases representadas são isolante antiferromagnético (AF), *pseudogap* (PG), *charge density waves* (CDW), supercondutividade (SC), *strange metal* (SM) e líquido de Fermi (FL). A região do centro para a esquerda representa dopagem com elétrons, e do centro para a direita dopagem com buracos. Imagem adaptada de [9].

A fase AF ocorre sem nenhuma ou com baixas dopagens. Nesta fase, os cupratos apresentam o comportamento de isolante de Mott antiferromagnético típicos dos materiais fortemente correlacionados. Em dopagens extremamente altas há a fase de líquido de Fermi (*Fermi liquid* - FL), na qual o material apresenta comportamento metálico convencional. Entretanto, abaixando um pouco a dopagem, e em altas temperaturas, o material passa a apresentar um comportamento metálico não convencional, denominado de *strange metal* (SM). Nesta fase, a resistência tem uma dependência linear com a temperatura, diferentemente do FL, cuja dependência é quadrática [9].

Entre as regiões AF e SM há as fases de *pseudogap* (PG), CDW e HTSC. Estas três fases possuem uma faixa em comum de dopagem, porém ocorrem em diferentes temperaturas. Atualmente acredita-se que para compreender o mecanismo da HTSC que ocorre nos cupratos, é também necessário entender as fases e CDW e *pseudogap*. Portanto, nos últimos anos estas duas fases têm sido profundamente estudadas [16–21]. Porém, a relação das fases de *pseudogap* e de CDW com a HTSC permanece em aberto, apesar de haver evidências que a HTSC e a CDW provavelmente competem entre si [18, 22].

Tanto com a dopagem com buracos quanto com elétrons, a fase de *pseudogap* ocorre abaixo de uma temperatura denominada T^* e dopagem p^* . Ela é caracterizada pelo aparecimento de um *gap* parcial, ou seja, em apenas algumas direções, na superfície de Fermi. Não há consenso sobre a natureza do *pseudogap* na região de dopagem com buracos. Há hipóteses de que ele seja uma fase que compete com a HTSC, ou de que na verdade o *pseudogap* seja um precursor da HTSC. Para a região de dopagem com elétrons, acredita-se que as correlações de *spin* AF são a origem do *pseudogap* [9].

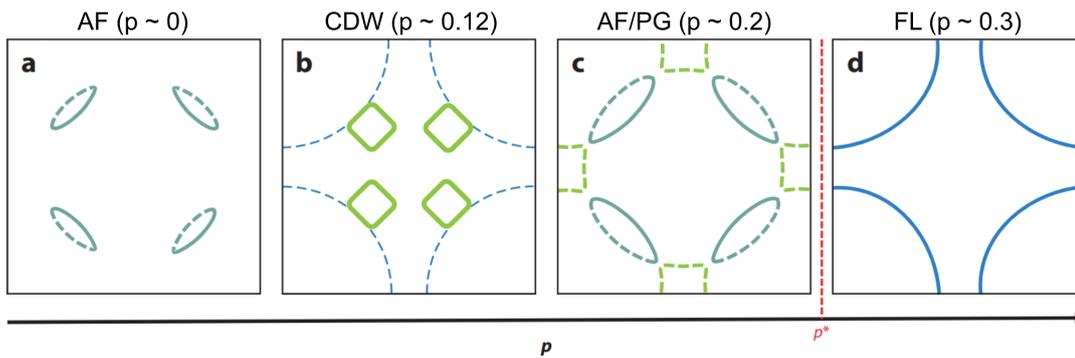


Figura 10 – Evolução da superfície de Fermi dos cupratos em função da dopagem (p) ao longo das fases antiferromagnética (AF), *charge density waves* (CDW), *Pseudogap* (PG) e Líquido de Fermi (FL). As linhas em azul indicam buracos, e as linhas em verde indicam elétrons. Imagem adaptada de [23].

Uma representação do *gap* parcial na superfície de Fermi, característico da fase de *pseudogap* é apresentado na Figura 10c. Acima de p^* há a fase metálica SM, na qual a superfície de Fermi tem a característica de arcos como apresentados na Figura 10d. Quando a dopagem p é reduzida para logo abaixo de p^* , há a abertura de um *gap* parcial nos arcos, de forma que eles ficam reduzidos à região de linha sólida na Figura 10c. Estes arcos parciais presentes na superfície de Fermi na fase de *pseudogap* são os chamados arcos de Fermi. Quando a dopagem está em p^* e é reduzida ainda mais, e o material entra na fase de CDW, a superfície de Fermi passa a apresentar *pockets* nodais de elétrons indicados pela área verde indicados na Figura 10b. A reorganização das cargas para formar estes *pockets* ocorre por uma transição de Lifshitz, que gera uma singularidade, conhecida como singularidade de van Hove, em dopagens em torno de $p = 1/8$ [24]. Esta anomalia pode

ser vista no domo supercondutor do diagrama de fases dos cupratos dopados com buracos, como na Figura 9. Há uma supressão parcial da temperatura crítica supercondutora, ou seja, um vale no domo SC, na mesma região em que a fase de CDW tem máxima na temperatura, o que ocorre perto de $p = 1/8$. Entretanto, esta anomalia não ocorre em todos os cupratos, como por exemplo o Tl2201 [9]. Em dopagens ainda mais baixas, na fase AF, são esperados *pockets* nodais de buracos, como representado na Figura 10a [23].

As fases de maior interesse neste estudo, que são a HTSC e a CDW, serão desenvolvidas nas seções 1.2 e 1.3, respectivamente.

1.4.2 Estrutura cristalina

Em geral, os cupratos têm estrutura cristalina perovskita quasi-2D. Planos de CuO_2 são intercalados com camadas “bloqueadoras” isolantes, como exemplificado na Figura 11. A supercondutividade ocorre nos planos de CuO_2 , enquanto as camadas “bloqueadoras”, também denominadas de reservatórios de carga, são responsáveis por injetar cargas nestes planos. Nas camadas de CuO_2 há hibridização $3d_{x^2-y^2}$ nos sítios de Cu com os orbitais planares $2p_x$ e $2p_y$ dos átomos de oxigênio, como representado na parte inferior da Figura 11.

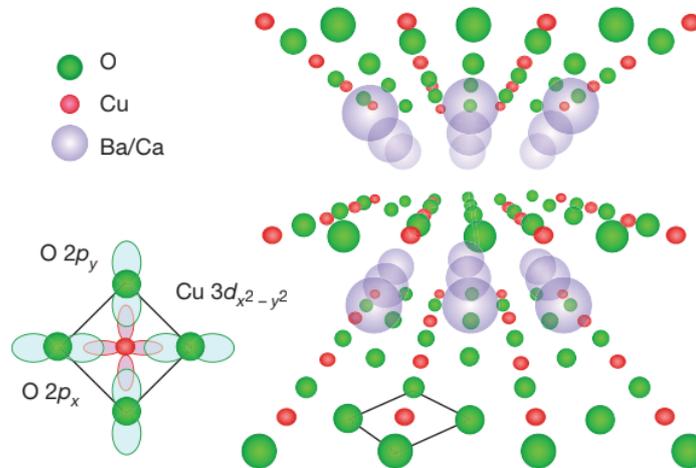


Figura 11 – Representação da estrutura cristalina de um cuprato. Imagem adaptada de [25].

1.4.3 Estrutura eletrônica

A estrutura eletrônica dos cupratos é determinada pelos planos de CuO_2 . Nestes planos, os orbitais $3d$ dos átomos de Cu^{2+} se ligam aos orbitais $2p$ dos átomos de O^{2-} . O campo cristalino cúbico dos planos gera um *splitting*, separando os orbitais $3d$ em um dubleto e_g , de maior energia e parcialmente ocupado, e um tripleto t_{2g} de menor energia e completamente ocupado, como apresentado na Figura 12a. O octaedro CuO_6 é alongado

na direção z , e leva a um novo *splitting* dos orbitais e_g e t_{2g} . Os orbitais e_g são separados em dois singletos, $3d_{x^2-y^2}$ e $3d_{z^2-r^2}$, de maior e menor energia, respectivamente [9].

Os orbitais $3d_{x^2-y^2}$ do cobre têm um *overlap* com os orbitais $2p$ do oxigênio. O *overlap* pode ocorrer com os orbitais $2p_x$ ou $2p_y$, dependendo da direção. A energia próxima entre os orbitais $3d$ do cobre e $2p$ do oxigênio gera uma forte hibridização entre eles, que leva à formação de uma banda ligante, σ (B), e uma banda anti-ligante, σ^* (AB), como representado na Figura 12a [9]. A banda não ligante AB é parcialmente preenchida, o que resultaria em um estado condutor. Entretanto, devido à forte repulsão Coulombiana (U) entre os elétrons nos cupratos, ela sofre um novo *splitting*, separando-se em duas bandas de Hubbard (LHB, UHB) separadas por U , conforme representado na Figura 12b. A banda de Hubbard inferior (LHB) é completamente preenchida, enquanto a banda de Hubbard superior (UHB) é totalmente desocupada, separada por um *gap* Δ da banda não ligante (NB), caracterizando o estado isolante de Mott do sistema quando não dopado [26].

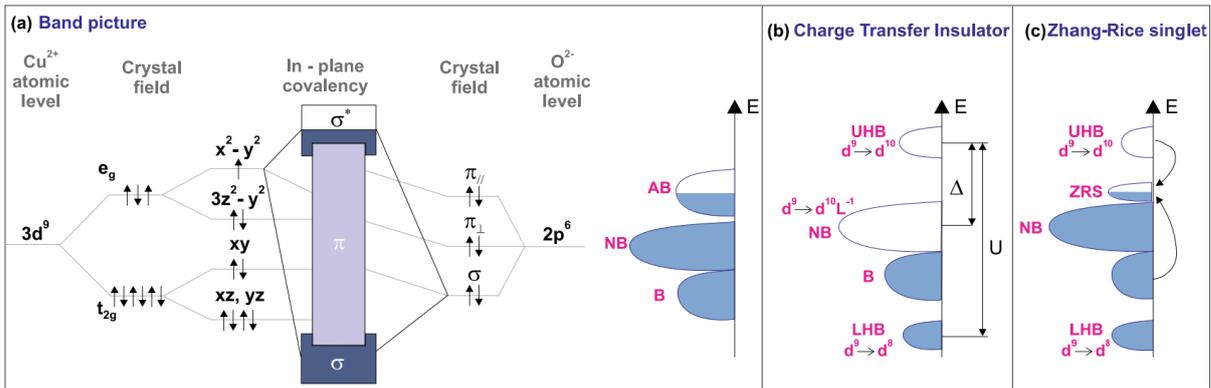


Figura 12 – Representação da estrutura eletrônica dos cupratos. (a) Hibridização entre orbitais Cu-3d e O-2p. (b) Estrutura de bandas no estado isolante de Mott, sem dopagem. (c) Estrutura de bandas no estado condutor, dopado. Imagem adaptada de [26]

Quando o sistema é dopado com buracos, ocorre uma hibridização entre os átomos de cobre e oxigênio. Essa hibridização liga fortemente um buraco em cada um dos quatro átomos de oxigênio ligados ao íon de Cu²⁺ central, formando um singlete parcialmente ocupado denominado de singlete Zhang-Rice, como representado na Figura 12c, caracterizando o sistema como um condutor e, nas condições adequadas, supercondutor [23, 26].

1.4.4 YBa₂Cu₃O_{7-δ}

O YBa₂Cu₃O_{7-δ} (YBCO) é um cuprato que foi uma revelação na época de sua descoberta devido à sua temperatura crítica de $T_c=92$ K, até então a única acima da

temperatura de ebulição do nitrogênio em 77 K [15]. Assim como os outros cupratos, ele tem uma estrutura cristalina quasi-2D baseada na estrutura perovskita. O YBCO contém dois planos de CuO_2 por célula unitária, onde ocorrem de fato a HTSC e a formação de CDW. A sua célula cristalina possui um empilhamento do tipo $\text{CuO-BaO-CuO}_2\text{-Y-CuO}_2\text{-BaO-CuO}$ ao longo do eixo c , como apresentado na Figura 13.

Uma característica do YBCO que não é presente em todos os cupratos são as cadeias de CuO ao longo do eixo b , também representadas na Figura 13. A dopagem com buracos ocorre nestas cadeias, que perdem oxigênio de forma periódica. A célula unitária do YBCO é ortorrômbica quando não dopado ou com baixas dopagens ($\delta < 0.7$). Nessa configuração, seus parâmetros de rede são $a = 3.82 \text{ \AA}$, $b = 3.88 \text{ \AA}$ e $c = 11.68 \text{ \AA}$ [27]. Conforme a dopagem aumenta, e δ fica maior que 0.7 (dopagem p abaixo de ~ 0.05), o eixo b sofre uma redução de tamanho devido à perda de oxigênio nas cadeias de CuO , e o YBCO passa a ter uma estrutura tetragonal [9].

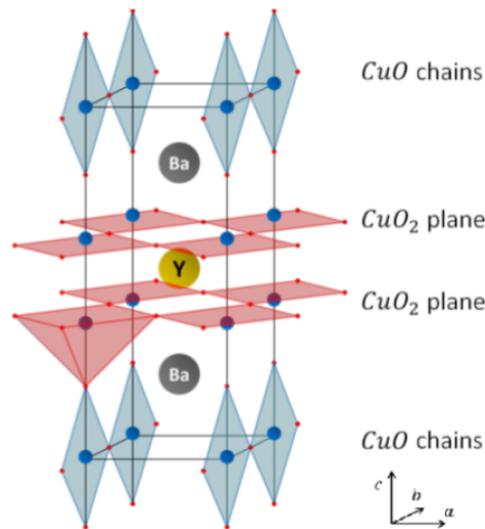


Figura 13 – Representação da célula cristalina do YBCO. Imagem adaptada de [27].

Um típico diagrama de fases do YBCO é apresentado na Figura 14. Ele segue a descrição geral do diagrama de fases dos cupratos, apresentada na seção 1.4.1. O YBCO possui duas CDWs distintas. Uma das CDW é 2D e de curto alcance (*short-range CDW*), e ocorre a temperaturas mais altas, podendo ser observada sem a presença de campos magnéticos. A outra CDW, que ocorre em temperaturas mais baixas, é 3D e de longo alcance, e só é observada com campo magnético aplicado (FICDW - *Field-induced CDW*) [28]. Na forma de filmes finos, foi observada uma terceira CDW no YBCO, que também é 3D, porém pode ser medida sem campo magnético [29].

O YBCO possui a anomalia de van Hove. Como pode ser observado na Figura 14, perto de $p = 1/8$ a temperatura crítica supercondutora sofre um decréscimo, gerando um vale no domo supercondutor. O fenômeno ocorre na mesma faixa de dopagem em que

as duas CDW do YBCO se fortalecem, e alcançam seu máximo em temperatura.

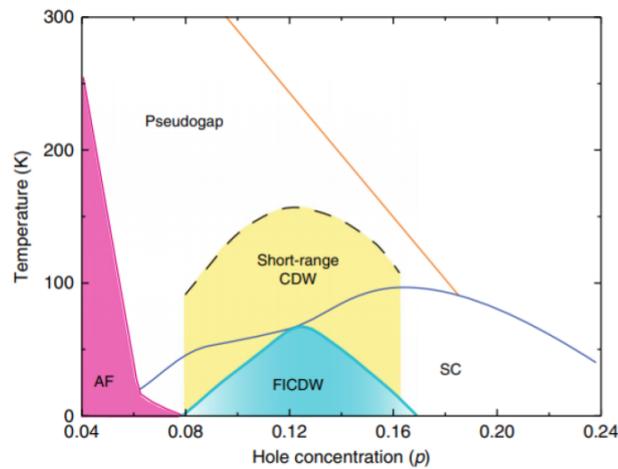


Figura 14 – Representação do diagrama de fases do YBCO. Imagem adaptada de [28].

1.5 Iridatos

Por muitas décadas, o estudo de compostos de metais de transição foi focado nos metais $3d$. Portanto, até recentemente os TMOs $4d$ e $5d$ não foram muito estudados. Dentro da classe dos $5d$, os iridatos da série de Ruddlesden-Popper $\text{Sr}_{n+1}\text{Ir}_n\text{O}_{3n+1}$ têm atraído grande atenção, principalmente pelo forte acoplamento *spin*-órbita que eles possuem, o que era ignorado nos TMOs $3d$. Os compostos desta série apresentam estados magnéticos exóticos, assim como um estado isolante não convencional, o estado $J_{eff} = 1/2$ [30]. Desta série, o iridato com $n = 1$, Sr_2IrO_4 , foi estudado neste projeto.

1.5.1 Estrutura cristalina

Os iridatos da série $\text{Sr}_{n+1}\text{Ir}_n\text{O}_{3n+1}$, assim como os cupratos, possuem uma estrutura cristalina quasi-2D baseada na estrutura de perovskita. Os átomos de irídio ficam no centro de octaedros de oxigênio, que por sua vez são intercalados pelos átomos de estrôncio, como apresentado na Figura 15 [30].

A rede cristalina dos iridatos influencia fortemente a estrutura eletrônica e magnética do seu estado fundamental, como raramente observado em outros materiais [30]. Como pode ser observado na parte inferior da Figura 15, os octaedros de IrO_6 são rotacionados em torno do eixo c , o que distorce o ângulo da ligação Ir1-O2-Ir1, e consequentemente gera um momento magnético *canted*. Portanto, a ordem magnética nestes materiais é diretamente ligada à sua estrutura cristalina. O ângulo da ligação Ir1-O2-Ir1 pode ser alterado por fatores externos, como campo magnético [31], campo elétrico e alta pressão [30]. Ademais, este ângulo também pode ser alterado por pressão

epitaxial, o que faz com que filmes finos ou heteroestruturas sejam ferramentas poderosas para estudar o estado fundamental dos iridatos [30].

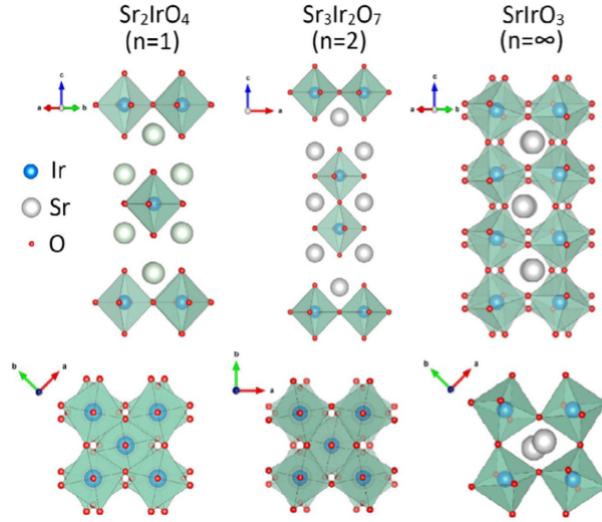


Figura 15 – Estrutura de três iridatos da série de Ruddlesden-Popper $\text{Sr}_{n+1}\text{Ir}_n\text{O}_{3n+1}$. Na esquerda, $n = 1$ (Sr_2IrO_4), no centro $n = 2$ ($\text{Sr}_3\text{Ir}_2\text{O}_7$), e na direita $n = \infty$ (SrIrO_3). Na parte inferior, a rotação dos octaedros de IrO_6 em torno do eixo c . Imagem adaptada de [30].

1.5.2 O estado $J_{eff} = 1/2$

O estado $J_{eff}=1/2$ é uma característica exótica e nova dos iridatos $5d$. Ele surge a partir do *splitting* dos níveis de energia dos orbitais $5d$ pelo campo cristalino e pelo acoplamento *spin*-órbita. Combinado com a moderada repulsão Coulombiana entre os elétrons dos orbitais $5d$, este *splitting* gera as bandas de Hubbard que caracterizam o estado de isolante de Mott de alguns iridatos [32].

Nos iridatos, os átomos de irídio ficam no centro de octaedros de oxigênio. Como estes átomos ficam positivamente carregados com deficiência de quatro elétrons, o irídio assume uma configuração $[\text{Xe}]4f^{14}5d^5$, com cinco elétrons nos orbitais $5d$. Conforme explicado na seção 1.1.3, o campo cristalino gerado pelo octaedro causa um *splitting* dos níveis $5d$ em um dubleto de mais alta energia desocupado, e_g , e um tripleto de mais baixa energia parcialmente ocupado com os cinco elétrons, t_{2g} (Figura 16 no centro). O acoplamento *spin*-órbita gera um novo *splitting* nos níveis t_{2g} . O antigo tripleto é então separado em um dubleto de mais baixa energia, o estado $J_{eff}=3/2$, que fica completamente preenchido, e um singlete de mais alta energia parcialmente preenchido, o estado $J_{eff}=1/2$ (Figura 16 a direita).

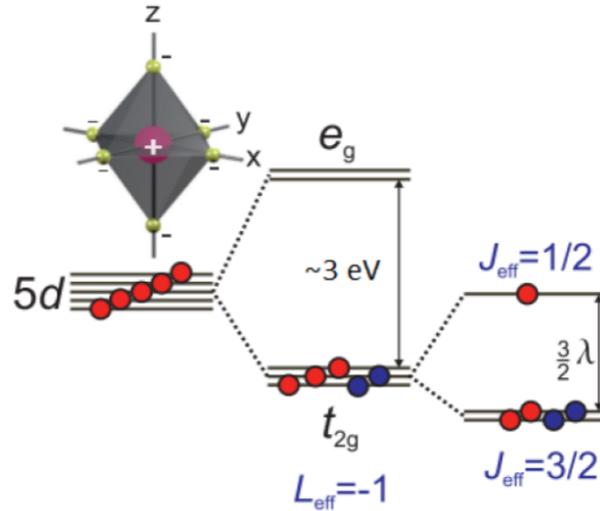


Figura 16 – Representação do *splitting* dos níveis $5d$ de um íon de metal de transição positivamente carregado em um octaedro com íons negativamente carregados nos vértices. Os cinco níveis são separados em um duplete e_g e um triploto t_{2g} devido ao campo cristalino do octaedro. Os níveis t_{2g} são separados no singlete $J_{eff}=1/2$ e no duplete $J_{eff}=3/2$ devido ao acoplamento *spin*-órbita. Imagem adaptada de [8].

Considerando apenas os *splittings* gerados pelo campo cristalino e pelo acoplamento *spin*-órbita, o sistema deveria ser metálico, uma vez que o estado $J_{eff}=1/2$ não fica completamente preenchido. Neste cenário, o sistema fica com a configuração representada na Figura 17b, com a banda $J_{eff}=3/2$ totalmente preenchida, e a banda $J_{eff}=1/2$ apenas parcialmente preenchida. Porém, acrescentando a moderada repulsão eletrônica existente entre os elétrons nos orbitais $5d$, o nível $J_{eff}=1/2$ sofre um novo *splitting*. Por fim, o sistema fica como representado na Figura 17c, em que o estado $J_{eff}=1/2$ se separa em duas bandas de Hubbard. A banda de Hubbard inferior (*Lower Hubbard Band* - LHB) fica totalmente preenchida, e a banda de Hubbard superior (*upper Hubbard band* - UHB) fica totalmente vazia e, com o *gap* entre estas duas bandas, o sistema adquire a característica de isolante de Mott. Dentro da série de Ruddlesden-Popper $\text{Sr}_{n+1}\text{Ir}_n\text{O}_{3n+1}$, essa propriedade isolante ocorre para os iridatos com n pequeno. Quando $n = \infty$, que resulta no iridato SrIrO_3 , o comportamento do material se torna metálico [30].

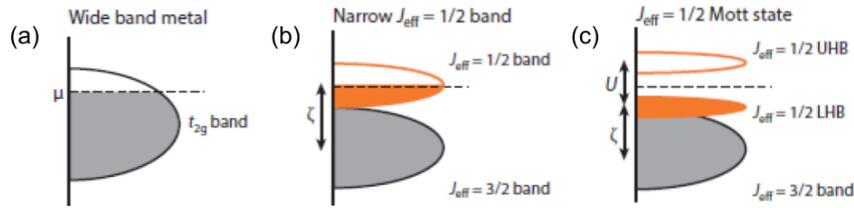


Figura 17 – Representação do *splitting* dos níveis t_{2g} (a) nos estados $J_{eff}=1/2$ e $J_{eff} = 3/2$ pelo acoplamento *spin*-órbita (ζ) (b). E, em seguida, o *splitting* do estado $J_{eff}=1/2$ em duas bandas de Hubbard, *upper Hubbard band* (UHB) e *lower Hubbard band* (LHB), devido à repulsão Coulombiana entre os elétrons (U). Imagem adaptada de [32].

1.5.3 Sr_2IrO_4

O Sr_2IrO_4 é o composto com $n = 1$ da série de Ruddlesden-Popper dos iridatos. Ele é o composto mais estudado desta série, sendo que as suas semelhanças com o cuprato La_2CuO_4 intensificaram este estudo. Ele é um isolante de Mott, dado pelo estado $J_{eff}=1/2$ descrito na seção 1.5.2, e antiferromagnético com $T_N=240$ K [30].

Assim como os outros iridatos, o Sr_2IrO_4 possui uma estrutura cristalina baseada na estrutura perovskita, como apresentado na Figura 18, composta por quatro planos de octaedros de IrO_6 , que são intercalados por átomos de estrôncio. A célula unitária do Sr_2IrO_4 é tetragonal, com os parâmetros de rede: $a = b = 5.4846$ Å e $c = 25.804$ Å [33].

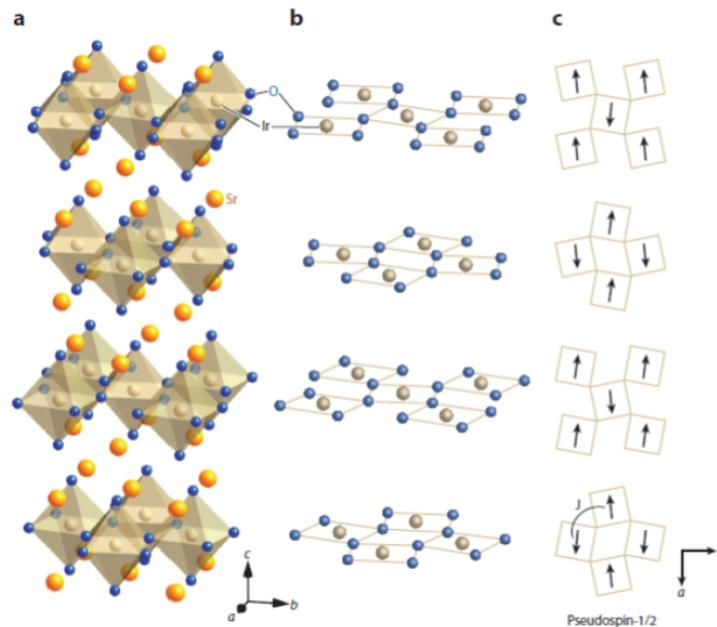


Figura 18 – Representação da estrutura cristalina do Sr_2IrO_4 . Imagem adaptada de [32].

Os octaedros de IrO_6 são rotacionados em torno de 11° em relação ao eixo c , como mostrado na Figura 18 b. Esta rotação gera um momento magnético *canted* em cada

plano, como indicado na Figura 18 c. Porém, como os momentos resultantes são orientados como $\uparrow\downarrow\uparrow$, o momento magnético total da célula unitária é nulo, caracterizando o estado antiferromagnético do material [30].

1.6 Analogia entre cupratos e iridatos

Os iridatos da série $\text{Sr}_{n+1}\text{Ir}_n\text{O}_{3n+1}$ apresentam propriedades cristalinas, eletrônicas e magnéticas semelhantes aos cupratos. Em especial, o Sr_2IrO_4 apresenta características diretamente análogas ao cuprato supercondutor La_2CuO_4 [32].

Como pode ser observado na Figura 19, o Sr_2IrO_4 e o La_2CuO_4 apresentam dispersões de onda de *spin* na primeira zona de Brillouin muito semelhantes. O Sr_2IrO_4 tem um ramo de magnon com energia máxima de aproximadamente 200 meV, comparável com a energia máxima do magnon do La_2CuO_4 , de aproximadamente 300 meV [34]. Portanto, quando ambos estão no seu estado isolante sem dopagem, eles apresentam um antiferromagnetismo de Heisenberg semelhante.

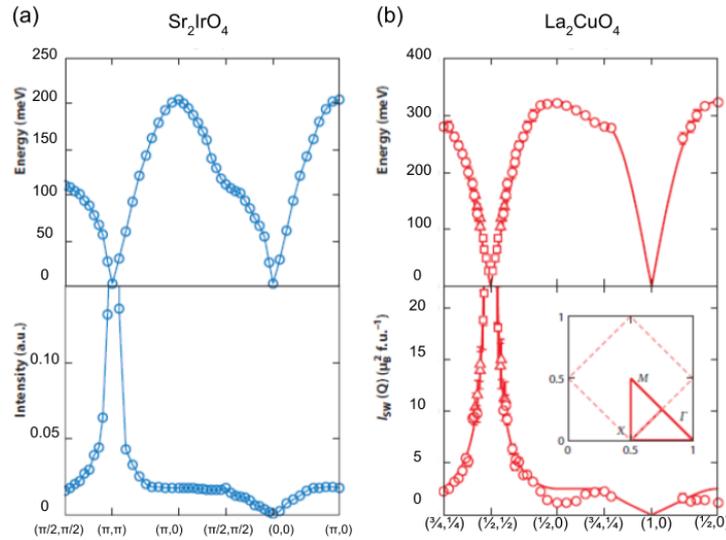


Figura 19 – Dispersões de onda de *spin* no (a) Sr_2IrO_4 , medida por espalhamento inelástico ressonante de raios-x (*inelastic resonant x-ray scattering* - RIXS), e (b) no La_2CuO_4 , medida por espalhamento inelástico de nêutrons. Imagem adaptada de [34].

Para além do estado isolante, o Sr_2IrO_4 , quando dopado com elétrons, apresenta propriedades semelhantes às do La_2CuO_4 quando dopado com buracos. O Sr_2IrO_4 inclusive apresenta arcos de Fermi, até então característicos da fase de *pseudogap* dos cupratos [35]. Na Figura 20 são apresentadas medidas de ARPES realizadas no Sr_2IrO_4 dopado com elétrons. Essa dopagem é feita através da deposição de monocamadas de potássio em cima do Sr_2IrO_4 , que injetam elétrons no material.

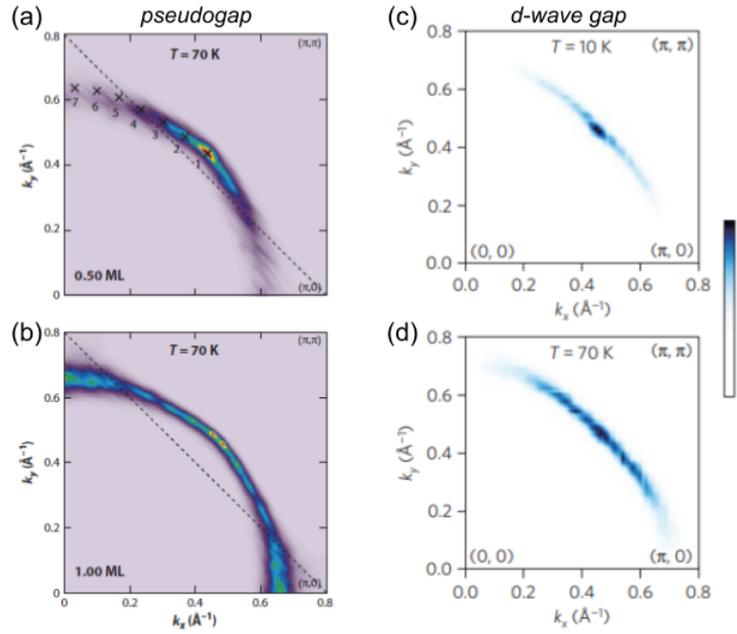


Figura 20 – Medidas de ARPES realizadas em amostras de Sr_2IrO_4 dopadas com monocamadas de potássio (ML). (a) 0.50 ML, 70 K, (b) 1.00 ML, 70 K, (c) 0.80 ML, 10 K, (d) 0.80 ML, 70 K. Imagem adaptada de [35] e [36].

Quando dopado com uma monocamada de potássio, o Sr_2IrO_4 apresenta uma superfície de Fermi na forma de arcos, como mostrado na Figura 20b. Essa superfície é análoga à dos cupratos com altas dopagens na sua fase metálica (Figura 10d). Porém, quando a dopagem do Sr_2IrO_4 é reduzida ao se depositar apenas meia monocamada de potássio, a sua superfície de Fermi muda. *Gaps* parciais aparecem nas extremidades do arco até então contínuo, formando os característicos arcos de Fermi da fase de *pseudogap* dos cupratos (Figuras 20a, 10c). Os arcos de Fermi também são observados com dopagem de 0.8 monocamadas a 70 K (Figura 20d). Mantendo a dopagem com 0.8 monocamadas de potássio, mas reduzindo a temperatura de 70 K para 10 K, o arco de Fermi começa a se contrair para um ponto nodal, como apresentado na Figura 20c. Este tipo de superfície de Fermi é característica dos cupratos na sua fase supercondutora, quando há a abertura do *gap* supercondutor de onda *d*. Portanto, esta medida no Sr_2IrO_4 foi considerada uma evidência indireta de uma possível supercondutividade no material [32]. Entretanto, até o momento, não foram diretamente observadas nem supercondutividade nem a fase de CDW em nenhum iridato. Porém, ainda há a perspectiva de que estas fases sejam encontradas nestes materiais, e portanto o Sr_2IrO_4 ainda se apresenta como um possível material supercondutor. Ademais, o Sr_2IrO_4 , por ter propriedades semelhantes às dos cupratos, porém sem apresentar supercondutividade, atualmente aparece como um material promissor no estudo de como as fases não triviais dos cupratos se relacionam e em como a supercondutividade pode ser induzida ou suprimida nestes materiais [32].

Estas semelhanças entre cupratos e iridatos, e mesmo a ausência de supercon-

ductividade e CDW nos iridatos, motivaram o estudo em conjunto destas duas classes de materiais neste projeto. Uma possível forma de analisar a estabilização de fases em certos materiais é através da fabricação de heteroestruturas. Esta forma de amostra vem ganhando atenção desde a descoberta de novos fenômenos de interface, que não existiam previamente nos materiais isolados. Um exemplo notável é a supercondutividade encontrada na interface entre SrTiO_3 e LaAlO_3 , sendo que nenhum dos dois materiais apresenta essa propriedade isoladamente [37, 38]. Outro caso importante envolvendo a fase de CDW é a estabilização desta fase em junções de YBCO e $\text{La}_{2/3}\text{Ca}_{1/3}\text{MnO}_3$. A CDW foi estabilizada nestas junções com o YBCO com $\delta \approx 0$, uma dopagem elevada, na qual o YBCO não apresenta CDW isoladamente [20]. Portanto, os efeitos de interface em junções de iridatos e cupratos é de grande interesse para a compreensão da estabilidade de fases não triviais nestes materiais. Como a fabricação de heteroestruturas requer filmes finos de alta qualidade, com baixa rugosidade, epitaxialidade e propriedades eletrônicas controladas, estudamos neste projeto a deposição de filmes finos de YBCO e Sr_2IrO_4 . Através do crescimento de filmes epitaxiais destes dois materiais separadamente é possível, em um projeto mais longo, fabricar heteroestruturas entre os dois. A fim de futuramente estudar as fases de HTSC e CDW na interface entre os dois materiais, também estudamos a estabilização destas duas fases nos filmes finos de YBCO isoladamente.

1.7 Deposição de filmes finos por laser pulsado

A deposição por laser pulsado (*pulsed laser deposition* - PLD) é uma técnica de crescimento físico por vapor, notável pela possibilidade de transferência estequiométrica do material a ser crescido entre o alvo e o substrato, uma vez que os seus parâmetros sejam bem ajustados. Ela foi primeiramente utilizada em 1965 para deposição de semicondutores [39]. Em 1969 foram depositados os primeiros filmes de óxidos complexos por PLD [40], e em 1987, no Bell Communications Research, foram depositados os primeiros filmes de cupratos supercondutores [41]. Desde então, a PLD se tornou uma técnica estabelecida no crescimento de filmes finos de diversos materiais, em particular de óxidos complexos.

Um esquema simplificado do equipamento é mostrado na Figura 21. Ele é constituído basicamente por um laser de alta energia focado através de lentes em um alvo sólido do material a ser crescido.

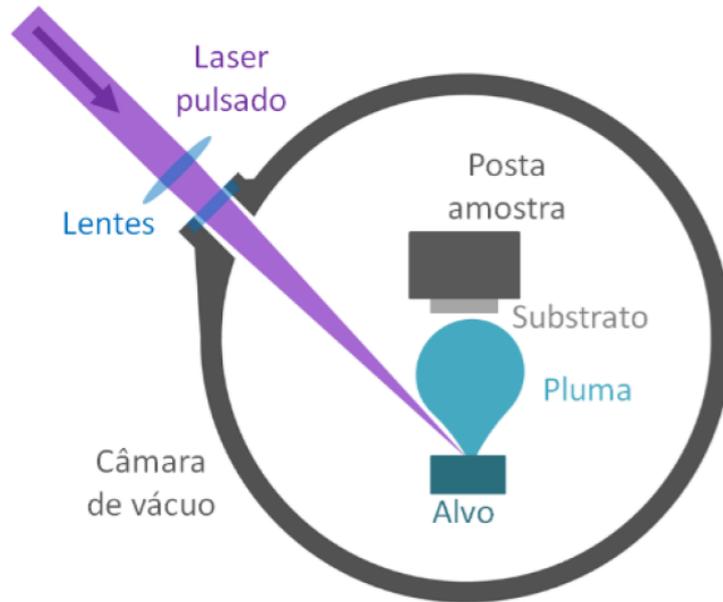


Figura 21 – Representação de uma câmara de crescimento por PLD. Um laser pulsado de alta energia é incidido no alvo do material a ser crescido. O material evapora localmente, formando um plasma que se expande na forma de uma pluma. Ao entrar em contato com o substrato, a pluma deposita material, e o filme começa a ser crescido. Todo o equipamento fica em uma câmara de vácuo com atmosfera controlada.

O laser atinge o alvo em um ângulo de aproximadamente 45° , e caso a fluência do laser seja suficientemente alta, a região do alvo impactada pelo laser se aquece rapidamente, até cerca de 10^4 K. O processo de absorção do laser depende das propriedades do laser e do material do alvo, e é dado por

$$I = I_0 e^{-\alpha x}, \quad (1.7)$$

onde I_0 é a intensidade do laser, I a intensidade absorvida pelo alvo, e $1/\alpha$ é o comprimento de absorção, que é tipicamente da ordem de 100 nm para óxidos complexos na região de comprimento de onda dos laser utilizados para PLD. Os elétrons e átomos da região atingida do alvo são excitados em alguns nanossegundos e então são ejetados da superfície. A superfície passa por uma fusão local, conduzindo calor por difusão térmica descrita por

$$\lambda_{th} = 2(\alpha_{th} \Delta t)^{1/2}, \quad (1.8)$$

onde $\alpha_{th} = K/\rho c_p$ é a difusividade térmica (ρ é a densidade do material, e c_p o seu calor específico), sendo K a condutividade térmica, c o calor específico e Δt a duração do pulso. A superfície então se aquece quase instantaneamente a uma taxa de cerca de 10^{11} K/s, formando um gás com pressão entre 10-500 atm na superfície. O gás se vaporiza criando uma camada de material localizada, chamada de camada de Knudsen (Figura 22a) [26]. A

vaporização é seguida por uma ionização, que forma uma pluma de plasma que se expande na direção normal ao alvo. A pluma é composta por átomos, moléculas, elétrons, íons e particulados do material do alvo [42]. Inicialmente, a expansão da pluma ocorre em uma direção (Figura 22b), e em seguida a expansão continua em três dimensões formando a pluma de fato, como ilustrado na Figura 22c. A distribuição espacial da pluma ao se expandir depende da pressão na câmara. Ela segue uma relação com tempo e distância descrita pelo modelo *Blast-wave*, dado por

$$R = \zeta_0 \left(\frac{E_0}{\rho_0} \right)^{1/5} t^{2/5}, \quad (1.9)$$

onde R é o raio de propagação da pluma, ζ_0 é uma constante, ρ_0 é a densidade do gás na câmara, E_0 é a energia cinética da partícula na pluma e t é o tempo. O modelo é válido quando a massa do material na pluma é menor que a massa do gás. Portanto, é desejável que a pressão do gás seja baixa o suficiente para que algumas partículas da pluma não sejam espalhadas e consigam chegar no substrato. Caso a câmara esteja em vácuo, ou seja com uma pressão entre 10^{-5} a 10^{-3} mbar, a pluma se expande sem perda de energia. Neste caso, as partículas da pluma quase não colidem entre si, e têm um livre caminho médio da ordem de $1 \mu\text{m}$. Porém, para a maioria dos materiais, o crescimento é realizado sob pressão controlada de algum gás, sendo que no caso dos óxidos é geralmente utilizado O_2 . Neste caso, as partículas do plasma sofrem colisões com as partículas do gás, fazendo com que elas percam energia e tenham um livre caminho médio menor [26].

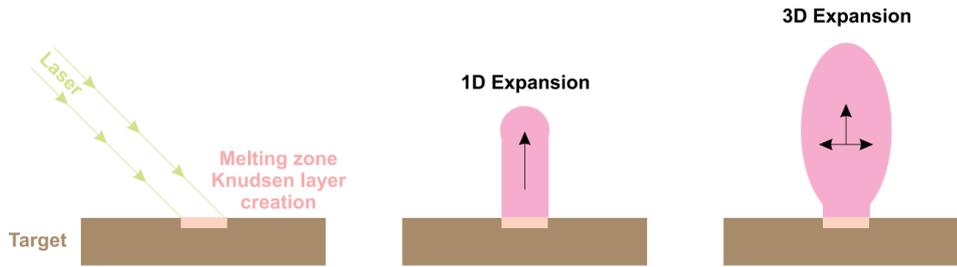


Figura 22 – Representação da (a) formação da camada de Knudsen quando o laser atinge o alvo durante o crescimento por PLD, e (b,c) a expansão da camada em uma pluma. Imagem adaptada de [26].

Quando o material da pluma entra em contato com o substrato, o material é condensado e um filme com a mesma estequiometria que o alvo começa a ser formado. Usualmente, cada pulso deposita apenas uma sub-monocamada de material e, portanto, a espessura do filme varia de acordo com o número de pulsos do laser. A nucleação do material depositado ocorre quando o raio r do núcleo é maior que um raio crítico r^* . Altas taxas de nucleação favorecem a formação de filmes granulares, ou mesmo amorfos, enquanto taxas mais baixas favorecem o crescimento de monocristais.

O crescimento do filme pode ocorrer, basicamente, em três modos. O modo de crescimento por ilhas, ou Volmer-Weber, ocorre quando o material nucleia na superfície do substrato de forma 3D. Este modo usualmente ocorre quando a energia de ligação entre os átomos do filme é maior que a energia de ligação entre filme-substrato [42]. Em contrapartida, o modo de crescimento camada a camada, também denominado de Frank-van der Merwe, ocorre quando os átomos do filme estão mais ligados ao substrato do que um ao outro, assim formando uma monocamada de material antes de formar as próximas [42]. Uma mistura destes dois modos pode ocorrer no modo chamado Stranski-Krastanov. Neste caso, o filme cresce camada a camada até uma espessura crítica, a partir da qual ele passa a formar ilhas. É ainda incerto o que gera esta transição, mas qualquer perturbação na deposição do filme, como tensão entre filme e substrato ou deslocamento do filme pode ser um fator significativo [26]. O modo de crescimento também está relacionado com as energias interfaciais entre substrato, material condensado e vapor. Quando ocorre a relação

$$\sigma_s > \sigma_{hkl} + \sigma_i \frac{kT \ln s}{2k_{hkl} b^2} = \phi, \quad (1.10)$$

onde σ_s , σ_i e σ_{hkl} são as energias livres do substrato, da interface e da superfície na direção do plano de contato, e b é a energia de contato, o modo de crescimento por ilhas é favorecido. Porém, quando $\sigma_s < \phi$, o modo de crescimento camada a camada é favorecido [42].

Na PLD o processo de nucleação e modo de crescimento também depende de diversos parâmetros fundamentais. Estes parâmetros têm efeito na microestrutura, densidade de defeitos, epitaxialidade e morfologia superficial dos filmes. Apesar do procedimento da PLD ser relativamente simples, os mecanismos dos fenômenos que ocorrem durante o crescimento são complexos, principalmente a formação e expansão da pluma, de forma que ainda não existe um modelo teórico que explique completamente todo o processo de crescimento. Da mesma forma, ainda não se sabe completamente como cada parâmetro da PLD pode afetar as propriedades dos filmes. Como os parâmetros ideais para a deposição de cada material são específicos, eles ainda são obtidos de forma semi-empírica através de testes.

Um dos principais parâmetros de deposição na PLD é a temperatura do substrato. Ela influencia na estrutura e orientação cristalina, além de estequiometria e morfologia do filme. O aquecimento do substrato favorece a mobilidade dos átomos, minimizando defeitos e melhorando a cristalinidade. Porém, caso a temperatura do substrato seja excessivamente alta, ela pode induzir distorções, piorando a cristalinidade do filme [42]. A pressão do gás inserido na câmara de deposição também é de crucial importância. O gás pode colidir com partículas da pluma, diminuindo a sua energia, o que pode diminuir a taxa de deposição do material, gerando uma deposição mais lenta e controlada. Porém, pressões muito altas podem demandar temperaturas mais altas para deposição. Pressões muito

baixas podem gerar estresse na rede cristalina do filme devido à deposição de partículas altamente energéticas. Ademais, para óxidos, a pressão de oxigênio é importante para manter a estequiometria do filme, uma vez que ela impede a saída de oxigênio do filme, o que pode ocorrer em vácuo [42]. A fluência, que é a razão entre a energia e a área do *spot* do laser, também é um parâmetro que deve ser calibrado, uma vez que a fluência fora do ideal pode gerar crescimento não estequiométrico ou filmes com alta rugosidade superficial. A fluência deve estar acima de um *threshold* para que haja evaporação do material do alvo, entretanto, uma fluência excessivamente alta pode gerar *re-sputtering* de material já depositado ou gerar particulados grandes na pluma, gerando filmes rugosos [43]. Como a pluma tem uma distribuição angular não uniforme, a distância entre alvo e substrato também deve ser ajustada. A distância ideal está ligada com a pressão de gás dentro da câmara, sendo que é estimado que as duas grandezas devem seguir uma relação do tipo $PD^3 = constante$, onde P é a pressão e D a distância entre alvo e substrato [42]. Por fim, a escolha do substrato também é de grande importância, uma vez que a diferença de parâmetro de rede, se for maior que 5%, pode gerar estresse significativo no filme, impedindo um crescimento epitaxial [42].

Além da possibilidade de crescimento estequiométrico de materiais complexos, a PLD também possui a vantagem de crescimento de heteroestruturas sem contaminação cruzada entre alvos, uma vez que um carrossel com alvos de materiais diferentes pode ser utilizado. Ademais, a PLD proporciona um fácil controle da espessura dos filmes através da calibração da taxa de deposição e número de pulsos do laser [42].

Neste projeto os filmes foram crescidos com laser excimer KrF com comprimento de onda $\lambda = 248$ nm. Todo o processo foi feito dentro de uma câmara de vácuo com pressão controlada de oxigênio, e com substratos de SrTiO₃ (001) aquecidos com temperatura controlada por um pirômetro.

2 Métodos experimentais

Neste capítulo são apresentadas as principais técnicas experimentais utilizadas para a realização do projeto. Primeiramente, é apresentado o método de fabricação do alvo de Sr_2IrO_4 para a PLD. Em seguida, são apresentadas as técnicas utilizadas na caracterização dos filmes finos: difração de raios-X, microscopia por força atômica, espectroscopia Raman, transporte elétrico e magnetometria por SQUID.

2.1 Fabricação do alvo de Sr_2IrO_4

O alvo de Sr_2IrO_4 foi feito por reação em estado sólido convencional a altas temperaturas. Uma mistura de SrCO_3 e IrO_2 é feita de forma a manter a estequiometria 2:1 dos íons de Sr e Ir. Em seguida, a mistura é calcinada a 1000°C por 24 h, e finalizado o processo a temperatura é reduzida à temperatura ambiente a uma taxa de $4^\circ\text{C}/\text{min}$ [44].

Para a formação dos *tablets* de Sr_2IrO_4 foi realizado o procedimento proposto por Petrzhhik et al. [45]. O cristal de Sr_2IrO_4 é pulverizado utilizando almofariz de ágata e pistilo, e o pó é misturado com um ligante, neste caso acetona. Essa mistura é então seca a 120°C por 2 h. Em seguida, a mistura seca é pulverizada novamente, e então pressionada a $2 \text{ ton}/\text{cm}^2$ em *tablets* com uma polegada de diâmetro. Por fim, os *tablets* são sinterizados a 1180°C por 20 h.

Para que a mistura de pó de Sr_2IrO_4 pudesse ser pressionada nos *tablets* com o tamanho adequado para o equipamento de PLD, foi comprado um pastilhador como o do desenho da Figura 23. O pastilhador é composto por uma matriz, dentro da qual o pó é inserido, e três punções. O diâmetro interno da matriz é de uma polegada, que é a dimensão desejada para o alvo. Este equipamento é acoplado a uma prensa, de forma que as punções pressionam o material dentro da matriz formando o *tablet*. O projeto do pastilhador foi cedido pelo Dr. Alexandre Mello do CBPF.

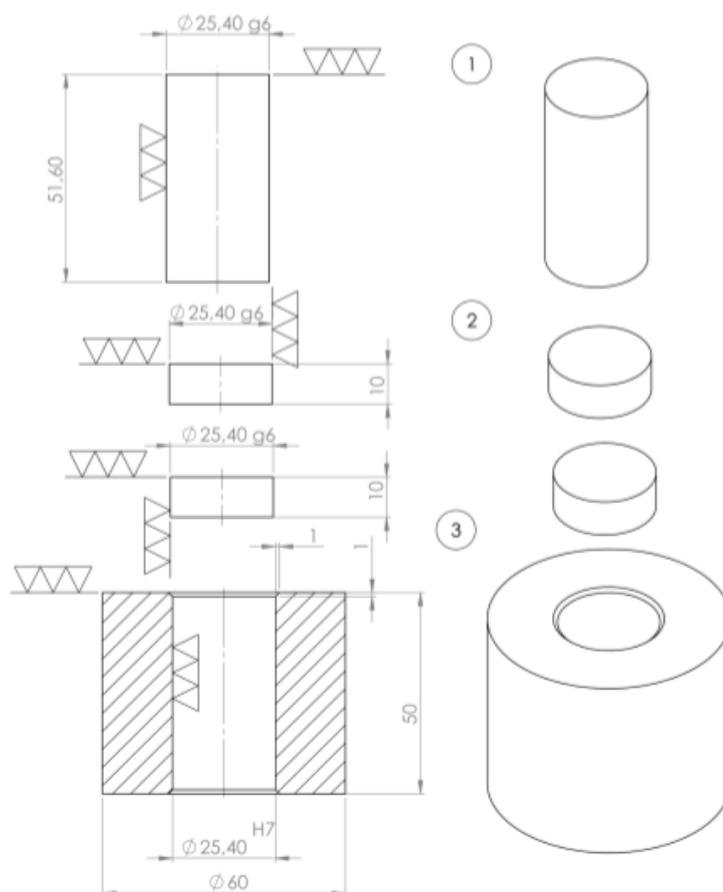


Figura 23 – Projeto do pastilhador utilizado para fazer o alvo de Sr_2IrO_4 . Desenho feito por Paulo Augusto (CBPF) e cedido por Dr. Alexandre Mello (CBPF).

2.2 Difração de raios-X

A difração de raios-X (*X-ray diffraction* - XRD) é uma técnica que usa o fenômeno da difração para estudar a organização de estruturas que são da mesma ordem de tamanho do comprimento de onda dos raios-X, que é entre 0.5 a 2.5 Å. Quando as ondas de raios-X incidem em um material, elas são espalhadas elasticamente pela nuvem eletrônica de cada átomo. Quando este espalhamento ocorre em uma rede cristalina de átomos, as ondas de raios-X espalhadas se interferem, originando a difração.

As medidas de difração foram realizadas no difratômetro D8 Advance da Bruker no Lamult IFGW - Unicamp. Foi utilizado tubo de $\text{Cu-K}\alpha_1$ com comprimento de onda $\lambda=1.5406$ Å, corrente de 40 mA e tensão de 40 kV com espelho de Gobble. As medidas de reflectometria foram feitas no difratômetro D8 Advance Eco da Bruker no LNNano - CNPEM, também com tubo de $\text{Cu-K}\alpha_1$.

2.2.1 Difração θ - 2θ

A configuração mais comum para realizar as medidas de XRD é a θ - 2θ . Como apresentado na Figura 24, nesta geometria um feixe de monocromático de raios-X é incidido em uma amostra formando um ângulo θ com a sua superfície. Um detector é posicionado na mesma direção da fonte de raios-X, porém em sentido oposto, de forma a também formar um ângulo θ com a superfície da amostra, ou seja, um ângulo 2θ em relação ao feixe incidente.

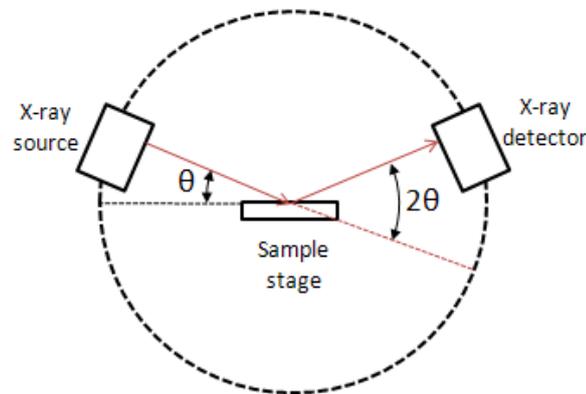


Figura 24 – Esquema da geometria θ - 2θ para difração de raios-X. Imagem adaptada de [46].

Os ângulos do feixe incidente e o detector são variados simultaneamente, geralmente entre 10 e 100° , mantendo a configuração θ - 2θ , e a intensidade de feixe difratado é capturada no detector em cada ângulo medido, assim gerando o difratograma. A intensidade medida será muito baixa na maioria dos ângulos, principalmente em um monocristal, porém picos de difração aparecem quando a condição de Bragg, dada por

$$\text{sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d}, \quad (2.1)$$

é satisfeita. Na equação 2.1, θ é o ângulo de incidência do feixe de raios-X, λ é o comprimento de onda do feixe, d é o espaçamento entre os planos difratados, e n são números inteiros positivos. Portanto, cada material terá um conjunto de picos em posições características. Considerando que neste projeto iremos trabalhar com filmes cristalinos orientados com o eixo c fora do plano, a condição de Bragg para estes picos pode ser escrita como

$$\text{sen}\theta_l = \frac{l\lambda}{2c}, \quad (2.2)$$

onde c é o tamanho do eixo c da célula unitária do material, e l é o índice do plano ($00l$) correspondente. Portanto, através do difratograma dos filmes finos, podemos tanto analisar se o filme de fato cresceu apenas em uma única direção, garantindo que não há picos além dos ($00l$) esperados, e também medir o valor de c de cada filme.

2.2.2 Reflectometria de raios-X

A reflectometria de raios-X (*X-ray reflectometry* - XRR) é uma técnica também baseada na difração de raios-X muito utilizada para medir a espessura de filmes finos ou de multicamadas com algumas unidades a dezenas de nanômetros. Este tipo de medida também é realizado com a geometria θ - 2θ , porém em ângulos mais baixos, entre aproximadamente 0 e 10° .

Uma curva típica de uma medida de XRR é apresentada na Figura 25. Ela é composta por uma oscilação decrescente na intensidade, gerando uma sucessão de máximos e mínimos. A decaída da curva é relacionada com a rugosidade da superfície da amostra, enquanto o período da oscilação está ligada à espessura do filme [47]. Considerando que cada máximo da curva possui um índice m inteiro e positivo, a posição angular deste máximo, θ_m , é dada por

$$\theta_m^2 = \theta_c^2 + \left(\frac{\lambda}{2t}\right)^2 m^2, \quad (2.3)$$

onde λ é o comprimento de onda do feixe de raios-X, t é a espessura do filme e θ_c é o ângulo crítico abaixo do qual o feixe é completamente refletido pela superfície da amostra. Portanto, fazendo um ajuste linear com os valores de θ_m^2 medidos por XRR e m , é possível obter o valor de t [27].

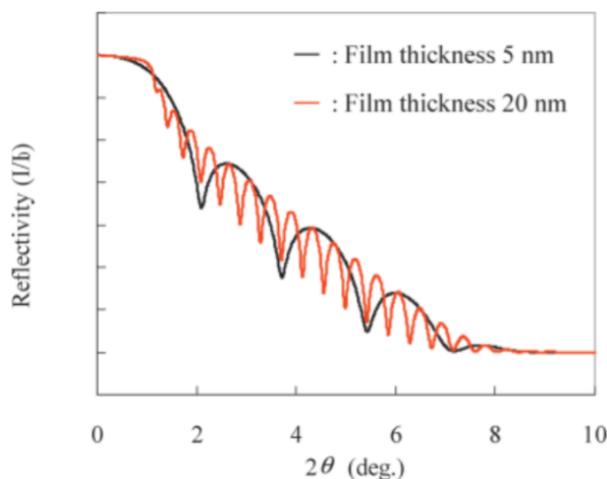


Figura 25 – Curvas de medidas de XRR em dois filmes finos. Em vermelho, filme de 20 nm, e em preto filme de 5 nm de espessura. Imagem adaptada de [27].

2.3 Microscopia por força atômica

A microscopia por força atômica (*atomic force microscopy* - AFM) é um tipo de microscopia de varredura por sonda (*scanning probe microscopy* - SPM) utilizada para caracterização da morfologia superficial de amostras. Esta técnica é capaz de fornecer

imagens da topografia da superfície de nanoestruturas com resolução de ângströms a micrômetros.

Um esquema simplificado de um equipamento de AFM é mostrado na Figura 26a. Este é constituído por uma sonda, usualmente na forma de uma ponta afiada da ordem de micrômetros, presa em um cantiléver com um laser direcionado para a parte traseira deste suporte. A ponta é aproximada da amostra, e quando esta escaneia a superfície da amostra, interações atômicas entre as duas causam flexões no cantiléver. Estas interações são dadas por forças de van der Waals, interações de dipolo-dipolo e forças eletrostáticas. Elas alteram a amplitude de vibração do cantiléver (se a medida for realizada em um modo dinâmico) e, conseqüentemente, geram desvios na direção do laser. Estes desvios são medidos através de um fotodetector de quatro quadrantes, possibilitando a medição de alterações na superfície da amostra.

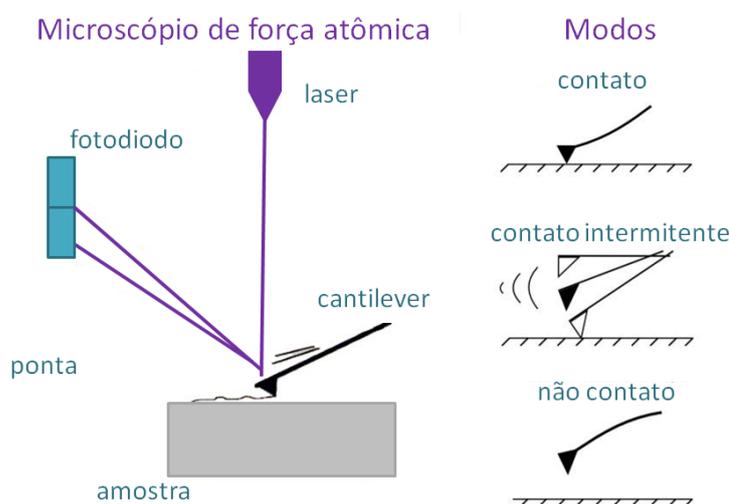


Figura 26 – Representação de um equipamento de AFM e seus modos de medida. Imagem adaptada de [48].

A AFM possui três modos de operação: de contato, de contato intermitente e de não-contato (Figura 26b), sendo os dois últimos modos considerados dinâmicos. No modo de contato, a sonda é aproximada da amostra até tocar a sua superfície, gerando forças de repulsão iônica de Pauli entre ambas. Estas interações causam flexões no suporte, que permitem a análise da superfície. Este modo possui a desvantagem de causar danos à amostra e ao sensor, devido ao contínuo contato.

No modo de contato intermitente a ponta é posicionada a uma distância entre 10 e 100 nm da amostra, e se mantém oscilando verticalmente. Nesta posição, há interações de van der Waals entre a sonda e a amostra, que causam mudanças na amplitude de oscilação e na frequência de ressonância da ponta conforme ela se aproxima ou se afasta da superfície. No modo de não-contato a ponta não entra em contato com a amostra, sendo mantida em uma região onde há forças atrativas entre as duas e oscilando verticalmente conforme

uma amplitude determinada. Mudanças na topografia da amostra podem aproximá-la ou afastá-la da sonda, gerando alterações na amplitude de oscilação. Para que a amplitude volte àquela determinada como *setpoint*, a ponta se move verticalmente em relação à amostra até que a distância entre ambas volte a ser a mesma.

Neste projeto, utilizamos um microscópio Nanosurf FlexAFM do LCIS (LNNano - CNPEM) para a medida de todas as amostras. As medidas foram feitas em modo de contato intermitente utilizando uma ponta do tipo Tap300AI-G, que possui uma frequência de ressonância de 300 kHz e 4 μm de largura.

2.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica utilizada para caracterizar os modos vibracionais e rotacionais da rede cristalina de uma amostra. A técnica é capaz de medir modos fonônicos, plasmônicos, magnônicos e excitações eletrônicas. A espectroscopia Raman é baseada no espalhamento inelástico de fótons, usualmente utilizando um feixe monocromático visível próximo à região de infravermelho, apesar de raios-X também poderem ser utilizados [49].

Os fótons do feixe incidente interagem com os fônons e com outras excitações do sistema, e em seguida são espalhados. Como ilustrado na Figura 27, o feixe espalhado pode apresentar um *shift* de energia em relação à energia do feixe incidente devido à sua interação com a amostra. Considerando que os fótons do feixe incidente tenham uma frequência ν_0 e que eles excitam uma vibração característica da amostra que tem frequência ν_{vib} , após o espalhamento há três possibilidades para a nova frequência dos fótons. Os fótons que não interagiram com as vibrações da rede podem ser espalhados elasticamente e, portanto, ter a mesma frequência ν_0 . Neste caso, o espalhamento é chamado de espalhamento Rayleigh, e estes fótons não são considerados para a espectroscopia Raman. Os fótons que interagiram com a vibração da rede podem ter uma nova frequência $\nu_0 + \nu_{vib}$ (Anti-Stokes) ou $\nu_0 - \nu_{vib}$ (Stokes). Como há diferentes modos vibracionais em uma amostra, o feixe espalhado terá picos de intensidade em cada *shift* gerado por cada ν_{vib} , formando o espectro Raman. O espectro é dado pela intensidade de fótons detectados em função do *shift* de frequência ou de energia. Como cada material possui um conjunto específico de modos vibracionais, dependendo da sua simetria, composição atômica, força e ângulo das ligações, o espectro Raman é único para cada molécula ou cristal [49].

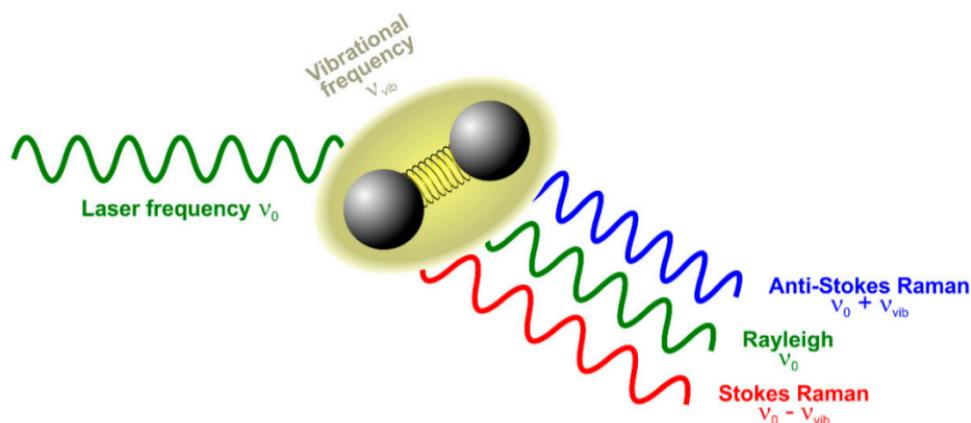


Figura 27 – Ilustração do espalhamento Raman. Imagem adaptada de [49].

Uma representação de um equipamento de espectroscopia Raman é apresentada na Figura 28. Um feixe de fótons é focado na amostra por um conjunto de lentes. Este mesmo conjunto coleta a luz espalhada, que então passa por um filtro utilizado para remover os fótons espalhados elasticamente. O feixe é então novamente focalizado e entra na câmara do espectrômetro. Por fim, os fótons passam por uma grade, que os separa em ângulos diferentes de acordo com a sua frequência, e finalmente eles são detectados em uma CCD, formando o espectro de intensidade em função do *shift* de energia dos fótons.

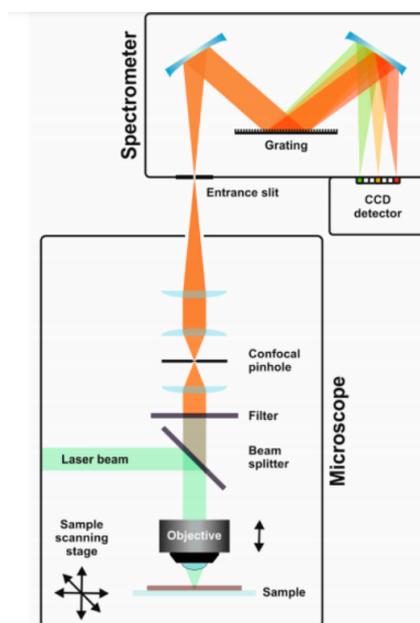


Figura 28 – Ilustração de um equipamento para medidas de espectroscopia Raman. Imagem adaptada de [49].

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas no espectrômetro micro Raman XploRA da Horiba no Lamult (IFGW - Unicamp), com laser com comprimento

de onda de $\lambda=638$ nm e potência de 20 mW, com 30 aquisições por medida e tempo de aquisição de 30 s.

2.5 Transporte elétrico

Para caracterizar o transporte elétrico dos filmes finos foram realizadas medidas da resistência em função da temperatura. Para isso, foi utilizada uma câmara de vácuo e o método de quatro pontas.

Como apresentado na Figura 29, no método de quatro pontas, também denominado de método Van der Pauw, quatro contatos elétricos são posicionados nos vértices da amostra. Os contatos foram feitos utilizando tinta prata e fios de ouro. Em dois vértices adjacentes, é aplicada uma tensão V_{43} , e nos dois vértices restantes é medida a corrente I_{12} . A resistência da amostra, R , é então calculada por

$$R = \frac{V_{43}}{I_{12}}. \quad (2.4)$$

Esta medida é feita em diferentes temperaturas, de forma que resulta em uma curva de R em função da temperatura. Nos filmes de YBCO há um especial interesse em realizar estas medidas a fim de caracterizar se os filmes apresentam uma fase supercondutora, quando R vai a 0, e caso positivo, caracterizar a temperatura crítica de cada filme.

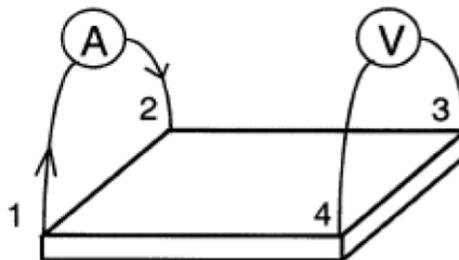


Figura 29 – Esquema de montagem de uma amostra para medida de transporte elétrico com método de quatro pontas. Imagem adaptada de [50].

2.6 SQUID

Magnetômetros SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) são equipamentos utilizados para a medição de valores pequenos de fluxo magnético em altas resoluções através de junções Josephson [51]. O equipamento de SQUID de corrente direta (DC), utilizado neste projeto, é composto, basicamente, por um anel supercondutor com duas junções Josephson, conforme ilustrado na Figura 30. Para medições com corrente alternada (AC), há apenas uma junção Josephson no anel.

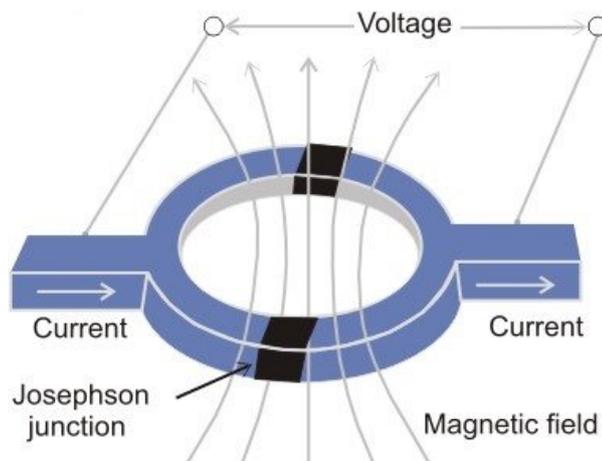


Figura 30 – Ilustração do anel supercondutor utilizado no equipamento SQUID. Imagem adaptada de [52].

A amostra é magnetizada através da aplicação de um campo externo H constante. Ela é alinhada no centro de uma bobina em uma posição na qual o fluxo é maximizado e, durante a medida, a amostra é oscilada verticalmente em torno desta posição. A alteração no fluxo, causada pelo movimento da amostra, gera uma corrente alternada na bobina, que é ligada ao anel de SQUID através de um transformador. Após passar pelo transformador, a corrente originada na bobina é transmitida ao anel de SQUID, gerando uma alteração de fluxo no seu interior, e portanto, uma corrente que passa pelo anel. A corrente medida pelo anel de SQUID é proporcional à corrente da bobina, que é proporcional à magnetização da amostra. Portanto, uma vez que o equipamento é calibrado, é possível medir a magnetização da amostra. Como o sistema supercondutor é localizado em uma câmara separada da câmara da amostra, é possível aplicar altos campos e altas temperaturas na amostra sem que haja interferência no anel de medição [51].

As medidas de SQUID foram realizadas no magnetômetro MPMS 3 7.0 Tesla da Quantum Design localizado no Laboratório dos grupos GPOMS, LMBT e LMD no IFGW (Unicamp) no modo *Vibrating Sample Magnetometer* (VSM).

3 Resultados

Neste capítulo são apresentados os principais resultados obtidos. Primeiramente, são apresentados os resultados da calibração do equipamento de PLD, utilizado para a deposição dos filmes finos. Este procedimento foi realizado para garantir um bom controle e reprodutibilidade dos parâmetros de deposição. Em seguida, são apresentados os resultados do tratamento realizado nos substratos de SrTiO_3 (001) a fim de deixá-los com superfície adequada para a deposição dos filmes. Também são apresentados os resultados da deposição de filmes finos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ por PLD e, em seguida, os resultados do controle da sua dopagem através da variação da concentração de oxigênio. Por fim, são apresentados os resultados preliminares do estudo da deposição de filmes finos de Sr_2IrO_4 por PLD.

3.1 Calibração do sistema de PLD

Antes de iniciar o crescimento dos filmes finos, os principais componentes do equipamento de PLD foram calibrados a fim de garantir um controle adequado dos parâmetros de deposição. Para garantir que o laser pulsado possua energia suficiente para ocorrer ablação no alvo, sua fluência foi calibrada. Para garantir que a temperatura do substrato durante o crescimento fosse medida corretamente, o pirômetro foi calibrado com auxílio de um termopar. A distância entre o alvo e o substrato foi ajustada em função do tamanho da pluma. Por fim, o sistema de difração de elétrons de alta energia em incidência rasante (*Reflection high-energy electron diffraction* - RHEED) acoplado à PLD foi comissionado com o auxílio de substratos de SrTiO_3 (001), e a pressão limite para seu funcionamento foi determinada.

3.1.1 Fluência do laser

O equipamento de PLD possui um laser de ArF usualmente utilizado com energia nominal entre 150 e 350 mJ. Entretanto, esta energia nominal é reduzida antes de chegar ao alvo devido ao conjunto de lentes e espelhos pelo qual o laser passa. Para identificar a energia do laser ao chegar no alvo foi utilizado um sensor ThorLabs S350C posicionado no local do alvo. A relação entre energia nominal do laser e a energia medida pelo sensor é apresentada na Tabela 1. Com áreas de *spot* entre 0.2 e 0.5 cm^2 , o laser perde, em média, cerca de 33% da sua energia até chegar no alvo.

energia nominal (mJ)	energia medida (mJ)	perda de energia (%)
150	100	33.4
200	131	34.5
250	168	32.8
300	200	33.4
330	222	32.8

Tabela 1 – Energias nominais do laser pulsado do equipamento de PLD e suas respectivas energias medidas ao laser chegar no alvo. Na terceira coluna, a porcentagem de energia perdida do laser ao chegar no alvo.

A fluência do laser, determinada pela razão entre sua energia e a área do *spot* do laser pode ser controlada no equipamento de PLD variando tanto a sua energia quanto a área. Este último parâmetro é variado através da distância entre as lentes focalizadoras pelas quais o laser passa antes de atingir o alvo. Portanto, a fim de determinar a fluência do laser em diferentes condições, a área do seu *spot* foi medida utilizando papel termossensível posicionado no local do alvo. Em cada medida, a distância entre as lentes focalizadoras foi variada. Como não é possível medir diretamente a distância entre as lentes sem abrir o equipamento do laser, foi considerada uma distância relativa medida através do número de voltas dadas na manivela que focaliza o laser. Partindo do laser totalmente focalizado no alvo (distância relativa 0), ele foi gradativamente menos focalizado até distância relativa 60. Como apresentado na Figura 31, a área do *spot* segue uma relação aproximadamente linear com a distância relativa entre as lentes focalizadoras do laser dada pela equação $area = 6 \times 10^{-3}n + 1.6 \times 10^{-1}$, com a área em cm^2 .

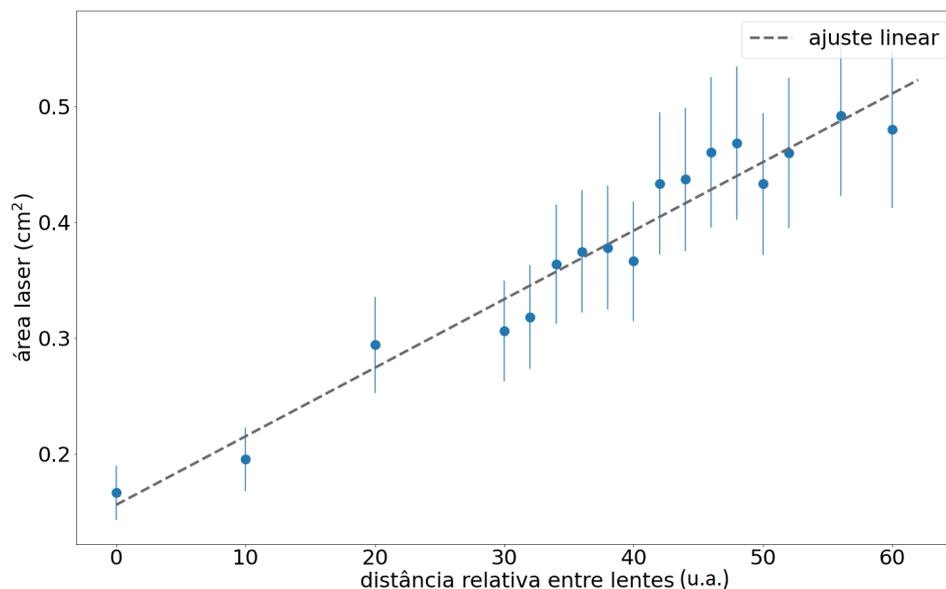


Figura 31 – Área do laser pulsado ao chegar no alvo em função da distância relativa entre as lentes focalizadoras do laser.

Como o *spot* do laser se aproxima de um retângulo, sua área foi determinada pelo produto de sua altura e sua largura. A incerteza destas duas medidas foi aproximada como 10%. Portanto, por propagação de erros, a incerteza das áreas é dada por $\sigma_A = 0.1\sqrt{2}A$, onde A é a área do *spot*. Como não foram observadas alterações significativas na área do laser em energias nominais diferentes e em uma mesma distância relativa entre lentes, as áreas foram medidas em 150 mJ de energia nominal.

Conhecidas as energias e as áreas do *spot* do laser, foi possível calcular a sua fluência em diferentes configurações. Na Figura 32, são apresentadas as fluências do laser em cada configuração testada de energia e de focalização, dada pela distância relativa entre as lentes. Como pode ser observado, quanto mais focalizado o laser, menor a sua área e, portanto, maior a sua fluência para uma mesma configuração de energia. Conforme o laser é menos focalizado, a fluência decai de forma quadrática, como evidenciado pelos ajustes na Figura 32.

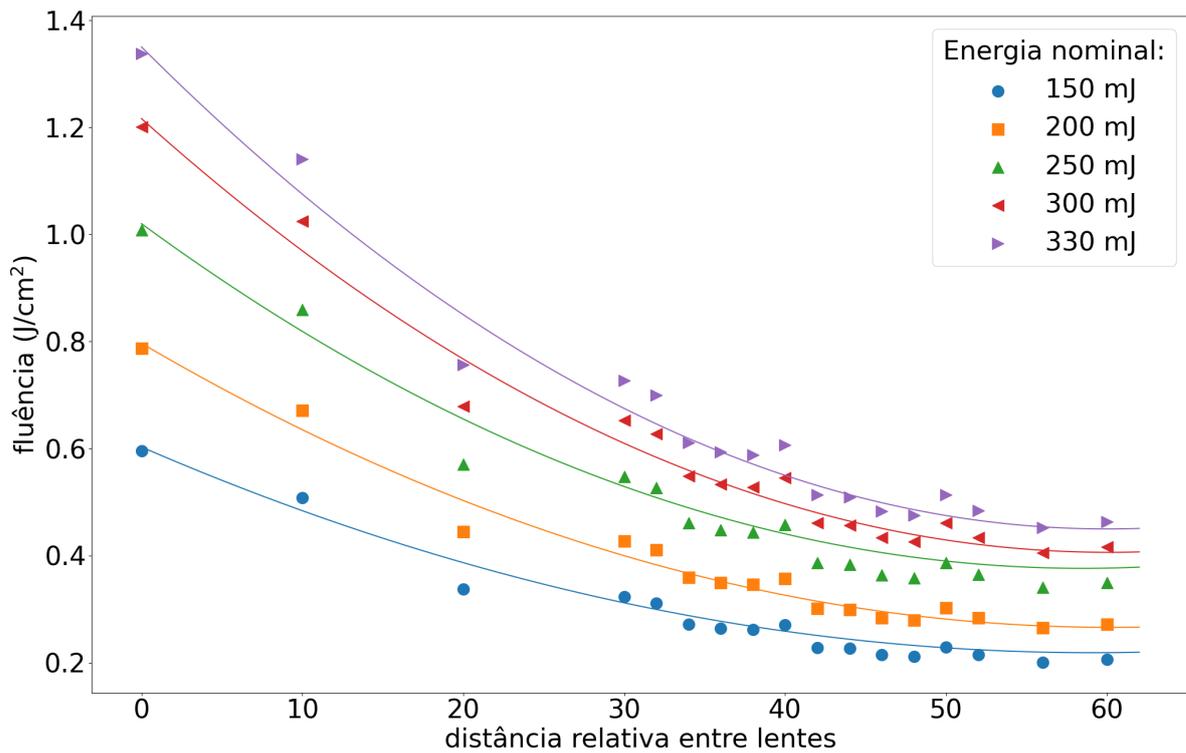


Figura 32 – Fluência do laser da PLD em função da distância relativa entre as lentes focalizadoras. As energias apresentadas são as energias nominais do laser.

As relações entre fluência (F) e distância relativa entre as lentes para focalizar o laser (n) são dadas pelas seguintes equações:

$$F(150mJ) = 6 \times 10^{-1} - 1.3 \times 10^{-2}n + 1.0 \times 10^{-4}n^2 \quad (3.1)$$

$$F(200mJ) = 8 \times 10^{-1} - 1.7 \times 10^{-2}n + 1.5 \times 10^{-4}n^2 \quad (3.2)$$

$$F(250mJ) = 1.0 - 2.2 \times 10^{-2}n + 1.8 \times 10^{-4}n^2 \quad (3.3)$$

$$F(300mJ) = 1.2 - 2.7 \times 10^{-2}n + 2.2 \times 10^{-4}n^2 \quad (3.4)$$

$$F(330mJ) = 1.3 - 3 \times 10^{-2}n + 2.5 \times 10^{-4}n^2 \quad (3.5)$$

As energias apresentadas na Figura 32 e nas equações acima são as energias nominais do laser da PLD. Entretanto, para o cálculo das fluências, foram utilizadas as energias medidas na região do alvo, apresentadas na Tabela 1.

3.1.2 Pirômetro

A temperatura do substrato durante o crescimento dos filmes finos é medida através de um pirômetro LumaSense IGA 320/23. A fim de garantir que as medidas feitas pelo pirômetro são, de fato, a temperatura na superfície do substrato, o equipamento foi calibrado utilizando um termopar conforme montagem apresentada na Figura 33. Um substrato de SrTiO₃ (001) foi montado em um porta amostras de aço inox com um furo circular no qual o pirômetro foi direcionado para a medição de temperatura. Também no furo circular foi posicionado um termopar em contato direto com a superfície do substrato. Na parte traseira da montagem, foram soldadas chapas de inox para prenderem o substrato rente ao termopar e para auxiliar na condução de calor entre o laser de aquecimento e o substrato. Um segundo termopar foi soldado na parte dianteira do porta amostras para verificação da diferença de temperatura entre o substrato e o porta amostras.

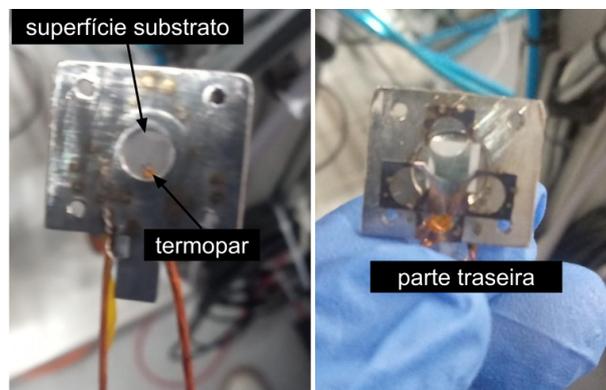


Figura 33 – Fotografias da montagem de um termopar na superfície de um substrato de SrTiO₃ (001) para calibração do pirômetro utilizado na PLD.

Feita esta montagem, o substrato com termopar foi inserido na câmara de PLD, cuja pressão de oxigênio foi ajustada em 10^{-1} mbar, um valor tipicamente utilizado durante as deposições. O pirômetro foi ajustado para uma emissividade de $\epsilon = 95\%$ e transmitância de $\tau = 75\%$. Ele foi posicionado de forma a apontar para a superfície do substrato e o termopar foi ligado a um controlador de temperatura LakeShore 335. Utilizando um laser infravermelho direcionado na parte traseira do porta amostras, o substrato com termopar foi lentamente aquecido ao variar a potência do laser entre 25 e 75%, resultando em temperaturas entre 200 e 850°C. A cada 50°C, a rampa de aquecimento foi pausada a fim de permitir a termalização do substrato. Após a termalização, a temperatura da superfície do substrato foi medida simultaneamente pelo pirômetro e pelo termopar. Os resultados destas medidas são apresentados na Figura 34.

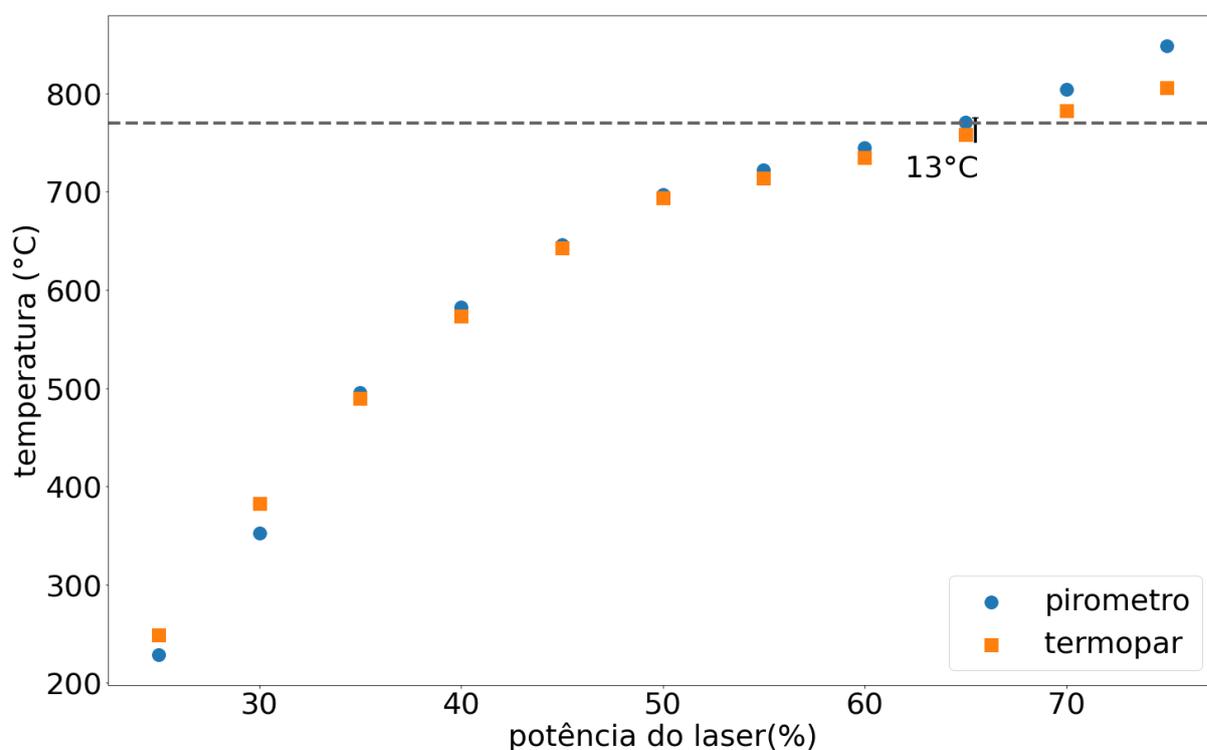


Figura 34 – Temperatura da superfície de um substrato de SrTiO_3 (001) em função da potência do laser infravermelho utilizado para aquecê-lo. As temperaturas foram medidas simultaneamente por um pirômetro e por um termopar acoplado à superfície do substrato. A linha pontilhada indica a temperatura de 770°C, que é a faixa de interesse para a deposição dos filmes finos.

Como pode ser observado na Figura 34, as temperaturas medidas pelo pirômetro e pelo termopar coincidem com menos de 5°C de diferença entre 500 e 700°C. Porém, a partir de 700°C, as medidas do pirômetro começam a ser significativamente maiores do que as do termopar. Na faixa de 770°C, temperatura utilizada para a deposição dos filmes de YBCO, o pirômetro tem uma leitura de 13°C mais alta que o termopar.

Portanto, para iniciar a deposição dos filmes de YBCO, os substratos foram aquecidos até aproximadamente 780°C utilizando o pirômetro. Para os filmes de Sr₂IrO₄, os substratos foram aquecidos em torno de 10°C acima do desejado, considerando a medida do pirômetro.

3.1.3 Pluma

Assim como a temperatura e a pressão de oxigênio, a distância entre o alvo e o substrato é um importante parâmetro para o crescimento de filmes finos por PLD. Caso o substrato não esteja na posição adequada em relação à pluma, o filme pode apresentar uma falta de homogeneidade ao longo de sua área devido à distribuição angular do fluxo de partículas da pluma [53]. Portanto, é desejável que o substrato fique em uma região quase tangencial à pluma. Como o formato da pluma depende da pressão de oxigênio na câmara, foi padronizado uma pressão de 10⁻¹ mbar para o estudo da posição do substrato. Baseado nos resultados apresentados na Figura 35, foi estabelecida uma distância de 50 mm entre substrato e alvo para o crescimento dos filmes de YBCO. Em distâncias menores, como em 44 mm, o substrato se encontra na região interna da pluma, o que pode favorecer a chegada de partículas grandes no substrato e, portanto, um filme com alta rugosidade. Em distâncias maiores, a partir de 54 mm, o substrato começa a sair da região da pluma.

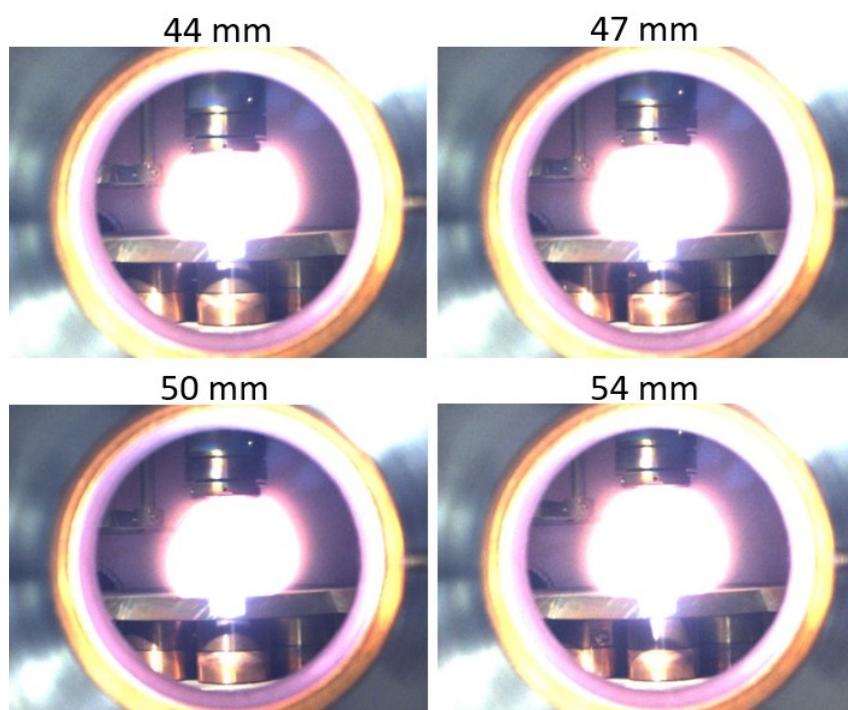


Figura 35 – Fotografias da pluma de plasma gerada ao incidir o laser pulsado da PLD no alvo de YBCO. As medidas indicam a distância entre o substrato, posicionado na parte superior, e o alvo, posicionado na parte inferior de cada fotografia.

3.1.4 Comissionamento RHEED

Acoplado à câmara de PLD há um canhão de elétrons para a realização de RHEED durante a deposição dos filmes. Na geometria do RHEED, um feixe de elétrons de alta energia incide na superfície da amostra em um ângulo baixo, usualmente da ordem de 3° , e após serem difratados pelas primeiras camadas do material, incidem em uma tela de fósforo na qual pode ser observado o padrão de difração. Combinado com a PLD, o RHEED pode ser utilizado para acompanhar a deposição de filmes finos e garantir que o seu crescimento ocorre camada por camada [54]. Entretanto, o equipamento de RHEED da PLD no Sirius ainda não foi utilizado. Portanto, iniciamos o seu comissionamento para testar se seria possível utilizá-lo para controlar a deposição dos filmes de YBCO.

Inicialmente foi testado a altura na qual o substrato deve estar para que seja possível observar um padrão de RHEED. Os testes foram realizados com um substrato de SrTiO_3 (001) limpo. Como pode ser observado na Figura 36, quando o substrato está a 49 mm de distância do alvo, o feixe de elétrons não atinge o substrato e atinge a tela de fósforo diretamente. Aumentando esta distância para 50 mm um padrão de difração começa a surgir. Aumentando esta distância para 53 e 54 mm. Aumentando esta distância, a difração deixa de ser totalmente visível na tela de fósforo. Portanto, é possível realizar o RHEED apenas entre 50 e 54 mm de distância entre substrato e alvo.

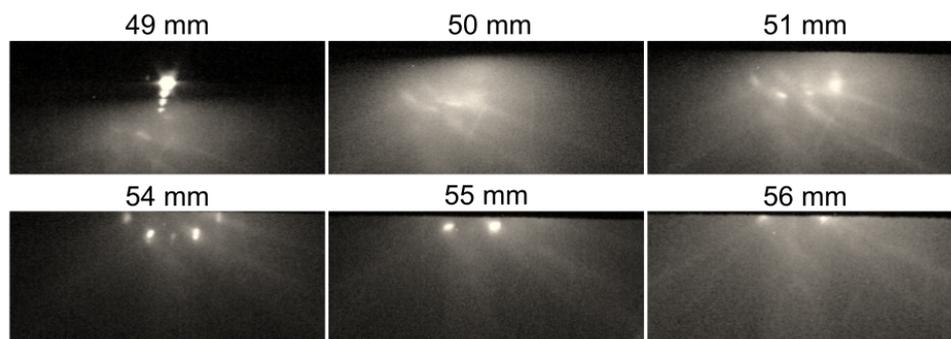


Figura 36 – Imagens de RHEED realizadas em um substrato de SrTiO_3 (001). As medidas são referentes à distância entre o substrato e a posição dos alvos da PLD.

Além da altura do substrato, o seu ângulo azimutal em relação ao feixe de elétrons é um parâmetro importante para as medidas de RHEED. Este ângulo determina qual direção da superfície do substrato é paralela ao feixe. Como pode ser observado na Figura 37, para uma clara observação do padrão de difração do SrTiO_3 (001), a direção [100] da sua superfície deve ser mantida paralela ao feixe de elétrons do RHEED.

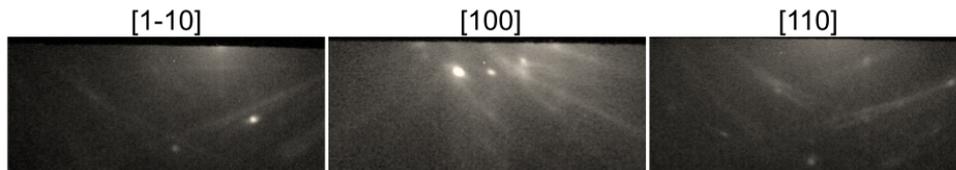


Figura 37 – Imagens de RHEED realizadas em um substrato de SrTiO_3 (001). As medidas foram realizadas em uma distância de 54 mm entre substrato e alvo e em diferentes ângulos azimutais.

Após o posicionamento ideal do substrato para as medidas de RHEED ter sido determinado, foi testado a pressão limite na câmara de PLD para que ainda seja possível realizar as medidas de RHEED durante o crescimento dos filmes finos. Entre o canhão de elétrons e a câmara de deposição há dois diferenciais de pressão. Estes diferenciais são necessários pois, apesar dos filmes serem usualmente depositados em pressão de oxigênio, o canhão de elétrons pode operar apenas em pressão abaixo de 1×10^{-7} mbar. Portanto, com o canhão de elétrons desligado, a pressão da câmara de PLD foi lentamente elevada até que a pressão no canhão de elétrons chegasse a 1×10^{-7} mbar. A pressão na câmara e no canhão de elétrons foi medida continuamente. Conforme apresentado na Figura 38, a pressão na câmara de deposição (PLD Chamber) só pode ser levada até aproximadamente 1×10^{-2} mbar mantendo o canhão de elétrons (RHD Stage 2) em uma pressão segura abaixo de 10^{-7} mbar. Portanto, foi concluído que nas configurações atuais, não é possível crescer os filmes de YBCO e realizar medidas de RHEED simultaneamente pois os filmes requerem uma pressão uma ordem de grandeza maior do que o limite seguro.

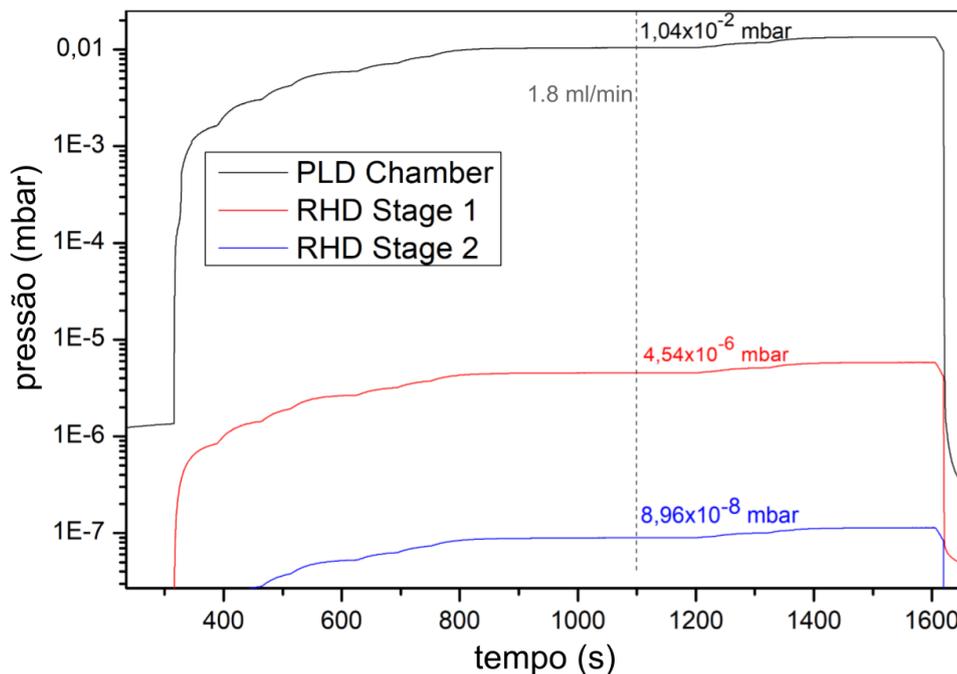


Figura 38 – Pressão em função do tempo no equipamento de PLD. PLD Chamber representa a câmara de deposição, RHD Stage 1 representa a câmara entre a câmara de deposição e o canhão de elétrons, e RHD Stage 2 representa a pressão no canhão.

3.2 Tratamento dos substratos de SrTiO₃ (001)

A qualidade da superfície dos substratos afeta diretamente o modo de crescimento dos filmes finos. Os substratos de SrTiO₃, apesar de polidos, têm superfícies rugosas e desordenadas, como apresentado na Figura 39a. Ao longo da direção [001], eles possuem terminações mistas de SrO e TiO₂. Idealmente, a fim de favorecer um crescimento camada a camada, resultando em filmes epitaxiais, o substrato deve ter uma superfície com baixa rugosidade e terminação única [55]. A formação de uma superfície vicinal, ou seja, composta por terraços e degraus, favorece o crescimento de filmes sem *twinning* [56]. A fim de obter boas superfícies para deposição, diversos tratamentos foram desenvolvidos para substratos de SrTiO₃ (001). Eles consistem majoritariamente em limpeza química com BHF (*buffered HF*) a fim de remover as terminações de SrO, e em aquecimento para promover a reorganização da superfície em terraços [55, 57–59].

Para o tratamento dos substratos foi adaptado o tratamento desenvolvido por [58]. O procedimento adaptado consiste em limpar os substratos com acetona, isopropanol e água DI, 10 minutos em cada, em um banho de ultrassom. Em seguida, os substratos são secos com N₂ e posicionados em barcas de porcelana com suas superfícies polidas se encostando. Por fim, os substratos são aquecidos até 1150°C com uma rampa de 1 hora de duração. Assim que a temperatura chega em 1150°C, o forno é desligado e resfriado

com a sua inércia. O uso de BHF não foi realizado pelo risco em manuseá-lo. Como pode ser observado na Figura 39c, após o tratamento, a superfície dos substratos tem organização em terraços e baixa rugosidade. Como evidenciado na Figura 39d, os degraus entre os terraços têm, em média, a altura de aproximadamente 3 células unitárias do SrTiO_3 (0.39 nm), sendo que idealmente esta altura é de uma célula unitária. O aumento desta altura pode ser ocasionado pela presença de terminações múltiplas e pelo processo de *step-bunching* que ocorre durante o aquecimento [57]. Também é possível observar que substratos diferentes formam terraços com bordas mais ou menos definidas, como destacado nas Figuras 39b,c. Esta diferença é ocasionada pelo fato de cada substrato possuir um ângulo de corte diferente, o que afeta a velocidade da reorganização da sua superfície durante o aquecimento [57].

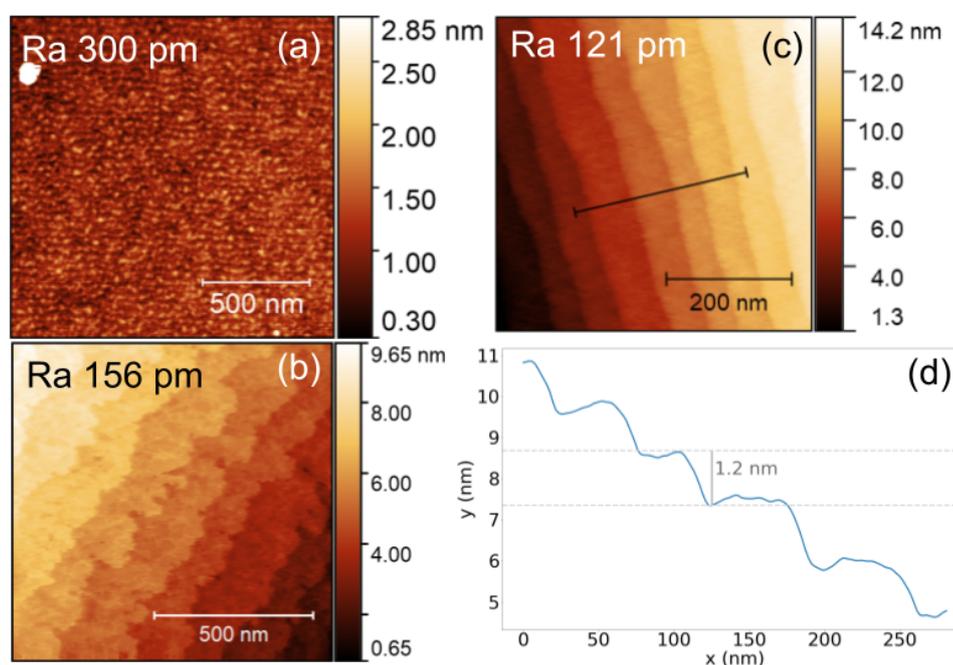


Figura 39 – Imagens de AFM de substratos de SrTiO_3 (a) antes e (b), (c) após tratamento. Em (d), o perfil demarcado na imagem (c). Ra é a rugosidade média da superfície apresentada em cada imagem.

3.3 Filmes finos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

3.3.1 Estudo dos parâmetros de deposição

Os principais parâmetros de deposição por PLD foram estudados a fim de otimizar o crescimento dos filmes finos de YBCO. Eles foram calibrados de forma a favorecer o crescimento de filmes epitaxiais, com baixa rugosidade superficial e na fase supercondutora. Estes parâmetros são: a fluência do laser pulsado assim como a sua taxa de repetição de pulsos, temperatura do substrato, taxa de deposição do material,

espessura do filme e distância entre alvo e substrato. Após a deposição de todos os filmes é realizado um tratamento térmico (*annealing*), durante o qual o filme permanece em alta temperatura e alta pressão de oxigênio. Durante o *annealing* ocorre a dopagem do filme com oxigênio. Para o estudo dos demais parâmetros de deposição, as condições de *annealing* foram mantidas constantes para todos os filmes. Estas condições são de 1 h a 600°C em pressão de $1 \times 10^{+2}$ mbar de oxigênio. Após os parâmetros de deposição serem otimizados, as condições de *annealing* foram variadas a fim de controlar a dopagem dos filmes, conforme apresentado na seção 3.3.2.

3.3.1.1 Fluência do laser

O primeiro parâmetro de deposição a ser otimizado para o YBCO foi a fluência do laser pulsado. A fluência foi calibrada conforme descrito na seção 3.1.1. Os demais parâmetros de crescimento foram fixados conforme apresentado na Tabela 2.

temperatura (°C)	770
pressão O ₂ (mbar)	1×10^{-1}
taxa de repetição de pulsos (Hz)	10
espessura (nm)	40
T _{ann} (°C)	600
P _{ann} (mbar)	$1 \times 10^{+2}$
t _{ann} (h)	1
distância (mm)	44

Tabela 2 – Parâmetros de deposição dos filmes de YBCO utilizados para otimização da fluência do laser pulsado, onde T_{ann}, P_{ann} e t_{ann} representam a temperatura, pressão de oxigênio e tempo de *annealing*. A distância representada é a distância entre o alvo de YBCO e o substrato.

Foram feitos dois filmes com duas fluências do laser, uma de 1.2 J/cm², tipicamente utilizada para deposição de filmes de YBCO por PLD [29, 60], e uma mais baixa, de 0.4 J/cm². Na Figura 40 são apresentadas as curvas de resistência em função da temperatura destes dois filmes, medidas com corrente de 1 μA. As curvas foram normalizadas pela resistência a temperatura ambiente (R₀) de cada filme. O filme depositado a 0.4 J/cm² possui R₀ = 65.9 Ω, enquanto o filme depositado com fluência mais alta possui menor resistência residual de R₀ = 13.7 Ω. Ademais, o filme depositado com fluência mais alta também apresenta uma otimização da temperatura crítica em relação ao filme depositado com fluência mais baixa. Com a deposição a 1.2 J/cm², a transição para a fase supercondutora ocorre em T_c ≅ 89.0 K, enquanto com fluência de 0.4 J/cm² ela ocorre em T_c = 70.5 K. Ambas as temperaturas foram obtidas pelo ponto médio entre a resistência máxima e resistência nula das curvas da Figura 40.

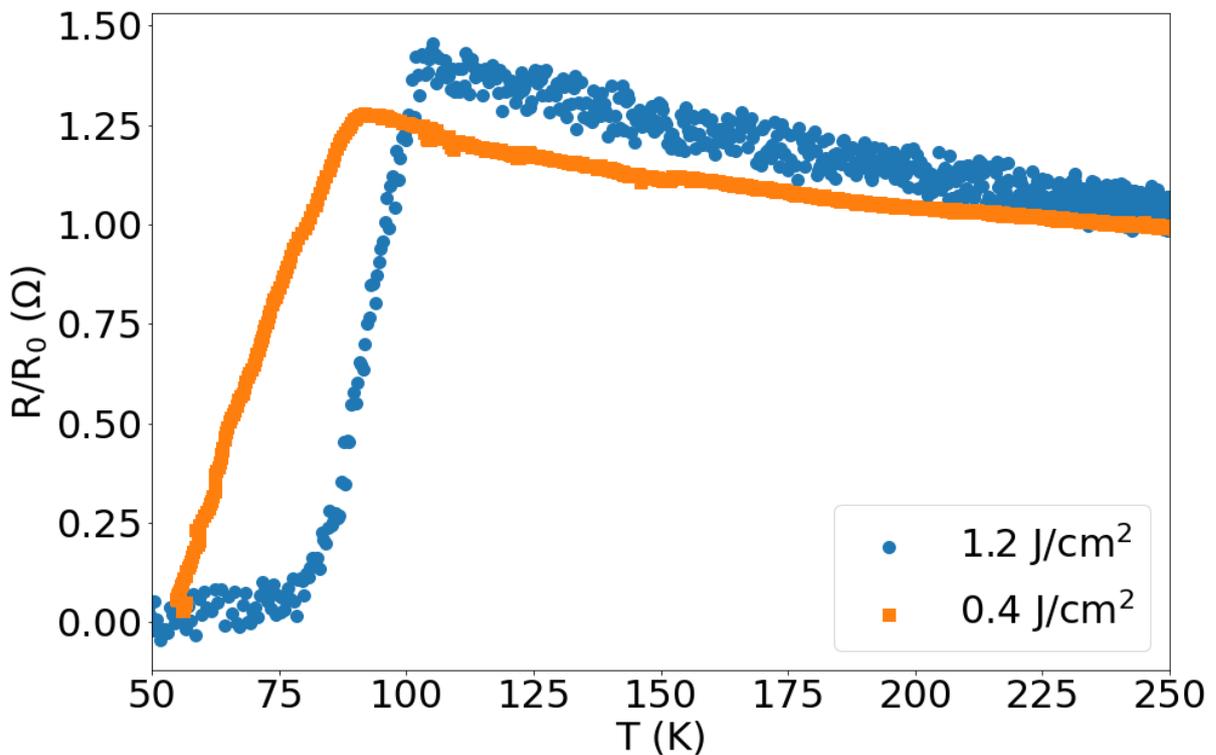


Figura 40 – Medidas de resistência em função da temperatura de dois filmes de YBCO crescidos com fluência de 1.2 J/cm^2 e 0.4 J/cm^2 . As curvas de resistência foram normalizadas pela resistência em 250 K (R_0) de cada filme.

Também pode ser observado na Figura 40 que as curvas de resistência apresentam uma evolução crescente conforme a temperatura abaixa antes de começar a decair. Essa é uma característica de filmes finos de YBCO *underdoped* [60]. Portanto, há indícios de que ambos os filmes possuem dopagem abaixo daquela que resultaria em um filme com dopagem ótima, apesar do filme depositado a 1.2 J/cm^2 possuir temperatura crítica próxima da crítica ótima do YBCO $T_c^{opt} \approx 92 \text{ K}$ [15]. Por produzir resultados mais próximos de um YBCO supercondutor ótimo, a fluência de 1.2 J/cm^2 foi estabelecida para o crescimento dos demais filmes.

3.3.1.2 Taxa de repetição de pulsos do laser

Com a fluência do laser otimizada, foi estudado o efeito da sua taxa de repetição de pulsos no crescimento dos filmes. As deposições foram feitas com fluência de 1.2 J/cm^2 e com os parâmetros da Tabela 2, a menos da taxa de repetição de pulsos, que foi variada em 1, 3 e 10 Hz. O efeito da taxa de repetição de pulsos na superfície dos filmes pode ser observado pelas imagens de AFM apresentadas na Figura 41. As taxas mais baixas de 1 e 3 Hz geram superfícies mais rugosas com uma alta densidade de grãos, caracterizando um possível crescimento Stranski-Krastanov ou por ilhas [61]. O filme depositado a 10 Hz

(Figura 41 c) também apresenta nucleações em grãos, porém elas são mais espaçadas e mais baixas, resultando, portanto, em uma superfície menos rugosa.

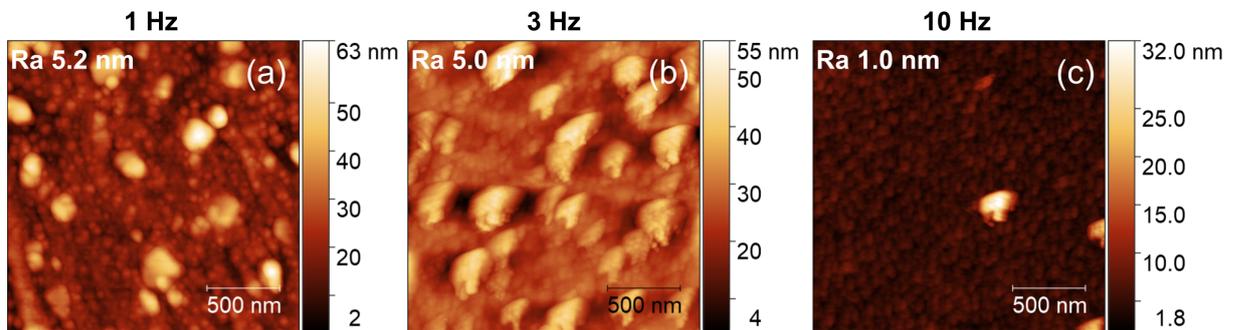


Figura 41 – Medidas de AFM de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ de filmes finos de YBCO depositados com diferentes taxas do laser pulsado. Em a) deposição feita a 1 Hz, em b) a 3 Hz, e em c) a 10 Hz. Ra é a rugosidade média da superfície na região medida.

Apesar do filme depositado a 10 Hz apresentar uma superfície menos rugosa, a taxa alta desfavorece o crescimento de uma fase única. Como pode ser observado na Figura 42, o filme depositado a 10 Hz apresenta duas fases, uma orientada com o eixo c fora do plano, evidenciada pelos picos $[00l]$, e outra com o eixo a fora do plano, indicada pelos picos $[h00]$. Em contrapartida, o filme depositado a 1 Hz apresenta apenas a fase orientada no eixo c . Esta tendência de decréscimo da proporção da fase orientada no eixo c em favorecimento da fase no eixo a foi observada por Suh et al., sendo que pode haver a formação de uma fase cúbica com parâmetro de rede de 0.39 nm a partir de 10 Hz [62]. Como é desejado um filme epitaxial, orientado exclusivamente no eixo c , a taxa de repetição de pulsos de 1 Hz foi estabelecida para a deposição dos demais filmes.

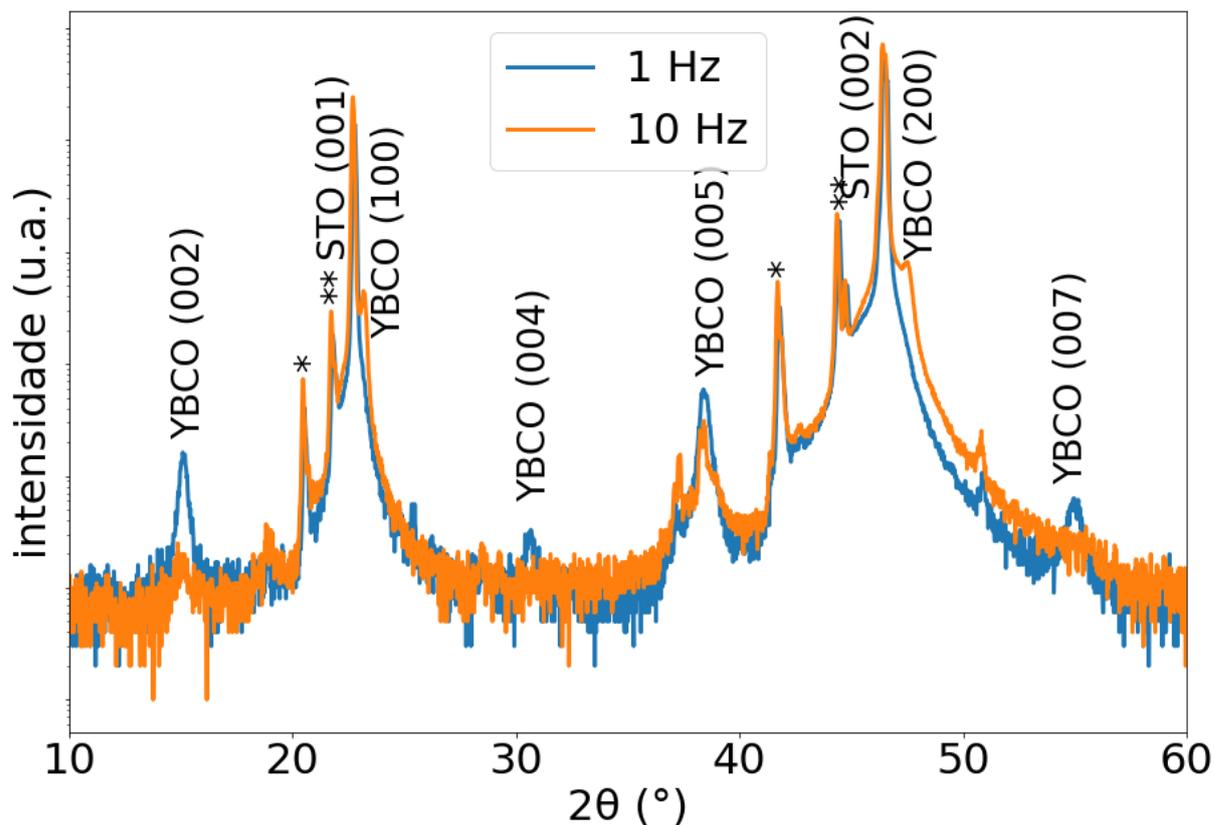


Figura 42 – Medidas de difração θ - 2θ realizadas em filmes de YBCO depositados com diferentes taxas do laser pulsado. Os picos STO- K_β estão identificados por *. Os picos ** são provenientes do tubo de Cu utilizado.

Também foi analisado o efeito de pausas durante o crescimento dos filmes. Inicialmente, os filmes foram depositados sem pausas. Porém, foi observado que, apesar destes filmes parecerem ser supercondutores, conforme indicado pelo sinal diamagnético da amostra em baixas temperaturas na curva azul da Figura 43, eles não possuíam de fato transição para resistência nula, conforme indicado na curva azul da Figura 44. Estas medidas indicam que, apesar do filme depositado sem pausas possuir regiões supercondutoras no *bulk*, que o sinal diamagnético observado por medidas de *zero field cooling* (ZFC) no SQUID, ele provavelmente também possui regiões que não são supercondutoras. Desta forma, a resistência na superfície não apresenta transição supercondutora.

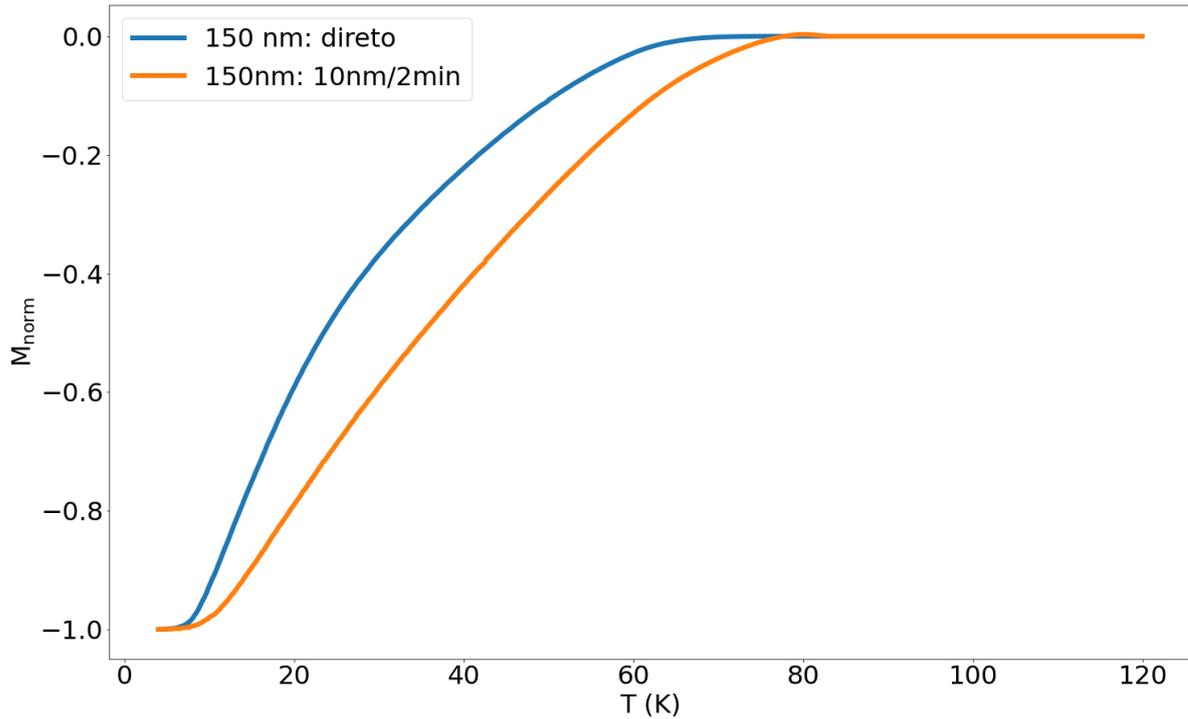


Figura 43 – Medidas de ZFC a 25Oe em dois filmes de YBCO de 150 nm depositados em diferentes taxas. Em azul, filme depositado a 1 Hz sem pausas. Em laranja, filme depositado a 1 Hz com 2 min de pausa a cada 10 nm. M_{norm} representa a magnetização normalizada pela magnetização mínima de cada filme.

Ao adicionar pausas de 2 minutos a cada 10 nm de YBCO depositados, a homogeneidade dos filmes é otimizada. Como pode ser observado pelas curvas laranjas das Figuras 43 e 44, o filme depositado com pausa também apresenta uma transição diamagnética, medida por ZFC. Ademais, o filme depositado com pausas também possui transição para resistência nula, como apontado no *inset* da Figura 44, garantindo que o filme é, de fato, supercondutor. Portanto, foi estabelecido para a deposição dos demais filmes pausas de 2 minutos a cada 10 nm de material depositado.

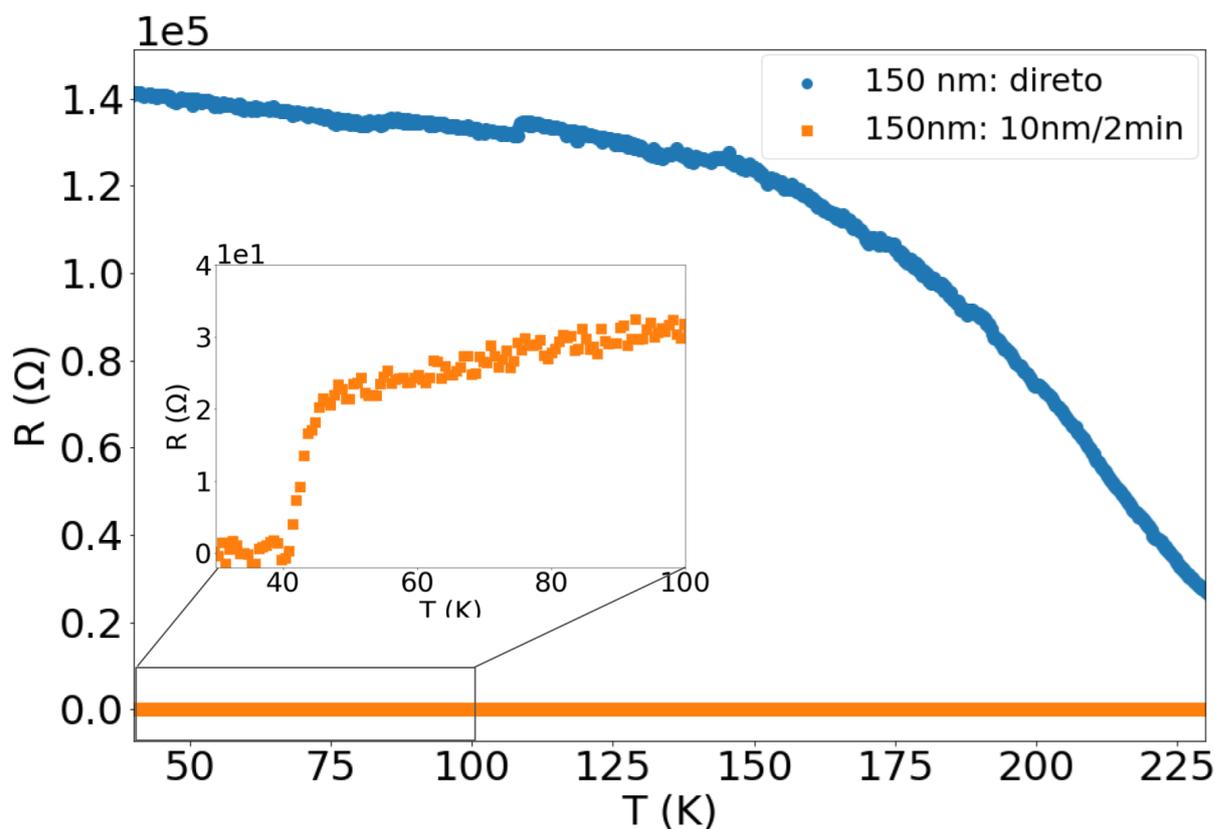


Figura 44 – Medidas da resistência em função da temperatura de dois filmes de YBCO de 150 nm depositados em diferentes taxas. Em azul, filme depositado a 1 Hz sem pausas. Em laranja, filme depositado a 1 Hz com 2 min de pausa a cada 10 nm.

3.3.1.3 Temperatura do substrato

Inicialmente, os substratos de SrTiO_3 foram aquecidos a 770°C para a deposição dos filmes de YBCO. Esta faixa de temperatura é comumente utilizada para deposição de YBCO em SrTiO_3 [29, 60, 63] e havia sido estabelecida como temperatura ótima em trabalhos anteriores do grupo [27]. Entretanto, é esperado que a cristalinidade do YBCO melhore conforme a temperatura de deposição aumenta, ainda que isso possa diminuir sua temperatura crítica [64]. Portanto, foi testada a deposição do YBCO a 800°C .

Como pode ser observado na Figura 45, o aumento da temperatura de deposição de 770 para 800°C aumenta a granularidade da superfície do filme de YBCO. Porém, este aumento proporciona redução da rugosidade média da superfície, assim como redução da formação de buracos, que são evidentes nas regiões pretas da Figura 45a.

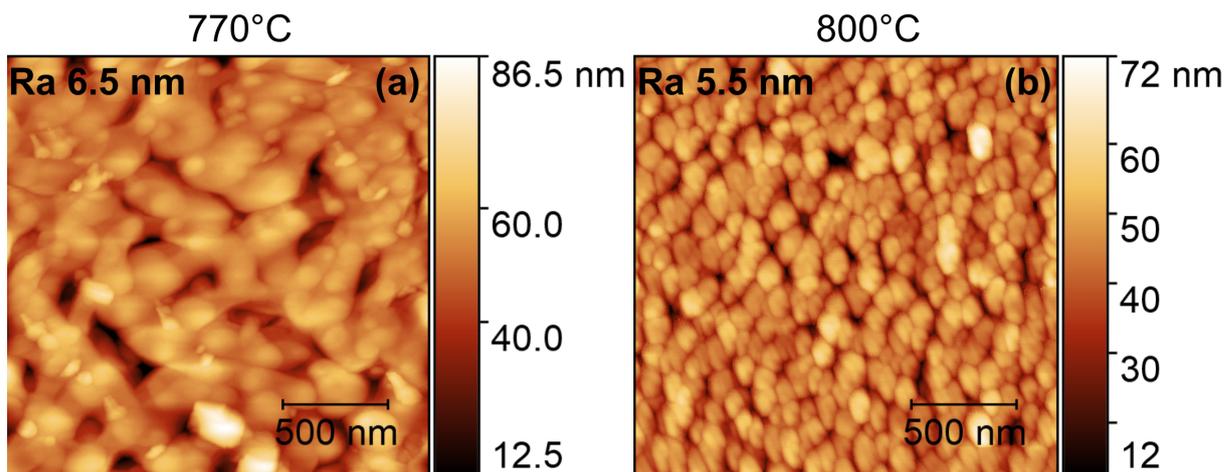


Figura 45 – Medidas de AFM de $2 \times 2 \mu\text{m}^2$ de filmes finos de YBCO depositados com substrato em diferentes temperaturas. Em a) substrato a 770°C , em b) a 800°C . Ra representa a rugosidade média da região medida.

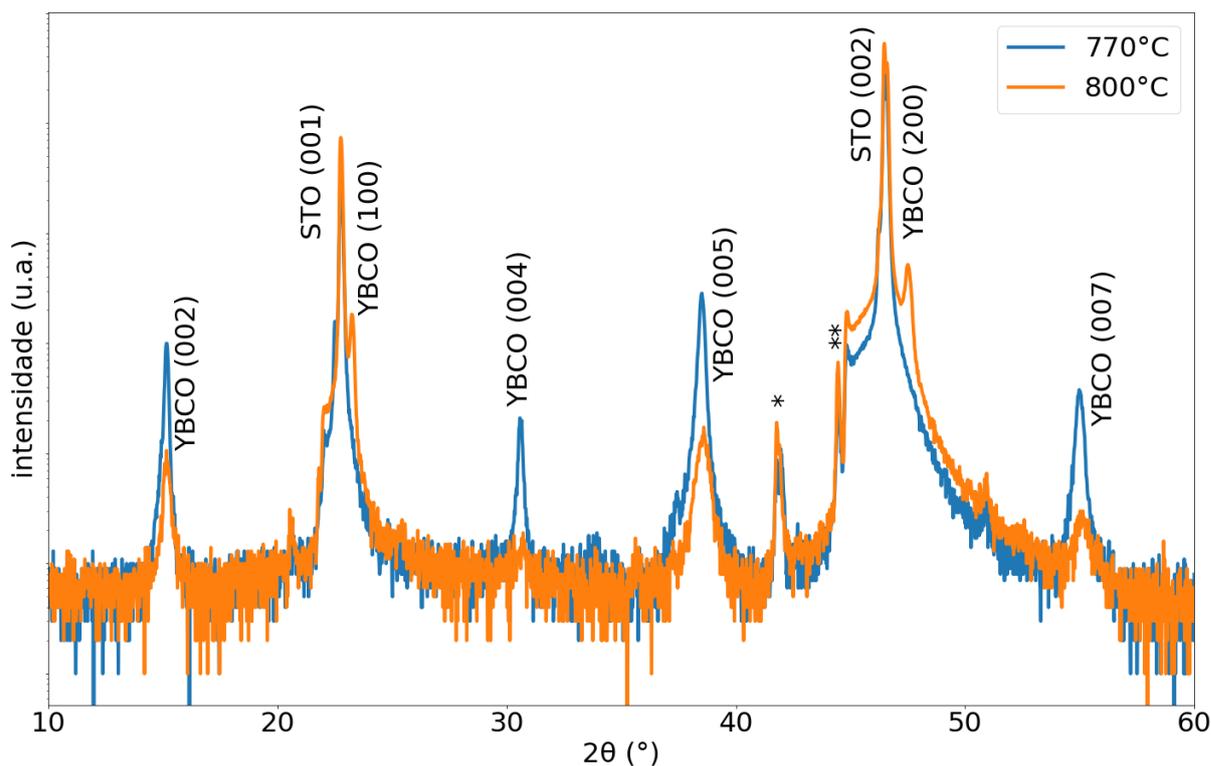


Figura 46 – Medidas de difração θ - 2θ realizadas em filmes de YBCO depositados com substrato em diferentes temperaturas. Os picos STO- K_β estão identificados por *. Os picos ** são provenientes do tubo de Cu utilizado.

Apesar de gerar uma pequena melhoria na qualidade da superfície dos filmes de YBCO, o aumento da temperatura piora sua qualidade cristalina. Conforme apresentado

na Figura 46, o filme fino depositado a 770°C apresenta boa cristalinidade, crescendo apenas na direção preferencial ao longo do eixo c , indicada pelos picos $[00l]$ no difratograma. O filme depositado a 800°C em contrapartida, além da orientação no eixo c , possui regiões orientadas ao longo do eixo a , evidenciadas pelos picos $[h00]$. Portanto, a fim de favorecer a deposição de filmes epitaxiais, foi estabelecida a temperatura de 770°C para os demais filmes de YBCO.

3.3.1.4 Taxa de deposição

A fim de aproximar a espessura dos filmes de YBCO, a sua taxa de deposição pelo laser da PLD foi calibrada através de medidas de XRR. Um filme fino de YBCO foi depositado conforme os parâmetros otimizados discutidos na seções anteriores e com 500 pulsos do laser. A medida de XRR do filme é apresentada na Figura 47. Ela foi ajustada à equação de Bragg modificada utilizando o *software* GenX. Através do ajuste, foi obtida uma espessura de aproximadamente 39 nm. Dividindo esta espessura pelo número de pulsos, estima-se que a taxa de deposição do YBCO a 1.2 J/cm^2 seja de aproximadamente 0.8 \AA por pulso do laser.

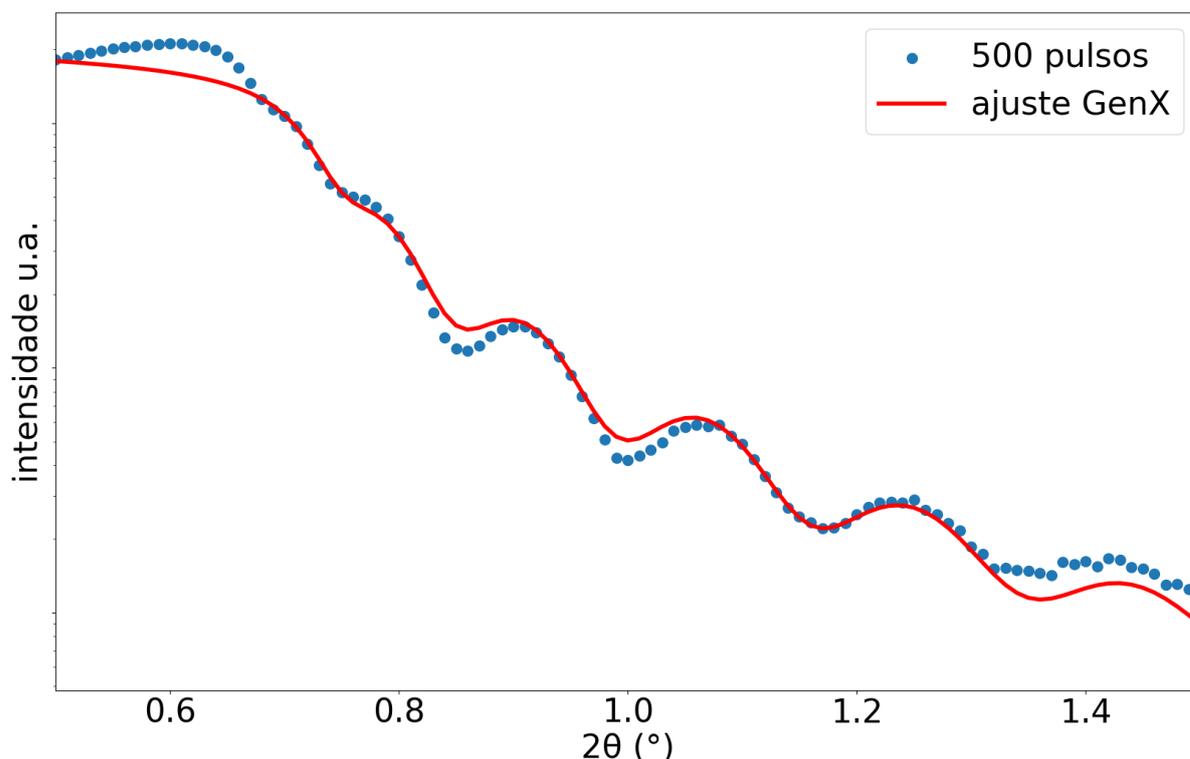


Figura 47 – Medida de XRR de um filme fino de YBCO depositado com 500 pulsos de laser sobre substrato de $\text{SrTiO}_3(001)$. Ajuste feito no *software* GenX.

3.3.1.5 Espessura do filme

Com a taxa de deposição do YBCO calibrada, foram depositados filmes com diferentes espessuras a fim de analisar o efeito do parâmetro na qualidade dos filmes. Na Figura 48 são apresentadas imagens de AFM de filmes com 20, 50 e 150 nm de espessura. Como pode ser observado, o filme com 50 nm possui a menor rugosidade média da superfície de 1.4 nm, enquanto os filmes das demais espessuras apresentam rugosidades semelhantes na faixa de 5 nm. Entretanto, ao aumentar a espessura dos filmes nota-se que há um aumento na densidade e na altura dos grãos formados por nucleação. Portanto, os filmes mais espessos possuem superfícies menos adequadas para o crescimento de multicamadas, que necessitam de superfícies lisas de baixa rugosidade.

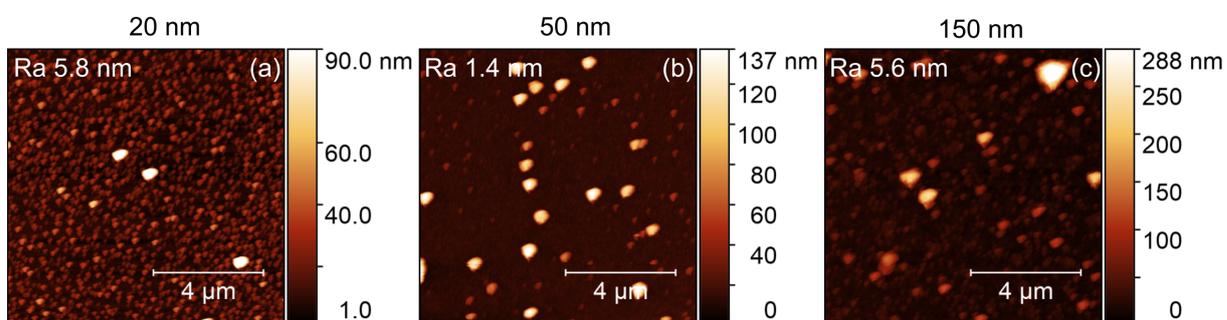


Figura 48 – Medidas de AFM de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ de filmes finos de YBCO de diferentes espessuras. Ra indica a rugosidade média da superfície na área medida.

A variação da espessura dos filmes de YBCO não afeta significativamente a cristalinidade. Conforme apresentado no difratograma da Figura 49, os três filmes de 20, 50 e 150 nm possuem orientação cristalográfica preferencial na direção preferencial do eixo c . Estas medidas indicam, portanto, que os mesmos parâmetros de deposição produzem filmes epitaxiais de diferentes espessuras. Entretanto, há uma variação do tamanho do parâmetro de rede c dos filmes conforme sua espessura é variada. Na Figura 50 são apresentados os picos (005) de filmes de YBCO com 15, 50, 90 e 150 nm juntamente com o ajuste Gaussiano de cada pico. O pico do filme de 15 nm não possui intensidade o suficiente para um ajuste adequado. Nos demais filmes observa-se que há um deslocamento dos picos para ângulos mais baixos conforme a espessura do filme aumenta. Também observa-se aumento da largura dos picos de difração para espessuras menores, o que é esperado para filmes finos que sofrem maior efeito da tensão gerada pelo substrato [65].

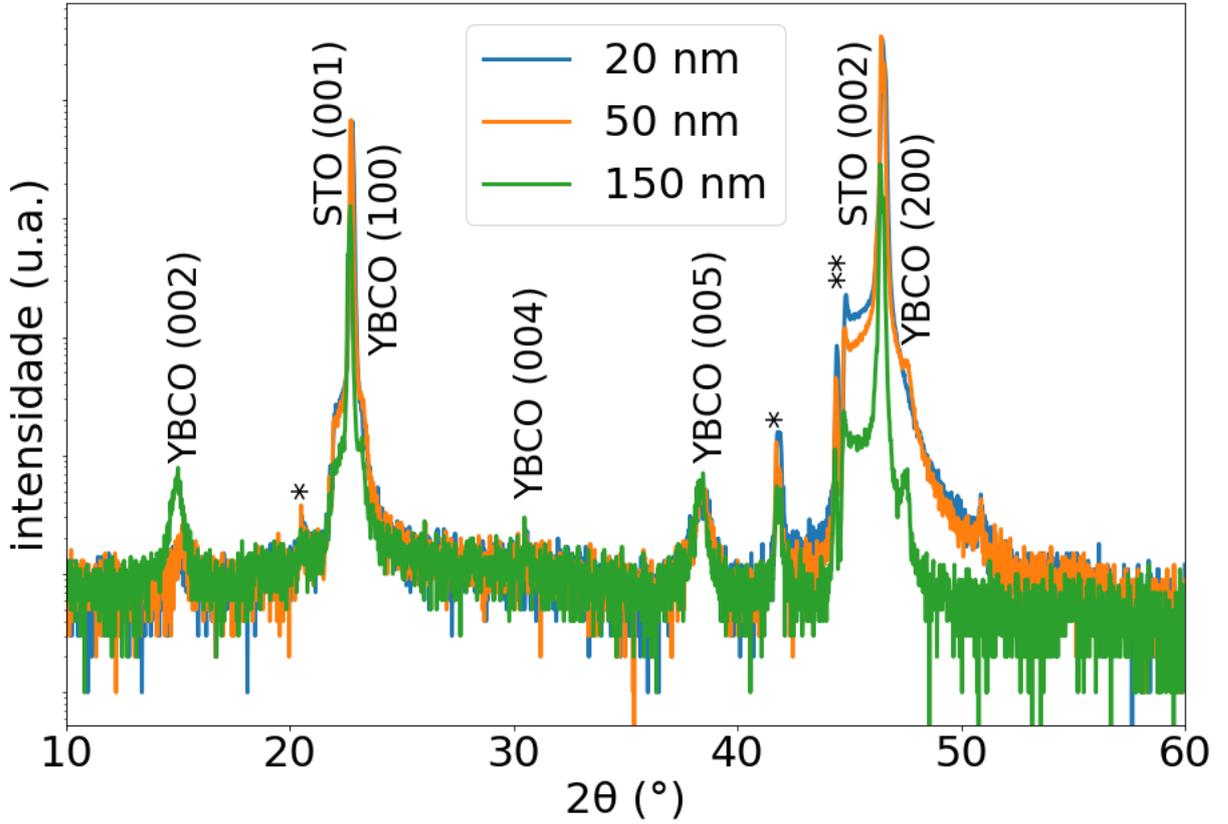


Figura 49 – Medidas de difração θ - 2θ realizadas em filmes de YBCO de diferentes espessuras. Os picos STO- K_β estão identificados por *. Os picos ** são provenientes do tubo de Cu utilizado.

Através dos ajustes Gaussianos feitos nos picos (005) do YBCO, conforme apresentado na Figura 50, foi calculado o tamanho do parâmetro de rede c de cada filme. A posição de máximo de cada pico (2θ) foi extraída dos ajustes e, com ela, foi calculado o ângulo θ de cada pico. Utilizando as relações

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2\sin\theta}, \quad (3.6)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}, \quad (3.7)$$

onde d_{hkl} é a distância interplanar, λ é o comprimento de onda do feixe de raios-X, h, k, l são os índices de Miller e a, b, c são os parâmetros de rede, foi obtida a relação

$$c = \frac{\lambda l}{2\sin\theta}. \quad (3.8)$$

Utilizando $l = 5$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ e os valores de θ extraídos de cada ajuste, obteve-se os seguintes valores de c para cada filme:

espessura filme (nm)	c (Å)
50	11.6911±0.0008
90	11.6993±0.0008
150	11.7132±0.0006

Tabela 3 – Relação do tamanho do parâmetro de rede c de filmes de YBCO com diferentes espessuras.

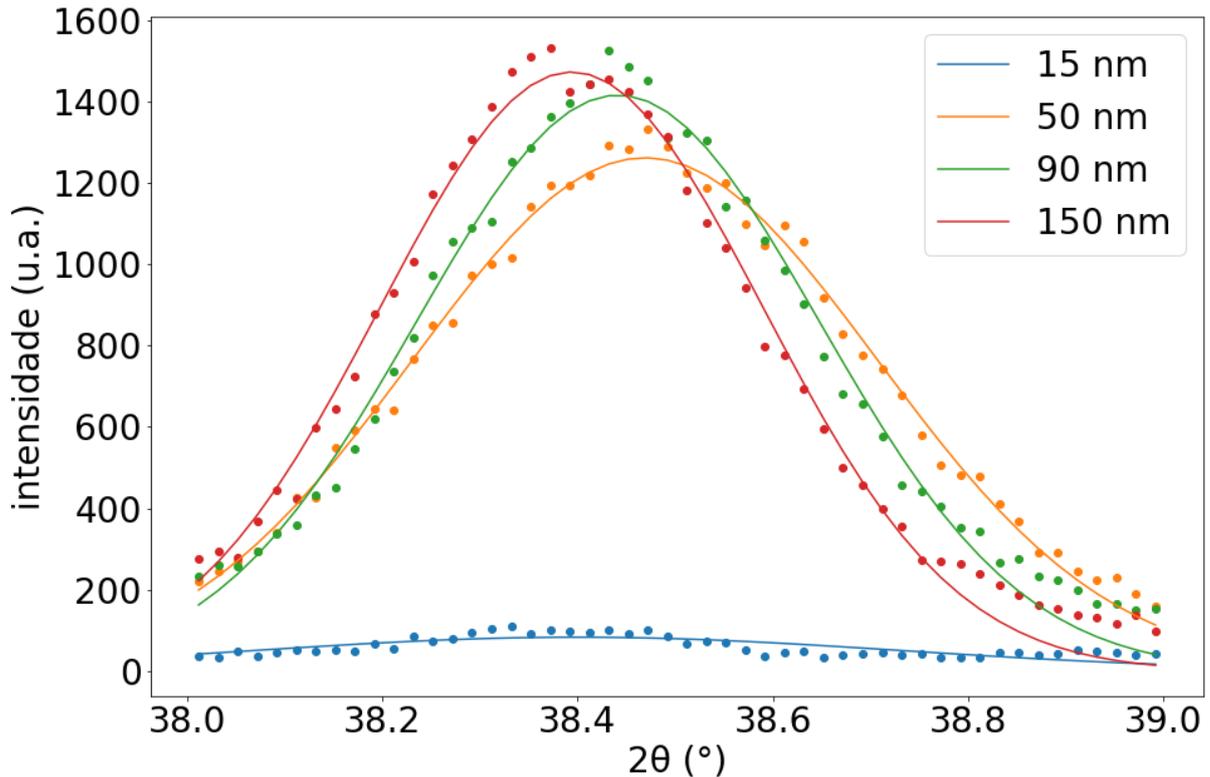


Figura 50 – Medidas de difração θ - 2θ realizadas no pico (005) do YBCO em filmes com diferentes espessuras. Os picos foram ajustados com curvas Gaussianas a fim de extrair o parâmetro de rede c dos filmes.

A relação entre o tamanho do parâmetro de rede do eixo c e a espessura dos filmes de YBCO é apresentada na Figura 51. As duas grandezas possuem uma relação linear, ajustada pela reta $c = 20 \times 10^{-5}t(\pm 1 \times 10^{-5}) + 11.670(\pm 0.001)$, com a espessura t em nm e c em Å. A tendência de diminuição do tamanho do eixo c em filmes de YBCO depositados em substratos de SrTiO_3 (001) é esperada. O SrTiO_3 possui célula unitária cúbica com parâmetro de rede de 3.905 Å [57], enquanto o YBCO na sua fase ortorrômbica possui parâmetros a e b de aproximadamente 3.81 Å e 3.88 Å, respectivamente [66]. Por ter um parâmetro de rede maior, o SrTiO_3 gera uma tensão expansiva no plano do YBCO, alongando seus eixos a e b e, conseqüentemente, encurtando o eixo c fora do plano.

Conforme a espessura do filme aumenta, a tensão gerada pelo substrato é reduzida ao longo do eixo c , de forma que o parâmetro de rede c tende a se alongar.

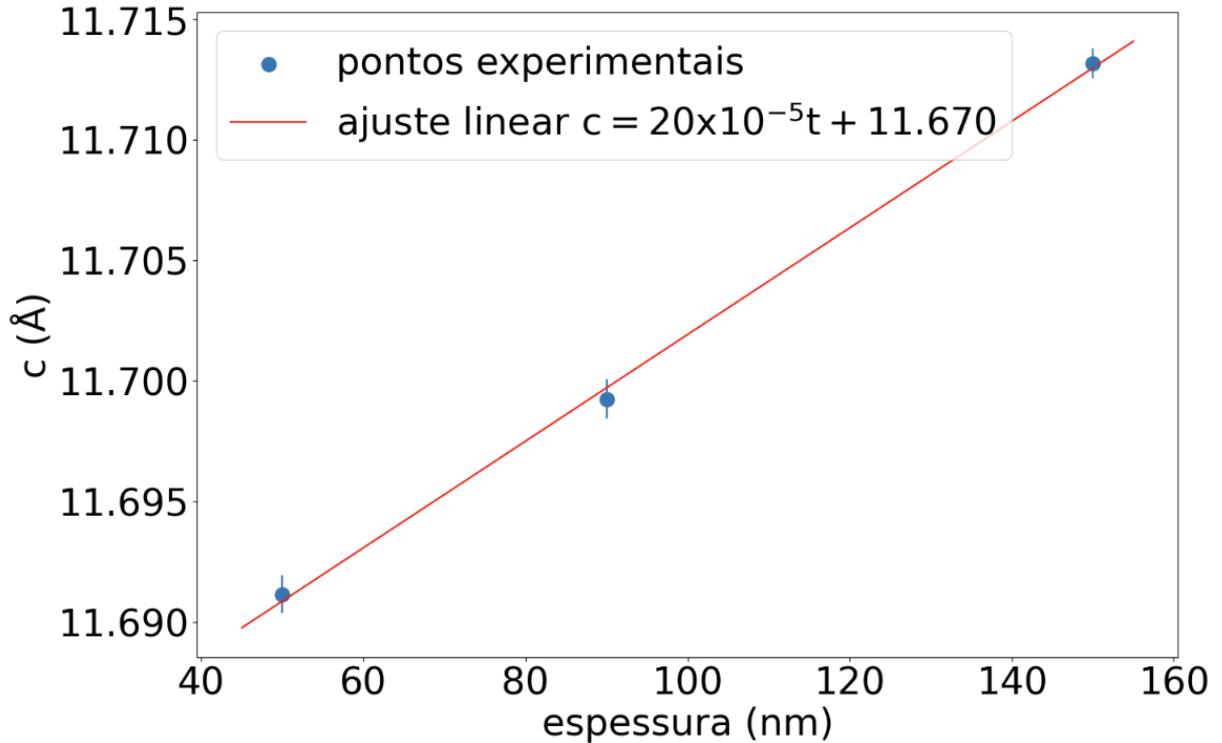


Figura 51 – Relação entre o eixo c de filmes de YBCO com a sua espessura.

Através do parâmetro de rede c foi calculada a tensão realizada nos filmes pelo substrato. A tensão fora do plano, ao longo do eixo c , é dada por $\epsilon_c = (c - c_0)/c_0$, onde $c_0 = 11.8447 \text{ \AA}$ é o parâmetro de rede c do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ relaxado [67]. A tensão no plano, considerada biaxial ao longo dos eixos a e b , é dada por $\epsilon_x = \epsilon_y = \epsilon_{ab}$, e relacionada com ϵ_c por

$$\frac{\epsilon_c}{\epsilon_{ab}} = \frac{-2\nu}{(1 - \nu)}, \quad (3.9)$$

onde $\nu = 0.3649$ é a razão de Poisson para o YBCO [63]. Utilizando estas relações foram obtidas as tensões apresentadas na Tabela 4.

espessura filme (nm)	ϵ_c	ϵ_{ab}
50	$(-13.0 \pm 0.7) \times 10^{-3}$	$(11.3 \pm 0.6) \times 10^{-3}$
90	$(-12.3 \pm 0.7) \times 10^{-3}$	$(10.7 \pm 0.6) \times 10^{-3}$
150	$(-11.1 \pm 0.5) \times 10^{-3}$	$(9.7 \pm 0.5) \times 10^{-3}$

Tabela 4 – Tensão no plano (ϵ_{ab}) e fora do plano (ϵ_c) em filmes finos de YBCO com diferentes espessuras.

Como pode ser observado na Tabela 4, a tensão, tanto no plano quanto fora do plano, é parecida nos três filmes, sendo ligeiramente menor no filme mais espesso de

150 nm. Essa tendência é esperada, uma vez que as camadas superiores do filme sofrem menos tensão do substrato. Também é observada, como esperado pelo uso do substrato de SrTiO_3 , uma tensão compressiva e, portanto, negativa fora do plano, e uma tensão positiva expansiva no plano. Entretanto, a tensão dos filmes também está relacionada com a quantidade de oxigênio presente nas cadeias CuO ao longo do eixo b . Este efeito do oxigênio é apresentado na seção 3.3.2.2.

Espectroscopia Raman é utilizada para analisar fônons e excitações de baixa energia em cupratos supercondutores, podendo fornecer informações sobre a concentração de oxigênio e tensão interna no material [63]. Portanto, a técnica pode ser utilizada para analisar a dopagem de oxigênio nos filmes de YBCO. Entretanto, filmes finos de YBCO são transparentes em espessuras finas. Desta forma, eles deixam de ser sensíveis à luz visível utilizada na espectroscopia Raman. Uma forma de contornar este problema é aumentar a espessura dos filmes até que eles deixem de ser transparentes. Esta característica foi observada em filmes a partir de 150 nm. Como pode ser observado na medida de espectroscopia Raman na Figura 52, o filme de YBCO com 60 nm apresenta um espectro composto basicamente pelo sinal do substrato de SrTiO_3 . O filme de 150 nm, em contrapartida, apresenta o sinal dos modos $\text{O}(2)/\text{O}(3)_z$ e $\text{Cu}(2)_z$ do YBCO. Portanto, a fim de possibilitar a análise da dopagem dos filmes por espectroscopia Raman, foram depositados filmes com 150 nm de espessura.

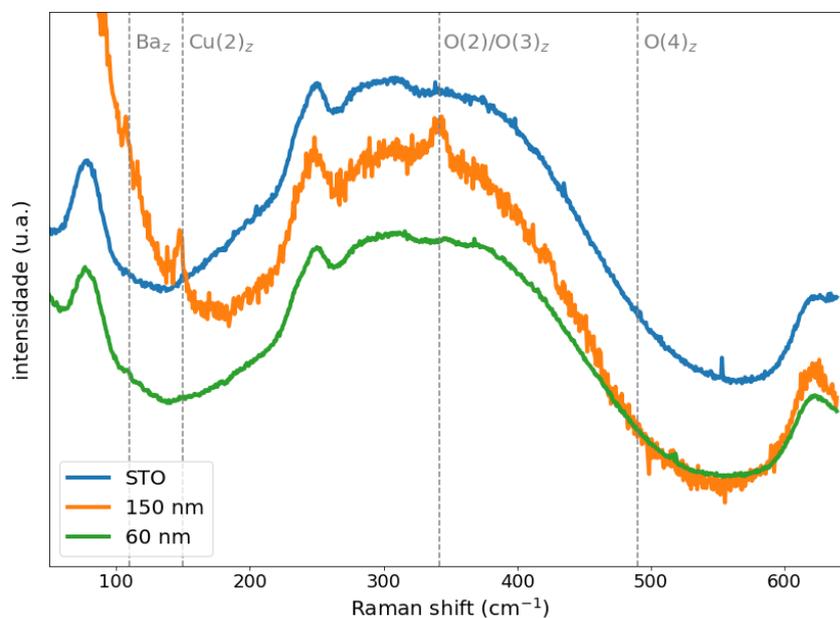


Figura 52 – Medidas de espectroscopia Raman realizadas em filmes finos de YBCO de diferentes espessuras e em um substrato de SrTiO_3 (STO). Em cinza são marcadas as posições de picos característicos do YBCO.

3.3.1.6 Resumo dos parâmetros de deposição

Após a calibração dos parâmetros de deposição, o crescimento dos filmes de YBCO foi padronizado com os parâmetros apresentados na Tabela 5. Com estes parâmetros, foram depositados filmes epitaxiais de YBCO sobre SrTiO₃ (001). Os filmes apresentam orientação cristalina única com o eixo c fora do plano e transição supercondutora com temperatura crítica de aproximadamente 89 K. Com a espessura de 150 nm, eles possuem sinal Raman e rugosidade média em torno de 6 nm.

temperatura (°C)	770
pressão O ₂ (mbar)	5×10^{-1}
taxa de pulsos	1
fluência (J/cm ²)	1.2
espessura (nm)	150
t_{pausa} (min)	2

Tabela 5 – Parâmetros de deposição utilizados para o crescimento dos filmes de YBCO feitos para o estudo da dopagem. T é a temperatura do substrato, P a pressão de oxigênio, f a taxa de repetição de pulsos do laser e F a sua fluência, t é a espessura dos filmes, e t_{pausa} é o tempo de pausa na deposição a cada 10 nm de material depositado.

3.3.2 Estudo da dopagem com oxigênio

Com os parâmetros de deposição do YBCO otimizados, foi iniciado o estudo da dopagem dos filmes. Os parâmetros de deposição fixados para todos os filmes são apresentados na Tabela 5. Os parâmetros de *annealing* e a espessura de alguns filmes foram variados, e são especificados nos resultados das seções 3.3.2.1 e 3.3.2.2.

3.3.2.1 *Annealing* com pressão variável

Inicialmente foi estudada a proposta de variação da dopagem do YBCO através do procedimento de *annealing* apresentado por Diego Serna [68]. O método consiste em abaixar simultaneamente a pressão de oxigênio e a temperatura do substrato seguindo a curva do diagrama de pressão-temperatura que estabiliza a dopagem desejada. Estas curvas são dadas pela equação

$$\log(P) = -41.297 + 8.401x - \frac{11109}{T}, \quad (3.10)$$

onde P é a pressão de oxigênio, T a temperatura do substrato e x a estequiometria de oxigênio em YBa₂Cu₃O_x. Uma representação do procedimento é apresentada na Figura 53. Na Figura 53a é representado como a temperatura é variada ao longo do tempo, sendo feitos patamares de 1 h no procedimento original. Na Figura 53b é apresentada a variação da pressão, conforme a equação 3.10. No procedimento original, nos patamares de temperatura constante, a pressão também é estabilizada em um valor constante.

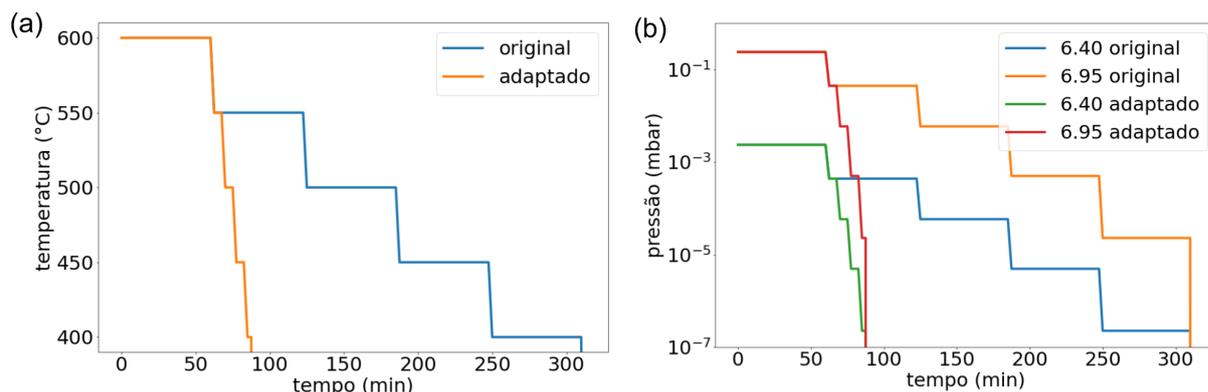


Figura 53 – Representação do procedimento de *annealing* com pressão variável. (a) temperatura e (b) pressão em função do tempo. São apresentados o procedimento original conforme proposto por [68], e o procedimento adaptado.

O procedimento foi realizado após a deposição dos filmes, variando a temperatura de *annealing* entre 600°C e 400°C, e calculando a pressão de oxigênio necessária para cada temperatura pela equação 3.10. A cada 50°C a partir de 600°C a temperatura foi estabilizada por 1 hora com o objetivo de permitir a organização das cadeias de oxigênio [68].

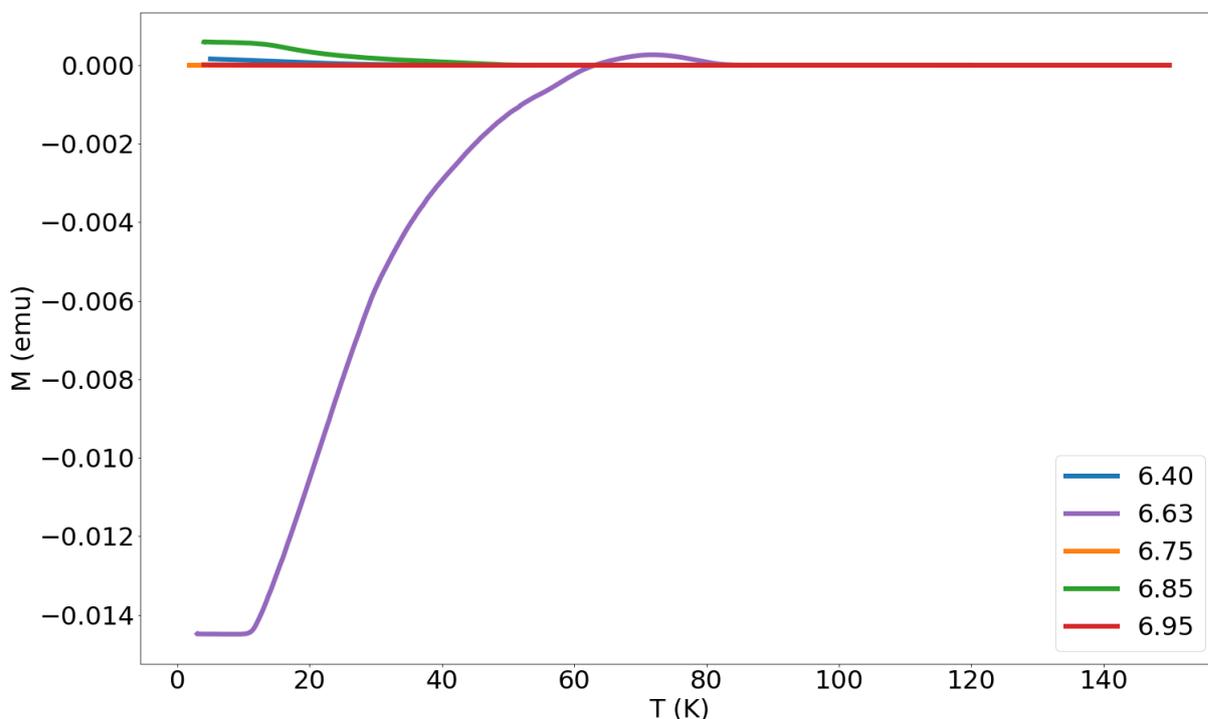


Figura 54 – Medidas de ZFC a 25 Oe em filmes de YBCO de 150 nm feitos com diferentes condições de *annealing*. A legenda representa o valor nominal esperado de x em $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$.

Os resultados deste procedimento de *annealing* são apresentados nas medidas de ZFC na Figura 54. Os valores de x apresentados na legenda são os valores nominais esperados conforme a equação 3.10. Apesar de todos estes valores representarem dopagens que deveriam estar na fase supercondutora, apenas uma amostra apresentou comportamento supercondutor.

Considerando que durante o *annealing* os filmes tendem a perder oxigênio [68] e, portanto, caso o *annealing* seja prolongado além de um ponto ideal, os filmes podem ficar com dopagem baixa, deixando assim de serem supercondutores, o procedimento original foi adaptado. O tempo de estabilização a 600°C foi mantido em 1 hora, porém nos demais patamares (550 , 500 , 450 e 400°C) a estabilização foi de apenas 5 minutos, conforme representado no procedimento adaptado nas Figuras 53a,b.

Os resultados do procedimento adaptado são apresentados na Figura 55. Como pode ser observado, desta forma três amostras apresentaram comportamento supercondutor com momento diamagnético em baixas temperaturas. Elas também apresentam a tendência esperada de redução da temperatura crítica para x menores [67]. A amostra com x de 6.40 não apresenta comportamento supercondutor, indicando que o x das amostras é, na verdade, menor do que o nominal indicado na legenda da Figura 55. Portanto, os coeficientes da equação 3.10 deveriam ser adaptados para os filmes depositados. Como, apesar dos resultados apresentarem uma tendência esperada, eles não puderam ser sistematicamente reproduzidos, um segundo método de dopagem por *annealing*, apresentado na seção 3.3.2.2, foi estudado.

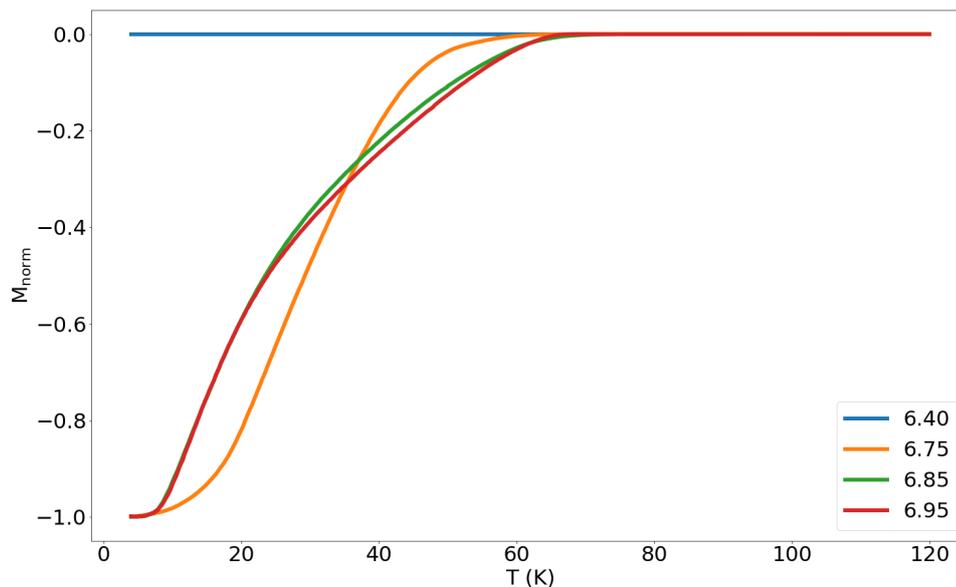


Figura 55 – Medidas de ZFC a 25 Oe em filmes de YBCO de 150 nm feitos com diferentes condições de *annealing*. A legenda representa o valor nominal esperado de x em $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. M_{norm} representa a magnetização normalizada pelo menor valor de M de cada filme.

3.3.2.2 *Annealing* com pressão constante

O segundo método de dopagem por *annealing* estudado foi apresentado por Eric Wahlberg [69] e Riccardo Arpaia et al. [60]. Neste método, após o filme ser depositado, a sua temperatura é reduzida a 700°C em uma taxa de 15°C/min. Após a temperatura de *annealing* ser estabilizada, a pressão de *annealing* é ajustada e mantida constante. A pressão pode variar entre 10^{+3} e 10^{-5} mbar dependendo da dopagem desejada. Pressões mais altas resultam em dopagens mais elevadas na faixa de T_c^{opt} , enquanto pressões mais baixas reduzem a dopagem e, portanto, a temperatura crítica do filme [60]. Com a temperatura e pressão de *annealing* estabilizadas, a temperatura é reduzida em uma taxa de 5°C/min até 300°C, conforme representado na Figura 56. Portanto, neste método, diferentemente do método apresentado por Diego Serna [68], apenas a temperatura é variada durante o *annealing*, enquanto a pressão é mantida constante.

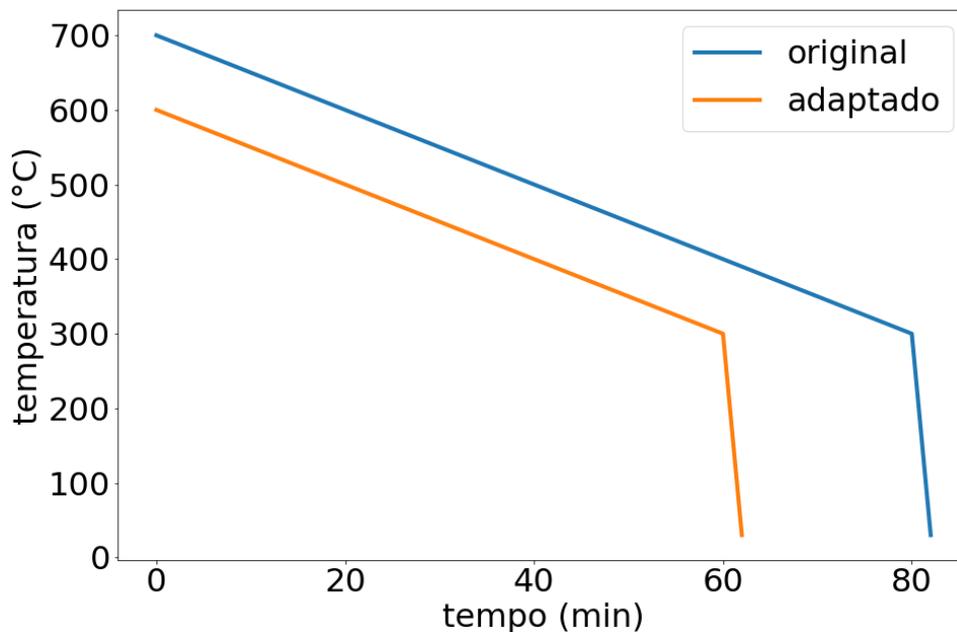


Figura 56 – Representação do procedimento de *annealing* com pressão constante. Na curva azul o procedimento original, conforme proposto por [69], e na curva laranja o procedimento adaptado.

Primeiramente foi estudado o efeito da temperatura inicial e, conseqüentemente, o tempo de *annealing* na dopagem. Foram testadas duas temperaturas iniciais, 700°C, conforme proposto na literatura, e 600°C. Mantendo a mesma taxa de redução da temperatura em 5°C/min, o *annealing* iniciado a 700°C dura 80 min, enquanto o iniciado a 600°C dura 60 min, conforme representado na Figura 56. Este estudo foi realizado pois, conforme observado no estudo de *annealing* com pressão variável apresentado na seção anterior, um *annealing* longo e em temperaturas altas pode levar a uma maior perda de oxigênio, gerando dopagens mais baixas do que o desejado. Uma forma de contrabalancear este efeito

é aumentando a pressão de oxigênio. Porém, no equipamento utilizado, a estabilização de pressões acima de 10^{+2} mbar demanda um tempo inviável para a fabricação das amostras.

Na Figura 57, são apresentadas medidas de ZFC de filmes finos de YBCO feitos com diferentes temperaturas iniciais e pressões de *annealing*. Conforme pode ser observado pelas curvas azul e laranja, a temperatura inicial de 600°C ou 700°C não afeta a temperatura crítica dos filmes com *annealing* a 10^{+2} mbar, que se mantém em torno de 80 K. Entretanto, ao reduzir a pressão para 10^0 mbar, a temperatura inicial passa a ter um efeito significativo na temperatura crítica. O *annealing* mais curto, iniciado a 600°C , produz filmes com temperatura crítica mais alta, em torno de 60 K, enquanto o *annealing* mais longo, iniciado em 700°C gera filmes com temperatura crítica em torno de 40 K. Considerando este efeito, foi estabelecida a temperatura inicial de 600°C para o *annealing* dos demais filmes a fim de possibilitar uma variedade maior de dopagens possíveis na faixa de pressão suportada pelo equipamento de PLD utilizado.

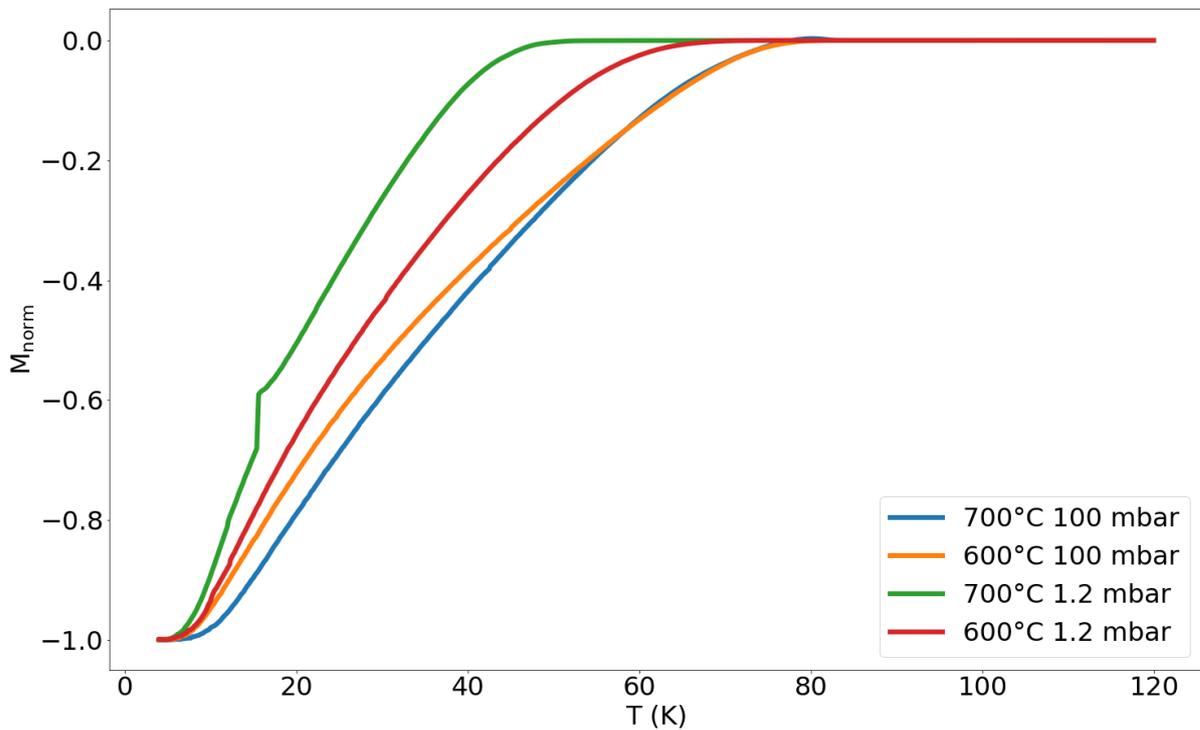


Figura 57 – Medidas de ZFC a 25 Oe em filmes de YBCO de 150 nm feitos com diferentes condições de *annealing*. Na legenda são apresentadas as pressões e as temperaturas iniciais de *annealing*. M_{norm} representa a magnetização normalizada pelo menor valor de M de cada filme.

Os parâmetros de *annealing* estabelecidos para o estudo da dopagem são apresentados na Tabela 6. A pressão P_{ann} foi mantida constante em cada amostra e variada em amostras distintas. Os limites da faixa de P estudada foram estabelecidos pelo limite do equipamento de PLD utilizado.

$T_{inicial}$ ($^{\circ}\text{C}$)	600
T_{final} ($^{\circ}\text{C}$)	300
taxa ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$)	5
t_{ann} (min)	60
P_{ann} (mbar)	$10^{+2} - 10^{-3}$

Tabela 6 – Parâmetros de *annealing* utilizados para o estudo da dopagem em filmes finos de YBCO. $T_{inicial}$ e T_{final} representam as temperaturas inicial e final de *annealing*, respectivamente, taxa é a taxa de resfriamento, t_{ann} é o tempo de *annealing* e P_{ann} a pressão de oxigênio, mantida constante em cada amostra e variada em amostras diferentes.

Com os parâmetros de *annealing* estabelecidos, foram depositados filmes de YBCO com pressões de *annealing* diferentes. Na Figura 58 são apresentadas medidas de momento magnético em função da temperatura destes filmes. Como pode ser observado, as medidas seguem a tendência de temperatura crítica menor para *annealing* realizado com pressões mais baixas. Entretanto a redução da temperatura crítica não é linear com a pressão. Apenas as amostras com *annealing* com pressão entre 10^{+2} e 10^{-2} mbar apresentam comportamento supercondutor, enquanto a amostra feita com pressão de 10^{-3} mbar não apresenta uma curva típica Efeito Meissner de supercondutores.

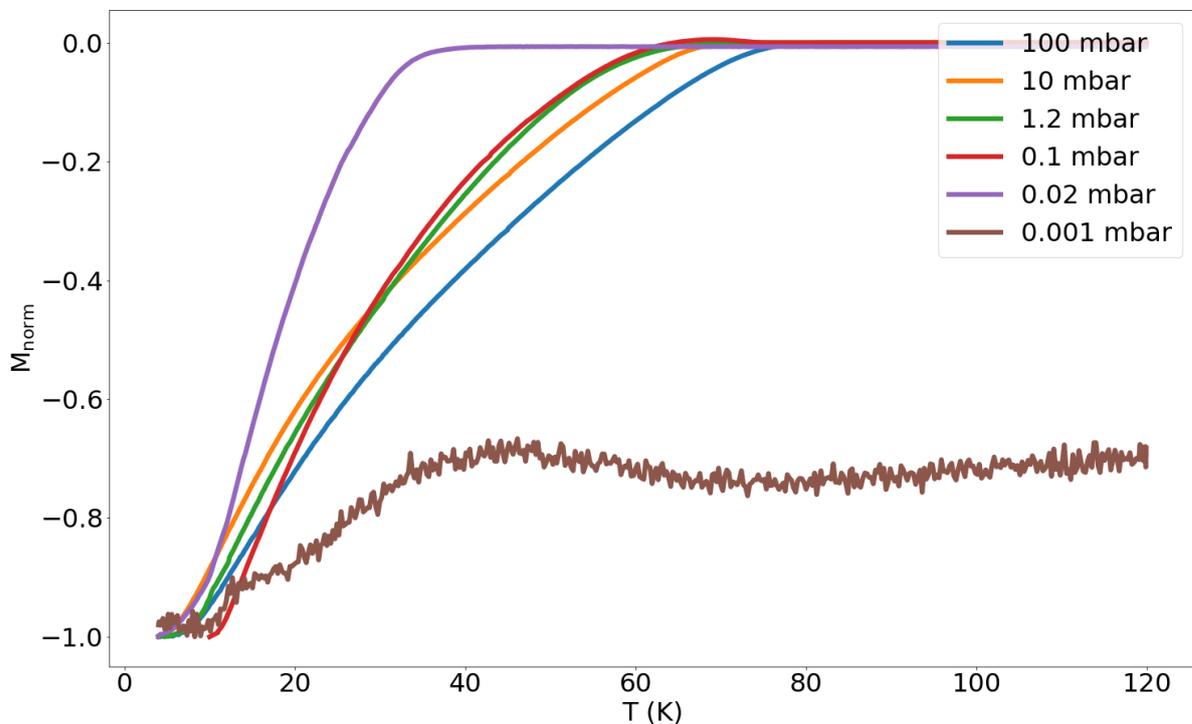


Figura 58 – Medidas de ZFC a 25 Oe em filmes de YBCO de 150 nm feitos com diferentes condições de *annealing*. Na legenda são apresentadas as pressões de *annealing*. M_{norm} representa a magnetização normalizada pelo menor valor de M de cada filme.

A temperatura crítica de *onset* dos filmes de YBCO foi determinada pela derivada da magnetização em função da temperatura. Conforme apresentado na Figura 59, a derivada do momento apresenta uma distribuição larga ao invés de um pico fino. Este efeito está relacionado com uma possível variação de concentração de oxigênio ao longo das camadas do filme [70]. Desta forma, a dopagem varia ao longo das camadas do filme e, conseqüentemente, a sua temperatura crítica também varia, gerando uma transição larga. Como também pode ser observado na Figura 59, este efeito é reduzido em filmes feitos com dopagens em pressões baixas. Como não é possível ajustar o máximo do pico para determinação da temperatura crítica como foi feito nas medidas de resistência pela temperatura, a temperatura de *onset* da transição supercondutora foi determinada pelo ponto em que a derivada da magnetização deixa de ser nula.

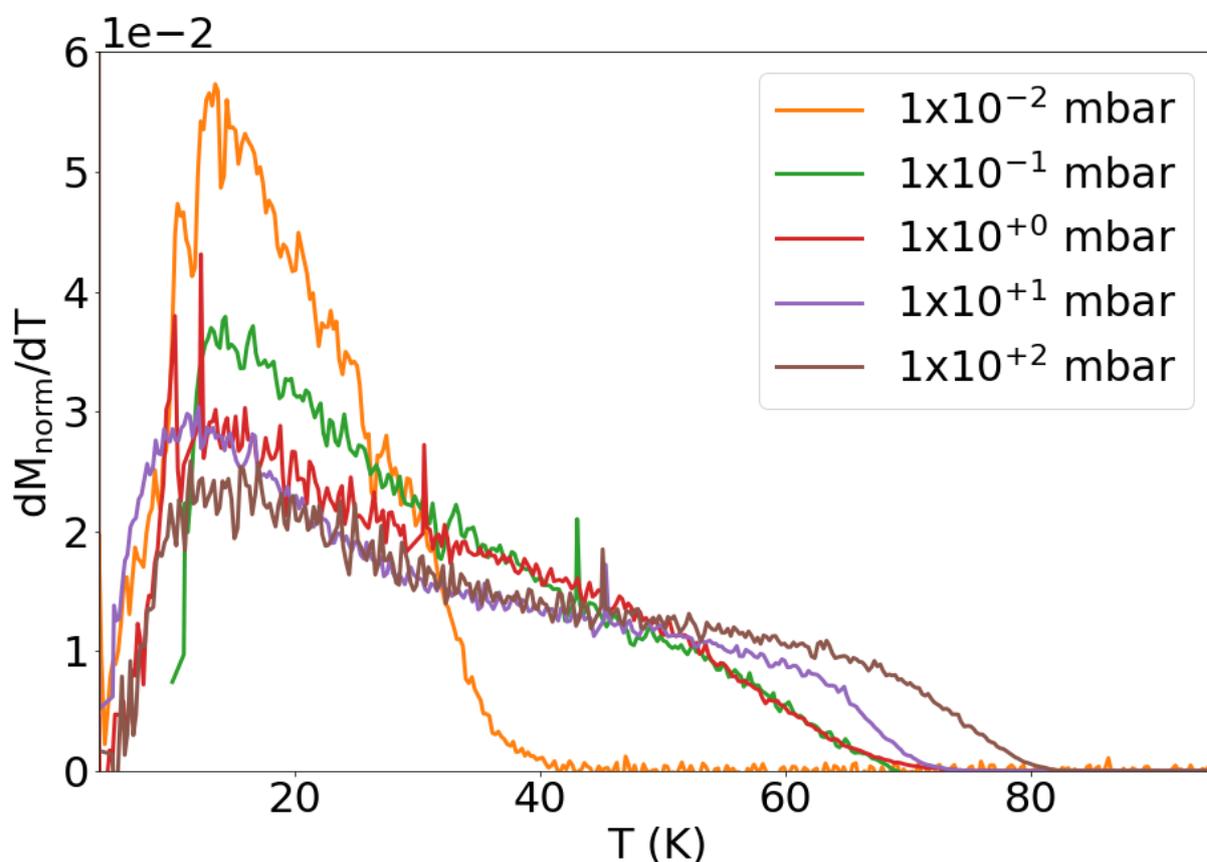


Figura 59 – Derivada da magnetização em função da temperatura de filmes finos de YBCO feitos com diferentes pressões de *annealing*, conforme apresentado na legenda.

Foram realizadas medidas de difração de raios-X dos filmes finos de YBCO feitos com diferentes pressões de *annealing*. Estas medidas são apresentadas na Figura 60. As medidas possuem *backgrounds* diferentes pois foram realizadas em equipamentos distintos. Como pode ser observado, todas as amostras são monocristalinas orientadas com o eixo *c* fora do plano, como evidenciado pela presença dos picos [001] do YBCO sem

a presença dos picos [h00]. A diferença de oxigenação entre os filmes de mesma espessura leva a uma diferença de tamanho do eixo c. Este efeito é evidenciado nas medidas de XRD do pico (005) do YBCO apresentadas na Figura 61.

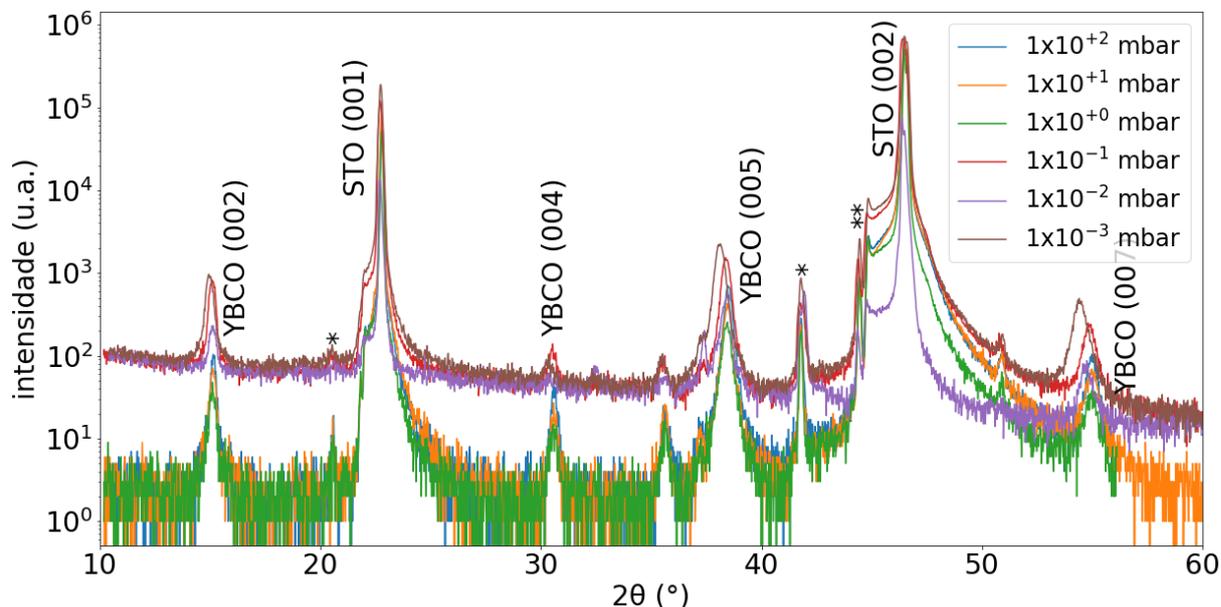


Figura 60 – Medidas de XRD θ - 2θ de filmes finos de YBCO depositados com diferentes pressões de *annealing*. Os picos STO- K_β estão identificados por *. Os picos ** são provenientes do tubo de Cu utilizado. A pressão utilizada em cada filme é apresentada na legenda.

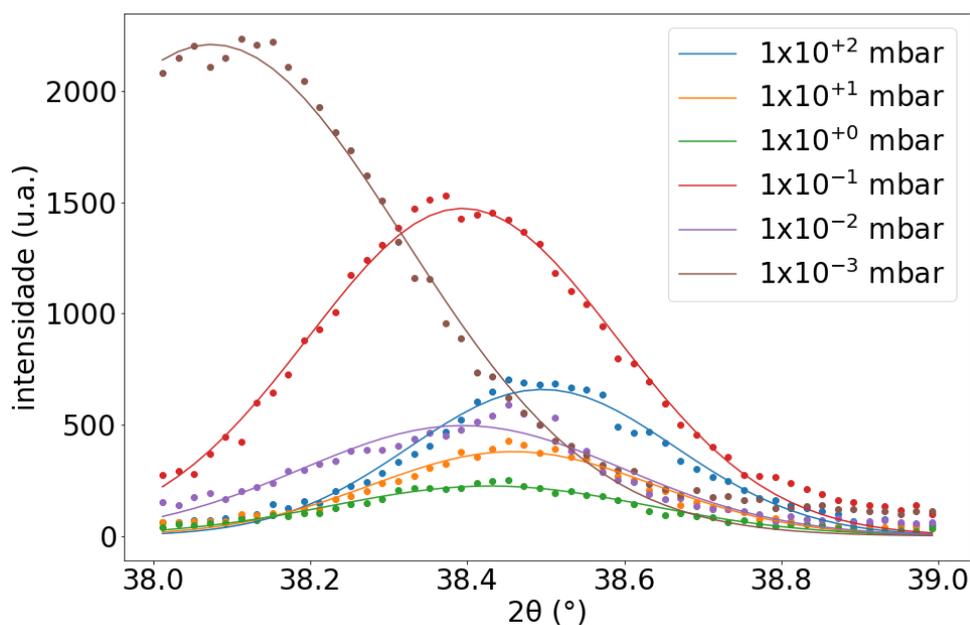


Figura 61 – Medidas de XRD θ - 2θ do pico (005) do YBCO de filmes depositados com diferentes pressões de *annealing*. A pressão utilizada em cada filme é apresentada na legenda.

Como pode ser observado nos picos (005) do YBCO na Figura 61, os filmes com pressão de *annealing* menor possuem um deslocamento do pico para ângulos mais baixos, indicando um alongamento do eixo *c*. Este alongamento é esperado para filmes com dopagens mais baixas, uma vez que eles possuem menos oxigênio ao longo das cadeias CuO no eixo *b*. Desta forma, o eixo *b* sofre um encurtamento enquanto o eixo *c* é alongado [69]. Estes picos foram ajustados com curvas Gaussianas a fim de extrair a posição angular de máximo de cada pico. Estes valores foram utilizados para calcular o tamanho do eixo *c* de cada filme utilizando a equação 3.8. A relação entre parâmetro de rede *c* e temperatura crítica de *onset* (T_{Con}), obtida pela temperatura em que cada filme passa a apresentar momento diamagnético pelas medidas de ZFC, é apresentada na Figura 62. Como pode ser observado, T_{Con} diminui conforme o tamanho de *c* aumenta.

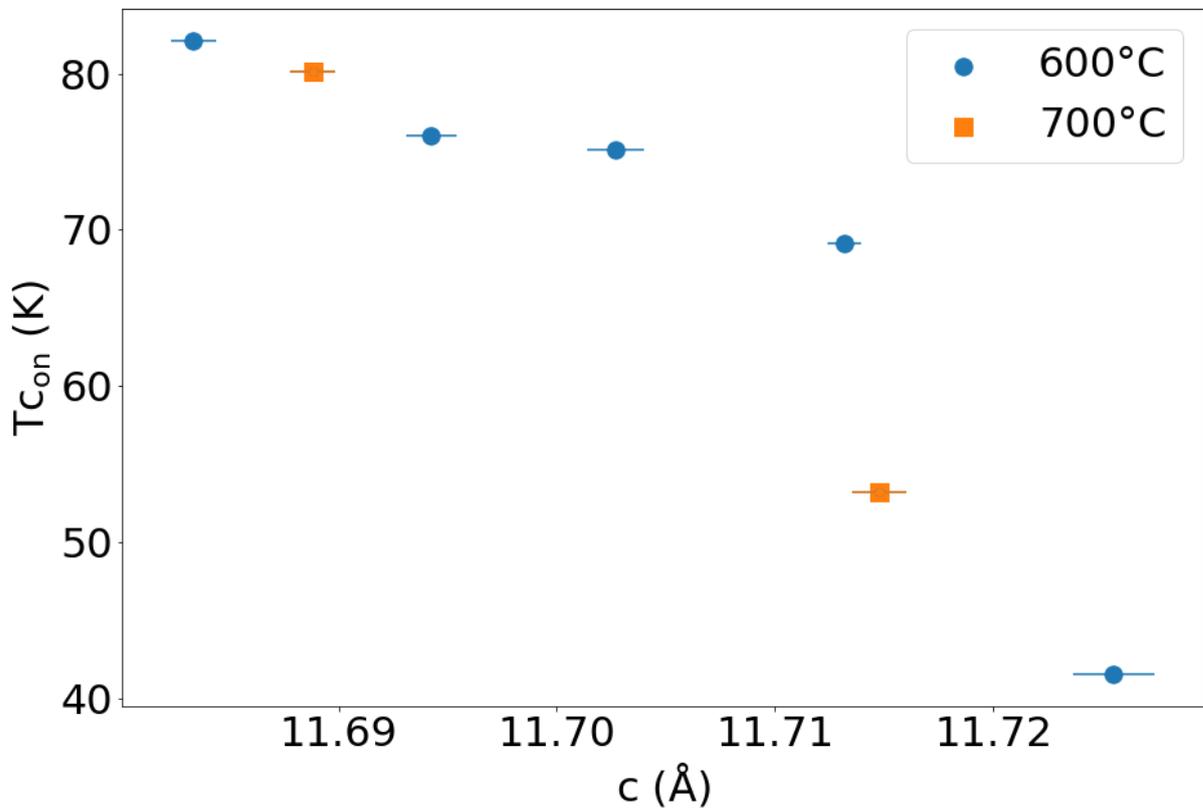


Figura 62 – Relação da temperatura crítica de *onset* (T_{Con}) de filmes finos de YBCO em função do tamanho do seu parâmetro de rede *c*. Na legenda são indicados os filmes cujo *annealing* foi iniciado em 600 ou 700°C.

A dopagem *p* dos filmes finos de YBCO não é facilmente mensurada de forma direta [69]. Entretanto, ela pode ser relacionada com o tamanho do parâmetro de rede *c* através da equação

$$p = 11.491y + 5.17 \times 10^9 y^6, \quad (3.11)$$

conforme indicado por Liang et al. [67], ou com coeficientes adaptados para filmes finos segundo a equação

$$p = 9y + 1.5 \times 10^9 y^6, \quad (3.12)$$

como indicado por Arpaia et al. [60], onde $y = 1 - c/c_0$ e $c_0 = 11.8447\text{\AA}$ é o parâmetro de rede c do YBCO sem estresse. Utilizando a equação 3.12 e os valores de c obtidos pelos ajustes Gaussianos nos picos apresentados na Figura 61, foram estimadas as dopagens p dos filmes de YBCO feitos com diferentes pressões de *annealing*. Estes valores de p são apresentados com a sua correspondente T_{Con} na Figura 63.

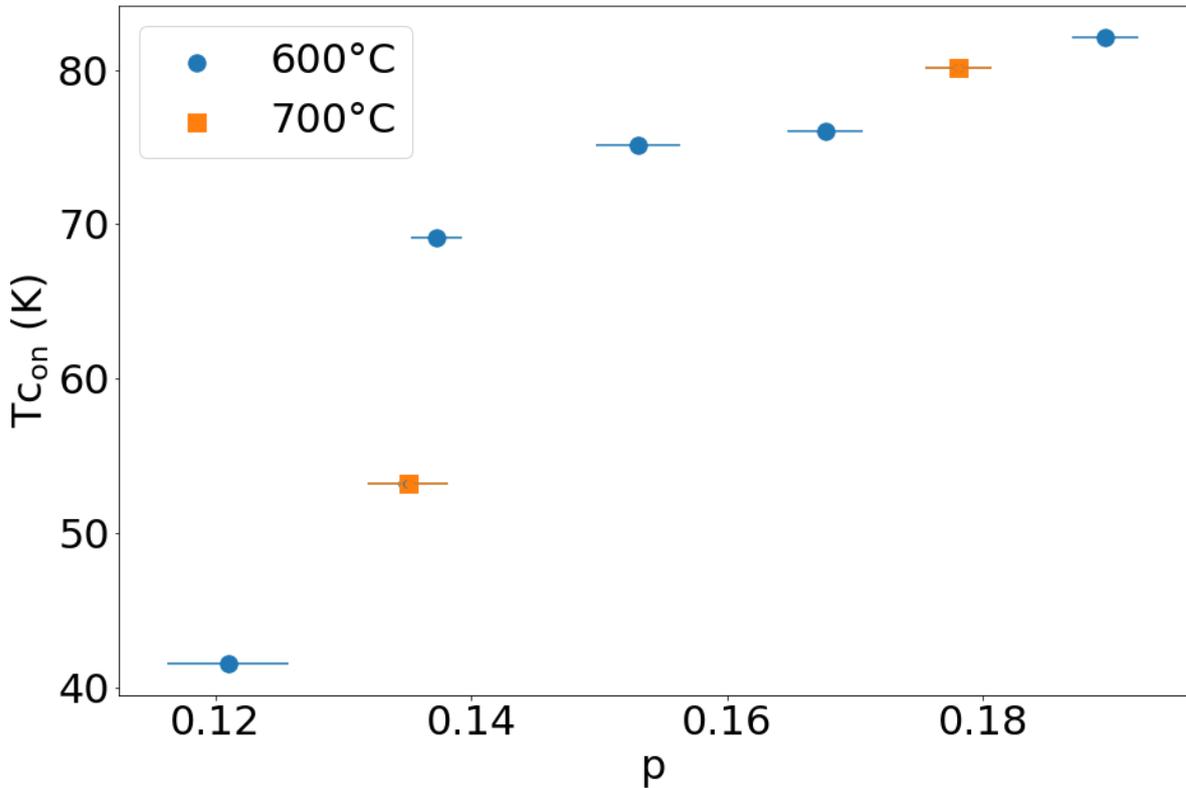


Figura 63 – Relação da temperatura crítica de *onset* (T_{Con}) de filmes finos de YBCO em função da sua dopagem p . Na legenda são indicados os filmes cujo *annealing* foi iniciado em 600 ou 700°C.

Como pode ser observado na Figura 63, a temperatura crítica em função da dopagem forma um domo semelhante à forma do domo supercondutor no YBCO, conforme evidenciado na Figura 14. Como esperado, a temperatura crítica decai mais rapidamente abaixo de $p = 0.14$. Os filmes nesta região de dopagem apresentam temperatura crítica entre 53 e 41 K, indicando que eles estão na região de dopagem onde a CDW é fortalecida, o que ocorre em dopagens entre 0.15 e 0.10, e temperatura crítica entre 50 e 40 K [71]. Entretanto, não foi possível controlar pressões de *annealing* baixas o suficiente a fim de gerar filmes com dopagem em torno de $p = 0.12$. Portanto, a singularidade de van Hove não pode ser visualizada por completo nas medidas da Figura 63.

O nível de oxidação dos filmes de YBCO e, portanto a sua dopagem, também pode ser analisados através de espectroscopia Raman. Na Figura 64 são apresentadas medidas de espectroscopia Raman dos filmes de YBCO com diferentes pressões de *annealing*. Como pode ser observado, em comparação com a medida realizada no substrato de SrTiO₃, a maior parte do sinal dos espectros dos filmes é composta pelo sinal do substrato. Entretanto, em torno de 150 e 340 cm⁻¹ é possível observar dois picos característicos do YBCO. Estes picos são referentes aos modos Cu(2)_z e O(2)/O(3)_z, respectivamente. Estes picos são destacados na Figura 65.

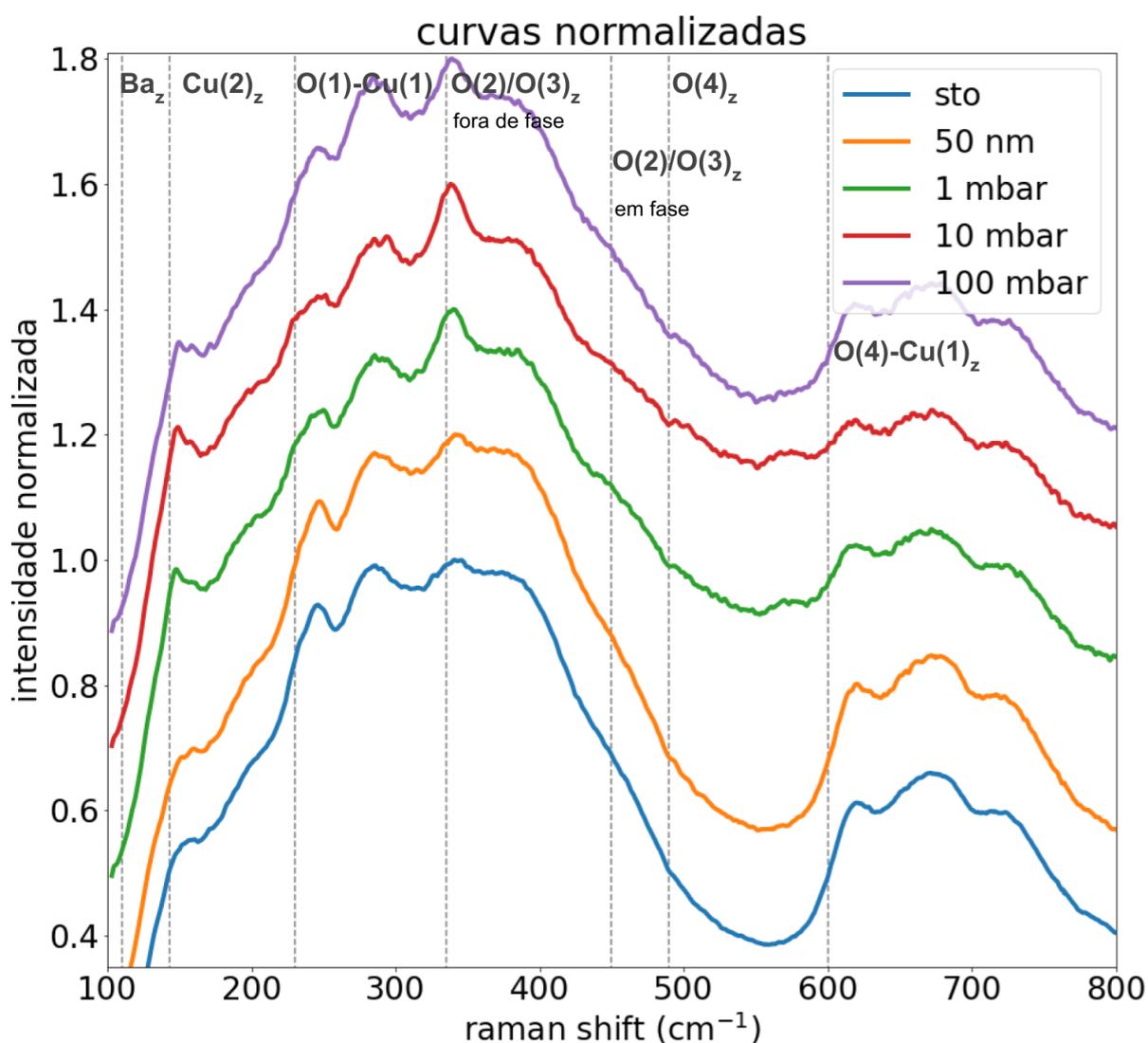


Figura 64 – Espectros Raman de filmes finos de YBCO depositados em SrTiO₃ (STO) com diferentes pressões de *annealing*. A pressão utilizada em cada filme é apresentada na legenda. As linhas pontilhadas indicam posições esperadas para modos do YBCO.

Os picos dos modos Cu(2)_z e O(2)/O(3)_z do YBCO, apresentados na Figura 65

a e b, respectivamente, foram fitados com curvas Lorentzianas a fim de extrair a sua posição de máximo. Os resultados os ajustes são apresentados na Tabela 7. O modo O(4), presente em aproximadamente 600 cm^{-1} , é comumente associado ao nível de oxigenação do YBCO. Entretanto, este modo não foi claramente observado nas medidas devido ao espectro do substrato de SrTiO_3 . O modo $\text{Cu}(2)_z$, como destacado na Tabela 7, apresenta um *shift* para frequências mais baixas em filmes com maiores pressões de *annealing* menores. Este deslocamento, apesar de também estar ligado com o estresse gerado pelo substrato, indica perda de oxigênio [63]. Entretanto, o modo O(2)/O(3)_z, que é o mais diretamente ligado aos efeitos de estresse epitaxial ou interno, não apresenta um tendência de deslocamento nos diferentes filmes, indicando que o estresse, tanto interno quanto o gerado pelo substrato, é semelhante nas três amostras. Assim sendo, o deslocamento do modo $\text{Cu}(2)_z$ pode ser ligado à perda de oxigênio em filmes feitos com baixas pressões de *annealing* e que, portanto, as condições de *annealing* ativamente alteram a dopagem dos filmes.

modo	P_{ann} (mbar)	posição (cm^{-1})
Cu_z	10^{+2}	149.6
Cu_z	10^{+1}	147.3
Cu_z	10^0	146.4
O(2)/O(3) _z	10^{+2}	338.5
O(2)/O(3) _z	10^{+1}	337.9
O(2)/O(3) _z	10^0	339.2

Tabela 7 – Posição dos modos Cu_z e O(2)/O(3)_z de filmes finos de YBCO com diferentes pressões de *annealing* (P_{ann}).

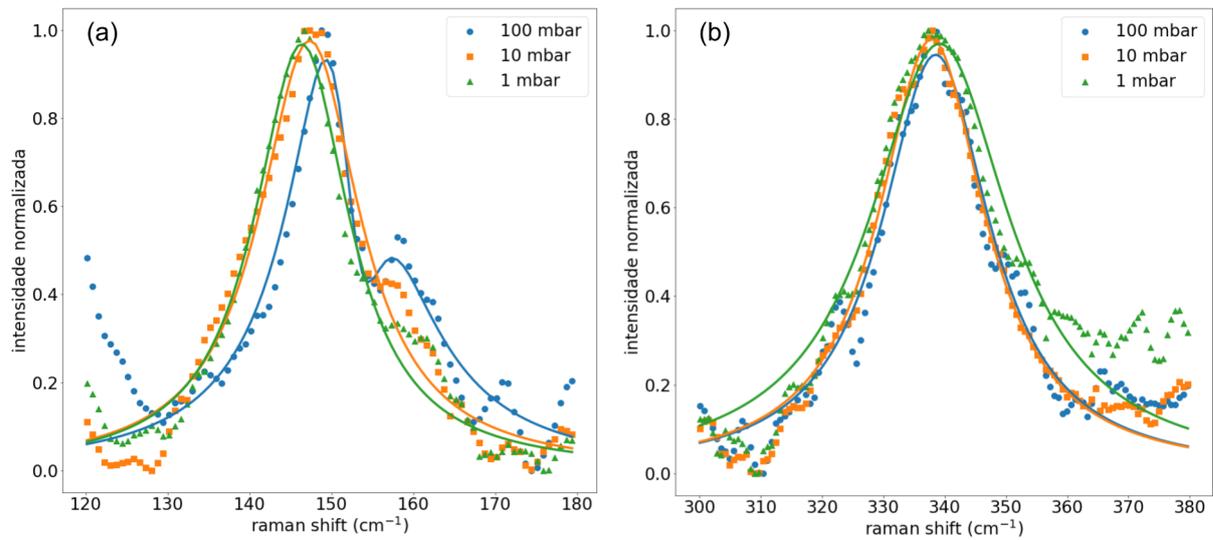


Figura 65 – Espectros Raman dos picos (a): $\text{Cu}(2)_z$ e (b): O(2)/O(3)_z do YBCO em filmes com diferentes pressões de *annealing*. Os picos foram fitados com curvas Lorentzianas. A pressão utilizada em cada filme é apresentada na legenda.

As mesmas condições de *annealing* feitas nos filmes de 150 nm foram aplicadas em filmes mais finos de 90, 50 e 15 nm a fim de estudar a reprodutibilidade do procedimento. A pressão de *annealing* foi estabelecida em 10^{+2} mbar para todos os filmes. Foram realizadas medidas de magnetização normalizada em função da temperatura usando um procedimento ZFC nesses filmes, apresentadas na Figura 66. Como pode ser observado, apesar do procedimento de *annealing* ser o mesmo, ele gera dopagens distintas em filmes de diferentes espessuras. Quanto menor a espessura do filme, menor a temperatura crítica apresentada. Este efeito indica que filmes mais finos perdem uma proporção maior de oxigênio em um mesmo tempo e pressão de *annealing*. O filme mais fino, de 15 nm, inclusive deixa de ser supercondutor, o que indica uma dopagem muito baixa. Como os testes foram realizados na maior pressão suportada pelo equipamento de PLD, o procedimento de *annealing* possivelmente deve ser adaptado para tempos mais curtos para filmes mais finos.

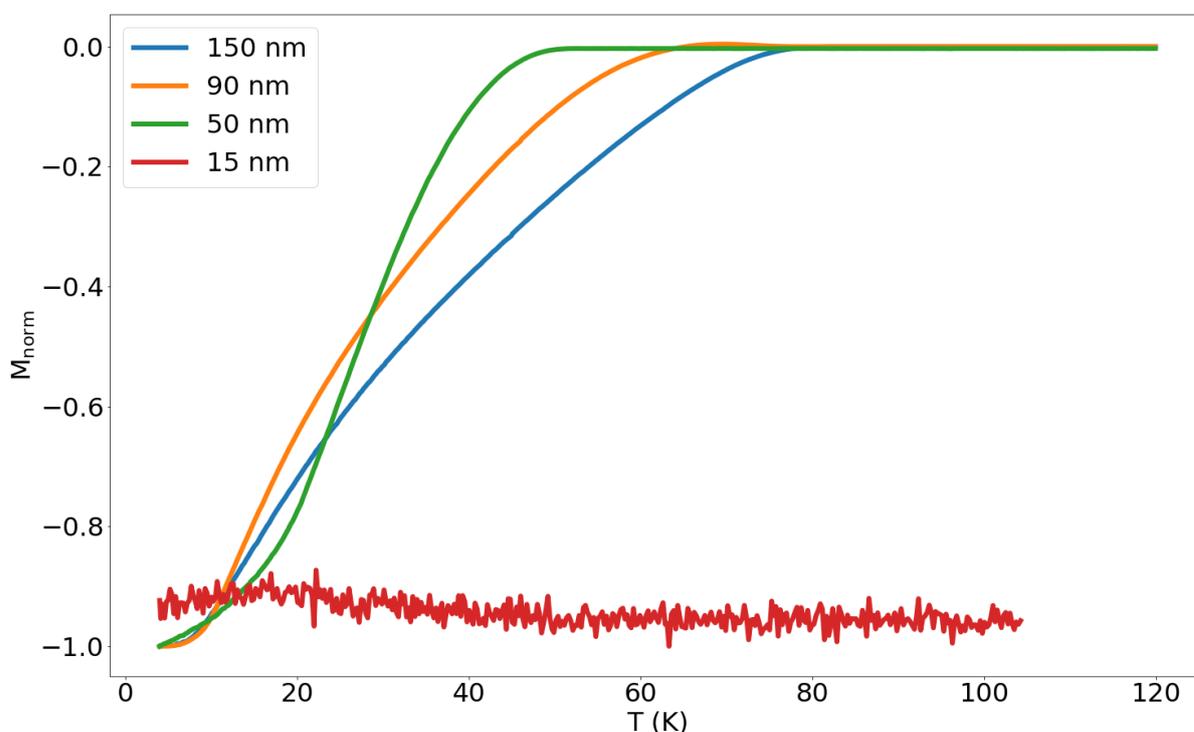


Figura 66 – Medidas de ZFC a 25 Oe em filmes de YBCO de diferentes espessuras feitos com a mesma condição de *annealing*: 100 mbar a partir de 600°C . Na legenda são apresentadas as espessuras de cada filme. M_{norm} representa a magnetização normalizada pelo menor valor de M de cada filme.

3.4 Filmes finos de Sr_2IrO_4

3.4.1 Produção do alvo

Para a deposição dos filmes finos de Sr_2IrO_4 , primeiramente foi fabricado um alvo do material. O pó utilizado para o alvo foi feito por reação de estado sólido convencional com procedimento adaptado de [72]. O reagente SrCO_3 de alta pureza foi primeiramente seco em uma estufa a 100°C por 12 h. Em seguida, o SrCO_3 e o pó de IrO_2 , também de alta pureza, foram pesados em uma balança de alta precisão de forma a manter a estequiometria 2:1 entre os íons de Sr e Ir. Os pós foram misturados por 30 min e então aquecidos a 1100°C por 24 h com uma rampa de aquecimento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$. Não foi realizada rampa de resfriamento. Como pode ser observado na medida de difração em azul na Figura 67, após a primeira sinterização o pó de Sr_2IrO_4 apresentou impurezas significativas em $2\theta = 18^\circ$ e 30.5° . A fim de diminuir as impurezas, o pó foi misturado e aquecido conforme descrito acima mais duas vezes. Como evidenciado pela medida em verde na Figura 67, as impurezas no pó de Sr_2IrO_4 diminuem significativamente após a repetição do processo.

O pó sinterizado de Sr_2IrO_4 foi misturado com algumas gotas de acetona e prensado a 10 ton. Para que o pó formasse uma pastilha, foi utilizado o pastilhador descrito na seção 2.1. A pastilha foi então aquecida mais uma vez a 1100°C por 24 h. Após este processo, o alvo foi finalizado para ser utilizado na PLD.

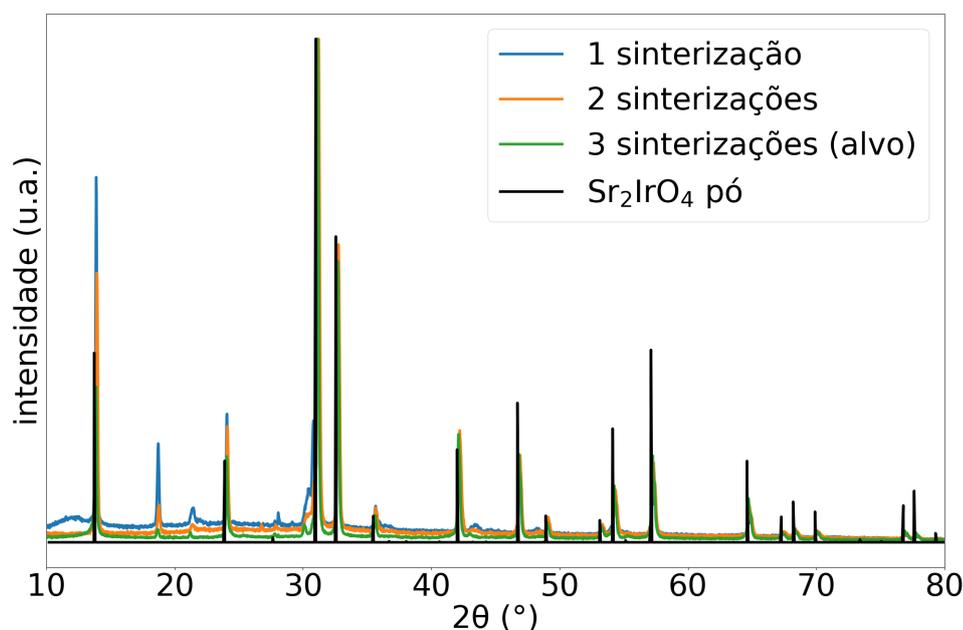


Figura 67 – Difratograma θ - 2θ do pó de Sr_2IrO_4 utilizado para fabricar o alvo utilizado na PLD. Em preto, os picos esperados, e em cores as medidas feitas após 1, 2 e 3 sinterizações.

3.4.2 Estudo dos parâmetros de deposição

Os parâmetros iniciais de deposição dos filmes finos de Sr_2IrO_4 , adaptados da literatura [73, 74], são apresentados na Tabela 8. Alguns trabalhos indicam atmosfera de argônio ao invés de oxigênio para a deposição do material [45]. Porém, devido às limitações do equipamento de PLD, foram testados apenas crescimentos com baixa atmosfera de oxigênio. Como nenhum trabalho indica a necessidade de *annealing* para a oxigenação dos filmes, o procedimento não foi realizado.

Parâmetro	valor
Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	720
Pressão (mbar)	3×10^{-3}
Fluência (J/cm^2)	1.2
taxa de repetição de pulsos (Hz)	1 - 3

Tabela 8 – Parâmetros de deposição utilizados para o crescimento dos filmes finos de Sr_2IrO_4 .

O primeiro parâmetro de deposição do Sr_2IrO_4 estudado foi a taxa de repetição de pulsos do laser pulsado, por ser o parâmetro com maior variação na literatura. Foram depositados filmes com taxa de repetição de pulsos de 1 e 3 Hz, mantendo os demais parâmetros fixos. Como pode ser observado no difratograma da Figura 68, nenhum dos filmes apresentou os picos de difração esperados. Os filmes também não apresentaram os picos de outras fases do iridato possíveis de serem depositadas em condições não otimizadas, como SrIrO_3 e $\text{Sr}_2\text{Ir}_3\text{O}_7$.

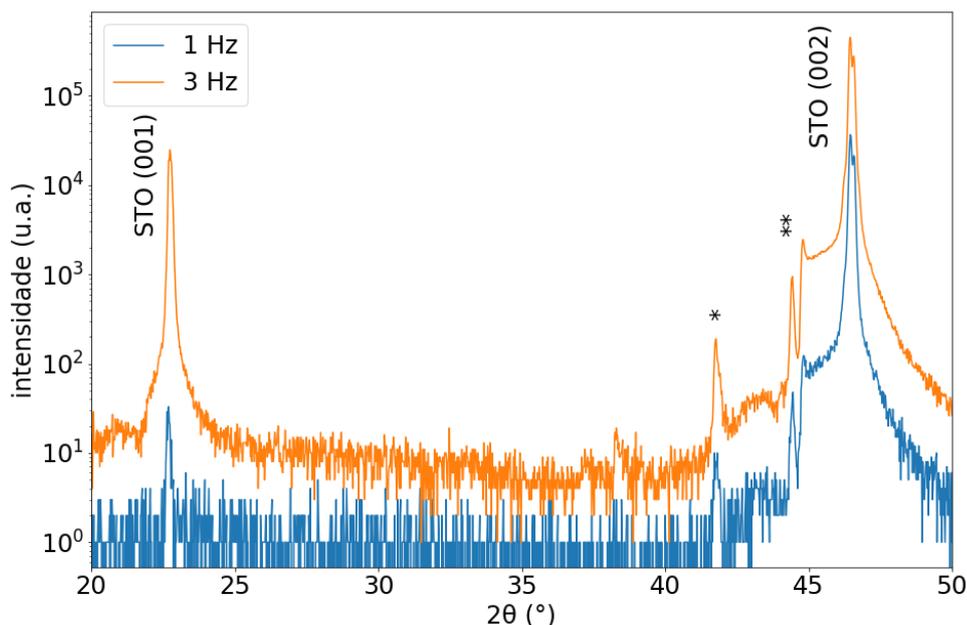


Figura 68 – Difratograma θ - 2θ de filmes de Sr_2IrO_4 depositados com diferentes taxas de pulsos. Os picos STO- K_{β} estão identificados por *. Os picos ** são provenientes do tubo de Cu utilizado.

Como visualmente é possível observar que foi depositado material nos substratos de SrTiO_3 , uma vez que o Sr_2IrO_4 forma um filme preto e o substrato é branco, supomos que possivelmente foi depositado um filme policristalino e, portanto, os seus picos não são detectados nas medidas feitas com alinhamento na direção $[00l]$. A fim de confirmar que foi depositado material do alvo, apesar da ausência de picos de difração, foi realizada medida de magnetização normalizada em função da temperatura com procedimento FC no filme depositado com laser a 3 Hz. A medida foi feita com campo magnético de resfriamento de 2 T e campo de medida de 200 mT, conforme indicado nas medidas feitas por Geprags et al. [75]. Como pode ser observado na medida da Figura 69, há sinal de magnetização não nula em baixas temperaturas. O sinal paramagnético não pode ser originário do substrato, uma vez que o SrTiO_3 é diamagnético [76], confirmando que foi depositado material na amostra. Entretanto, não há uma transição clara na temperatura de Néel do Sr_2IrO_4 , de 240 K [75].

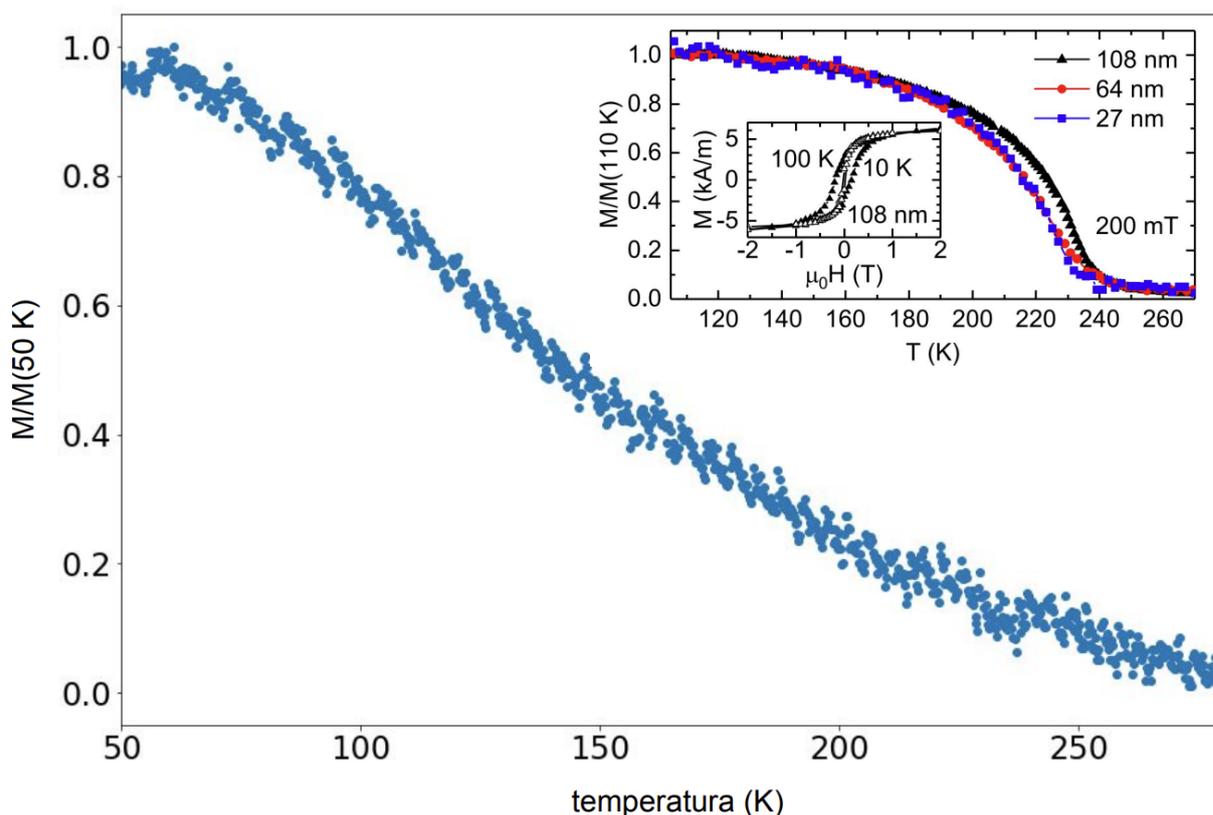


Figura 69 – Medida FC de filme fino de Sr_2IrO_4 . O campo magnético de resfriamento aplicado é de 2 T e o campo de medida é de 200 mT. Filme depositado com laser pulsado com 3 Hz. No *inset*, medida de referência de FC nas mesmas condições em filme fino de Sr_2IrO_4 realizada por [75].

Como os primeiros filmes de Sr_2IrO_4 não apresentaram boa cristalinidade, apesar da utilização dos parâmetros indicados na literatura, a fluência do laser pulsado

foi calibrada para o material. Segundo o estudo de Dam, et al. a fluência ótima do laser para deposição de um material é obtida analisando a sua taxa de deposição em função da fluência [43]. Há uma fluência de *threshold* abaixo da qual a taxa de deposição aumenta rapidamente, e acima da qual a taxa aumenta mais lenta e linearmente com a fluência. Logo acima da fluência de *threshold* a deposição é ótima, mantendo a estequiometria do alvo [43]. Esta análise foi feita para o alvo de Sr_2IrO_4 utilizando uma balança de quartzo. A fluência do laser foi variada entre 0.9 e 2.8 J/cm^2 , e em cada fluência selecionada foram feitos 500 pulsos do laser, depositando material na balança. Utilizando a densidade de $7160 \text{ kg}/\text{m}^3$ e massa molar de $431.45 \text{ g}/\text{mol}$ do Sr_2IrO_4 , assim como a diferença de frequência da balança antes e após deposição, foi calculada a taxa de deposição do iridato em função da fluência. O resultado do estudo é apresentado na Figura 70.

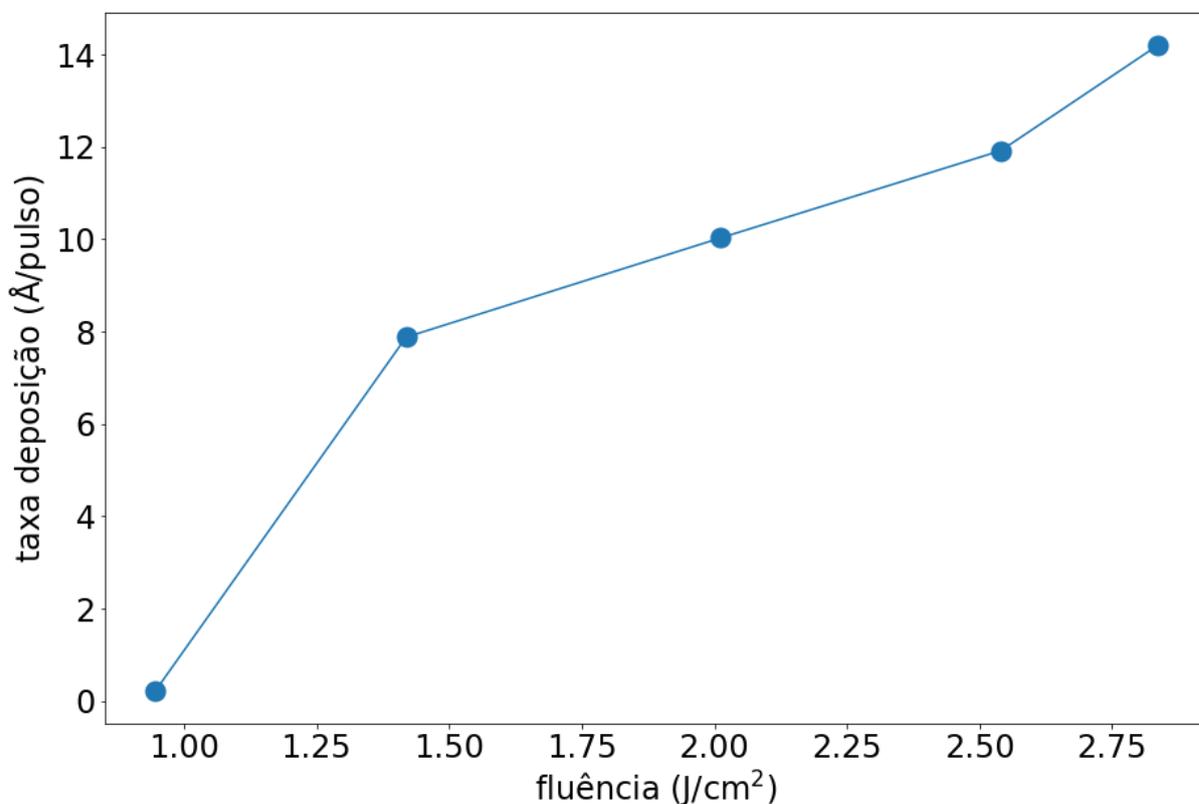


Figura 70 – Taxa de deposição do Sr_2IrO_4 em função da fluência do laser pulsado de deposição da PLD. Os valores de taxa de deposição apresentados são qualitativos, uma vez que a balança de quartzo não foi calibrada previamente.

Como pode ser observado, a taxa de deposição passa a aumentar mais lentamente a partir da fluência de $1.45 \text{ J}/\text{cm}^2$. Portanto, no equipamento de PLD utilizado, a fluência de aproximadamente $1.5 \text{ J}/\text{cm}^2$ deve produzir filmes de melhor qualidade do que a fluência de $1.2 \text{ J}/\text{cm}^2$ utilizada previamente. Portanto, um novo estudo de deposição com fluências mais altas deve ser realizado para a adequada deposição dos filmes de Sr_2IrO_4 .

4 Considerações Finais

A calibração do sistema de PLD utilizado para a deposição dos filmes finos foi realizada satisfatoriamente. Os principais componentes do sistema, incluindo laser pulsado e pirômetro foram ajustados de forma a depositar adequadamente os filmes de YBCO com a temperatura devidamente controlada. Entretanto, o comissionamento do equipamento de RHEED não pôde ser finalizado devido à limitação de pressão para que ele seja utilizado durante os crescimentos. Há o projeto de inserção de um diferencial de pressão extra na câmara de deposição para que ele seja utilizado em amostras futuras.

Após o ajuste dos principais parâmetros de deposição, foram feitos filmes finos de YBCO com propriedades cristalinas e eletrônicas de alta qualidade. Os filmes possuem orientação cristalina única e propriedades supercondutoras. Através do procedimento de *annealing* com pressão constante e temperatura variável foi possível controlar as dopagens das amostras, que possuem temperatura crítica variando de aproximadamente 80 K, próximo da temperatura crítica ótima do YBCO, até 40 K, na faixa de baixas dopagens do material. Através das medidas de espectroscopia Raman foi confirmado que a variação da pressão de *annealing* altera a concentração de oxigênio nos filmes e, portanto, a sua dopagem. Através do deslocamento do pico do modo $\text{Cu}(2)_z$ foi confirmado que filmes com pressões de *annealing* mais baixas sofrem perda de oxigênio e, portanto, possuem dopagens mais baixas. Nas amostras com baixas dopagens, foi observado dopagens e temperaturas críticas características da região onde ocorre CDW. Entretanto, é necessário um melhor controle do fluxo de oxigênio em pressões abaixo de 10^{-3} mbar para que possam ser feitos filmes com dopagens ainda mais baixas na região da singularidade de van Hove para que o domo supercondutor possa ser caracterizado completamente.

Com a possibilidade de prosseguir com o estudos dos filmes de YBCO em um projeto de doutorado, os parâmetros de deposição serão otimizados, possivelmente com o auxílio do equipamento de RHEED, para atingir crescimento camada-a-camada e assim diminuir a rugosidade média da superfície dos filmes. A dopagem dos filmes em espessuras mais finas, da ordem de 20 nm, nas quais é possível depositar multicamadas com o Sr_2IrO_4 também deve ser estudada. Ademais, submeteremos uma proposta do projeto para caracterização direta da fase de CDW através de espalhamento ressonante de raios-X na linha IPÊ no Sirius.

O estudo da deposição de filmes finos de Sr_2IrO_4 foi inicializado, porém ainda precisa ser finalizado. A fabricação do alvo foi feita com sucesso, como confirmado pela medida de raios-X. A fluência ótima para deposição do material foi estabelecida pelo estudo realizado com uma balança de quartzo. Entretanto, novos filmes devem ser depositados

a fim de otimizar os demais parâmetros. Com os filmes de Sr_2IrO_4 otimizados, pode-se fabricar as multicamadas de $\text{YBCO}/\text{Sr}_2\text{IrO}_4$ a fim de estudar os efeitos de proximidade na interface entre os dois materiais.

Bibliografia

- [1] Emilia Morosan et al. “Strongly Correlated Materials”. en. Em: *Adv. Mater.* 24.36 (2012), pp. 4896–4923. ISSN: 09359648. DOI: [10.1002/adma.201202018](https://doi.org/10.1002/adma.201202018). URL: <http://doi.wiley.com/10.1002/adma.201202018> (acesso em 02/03/2021).
- [2] D. W. Murphy et al. “New superconducting cuprate perovskites”. en. Em: *Phys. Rev. Lett.* 58.18 (1987), pp. 1888–1890. ISSN: 0031-9007. DOI: [10.1103/PhysRevLett.58.1888](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.1888). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.58.1888> (acesso em 28/04/2021).
- [3] P. Matl et al. “Hall effect of the colossal magnetoresistance manganite $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ ”. en. Em: *Phys. Rev. B* 57.17 (1998), pp. 10248–10251. ISSN: 0163-1829, 1095-3795. DOI: [10.1103/PhysRevB.57.10248](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.57.10248). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.57.10248> (acesso em 28/04/2021).
- [4] Sang-Wook Cheong e Maxim Mostovoy. “Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity”. en. Em: *Nature Mater* 6.1 (2007), pp. 13–20. ISSN: 1476-1122, 1476-4660. DOI: [10.1038/nmat1804](https://doi.org/10.1038/nmat1804). URL: <http://www.nature.com/articles/nmat1804> (acesso em 28/04/2021).
- [5] Hal Tasaki. “The Hubbard model - an introduction and selected rigorous results”. Em: *J. Phys.: Condens. Matter* 10.20 (1998), pp. 4353–4378. ISSN: 0953-8984, 1361-648X. DOI: [10.1088/0953-8984/10/20/004](https://doi.org/10.1088/0953-8984/10/20/004). URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0953-8984/10/20/004> (acesso em 02/03/2021).
- [6] Stefano Boseggia. “Magnetic order and excitations in perovskite iridates studied with resonant X-ray scattering techniques”. PhD. University College London, 2014.
- [7] L. F. Mattheiss. “Electronic structure of RuO_2 , OsO_2 , and IrO_2 ”. en. Em: *Phys. Rev. B* 13.6 (1976), pp. 2433–2450. ISSN: 0556-2805. DOI: [10.1103/PhysRevB.13.2433](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.13.2433). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.13.2433> (acesso em 28/04/2021).
- [8] Björn Skovdal. “X-Ray Resonant Magnetic Scattering Studies of the $J_{\text{eff}} = 1=2$ State in Epitaxial Sr_2IrO_4 Thin Films”. Diss. de mestr. Lund University, 2016.
- [9] Maud Barthélemy. “Studies of Charge Density Waves in Cuprate Superconductors”. PhD. University of Bristol, 2019.
- [10] E. Morenzoni, B. Wojek e A. Suter. “The Meissner effect in a strongly underdoped cuprate above its critical temperature”. en. Em: *Nat Commun* 2 (2011). DOI: [10.1038/ncomms1273](https://doi.org/10.1038/ncomms1273). URL: <https://doi.org/10.1038/ncomms1273>.

- [11] Y. Slimani e E. Hannachi. *Superconducting Materials*. 1^a ed. Springer Singapore, 2022.
- [12] K.H. Bennemann e J.B. Ketterson. *Superconductivity*. 1^a ed. Springer Berlin, 2008.
- [13] G. Grüner. “The dynamics of charge-density waves”. en. Em: *Rev. Mod. Phys.* 60.4 (1988), pp. 1129–1181. ISSN: 0034-6861. DOI: [10.1103/RevModPhys.60.1129](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.60.1129). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.60.1129> (acesso em 02/03/2021).
- [14] Andrew Achkar. “Charge Density Wave Order in Cuprate Superconductors Studied by Resonant Soft X-ray Scattering”. PhD. University of Waterloo, 2015.
- [15] Md. Atikur Rahman. “A Review on Cuprate Based Superconducting Materials Including Characteristics and Applications”. en. Em: *AJPA* 3.2 (2015), p. 39. ISSN: 2330-4286. DOI: [10.11648/j.ajpa.20150302.15](https://doi.org/10.11648/j.ajpa.20150302.15). URL: <http://www.sciencepublishinggroup.com/journal/paperinfo.aspx?journalid=622&doi=10.11648/j.ajpa.20150302.15> (acesso em 02/03/2021).
- [16] J. Choi et al. “Spatially inhomogeneous competition between superconductivity and the charge density wave in YBa₂Cu₃O_{6.67}”. en. Em: *Nat Commun* 11.1 (2020), p. 990. ISSN: 2041-1723. DOI: [10.1038/s41467-020-14536-1](https://doi.org/10.1038/s41467-020-14536-1). URL: <http://www.nature.com/articles/s41467-020-14536-1> (acesso em 05/04/2021).
- [17] H. Matsuoka et al. “Signatures of charge-order correlations in transport properties of electron-doped cuprate superconductors”. en. Em: *Phys. Rev. B* 98.14 (2018), p. 144506. ISSN: 2469-9950, 2469-9969. DOI: [10.1103/PhysRevB.98.144506](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.98.144506). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.98.144506> (acesso em 02/03/2021).
- [18] B. Loret et al. “Intimate link between charge density wave, pseudogap and superconducting energy scales in cuprates”. en. Em: *Nat. Phys.* 15.8 (2019), pp. 771–775. ISSN: 1745-2473, 1745-2481. DOI: [10.1038/s41567-019-0509-5](https://doi.org/10.1038/s41567-019-0509-5). URL: <http://www.nature.com/articles/s41567-019-0509-5> (acesso em 02/03/2021).
- [19] H.-H. Kim et al. “Uniaxial pressure control of competing orders in a high-temperature superconductor”. en. Em: *Science* 362.6418 (2018), pp. 1040–1044. ISSN: 0036-8075, 1095-9203. DOI: [10.1126/science.aat4708](https://doi.org/10.1126/science.aat4708). URL: <https://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.aat4708> (acesso em 02/03/2021).
- [20] A. Frano et al. “Long-range charge-density-wave proximity effect at cuprate/manganate interfaces”. en. Em: *Nature Mater* 15.8 (2016), pp. 831–834. ISSN: 1476-1122, 1476-4660. DOI: [10.1038/nmat4682](https://doi.org/10.1038/nmat4682). URL: <http://www.nature.com/articles/nmat4682> (acesso em 02/03/2021).

- [21] R. Comin et al. “Symmetry of charge order in cuprates”. en. Em: *Nature Mater* 14.8 (2015), pp. 796–800. ISSN: 1476-1122, 1476-4660. DOI: [10.1038/nmat4295](https://doi.org/10.1038/nmat4295). URL: <http://www.nature.com/articles/nmat4295> (acesso em 02/03/2021).
- [22] J. Chang et al. “Direct observation of competition between superconductivity and charge density wave order in YBa₂Cu₃O_{6.67}”. en. Em: *Nature Phys* 8.12 (2012), pp. 871–876. ISSN: 1745-2473, 1745-2481. DOI: [10.1038/nphys2456](https://doi.org/10.1038/nphys2456). URL: <http://www.nature.com/articles/nphys2456> (acesso em 02/03/2021).
- [23] Cyril Proust e Louis Taillefer. “The Remarkable Underlying Ground States of Cuprate Superconductors”. en. Em: *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 10.1 (2019), pp. 409–429. ISSN: 1947-5454, 1947-5462. DOI: [10.1146/annurev-conmatphys-031218-013210](https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-031218-013210). URL: <https://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev-conmatphys-031218-013210> (acesso em 02/03/2021).
- [24] David LeBoeuf et al. “Lifshitz critical point in the cuprate superconductor YBa₂Cu₃O_y from high-field Hall effect measurements”. en. Em: *Phys. Rev. B* 83.5 (2011), p. 054506. ISSN: 1098-0121, 1550-235X. DOI: [10.1103/PhysRevB.83.054506](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.054506). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.054506> (acesso em 02/03/2021).
- [25] B. Keimer et al. “From quantum matter to high-temperature superconductivity in copper oxides”. en. Em: *Nature* 518.7538 (2015), pp. 179–186. ISSN: 0028-0836, 1476-4687. DOI: [10.1038/nature14165](https://doi.org/10.1038/nature14165). URL: <http://www.nature.com/articles/nature14165> (acesso em 02/03/2021).
- [26] Yasmine Sassa. “ARPES investigation on *in situ* PLD grown YBa₂Cu₃O_{7-δ}”. PhD. Université de Neuchâtel, 2011.
- [27] Felipe Ferraz Morgado de Oliveira. “Growth of superconducting and ferroelectric heterostructures”. MSc. Universidade de São Paulo, 2018.
- [28] S. Kawasaki et al. “Charge-density-wave order takes over antiferromagnetism in Bi₂Sr_{2x}LaxCuO₆ superconductors”. en. Em: *Nat Commun* 8.1 (dez. de 2017), p. 1267. ISSN: 2041-1723. DOI: [10.1038/s41467-017-01465-9](https://doi.org/10.1038/s41467-017-01465-9). URL: <http://www.nature.com/articles/s41467-017-01465-9> (acesso em 30/04/2021).
- [29] M. Bluschke et al. “Stabilization of three-dimensional charge order in YBa₂Cu₃O_{6+x} via epitaxial growth”. en. Em: *Nat Commun* 9.1 (2018), p. 2978. ISSN: 2041-1723. DOI: [10.1038/s41467-018-05434-8](https://doi.org/10.1038/s41467-018-05434-8). URL: <http://www.nature.com/articles/s41467-018-05434-8> (acesso em 02/03/2021).
- [30] Gang Cao e Pedro Schlottmann. “The challenge of spin-orbit-tuned ground states in iridates: a key issues review”. Em: *Rep. Prog. Phys.* 81.4 (2018), p. 042502. ISSN: 0034-4885, 1361-6633. DOI: [10.1088/1361-6633/aaa979](https://doi.org/10.1088/1361-6633/aaa979). URL: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1361-6633/aaa979> (acesso em 02/03/2021).

- [31] M. Ge et al. “Lattice-driven magnetoresistivity and metal-insulator transition in single-layered iridates”. en. Em: *Physical Review B* 84 (2011). DOI: [10.1103/PhysRevB.84.100402](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.100402). URL: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.84.100402>.
- [32] Joel Bertinshaw et al. “Square Lattice Iridates”. en. Em: *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* 10.1 (2019), pp. 315–336. ISSN: 1947-5454, 1947-5462. DOI: [10.1146/annurev-conmatphys-031218-013113](https://doi.org/10.1146/annurev-conmatphys-031218-013113). URL: <https://www.annualreviews.org/doi/10.1146/annurev-conmatphys-031218-013113> (acesso em 02/03/2021).
- [33] Q. Huang et al. “Neutron Powder Diffraction Study of the Crystal Structures of Sr₂RuO₄ and Sr₂IrO₄ at Room Temperature and at 10 K”. en. Em: *Journal of Solid State Chemistry* 112 (1994). DOI: [10.1006/jssc.1994.1316](https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1316). URL: <https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1316>.
- [34] N. S. Headings et al. “Anomalous High-Energy Spin Excitations in the High- Tc Superconductor-Parent Antiferromagnet La₂ CuO₄”. en. Em: *Phys. Rev. Lett.* 105.24 (2010), p. 247001. ISSN: 0031-9007, 1079-7114. DOI: [10.1103/PhysRevLett.105.247001](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.105.247001). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.105.247001> (acesso em 30/04/2021).
- [35] Y. K. Kim et al. “Fermi arcs in a doped pseudospin-1/2 Heisenberg antiferromagnet”. en. Em: *Science* 345.6193 (2014), pp. 187–190. ISSN: 0036-8075, 1095-9203. DOI: [10.1126/science.1251151](https://doi.org/10.1126/science.1251151). URL: <https://www.sciencemag.org/lookup/doi/10.1126/science.1251151> (acesso em 30/04/2021).
- [36] Y.K. Kim et al. “Observation of a d-wave gap in electron-doped Sr₂IrO₄”. en. Em: *Nature Physics* 12 (2015). DOI: [10.1038/nphys3503](https://doi.org/10.1038/nphys3503). URL: <https://doi.org/10.1038/nphys3503>.
- [37] H. et al. Reyren. “Superconducting Interfaces Between Insulating Oxides”. en. Em: *Science* 317 (2007). DOI: [10.1126/science.1146006](https://doi.org/10.1126/science.1146006). URL: <https://doi.org/10.1126/science.1146006>.
- [38] A. Ohtomo e H.Y. Hwang. “A high-mobility electron gas at the LaAlO₃/SrTiO₃ heterointerface”. en. Em: *Nature* 427 (2004). DOI: [10.1038/nature02308](https://doi.org/10.1038/nature02308). URL: <https://doi.org/10.1038/nature02308>.
- [39] H.M. Smith e A.F. Turner. “Vacuum Deposited Thin Films Using a Ruby Laser”. en. Em: *Appl. Opt.* 4 (1965). DOI: [10.1364/AO.4.000147](https://doi.org/10.1364/AO.4.000147). URL: <https://doi.org/10.1364/AO.4.000147>.
- [40] H. Schwarz e H. Tourtell. “Vacuum deposition by high-energy laser with emphasis on barium titanate films”. en. Em: *J. Vac. Sci. Technol.* 6 (1969). DOI: [10.1116/1.1492696](https://doi.org/10.1116/1.1492696). URL: <https://doi.org/10.1116/1.1492696>.

- [41] D. Dijkkamp et al. “Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin-films using pulsed laser evaporation from high-Tc bulk material”. en. Em: *Appl. Phys. Lett.* 51 (1987). DOI: [10.1063/1.98366](https://doi.org/10.1063/1.98366). URL: <https://doi.org/10.1063/1.98366>.
- [42] Y. Lin e X. Chen. *Advanced Nano Deposition Methods*. 1^a ed. Wiley-VCH Verlag GmbH Co. KGaA., 2016.
- [43] B. Dam et al. “Laser ablation threshold of YBa₂Cu₃O_{6+x}”. en. Em: *Applied Physics Letters* 65 (1994). DOI: [10.1063/1.112921](https://doi.org/10.1063/1.112921). URL: <https://doi.org/10.1063/1.112921>.
- [44] K. Samanta et al. “First-order structural transition and pressure-induced lattice/phonon anomalies in Sr₂IrO₄”. Em: *Phys. Rev. B* 98 (9 set. de 2018), p. 094101. DOI: [10.1103/PhysRevB.98.094101](https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.98.094101). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.98.094101>.
- [45] A. M. Petrzlik et al. “Growth technology and characteristics of thin strontium iridate films and iridate–cuprate superconductor heterostructures”. en. Em: *Tech. Phys. Lett.* 43.6 (2017), pp. 554–557. ISSN: 1063-7850, 1090-6533. DOI: [10.1134/S1063785017060244](http://link.springer.com/10.1134/S1063785017060244). URL: <http://link.springer.com/10.1134/S1063785017060244> (acesso em 02/03/2021).
- [46] LibreTexts. *Power X-ray Diffraction*. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_\(Analytical_Chemistry\)/Instrumental_Analysis/Diffraction_Scattering_Techniques/Powder_X-ray_Diffraction](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Analytical_Chemistry/Supplemental_Modules_(Analytical_Chemistry)/Instrumental_Analysis/Diffraction_Scattering_Techniques/Powder_X-ray_Diffraction).
- [47] M. Yasaka. “X-ray thin-film measurement techniques”. en. Em: *The Rigaku Journal* 26 (2010). URL: <https://www.rigaku.com/journal/summer-2010-volume-26-no-2/01-09>.
- [48] H. Hansma. *Research on biological atomic force microscopy*. <http://web.physics.ucsb.edu/~hhansma/biomolecules.htm>.
- [49] Thomas Schmid e Petra Dariz. “Raman Microspectroscopic Imaging of Binder Remnants in Historical Mortars Reveals Processing Conditions”. en. Em: *Heritage* 2.2 (2019), pp. 1662–1683. ISSN: 2571-9408. DOI: [10.3390/heritage2020102](https://www.mdpi.com/2571-9408/2/2/102). URL: <https://www.mdpi.com/2571-9408/2/2/102> (acesso em 17/03/2021).
- [50] G. Rietveld et al. “DC conductivity measurements in the Van der Pauw geometry”. Em: *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement* 52.2 (2003), pp. 449–453. DOI: [10.1109/TIM.2003.809917](https://doi.org/10.1109/TIM.2003.809917).
- [51] Suzanne Bennington-Gray. “Magnetic Characterisation of Nanostructured Magnetic Systems Using SQUID Magnetometry”. PhD. Queen’s University Belfast, 2018.
- [52] S. Pranav. “SQUID Magnetometer - A Study”. en. Em: (2021). DOI: [10.13140/RG.2.2.17984.66564](https://www.researchgate.net/publication/355756397_SQUID_Magnetometer_-_A_Study). URL: https://www.researchgate.net/publication/355756397_SQUID_Magnetometer_-_A_Study.

- [53] R. Castro-Rodríguez et al. “Correlation between target–substrate distance and oxygen pressure in pulsed laser deposition of complex oxide thin films”. en. Em: *Appl. Phys. A* 81.81 (2005), pp. 1503–1507. DOI: [10.1007/s00339-005-3302-5](https://doi.org/10.1007/s00339-005-3302-5). URL: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00339-005-3302-5> (acesso em 19/06/2022).
- [54] Ichimiya A e Cohen P.I. *Reflection High-Energy Electron Diffraction*. 1^a ed. Cambridge University Press, 2004.
- [55] J.G. Connell et al. “Preparation of atomically flat SrTiO₃ surfaces using a deionized-water leaching and thermal annealing procedure”. Em: *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012). DOI: [10.1063/1.4773052](https://doi.org/10.1063/1.4773052).
- [56] J. Matthijn Dekkers et al. “Monocrystalline YBa₂Cu₃O_{7-x} thin films on vicinal SrTiO₃ (001) substrates”. Em: *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003). DOI: [10.1063/1.1633010](https://doi.org/10.1063/1.1633010).
- [57] F. Sánchez, C. Ocal e J. Fontcuberta. “Tailored surfaces of perovskite oxide substrates for conducted growth of thin films”. Em: *Chemical Society Reviews* 7 (2014). DOI: doi.org/10.1039/C3CS60434A.
- [58] G. Koster et al. “Quasi-ideal strontium titanate crystal surfaces through formation of strontium hydroxide”. Em: *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998). DOI: doi.org/10.1063/1.122630.
- [59] M. et al. Kawasaki. “Atomic Control of the SrTiO₃ Crystal Surface”. en. Em: *Science* 266 (1994). DOI: [10.1126/science.266.5190.1540](https://doi.org/10.1126/science.266.5190.1540). URL: <https://www.science.org/doi/10.1126/science.266.5190.1540>.
- [60] Riccardo Arpaia et al. “Probing the phase diagram of cuprates with YBa₂Cu₃O_{7-d} thin films and nanowires”. en. Em: *Phys. Rev. Materials* 2.2 (2018), p. 024804. ISSN: 2475-9953. DOI: [10.1103/PhysRevMaterials.2.024804](https://doi.org/10.1103/PhysRevMaterials.2.024804). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevMaterials.2.024804> (acesso em 02/03/2021).
- [61] Alessia Sambri. “Innovative technologies for materials, sensors and imaging”. PhD. University of Naples, 2007.
- [62] J.D. Suh e G.Y. Sung. “Crystal orientation control of YBa₂Cu₃O_{7-x} thin films prepared by pulsed laser deposition”. en. Em: *Physica C: Superconductivity* 282-287 (1997), pp. 579–580. DOI: [10.1016/S0921-4534\(97\)00381-X](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(97)00381-X). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S092145349700381X>.
- [63] Sofia Favre et al. “Depression of critical temperature due to residual strain induced by PLD deposition on YBa₂Cu₃O_{7-d} thin films”. en. Em: *Materials Chemistry and Physics* 266 (2021), p. 124507. ISSN: 02540584. DOI: [10.1016/j.matchemphys.2021.124507](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124507). URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S025405842100290X> (acesso em 05/04/2021).

- [64] L. Liu et al. “Effect of Deposition Temperature on the Epitaxial Growth of YBCO Thin Films on RABiTS Substrates by Pulsed Laser Deposition Method”. en. Em: *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* 20 (2010), pp. 1553–1556. DOI: [10.1109/TASC.2010.2040475](https://doi.org/10.1109/TASC.2010.2040475). URL: <https://ieeexplore.ieee.org/document/5433259>.
- [65] Y. Nakamura et al. “X-ray diffraction peak broadening and lattice strain in LaNi₅-based alloys”. en. Em: *Journal of Alloys and Compounds* 298 (2000). DOI: [10.1016/S0925-8388\(99\)00596-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00596-4). URL: [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(99\)00596-4](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(99)00596-4).
- [66] D. Varshney et al. “Alkaline Earth (Ca) and Transition Metal (Ni) Doping on The Transport Properties Of Y_{1-x}CaxBa₂(Cu_{1-y}Niy)₃O_{7-δ} Superconductors”. en. Em: *Journal of Modern Physics* 2 (2011), pp. 922–927. DOI: [10.4236/jmp.2011.28109](https://doi.org/10.4236/jmp.2011.28109). URL: <https://www.scirp.org/journal/paperinformation.aspx?paperid=6819>.
- [67] R. Liang, D.A. Bonn e W.N. Hardy. “Evaluation of CuO₂ plane hole doping in YBa₂Cu₃O_{6+x} single crystals”. en. Em: *Physical Review B* 73 (2006). DOI: [10.1103/PhysRevB.73.180505](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.180505). URL: <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.73.180505>.
- [68] Diego Arias Serna. “Efectos de la irradiación con iones de He sobre las propiedades superconductoras de películas delgadas de TBa₂Cu₃O_{7-δ}”. PhD. Universidad Complutense de Madrid, 2001.
- [69] Eric Wahlberg. “Reshaping the phase diagram of YBa₂Cu₃O₇ through strain in ultrathin films and nanowires”. PhD. Chalmers University of Technology, 2021.
- [70] Y. Thimont et al. “Determination of the critical temperature and oxygen content variations along the c-axis of YBCO epitaxial films”. en. Em: *Journal of Physics: Conference Series* 234 (2010). DOI: [10.1088/1742-6596/234/1/012003](https://doi.org/10.1088/1742-6596/234/1/012003). URL: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/234/1/012003>.
- [71] Francis Laliberté et al. “High field charge order across the phase diagram of YBa₂Cu₃O_y”. en. Em: *npj Quant Mater* 3.1 (2018), p. 11. ISSN: 2397-4648. DOI: [10.1038/s41535-018-0084-5](https://doi.org/10.1038/s41535-018-0084-5). URL: <http://www.nature.com/articles/s41535-018-0084-5> (acesso em 02/03/2021).
- [72] K. Samanta et al. “Anisotropic lattice compression and pressure-induced electronic phase transitions in Sr₂IrO₄”. Em: *Phys. Rev. B* 101 (2020). DOI: doi.org/10.1103/PhysRevB.101.075121.
- [73] Bin-Jie Chen et al. “Selective growth of Ruddlesden-Popper strontium iridate epitaxial films by controlling oxygen partial pressure in pulsed laser deposition”. en. Em: *Materials Letters* 202 (2017), pp. 96–98. ISSN: 0167577X. DOI: [10.1016/j.matlet.2017.05.045](https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.05.045).

- matlet.2017.05.063. URL: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167577X17307954> (acesso em 02/03/2021).
- [74] S. S. A. Seo et al. “Selective growth of epitaxial Sr₂IrO₄ by controlling plume dimensions in pulsed laser deposition”. en. Em: *Appl. Phys. Lett.* 109.20 (2016), p. 201901. ISSN: 0003-6951, 1077-3118. DOI: [10.1063/1.4967450](https://doi.org/10.1063/1.4967450). URL: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.4967450> (acesso em 02/03/2021).
- [75] Stephan Geprägs et al. “Precise control of $J_{\text{eff}} = 1/2$ magnetic properties in Sr₂IrO₄ epitaxial thin films by variation of strain and thin film thickness”. en. Em: *Phys. Rev. B* 102.21 (2020), p. 214402. ISSN: 2469-9950, 2469-9969. DOI: [10.1103/PhysRevB.102.214402](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.214402). URL: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.102.214402> (acesso em 02/03/2021).
- [76] J.M.D. Coey, M. Venkatesan e P. Stamenov. “Surface magnetism of strontium titanate”. en. Em: *Journal of Physics: Condensed Matter* 28 (2016). DOI: [10.1088/0953-8984/28/48/485001](https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/48/485001). URL: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/28/48/485001>.