5 Sistemas Híbridos de Filmes Finos e Nanopartículas de Bi/Ni

No capítulo 4 estudamos os sistemas de bicamadas de Bi/Ni e concluímos que a supercondutividade destes sistemas é devido a formação dos compostos intermetálicos NiBi₃ ou NiBi nas interfaces. A difusão dos átomos está controlando este processo e temos confirmado este ponto a partir de amostras depositadas com o substrato mantido a baixa temperatura. Para dar mais evidência a esta conclusão, neste capítulo estudaremos sistemas híbridos constituídos por filmes finos de Bi cobertas por nanopartículas de Ni e, igualmente nanopartículas de Bi cobertos por filme fino de Ni. A ideia é que as nanopartículas são formadas antes de serem depositadas sobre o filme e a mobilidade dos átomos das nanopartículas é muito menor do que a dos átomos individuais. Assim, a difusão nas nanopartículas seria muito difícil e resultaria na ausência de uma transição supercondutora após a deposição.

Todas as amostras foram preparadas por deposição por laser pulsado (PLD) com os mesmos padrões de deposição definidos anteriormente no capítulo 3. A camada de filme fino foi depositada em vácuo e a camada seguinte de nanopartículas foi depositada em atmosfera de argônio com pressão de 1 mbar devido ao fato do argônio ser um gás inerte, isto é, não reage com o material depositado durante o processo de formação das nanopartículas. As amostras para estudo da microestrutura foram preparadas através da deposição das NPs sobre uma grade de cobre coberta com um filme fino de carbono amorfo, com a finalidade de possibilitar a visualização das nanopartículas por imagens obtidas por TEM. Os tamanhos das partículas e a microestrutura foram estudadas por meio de HRTEM no equipamento JEOL 2100F, operando a 200 kV em modos de difração e contraste de fase. As propriedades de transporte elétrico foram investigadas utilizando PPMS Dynacool. A seguir, mostraremos os resultados.

5.1 Microestruturas das Nanopartículas de Bi

A Figura 5.1 mostra uma imagem de TEM em baixa magnificação das nanopartículas de Bi que foram preparadas por PLD. Observa-se que, as nanopartículas de Bi apresentam formato esférico e são distribuídas em forma



Figura 5.1: Imagem de TEM em baixo aumento de nanopartículas de Bi depositadas por PLD em atmosfera de gás argônio com pressão de 1 mbar. A distribuição de tamanho das nanoparticulas pode ser encontrada na inserção [68].

homogênea sobre a grade. A inserção nesta figura mostra que o diâmetro médio das nanopartículas de Bi é aproximadamente 8 nm e a distribuição de tamanho é bastante estreita (entre 6 a 10 nm). Com imagens a maiores aumentos, descobrimos que parte das NPs se encontra no estado amorfo como mostrado na Figura 5.2 e parte delas no estado cristalino como mostrado na Figura 5.3. De fato, as partículas se organizam, como cristalinas ou amorfas, em diferentes regiões da grade, sugerindo que a componente de energia de superfície desempenha um papel significativo nos mecanismos de agregação. As NPs amorfas não exibem uma borda clara e o contraste (mais escuro no centro) mostra que elas são esferoides. Em contraste, a borda das NPs cristalinas está claramente definida, com morfologia facetada para maximizar as orientações dos cristais de baixa energia, como esperado na construção de Gibbs-Wulf [69]. As franjas de rede de nanopartículas do Bi cristalino em diferentes orientações em relação ao feixe de elétrons podem ser observadas a partir da imagem da Figura 5.3.

Na Figura 5.4 uma imagem de HRTEM de uma partícula isolada foi registrada. As franjas de rede, característica da estrutura romboédrica do Bi, foram observadas e medidas como sendo 0,33 nm. Além disso, foi realizada



Figura 5.2: Imagem de TEM de nanopartículas de Bi amorfo depositadas por PLD em atmosfera de gás argônio com pressão de 1 mbar. Inserção: FFT reduzida da imagem [68].



Figura 5.3: Imagem de TEM de nanopartículas Bi cristalino depositadas por PLD em atmosfera de gás argônio com pressão de 1 mbar. Inserção: FFT reduzida da imagem [68] .



Figura 5.4: Imagem de HRTEM de uma partícula isolada de Bi cristalino depositadas por PLD em atmosfera de gás argônio com pressão de 1 mbar, visto de $[2\bar{2}1]$. Inserção: FFT reduzida da partícula.

uma transformada rápida de Fourier (FFT) na imagem, e os pontos na FFT correspondente foram indexados aos planos de difração (122), (110) e (012), com um parâmetro de rede de 0,143 nm, 0,226 nm e 0,327 nm, respectivamente. Estes valores estão de acordo com o padrão de difração simulado para a estrutura romboédrica do Bi em eixo de zona $[2\bar{2}1]$.

A formação de NPs de Bi amorfo e cristalino pode depender dos parâmetros do processo de PLD, o que gera uma pluma não homogênea e a expansão da mesma pode gerar uma temperatura diferente nas diversas regiões, o que pode resultar na formação de diferentes nanopartículas de Bi. Espera-se que as nanopartículas de Bi amorfo e cristalino apresentem diferentes comportamentos supercondutores.

5.2 Microestruturas das Nanopartículas de Ni

A Figura 5.5 mostra a imagem de TEM em baixo aumento das nanopartículas de Ni que foram depositadas por PLD em atmosfera de trabalho de gás argônio em pressão 1 mbar. Observa-se claramente que, as nanopartículas de Ni apresentam formato esférico e homogêneo sobre a grade com uma distribuição muito estreita de tamanhos, exibindo um diâmetro médio de aproximadamente $5~\mathrm{nm}.$

Na Figura 5.6 observa-se as colunas dos átomos de Ni. Na mesma figura podemos perceber que o centro da nanopartícula é mais escuro do que na borda, sugerindo que a nanopartícula é de fato esferoide, pois neste caso, o feixe de elétrons incidente teria de atravessar completamente a estrutura, sendo que no centro seria mais espesso do que nas bordas, isto é, apresentando uma diferença de contraste de massa/espessura na imagem.



Figura 5.5: Imagem em baixo aumento de TEM de nanopartículas Ni depositadas por PLD em atmosfera de gás argônio com pressão de 1 mbar.

Na Figura 5.7 uma imagem de HRSTEM de uma partícula isolada de Ni foi registrada. As franjas de rede característica da estrutura cristalina CFC de Ni foram medidas como sendo 0,203 nm, 0,177 nm e 0,244 nm. Estes valores correspondem aos planos de difração de (111), (002) e (11 $\overline{1}$) em eixo de zona [1 $\overline{1}$ 0]. Porém, foi verificada uma grande diferença entre o valor parâmetro de rede teórico 0,203 nm do plano (11 $\overline{1}$) e o parâmetro de rede medido experimentalmente 0,244 nm.

A morfologia de NPs do Ni cristalino pode ser determinada pelos parâmetros do processo de PLD, o que gera uma pluma não homogênea e a expansão dela pode dar uma temperatura diferente nas diferentes regiões, podendo resultar na formação de diferentes nanopartículas de Ni.



Figura 5.6: Imagens de HRTEM de nanopartículas de Ni produzidas por PLD em atmosfera de Ar com pressão de 1 mbar.

5.3 Análises das Propriedades de Transporte Elétrico

Foram preparados para este sistema dois tipos diferentes de amostra: o primeiro foi um filme fino (FF) de Bi com nanopartículas (NP) de Ni na superfície e o outro, nanopartículas de Bi cobertas por um filme fino de Ni. A espessura do Bi é 38 nm para as quatro amostras, tanto filmes finos, quanto as nanopartículas. No entanto, a espessura de Ni variou entre 2 nm ou 4 nm. As quatro amostras são: Bi(FF)38nm/Ni(NP)2nm; Bi(NP)38nm/Ni(FF)2nm, Bi(FF)38nm/Ni(NP)4nm e Bi(NP)38nm/Ni(FF)4nm.

A Figura 5.8 mostra os gráficos de resistência elétrica normalizada para 5 K em função da temperatura e na ausência de campo magnético externo para as amostras do sistema híbrido de filmes finos e nanopartículas de Bi/Ni. A resistência elétrica normalizada permite uma melhor comparação das características das transições supercondutoras entre as diferentes amostras.

Na Figura 5.8 observa-se que o par de Bi(FF)38nm/Ni(NP)2nm e Bi(NP)38nm/Ni(FF)2nm começaram a transição supercondutora com $T_c =$ 3,9 K e $T_c = 4,1$ K, respectivamente. A resistência elétrica da amostra com nanopartículas de Ni diminuiu aproximadamente 8% até 1,8 K enquanto que aquelas com nanopartículas de Bi diminuiu aproximadamente 38%. As duas



Figura 5.7: Imagens de STEM em alta resolução em (a) Campo Escuro e (b) Campo Claro de uma nanopartícula isolada de Ni depositada por PLD em atmosfera de Ar com pressão 1 mbar.

amostras não apresentam a transição supercondutora completa. No capítulo 4 foi mostrado que as amostras de bicamadas Bi38nm/Ni2nm e Bi38nm/Ni4nm têm transição supercondutora completa. Há duas possíveis explicações para o resultado encontrados para as amostras com nanopartículas: primeiro, a atividade dos átomos individuais de Ni chegando à superfície de Bi nanopartículas é bem mais alta do que as Ni nanopartículas chegando à superfície de filmes de Bi; ou em outras palavras, o processo de difusão de átomos de Ni em nanopartículas Bi é muito mais fácil do que as nanopartículas de Ni sobre o filme de Bi. Como resultado, nas amostras Bi(NP)/Ni(FF) é mais fácil se formar a fase NiBi₃ e nesta amostra a resistividade diminuiu mais do que nas amostras Bi (FF)/Ni (NP), porque o que estão chegando no substrato são átomos de Ni para a primeira amostra e nanopartículas de Ni para a segunda amostra. A segunda razão pode ser que o material não consegue cobrir toda a superfície da amostra em comparação com a amostra de filmes finos devido à formação das nanopartículas. É por isso que preparamos o segundo par da amostra que tem maior espessura da camada de Ni.



Figura 5.8: Resistência normalizada pelo valor de 5 K em função da temperatura para sistemas hibrdos filmes finos e nanoparticulas Bi/Ni.

Observa-se que as amostras com camada de Ni mais espessa apresentam uma transição supercondutora mais alargada em torno de temperatura critica $T_c = 4,1$ K no par de Bi(FF)38nm/Ni(NP)4nm e Bi(NP)38nm/Ni(FF)4nm. Ambas as transições das duas amostras não estão completas, mas quase atingiram o estado de resistência eletrônica zero. Novamente, a transição supercon-

dutora do sistema Bi(NP)/Ni(FF) é mais estreita do que a de Bi(FF)/Ni(NP), embora a resistividade a 1,8 K é quase a mesma. Isso confirma que nossa proposta mencionada no capítulo 4 de que a formação das fases supercondutoras (NiBi e NiBi₃) ocorre devido a um processo de difusão.

Para melhor entendimento sobre o comportamento das propriedades de transporte é necessário um estudo em amostras com a camada de nanopartículas de Ni muito mais espessas.