

## 6

### **Efeito do Tratamento Térmico nas Propriedades Supercondutoras e Microestruturas de Multicamadas Nb/Co**

Com objetivo de observar a possibilidade da formação de nanopartículas de Co por tratamento térmico, recozemos as amostras com diferentes tempos. Após o recozimento foram estudadas as propriedades de transporte e magnéticas, neste capítulo discutiremos o efeito do tratamento térmico nas propriedades supercondutoras e microestrutura também.

#### 6.1

##### **Efeito de Tratamento Térmico nas Propriedades de Transporte de Multicamadas Nb/Co**

As propriedades de transporte das amostras como preparadas e das amostras recozidas a 500°C durante uma hora são mostrados na Fig. 6.1. A partir desta figura pode se ver claramente que o recozimento diminuiu mais a temperatura  $T_c$  de todas as três amostras. Antes do recozimento a diferença de  $T_c$  das três amostras já foi discutida no Cap. 5. As camadas de Co mais finas têm  $T_c$  menor. Porém, após o tratamento térmico a  $T_c$  das três amostras são muito semelhantes. Como discutido nos Caps. 1 e 5, a diminuição da  $T_c$  é devido principalmente ao efeito de proximidade e ao efeito do momento magnético da camada ferromagnética nas nossas amostras. A partir do estudo da microestrutura (mostrado posteriormente), sabemos que o recozimento não irá mudar muito das microestruturas das camadas magnéticas. Neste caso, como mostra a Eq. 5-3 pode-se ver que não deve haver grande mudança da  $T_c$  devido ao recozimento. O que é importante saber é que para obter a Eq. 5-3, assumimos que a interface de Co e Nb é sempre bem definida e não há difusão entre elas. Esta suposição é válida apenas para as amostras como preparadas, mas não é válida para as amostras recozidas. O recozimento a altas temperaturas ajuda a difusão dos átomos de Co na camada de Nb, que existem nas camadas Nb na forma de átomos individuais. Como discutido no Cap. 1, os átomos individuais diminuem  $T_c$  muito mais fortemente do que o efeito de proximidade e o efeito do campo de dispersão das camadas de Co, devido ao “spin-flip” dos elétrons que podem causar a quebra do par nas camadas Nb. Uma vez que estamos usando a mesma temperatura e tempo

para o recozimento de todas as três amostras, o processo difusional deve ser o mesmo, o que resulta na mesma concentração de Co nas camadas Nb. Após o recozimento, os átomos de Co nas camadas Nb determinam a diminuição da  $T_c$  da amostra e a concentração semelhante de Co resultou também a mesma diminuição da  $T_c$ . Esta é a razão pela qual observamos a mesma  $T_c$  para as três amostras após tratamento térmico. Para a amostra Co10, a largura de transição é maior do que as outras duas amostras, que podem estar relacionadas com a heterogeneidade na amostra durante a preparação.

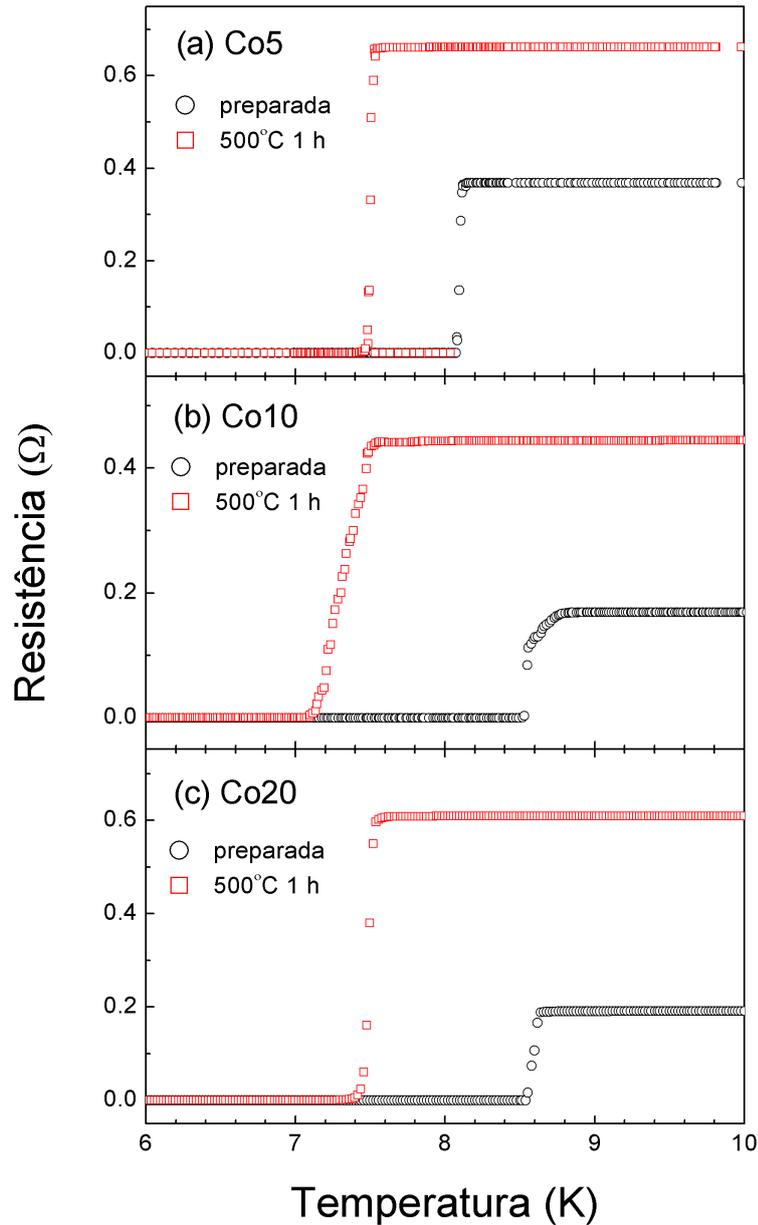


Figura 6.1: Resistência com função da temperatura para as três amostras de antes e depois o recuzimento.

## 6.2

## Efeito do Tratamento Térmico nas Propriedades Magnéticas

Os ciclos de histerese da amostra Co5 foram medidos com PPMS e os resultados são mostrados na Fig. 6.2. Primeiro a partir da Fig. 6.2 (e) e (f) pode-se observar que antes do recozimento as camadas de Co são ferromagnéticas acima da  $T_c$  e satura em um campo magnético externo muito baixo. Após o recozimento, no entanto, as camadas Co apresentam um grande sinal paramagnético, que pode ser uma indicação da difusão dos átomos de Co nas camadas de Nb durante o tratamento térmico.

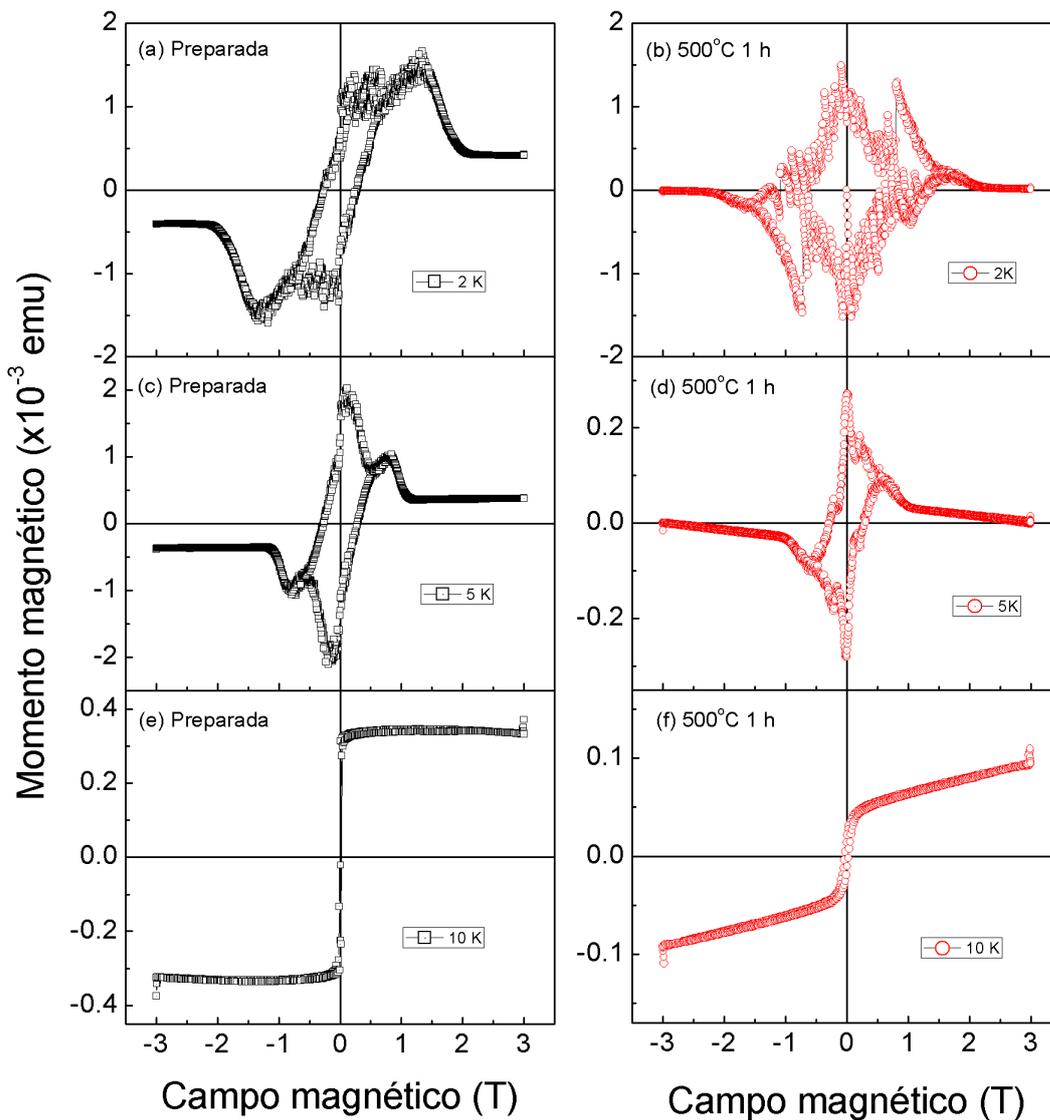


Figura 6.2: Os ciclos de histerese da amostra Co5 nas diferentes temperaturas antes de recozimento e depois de recozimento.

Em 5 K, como mostrado na Fig. 6.2 (c) e (d), a forma das duas curvas são semelhante, mas o momento magnético é muito menor após recozimento.

Isto pode ser explicado uma vez que a temperatura de 5 K é ainda perto da  $T_c$  e uma pequena diferença de  $(T_c - T)$  dará uma grande diferença nos resultados. Assim, o momento magnético da amostra como preparada é maior do que a amostra recozida. Outra razão possível é devido aos átomos de Co na camada de Nb suprimem parte da supercondutividade e o sinal diamagnético não é tão forte como a amostra como preparada.

Em 2 K, no entanto, o momento magnético antes e depois do recozimento quase é o mesmo e a área da histerese da amostra recozida é ainda maior do que a da amostra como preparada. Como se sabe, 2 K é bem abaixo da  $T_c$ , neste caso, a diferença da  $(T_c - T)$  entre as duas amostras não é tão importante como resultado, o momento magnético das duas amostras são da mesma ordem. Após o recozimento, parte da Co torna-se paramagnético e o campo de dispersão dele tornou-se mais fraco. Além disso, os átomos de Co podem servir como centros extras de “pinning” na amostra e em seguida, a área da histerese abre mais. Existem alguns saltos nos ciclos de histerese abaixo da  $T_c$ , este fato não se trata de ruído ou o erro da medição, é um caractere da amostras SC/FM e a variação do fluxo é devido ao “flip” dos momentos magnéticos do Co num campo magnético de rampa.

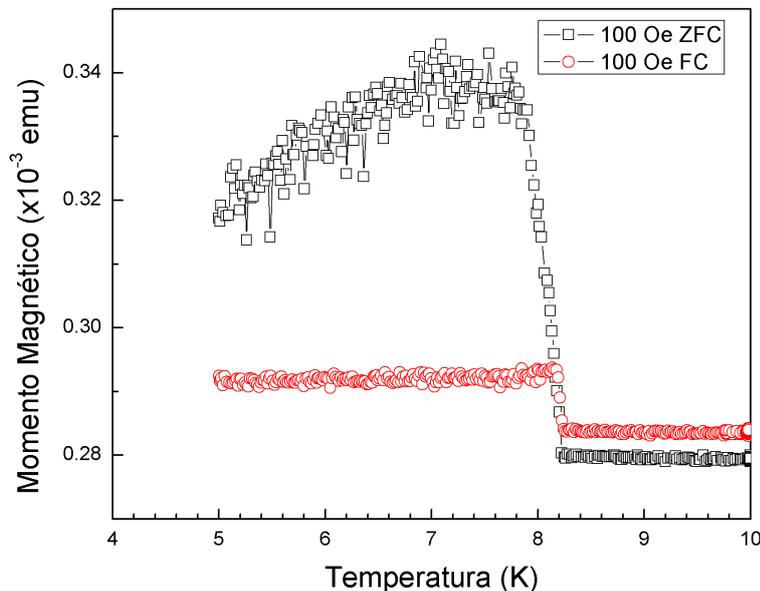


Figura 6.3: Magnetização em função da temperatura para a amostra Co5 depois processos de ZFC e FC.

A magnetização de resfriamento em campo zero (ZFC) e o resfriamento com o campo (FC) em função da temperatura para a amostra Co5 foram medidas e os resultados são mostrados na Fig. 6.3. Na figura pode-se ver que a magnetização das amostras para ambos as curvas FC e ZFC, abaixo da  $T_c$ , não decresce, mas sobe. Levando a crer que abaixo da  $T_c$  a amostra não é

diamagnética, mas provavelmente paramagnética. Este fenômeno é chamado efeito Meissner paramagnético (PME). O PME também é uma característica de SC/FM híbridos e este efeito é produzido pelo campo de dispersão dos componentes magnéticos na amostra [Kostic96].

### 6.3

#### Microestruturas da seção transversal da amostra Co5

As microestruturas de seção transversal das multicamadas Nb/Co foram estudadas por microscopia eletrônica de transmissão convencional (TEM), de varredura (STEM) e métodos analíticos. A amostra analisada foi a [Nb100nm/Co 5nm]x5/Nb(100nm)/Ag(5nm) crescida sobre um substrato de Si[111], envelhecida por 3h à 500 °C.

A Fig. 6.4 mostra uma imagem padrão de difração da área selecionada (SAED) utilizado para fazer as imagens em campo claro (BF) (Fig. 6.6) e campo escuro (DF) (Fig. 6.5). O círculo branco delimita os feixes difratados utilizados para fazer a imagem em campo escuro. A figura de anéis mostra claramente que as camadas têm estruturas policristalinas.

Com objetivo de estudar a estrutura cristalina, foram selecionados alguns feixes difratados (Fig. 6.4) para fazer uma imagem de DF, mostrada na Fig. 6.5. Segundo a Fig. 6.5 pode-se visualizar o tamanho e a forma dos cristalitos das multicamadas que tem a orientação dos feixes difratados selecionados.

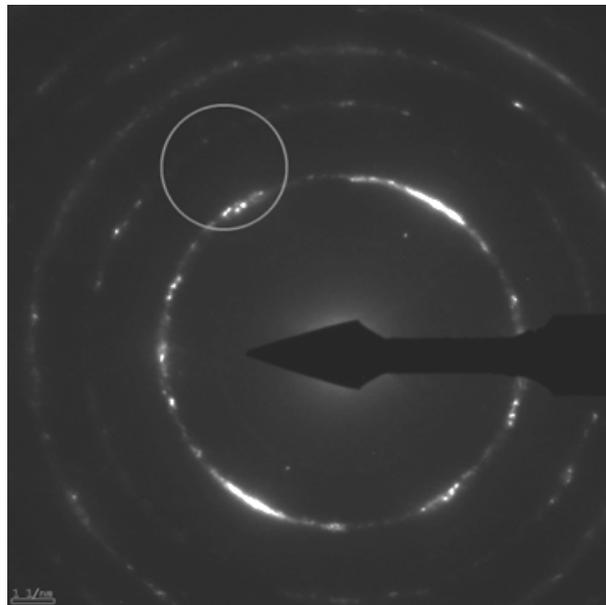


Figura 6.4: Padrão de difração da seção transversal da amostra Co5. O círculo delimita os feixes difratados utilizados para fazer a imagem em campo escuro (Fig. 6.5).

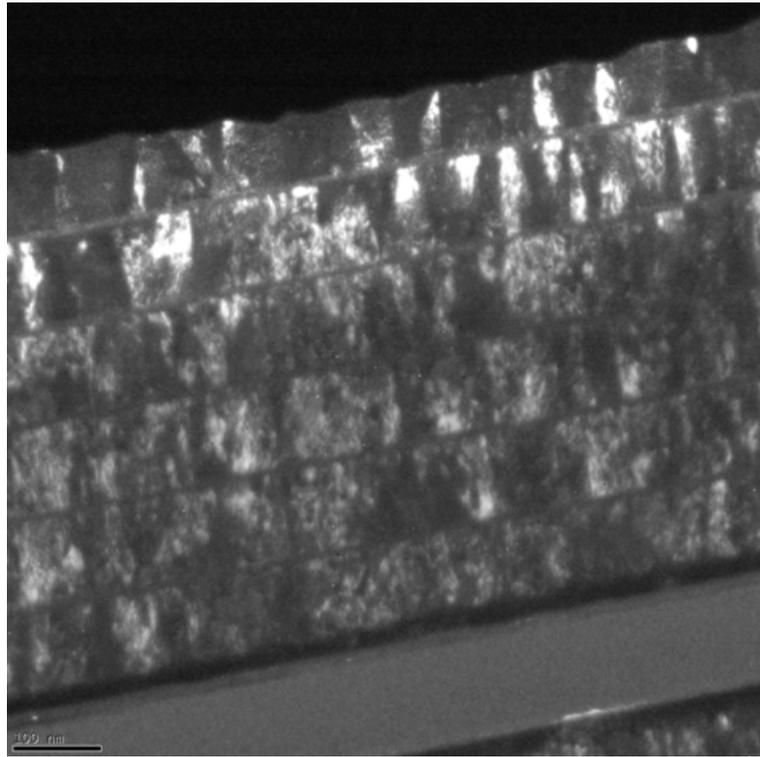


Figura 6.5: Imagem de campo escuro obtida por MET da amostra Co5 após tratamento térmico.

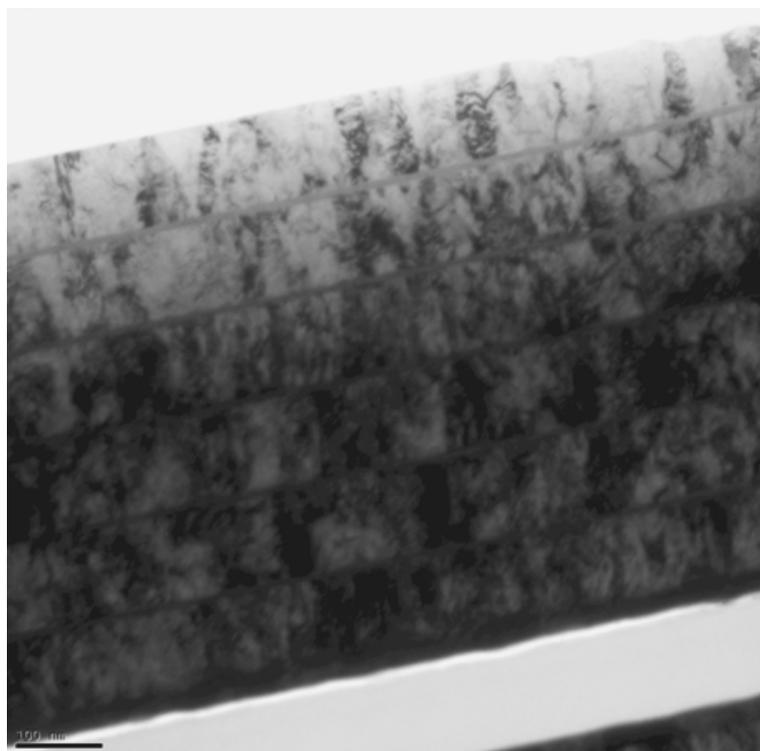


Figura 6.6: Imagem de campo claro obtida por MET da amostra Co5 após tratamento térmico.

Na Fig. 6.6 temos uma imagem em campo claro onde pode-se ver claramente as cinco camadas mais finas de Co e as seis camadas mais espessas de Nb. A espessura das camadas de Nb é aproximadamente 100 nm e são separadas das camadas de Co com espessura cerca da ordem de 5 nm. As camadas de Co são interconectadas. A partir dos resultados de AFM foi possível observar que existem grandes variações da rugosidade na superfície. A razão deve-se ao fato que a imagem de AFM mostra uma distribuição da rugosidade na superfície, enquanto a imagem de MET da seção transversal mostra uma distribuição linear de uma região localizada e muito pequena. Podemos ver que a rugosidade da interface entre Nb e Co a curto alcance é pequena, mas num longo alcance apresentam várias regiões de rugosidades elevadas. A partir desta imagem, podemos concluir que através da pulverização catódica podemos controlar a alcance da deposição de forma efetiva., A interface entre camadas de Nb e Co é muito abrupta, sem que compostos intermetálicos sejam formados devido ao recozimento.

A técnica de campo escuro de alto ângulo (HAADF) foi utilizada para estudar o contraste em Z da amostra. Para o detector HAADF, os elétrons que não são espalhados por Bragg são recolhidos e como resultado, a sua intensidade é aproximadamente proporcional à  $Z^2$  [Williams09]. A imagem por STEM-HAADF da amostra é mostrada na Fig. 6.7. Pode-se visualizar um contraste muito fraco de camadas de Nb e Co. As camadas de Nb aparecem na imagem com contraste mais claro, enquanto as camadas de Co apresentam-se mais escuras. Como a espessura da amostra não é fina o suficiente para análise no modo STEM, a diferença de contraste entre o Nb e o Co é fraco.

A distribuição de Nb e Co foi verificada qualitativamente por Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS) utilizando uma varredura em linha no modo STEM. A posição de varredura é mostrada na Fig. 6.7 e os resultados analíticos da análise são apresentados na Fig. 6.8.

Na Fig. 6.8 pode-se observar que a linha de varredura mostra claramente o aumento do sinal para as camadas Co (vermelho para a linha K e laranja para a linha L). A distância entre as camadas consecutivas de Co é de aproximadamente 100 nm, o que concorda com a espessura das camadas de Nb. Correlacionada com as camadas Co, aparecem redução nos sinais de Nb (amarelo para as linhas K e verde para a linha L). Todavia o ruído do sinal de Nb é bastante elevado, não podendo medir com clareza como os sinais obtidos para o Co.

Com objetivo de ver a interface claramente, foi feito uma imagem com maior aumento de MET. Os cristais individuais (grãos) apresentam altas densidades de discordâncias. Tendo em mente que esta micrografia foi feita

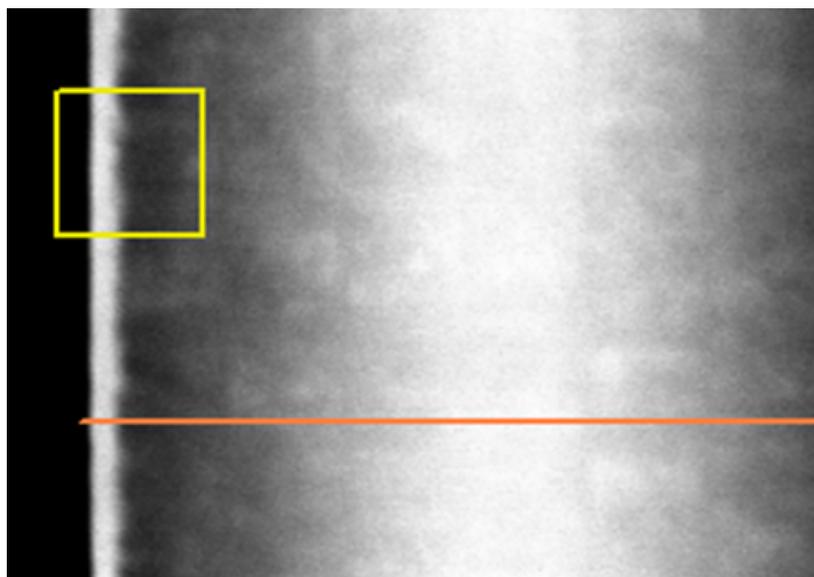


Figura 6.7: A imagem por HAADF-STEM da amostra Co5. A janela amarela utilizada para a correção de desvio. A linha laranja descreve as posições de EDXS varredura de linha.

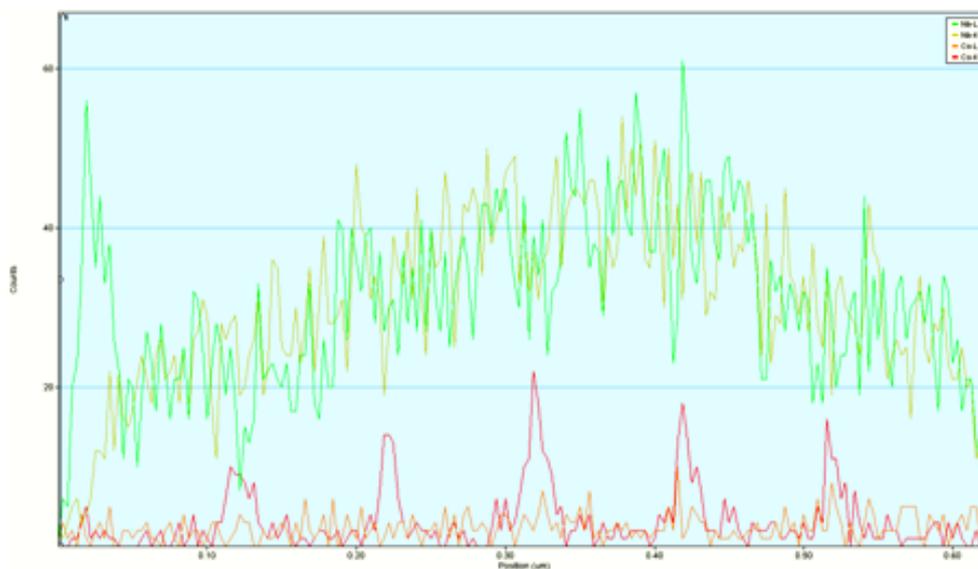


Figura 6.8: Desvio-corrigido perfil espectro EDX para as intensidades das linhas Nb-L (verde), Nb-K (amarelo), Co-L (laranja) e Co-K (vermelho).

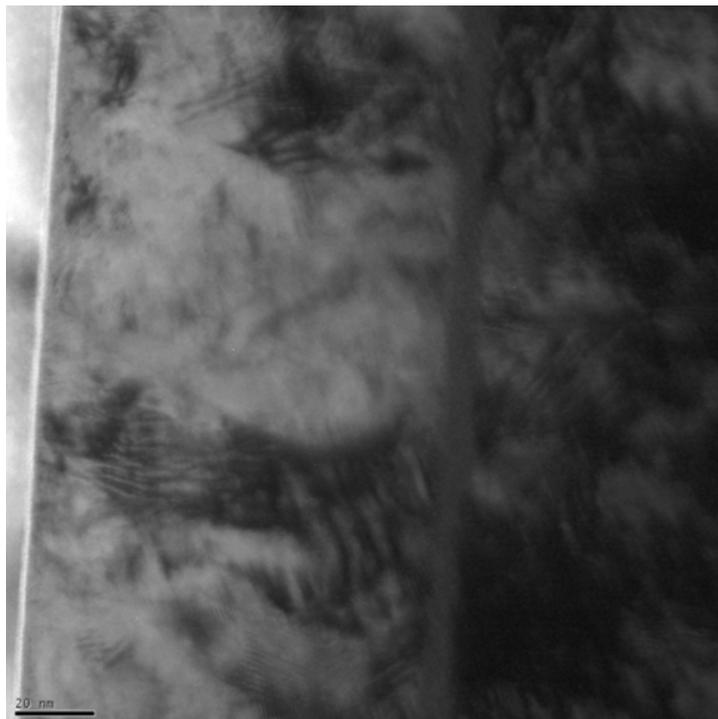


Figura 6.9: Imagem de seção transversal das interfaces camada de Co por MET para amostra Co após recozimento.

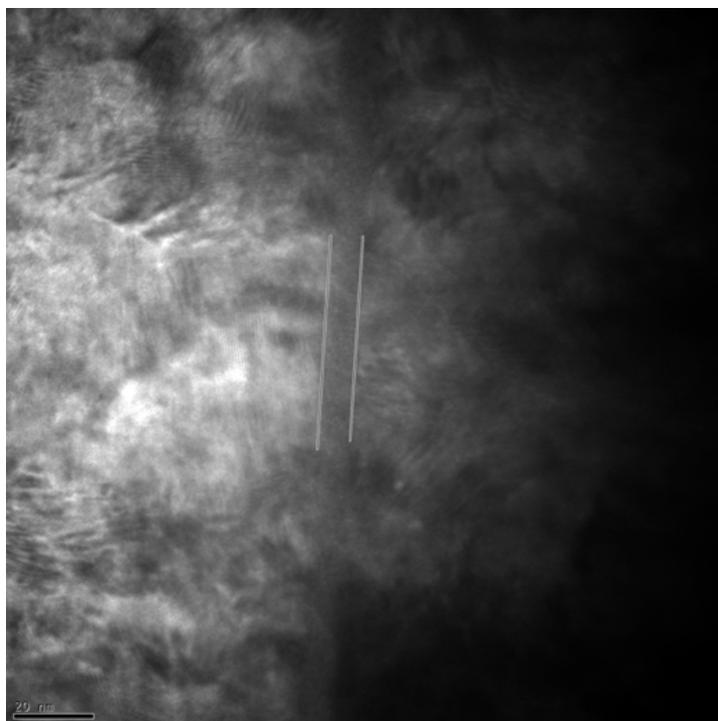


Figura 6.10: Imagem de seção transversal por MET tomada na orientação do eixo da zona Si [110] da amostra Co5. Os marcadores (duas linhas retas) incluídos representando as posições (médio) das interfaces.

após o recozimento a 500 °C por 3h, leva à conclusão que a amostra como preparada deve ter muito mais defeitos e discordâncias. A partir desta imagem podemos ainda ver a rugosidade da interface, mas ainda com definição pobre para se obter informações quantitativas.

As camadas de Nb mostram contraste de franjas de Moiré e o contraste de campos de deformação devido à presença de defeitos. A camada Co aparece interconectada. O contraste da camada é "granulado" e pode ter como origem a sobreposição de vários nanocristais. A espessura total da camada Co é da ordem de 5 nm podendo ser ainda menor que este valor. A espessura da camada projetada e a rugosidade da interface podem ser estimadas a partir da seção transversal da micrografia. As condições escolhidas podem ser utilizadas para uma medida quantitativa da rugosidade da interface local (projetada) sobre as escalas de comprimento acessíveis (usado para isso um aumento superior ao normal obtido na tela de computador). Mas mesmo assim, pode-se ver mesmo empregando uma escala reduzida, a rugosidade da interface é muito pequena, o que está de acordo com os resultados de AFM.

A Fig. 6.10 mostra outra imagem de MET com alta magnificação de uma região diferente na mesma amostra, no entanto se foca em regiões próximas a camada de Co. A condição de imagem é um pouco diferente da imagem na Fig. 6.9. Os defeitos nas camadas Nb podem ser visto mais claramente uma vez que esta região da amostra preparada está mais fina. O contraste da imagem da camada de Co é compatível se esta for constituída por pequenos nanocristais. A rugosidade da interface local, em uma pequena escala, é mais claramente visível.

Pelas imagens acima, verificou-se que não houve formação do composto Nb-Co, após recozimento na temperatura mais elevada há muito tempo [Balam11]. As interfaces de Nb e Co são ainda muito delgadas após recozimento a 500°C durante três horas.

#### **6.4 Interdifusão de Multicamadas Nb/Co**

A seguir, discutiremos a interdifusão entre as camadas de Nb e Co.

Neste trabalho não queremos formar os compostos de Nb e Co após recozimento, é por esse motivo, utilizou baixa temperatura (500°C) para o tratamento térmico. Através dos resultados do MET não observamos nenhuma evidência do composto Co e Nb na interface, no entanto, ainda não medimos ou conhecemos a interdifusão entre as camadas Nb e Co.

Os trabalhos relacionados sobre a interdifusão de Nb e Co nas literaturas, mostram que a interdifusão ocorre à temperatura muito mais elevada

[Finnemore66] e por um tempo longo de tratamento. O alcance de difusão está na faixa do micrometro e há formação de compostos diferentes de Nb e Co. No nosso trabalho, para calcular quantitativamente a interdifusão, é necessário muito mais experiências, a fim de determinar o coeficiente de interdifusão  $\tilde{D}$ , a ser determinado experimentalmente. O objetivo principal deste trabalho não é estudar a interdifusão, mas a influência de Co nas propriedades supercondutoras, por isso não vamos fazer um cálculo quantitativo da interdifusão, mas somente fornecer uma estimativa qualitativa.

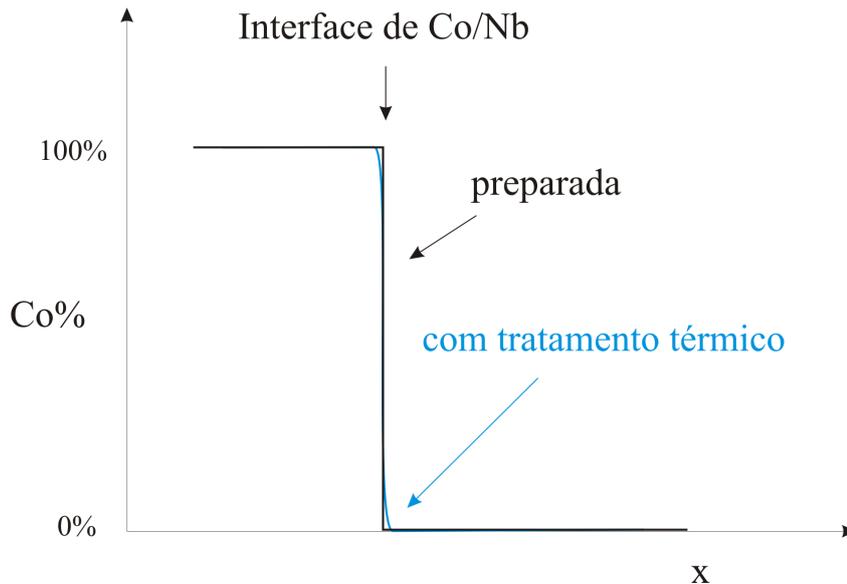


Figura 6.11: Esboço de concentração de Co na interface de Nb/Co antes e depois do tratamento térmico.

De Fig. 1.1, sabemos que os átomos magnéticos podem diminuir a  $T_c$  de um supercondutor rapidamente. Após o recozimento, a  $T_c$  nas nossas amostras diminuiu apenas 1 K comparando com as amostras como preparadas e todas as amostras apresentam transição supercondutoras. Em função deste fato, uma análise das características supercondutoras, pode-se estimar a quantidade de Co na camada de Nb. Na interface encontra-se poucos átomos de Co difundido nas camadas de Nb. A imagem de uma interface nítida de TEM confirma esta hipótese, pois em interfaces com interdifusões são em geral difusas. Neste caso, a concentração de Co na interface não é como na literatura, que tem muito mais Co difundido para as camadas Nb. O esboço da concentração de Co na interface é mostrado na Fig. 6.11.

Em resumo, as medidas de transporte e magnéticas mostram que depois de recozimento a supercondutividade das amostras Nb/Co apontam que a pequena redução foi provocada pela pequena difusão de átomos de Co nas camadas Nb. As propriedades magnéticas mostram que os átomos de Co

podem servir como centros de “pinning” em baixa temperatura. As micrografias da secção transversal mostram que as camadas de Nb e Co ainda têm uma interface muito fina e a espessura das camadas é a esperada. Após tratamento térmico a 500°C durante três horas, não foram obtidas nanopartículas Co na amostra em consequência do pequeno tempo de recozimento, insuficiente na formação de nanopartículas, todavia esta afirmação precisa de mais experiência para ser confirmada.