



**Liying Liu**

**Rugosidade da interface e efeito de tratamento  
térmico nas propriedades supercondutoras de  
multicamadas Nb/Co**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio.

Orientador : Prof. Ivan Guillermo Solórzano-Naranjo  
Co-orientadora: Prof<sup>a</sup>. Elisa M. Baggio-Saitovitch

Rio de Janeiro  
Abril de 2012



**Liying Liu**

## **Rugosidade da interface e efeito de tratamento térmico nas propriedades supercondutoras de multicamadas Nb/Co**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-graduação em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos do Departamento de Engenharia de Materiais da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof. Ivan Guillermo Solórzano-Naranjo**

Orientador

Departamento de Engenharia de Materiais — PUC-Rio

**Prof<sup>a</sup>. Elisa M. Baggio-Saitovitch**

Co-orientadora

Coordenação de Física Experimental de Baixas Energias - CBPF

**Prof<sup>a</sup>. Ivani de Souza Bott**

Departamento de Engenharia de Materiais - PUC - Rio

**Dr. Mauricio de Jesus Monteiro**

Departamento de Engenharia de Materiais - PUC - Rio

**Prof<sup>a</sup>. Sandra Marcela Landi**

Instituto Nacional de Metrologia Normalização e Qualidade Industrial RJ - INMETRO

**Prof. José Eugenio Leal**

Coordenador Setorial de Pós-Graduação do Centro Técnico Científico da PUC - Rio

Rio de Janeiro, 30 de abril de 2012

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

### **Liyang Liu**

Graduou-se em Ciências de Materiais pela Shandong University, SDU, Jinan, China em 1994. Cursando Materiais Metálicos e Tratamento Térmico, assim como Ciências de Materiais.

#### Ficha Catalográfica

Liu, Liyang

Rugosidade da interface e efeito de tratamento térmico nas propriedades supercondutoras de multicamadas Nb/Co / Liyang Liu; orientador: Ivan Guillermo Solórzano-Naranjo; co-orientadora: Elisa M. Baggio-Saitovitch. - Rio de Janeiro : PUC-Rio, Departamento de Engenharia de Materiais, 2012.

v., 87 f: il. (color); 30 cm

1. Dissertação (mestrado) - Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia de Materiais, 2012.

Inclui referências bibliográficas.

1. Engenharia de Materiais – Tese. 2. Supercondutividade. 3. ferromagnetism. 4. multicamadas. 5. caracterização seção transversal. I. Solórzano-Naranjo, Ivan Guillermo. II. Baggio-Saitovitch, Elisa M.. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Engenharia de Materiais. IV. Título.

CDD: 620.11

Ao meus pais: Daoju Liu e Huiqing Jiang.  
Ao Yutao e ao meu filho Haotian.

## Agradecimentos

Ao Professor Ivan Guillermo Solórzano-Naranjo e à Professora Elisa Baggio-Saitovitch, pela sua amizade, paciência, apoio e orientação na realização deste trabalho.

A todos os professores e funcionários do DEMa-PUC-Rio, por me transmitir seus conhecimentos e experiências.

Ao professor Dr. Wolfgang Jaeger, do Institute for Materials Science of Christian-Albrechts-Universität zu Kiel Kaiserstrasse, Kiel Germany, pelas análises de Microscopia de Eletrônica Transmissão.

Ao Dr. Li Feng, do Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences pelas análises de AFM.

À minha colega de departamento Natasha Midori Suguihiro pelas valiosas discursões, pelos ensinamentos, pela ajuda, pelas sugestões realizadas no desenvolvimento desta tese.

Ao amigo Ury Denver Chacón Hernandez, por estar sempre presente e participar de todas as produções de filmes finos e medidas de PPMS e Transporte deste trabalho.

Aos meus colegas e amigos Martín Mendoza, Geronimo Perez, Tatiana Lisboa, Noemi Raquel Checca Huaman, Justiniano Quispe-Marcatoma e Mariana Giffoni da Silva Pinheiro, pelos ensinamentos e pela abnegada ajuda nos experimentos.

Ao meu amigo, pesquisador Marcos de Castro Carvalho do Laboratório de Filme Fino do CBPF pelo apoio pelos ensinamentos.

Ao pesquisador João Paulo Sinnecker do CBPF pelo apoio nos experimentos de tratamento térmico.

À pesquisadora Magda Bittencourt Fontes do CBPF pelo apoio nos experimentos de transporte elétrico.

Aos funcionários do laboratório de Raios-X do CBPF pelas horas de dedicação.

À Natasha Midori Suguihiro, ao Francisco Dinora e ao Marcos de Castro Carvalho pela ajuda de revisar Língua Portuguesa da tese.

Ao CNPq e à PUC pelos apoios financeiros durante o curso de mestrado.

Agradeço a todas as pessoas que me incentivaram, apoiaram e possibilitaram esta Dissertação de Mestrado.

## Resumo

Liu, Liying; Solórzano-Naranjo, Ivan Guillermo; Baggio-Saitovitch, Elisa M.. **Rugosidade da interface e efeito de tratamento térmico nas propriedades supercondutoras de multicamadas Nb/Co**. Rio de Janeiro, 2012. 87p. Dissertação de Mestrado — Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Neste trabalho foram preparadas multi-camadas supercondutor(SC)/ferromagneto(FM) Nb/Co via pulverização catódica (Magnetron Sputtering). O principal objetivo é estudar o efeito de diferentes espessuras da camada ferromagnética (Co) nas propriedades supercondutoras do Nb. Era esperado que, após tratamentos térmicos, as camadas de Co formassem um plano de nanopartículas magnéticas ordenadas, cujo efeito deve ser muito diferente das nanopartículas aleatoriamente orientadas e camadas magnéticas contínuas. As microestruturas foram investigadas por Difração de Raios-X em baixos ângulos (LAXRD), Microscopia de Força Atômica (AFM) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). Propriedades magnéticas e de transporte tem sido estudadas com o Sistema de Medição de Propriedade Físicas (PPMS), da empresa Quantum Design. As medidas magnéticas e de transporte mostram que, com o aumento da espessura das camadas de Co, a temperatura de transição supercondutora ( $T_c$ ) aumenta significativamente para as amostras como preparadas. Foi relatado na literatura que quando a espessura das camadas magnéticas é da ordem de alguns nanômetros, a  $T_c$  aumenta e diminui periodicamente com o aumento da espessura das camadas magnéticas. No entanto, nesta pesquisa, a espessura das camadas magnéticas é de dezenas de nanômetros, sendo muito maior do que este alcance e portanto, não pode ser explicado baseando-se no mesmo modelo. Propusemos que a rugosidade da interface entre as camadas de Co e Nb desempenha um papel importante para este comportamento. Os resultados de AFM e XRD mostram que a rugosidade máxima da interface é da ordem de 7 a 10 nm, o que é comparável à espessura de camadas de Co (de 5 a 20 nm). Introduzimos um parâmetro  $\delta \equiv R/d$ , onde  $R$  é a rugosidade da interface e  $d$  é a espessura da camada magnética, para discutir o efeito da interface sobre as propriedades supercondutoras da nossa amostra. Quando  $\delta > 1$ , a camada magnética pode ser considerada uma forma não-contínua e somente quando  $\delta < 1$ , as camadas magnéticas contínuas

podem ser formadas. Com base em observações de topografia de interfaces na nano-escala, podemos compreender que primeiro a rugosidade aumenta a área da interface, resultando em um efeito de proximidade mais forte, além de aumentar o efeito do campo de dispersão na  $T_c$ . Este efeito depende não somente da rugosidade, mas também da espessura da camada magnética. Verificou-se que o parâmetro  $\delta$  determina o efeito das camadas magnéticas. As diferentes propriedades magnéticas abaixo da  $T_c$  para diferentes amostras também pode ser explicada por este modelo. Após o tratamento térmico, a  $T_c$  das amostras diminuiu e as propriedades magnéticas também se tornam piores do que as amostras como preparadas. Os resultados de TEM mostram que as camadas de Co estão interconectadas e depois do recozimento não há indícios de interdifusão entre as camadas Nb e Co. Mais medidas são necessárias para verificar se as camadas magnéticas podem induzir vórtices espontâneos, assim como para explicar a diferença entre as amostras com nanopartículas magnéticas ordenadas comparadas com aquelas orientadas aleatoriamente.

### **Palavras-chave**

Supercondutividade; ferromagnetism; multicamadas; caracterização seção transversal.

## Abstract

Liu, Liying; Solórzano-Naranjo, Ivan Guillermo (Advisor); Baggio-Saitovitch, Elisa M. (Co-advisor). **Effect of interface roughness and heat-treatment of the superconducting properties of Nb/Co multilayers**. Rio de Janeiro, 2012. 87p. MSc. Dissertation - Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

In this work we prepared Superconductor(SC)/ferromagnet(FM) Nb/Co multi-layers with magnetron-sputtering. The main purpose of this work is to study the effect of different shape of ferromagnetic layers on the superconducting properties of Nb. We expected that after annealing the Co layers can form in-plane ordered magnetic nanoparticles and the effect of ordered magnetic nanoparticles should be very different from randomly oriented nanoparticles and continues magnetic layers. The microstructures have been investigated by means of Low Angle X-ray Diffraction (LAXRD), Atomic Force Microscopy (AFM) and Transmission Electron Microscopy (TEM). Magnetic and transport properties have been studied with Physical Property Measurement System (PPMS) from Quantum Design. The magnetic and transport measurements show that with increase of the thickness of Co layers the superconducting transition temperature ( $T_c$ ) significantly increases for the as-prepared samples. It was reported in the literature that when the thickness of the magnetic layers is in the range of several nanometers,  $T_c$  increases and decreases periodically with the increase of the thickness of the magnetic layers. In our samples, however, the thickness of the magnetic layers (several tens nanometers) is much larger than that range and therefore, cannot be explained within the same model. We proposed that the roughness of the interface between Co and Nb layers plays an important role for this behavior. The AFM and LAXRD results show that the maxim roughness of the interface is in the range of 7~10 nm, which is comparable to the thickness of Co layers (5~20 nm). We introduced one parameter  $\delta \equiv R/d$ , where  $R$  is the roughness of the interface and  $d$  is the thickness of the magnetic layer, to discuss the effect of the interface on the superconducting properties of our sample. When  $\delta > 1$ , the magnetic layer may be in a non-continues form and only when  $\delta < 1$  continues magnetic layers can be formed. Based upon nano-scale observations of interfaces topography we can understand that the roughness first increases the area of the interface,

which gives stronger proximity effect and, second, enhances the effect of the stray field on  $T_c$ . This effect depends not only the roughness but also the thickness of the magnetic layer. It was found out that the parameter  $\delta$  determines the effect of the magnetic layers. The different magnetic properties below  $T_c$  for different samples can also be explained by this model. After annealing,  $T_c$  of the samples decreased and magnetic properties also became worse than the as-prepared samples. The TEM results show that the Co layers is interconnected and after annealing there is no indication of interdiffusion between Nb and Co layers. More measurements are needed to see if the magnetic layers can induce spontaneous vortices and what the difference is between samples with ordered and randomly oriented magnetic nano-particles.

## **Keywords**

Superconductivity; ferromagnetism; multilayers; cross section characterization.

## Sumário

1	Introdução	15
1.1	Sistemas Híbridos Supercondutor/Ferromagneto	15
1.2	Influência dos Ferromagnetos na Supercondutividade	16
2	Motivação e Objetivo	20
2.1	Motivação	20
2.2	Objetivo	21
3	Fundamentação Teórica	24
3.1	Supercondutividade	24
3.2	Magnetismo	31
3.3	Interdifusão em Filmes Finos	33
4	Procedimento Experimental e Caracterização	35
4.1	Preparações dos Filmes Finos Multicamadas SC/FM	35
4.2	Sistema Nb/Co, Diagrama de Fase e Tratamento Térmico	39
4.3	Preparação das Amostras de seção transversal para MET	42
4.4	Técnicas de Caracterização	44
5	Efeito da Rugosidade nas Propriedades Supercondutoras	51
5.1	Modelos Matemáticos para o Estudo da Diminuição de $T_c$	51
5.2	Modelos do Efeito da Rugosidade	52
5.3	Resultados Experimentais	60
5.4	A Interpretação dos Resultados Experimentais	67
6	Efeito do Tratamento Térmico nas Propriedades Supercondutoras e Microestruturas de Multicamadas Nb/Co	70
6.1	Efeito de Tratamento Térmico nas Propriedades de Transporte de Multicamadas Nb/Co	70
6.2	Efeito do Tratamento Térmico nas Propriedades Magnéticas	72
6.3	Microestruturas da seção transversal da amostra Co5	74
6.4	Interdifusão de Multicamadas Nb/Co	79
7	Conclusões	82
	Referências Bibliográficas	84

## Lista de figuras

Figura 1.1	Varição de $T_c$ em função de vol% Co para nanopartículas de Co, comparado com o caso de átomos de Co e de nanopartículas de Cu [Xing10].	18
Figura 2.1	Resistência em função da temperatura para amostras de Nb/Co com diferentes espessuras de Co [Hernandez11].	20
Figura 2.2	Subtração de funções em diferentes temperaturas do sistema Nb/Co, para valores de: (a) $d = 5$ nm, onde $T_1 = 3,5$ K, $T_2 = 6$ K; (b) $d = 10$ nm, onde $T_1 = 3$ K, $T_2 = 6$ K; e (c) $d = 20$ nm, onde $T_1 = 5$ K, $T_2 = 6$ K. As setas indicam o sentido da trajetória da curva de histerese, também indicados $H_{irr}$ e $H_{c2}$ , que mostrando a diferença de sinal perto de $H_{c2}$ [Hernandez11].	22
Figura 3.1	Resistência em Ohms de um espécime de mercúrio em função da temperatura absoluta. Este gráfico marcou a descoberta da supercondutividade [Onnes11].	25
Figura 3.2	(a) O material em seu estado normal, submetido a aplicação de um campo magnético externo, onde as linhas de campo magnético penetrando em seu corpo; (b) O material em seu estado superconductor, o campo magnético não penetra em seu corpo.	25
Figura 3.3	Curva de magnetização do superconductor tipo I e tipo II	29
Figura 3.4	Estado misto de um superconductor do tipo II, quando o campo magnético aplicado ( $H$ ) é $H_{c1} < H < H_{c2}$ , formase tubos de vórtices, a variação da densidade dos pares de Cooper ( $n_s$ ) e a variação da densidade de fluxo.	30
Figura 4.1	Espécies de partículas que atingem o substrato durante a deposição[Eckertova86].	36
Figura 4.2	Sistema de deposição por Pulverização Catódica (Sputtering) do CBPF.	37
Figura 4.3	Esquema do sistema Sputtering do CBPF, e esquema de um magnetron e do processo de pulverização.	38
Figura 4.4	Ilustração esquemática das multicamadas SC/FM [Nb/Co] <sub>5</sub> .	40
Figura 4.5	Diagrama de Fase do sistema Nb/Co	41
Figura 4.6	Sistema de tratamento térmico ao vácuo do CBPF	43
Figura 4.7	Sequência esquemática de preparação amostra para secção transversal	44
Figura 4.8	Esquema do sistema Criostato He <sup>4</sup> do Oxford	46
Figura 4.9	Esquema do método de quatro pontos utilizado para a medida de resistividade elétrica.	46
Figura 4.10	Desenho esquemático de como são realizados a incidência e a reflexão de Raios-X em uma amostra de filme finos.	47
Figura 4.11	Esquemática de processo de imagem de HRTEM.	49

Figura 5.1	Esquema da interface entre duas camadas com a espessura da camada superior sendo (a) muito menor do que a rugosidade; (b) menor do que a rugosidade; (c) maior do que a rugosidade e (d) muito maior do que a rugosidade.	53
Figura 5.2	Esboço dos materiais magnéticos que usamos para o cálculo. A dimensão de cada cubo é $20 \text{ nm} \times 20 \text{ nm} \times 20 \text{ nm}$ e temos $5 \times 5$ cubos idênticos. O ponto zero está no centro do primeiro cubo do lado esquerdo.	54
Figura 5.3	Um gráfico 3D da distribuição do campo magnético de uma seção transversal de XY em $Z = 0$ .	55
Figura 5.4	O componente Y do campo magnético ao longo de X entre dois cubos.	56
Figura 5.5	O componente Y de campo magnético ao longo de X passando no centro de um cubo.	56
Figura 5.6	Esboço dos materiais magnéticos que usamos para o cálculo quando $\delta \ll 1$ . A dimensão de cada placa é $5 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 20 \text{ nm}$ e a distância entre eles é $100 \text{ nm}$ . O ponto zero está no centro da placa inferior.	57
Figura 5.7	Gráfico 3D da distribuição do campo magnético para uma seção transversal de YZ em $X = 0 \text{ mm}$ .	58
Figura 5.8	Campo magnético com uma função da posição Z em X, Y = 0.	59
Figura 5.9	Campo magnético com função da posição Z por apenas uma camada de Co na extremidade da amostra (posição: $X = 0$ , $Y = 5 \text{ mm}$ ).	59
Figura 5.10	Imagens de AFM das três amostras com camadas de Co diferentes. Para cada amostra, (a) é a topologia da superfície em nm e (b) é a imagem varrida em mV.	62
Figura 5.11	Perfil da superfície de uma seção transversal e Transformada de Fourier do espectro para (a) Co5 (b) Co10 e (c) Co20. As linhas brancas sobre as imagens mostram a posição da seção transversal de cada espectro.	64
Figura 5.12	Imagens 3D topológicas da superfície de (a) Co5 (b) Co10 e (c) Co20.	65
Figura 5.13	Resistência em função de temperatura para as três amostras.	66
Figura 6.1	Resistência com função da temperatura para as três amostras de antes e depois o recuzimento.	71
Figura 6.2	Os ciclos de histerese da amostra Co5 nas diferentes temperaturas antes de recozimento e depois de recozimento.	72
Figura 6.3	Magnetização em função da temperatura para a amostra Co5 depois processos de ZFC e FC.	73
Figura 6.4	Padrão de difração da seção transversal da amostra Co5. O círculo delimita os feixes difratados utilizados para fazer a imagem em campo escuro (Fig. 6.5).	74
Figura 6.5	Imagem de campo escuro obtida por MET da amostra Co5 após tratamento térmico.	75
Figura 6.6	Imagem de campo claro obtida por MET da amostra Co5 após tratamento térmico.	75

Figura 6.7	A imagem por HAADF-STEM da amostra Co5. A janela amarela utilizada para a correção de desvio. A linha laranja descreve as posições de EDXS varredura de linha.	77
Figura 6.8	Desvio-corrigido perfil espectro EDX para as intensidades das linhas Nb-L (verde), Nb-K (amarelo), Co-L (laranja) e Co-K (vermelho).	77
Figura 6.9	Imagem de seção transversal das interfaces camada de Co por MET para amostra Co após recozimento.	78
Figura 6.10	Imagem de seção transversal por MET tomada na orientação do eixo da zona Si [110] da amostra Co5. Os marcadores (duas linhas retas) incluídos representando as posições (médio) das interfaces.	78
Figura 6.11	Esboço de concentração de Co na interface de Nb/Co antes e depois do tratamento térmico.	80

## Lista de tabelas

Tabela 3.1	Os principais tipos de comportamentos magnéticos.	31
Tabela 4.1	Alvos utilizados na preparação das multicamadas SC/FM.	39
Tabela 4.2	Parâmetros de deposição.	39
Tabela 4.3	Quadro esquemático apresentando as séries de multicamadas produzidas nesta tese. Cada serie foram feitos 6 amostras. Números e nomes das amostras Séries de sistema Nb/Co (espessura em nm).	40
Tabela 5.1	A rugosidade da superfície das três amostras obtidas a partir das imagens de AFM.	61