

3

Procedimento Experimental e Técnicas de Caracterização

Neste capítulo, abordaremos as principais técnicas utilizadas para produzir os sistemas híbridos de nanopartículas e filmes finos, caracterizar as propriedades estruturais, magnéticas e de transporte elétrico.

3.1

Produção de sistemas híbridos por ablação a laser pulsado (PLD)

Neste trabalho foi projetado e montado um sistema de evaporação de filmes finos utilizando um laser de *Nd – YAG* como a fonte de energia de evaporação com comprimento de onda de 1064 nm, 532 nm e 355 nm. Esta técnica é conhecida com Deposição por Laser Pulsado (Pulsed Laser Deposition, PLD) [50]: Todos os filmes finos de multicamadas e bicamadas Bi/Ni e as nanopartículas foram produzidos neste sistema instalado no Laboratório do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense (IF/UFF).

3.1.1

Teoria Básica de PLD

Ablação por laser é um processo de remoção de material da superfície de um sólido por irradiação utilizando um feixe de laser. Para baixas fluências do feixe (densidade de energia por unidade de área), o material é aquecido através da absorção da energia transportada por este feixe e evapora. Para elevadas fluências do laser a superfície do sólido absorve fortemente a radiação eletromagnética conduzindo à vaporização direta do material, esta vaporização é tipicamente convertida num plasma constituído por um gás contendo espécies neutras e íons, nos estados fundamentais e excitada, e elétrons com uma distribuição de carga aproximadamente neutra e exibindo um comportamento coletivo [51].

3.1.2

Sistema de PLD

A técnica de PLD requer uma câmara de crescimento, um laser de alta potência que é usado com uma fonte de energia para vaporizar os materiais desejados e um alvo sólido. Mais especificamente, a câmara deve

ter capacidade de atingir ultra alto vácuo para propiciar a síntese de filmes livres de contaminantes. Vários tipos de laser pulsado podem ser utilizados e, dependendo do alvo sólido a ser desbastado, lasers de diferentes comprimentos de onda, potência e frequência de pulso são empregados. Cada pulso de laser ao iluminar o alvo produz um violento desbaste com ionização parcial do material vaporizado gerando um plasma. Temperaturas instantâneas de mais de 10.000 K são atingidos nesta região de plasma. Este plasma se expande pela repulsão dos íons e o material expandido é depositado sobre substratos. A Figura 3.1 mostra uma pluma de plasma de silício formada imediatamente à frente da superfície do alvo durante o processo de ablação realizado neste estudo [52].

A adição de gases (ou condições de crescimento - temperatura e pressão) específicos ao sistema PLD pode levar à produção de nanopartículas e não a filmes, já que neste caso o material desbastado pelo pulso do laser se condensa em nanoaglomerados antes de chegar ao substrato (ou na superfície do substrato) de coleta. Neste trabalho, foram escolhidos os gases argônio e oxigênio para serem utilizados no processo de formação de nanopartículas por PLD.

Em seguida, são apresentados e descritos os principais e mais fundamentais componentes para o processo de deposição por laser pulsado.

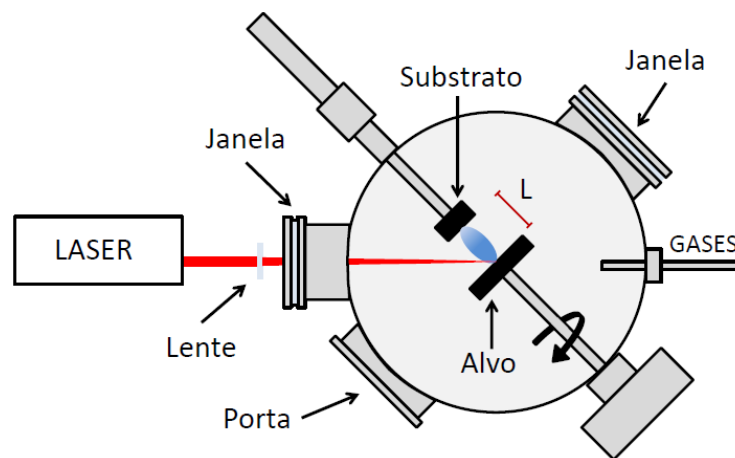


Figura 3.1: Ilustração da deposição por PLD [52].

3.1.2.1

Laser

O laser utilizado nesta ablação por laser pulsado foi Lasers Nd^{+3} : YAG – sistemas de estado sólido em que os íons de neodímio servem como meio ativo e estão presentes como impurezas no YAG (ítrio alumínio granada, $\text{Nd} : \text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$). Apesar da emissão fundamental deste laser ocorrer aos 1064

nm, na região do infravermelho, é possível produzir luz no ultravioleta usando um cristal não linear de KTP (potássio-titânio-fosfato, KTiOPO_4), onde o harmônico fundamental pode ser duplicado com uma eficiência de até 50%, obtendo-se assim comprimentos de onda de 532 nm. Para diminuir ainda mais o comprimento de onda, a radiação com comprimento de onda de 532 nm é misturada no outro cristal óptico não linear de LBO (triborato de lítio, LiB_3O_5) com a radiação fundamental residual produzindo o terceiro harmônico de 1064 nm com o comprimento de onda de 354 nm e uma eficiência de 20%. Atualmente um laser de Nd^{+3} : YAG comercial consegue produzir energias de 2 J/pulso e cada pulso com 7 ns de duração [53].

3.1.2.2

Sistema Óptico

Entre a porta de saída do feixe do laser e a janela de entrada da câmara de deposição estão colocados vários elementos ópticos para orientar e focar o feixe incidente. Os elementos ópticos que levam a energia do laser até o alvo são: lentes, aberturas, espelhos, divisores de feixe e janelas de laser. As lentes são os itens mais importantes entre todos os elementos ópticos. A função da lente é coletar a radiação proveniente da saída do laser e focar o feixe num ponto correspondente no alvo para obter a densidade de energia necessária para a ablação. Na deposição de filmes por PLD, um dos parâmetros de deposição mais importantes que controla a estequiometria do filme e a qualidade cristalográfica é a densidade de energia do laser (expressa em J/cm^2) incidente no alvo. Na maioria dos casos, a densidade de energia do laser deve ser superior a um limiar mínimo de modo a obter filmes com a mesma estequiometria que o alvo. As lentes esféricas são as mais usadas na PLD, além disso, também podem ser utilizados espelhos ou divisores de feixe para encaminhar o feixe laser até a câmara de deposição e ajustar com precisão a zona de incidência no alvo.

As janelas do laser, por onde o feixe do laser entra na câmara de deposição, devem ser constituídas por material óptico compatível com o comprimento de onda do feixe laser e livres de material depositado para evitar a diminuição da densidade de energia do feixe laser antes de chegar ao alvo.

3.1.2.3

Sistema de Vácuo

As bombas de vácuo são partes fundamentais para a técnica PLD e seu perfeito funcionamento requer alguns cuidados. A bomba turbo-molecular e a bomba mecânica, permitem que a câmara de deposição atinja o alto vácuo

($\sim 10^{-7}$ mbar) necessário para deposição de um filme de qualidade. As duas bombas funcionam em conjunto, onde a bomba mecânica é usada como uma bomba de apoio com a finalidade de reduzir a pressão na câmara abaixo de 10^{-2} mbar e, então, a bomba turbo-molecular é ligada para alcançar condições de alto vácuo. As bombas turbo-moleculares são de alta rotação e necessitam de uma bomba de apoio, pois são incapazes de operar em pressões maiores que 10^{-2} mbar, definido pela própria estrutura. Se a pressão exceder tal valor a bomba turbo-molecular estará sujeita a elevadas tensões, que causarão a redução da rotação das lâminas, com isso a bomba se tornará ineficiente e algum dano poderá ocorrer. A Figura 3.2 mostra o sistema de deposição por PLD do Instituto de Física (IF-UFF).

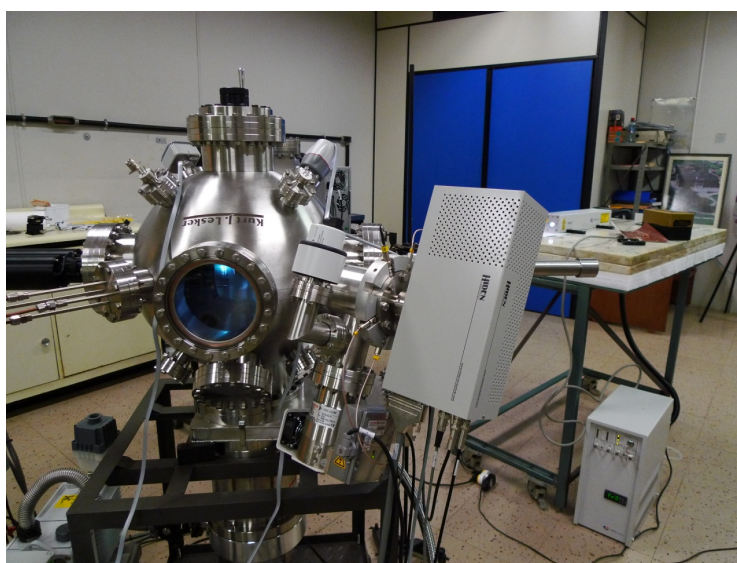


Figura 3.2: Sistema de deposição por PLD da UFF.

3.1.3

Procedimento Experimental de Produção dos Sistemas Bi/Ni

3.1.3.1

Substratos

Todos os filmes finos híbridos e nanopartículas estudados foram depositados sobre substratos de Si (100) monocristalino, com polimento em única face, espessura de $400 \mu\text{m}$ e diâmetro de 10 cm, marca Wafer World Inc. Os substratos foram cortados manualmente em formato retangular de dimensão 10 mm x 10 mm. Para a limpeza dos substratos foi utilizada uma rotina desenvolvida no próprio laboratório que consiste de limpeza mecânica com álcool isopropílico, banho em solução com detergente extra da Merck e por fim cavi-

tação em água destilada e deionizada fervente em ultrassom por 30 minutos. Depois da limpeza os substratos são secos com gás argônio puro e prontos para a deposição dos filmes.

Os substratos possuem uma camada de óxido de silício (SiO_2) com espessura de aproximadamente 380 nm que impede a formação de ligas entre o material depositado e o silício do substrato, uma vez que o óxido é bem estável. Durante a deposição, os substratos foram mantidos à temperatura ambiente.

3.1.3.2

Alvos

Na Tabela 3.1 estão apresentadas as informações dos alvos utilizados neste trabalho para deposição por PLD.

Alvo	Diâmetro (mm)	Espessura (mm)	Pureza (%)	Marca
Ni	51	5	99,995	Kurt J. lesker
Bi	51	5	99,99	Kurt J. lesker
C	51	3	99,999	Kurt J. lesker
Ge	51	3	99,9999	Kurt J. lesker

Tabela 3.1: Alvos utilizados na preparação dos sistemas híbridos.

3.1.3.3

Calibração das Taxas de Deposição

Após definir os substratos e alvos que serão utilizados na deposição, antes de depositar os filmes é preciso determinar as taxas de deposição de cada alvo. No nosso caso, a técnica de perfilometria foi utilizada para obter as espessuras dos filmes depositados, permitindo estudar a dependência da espessura em função do tempo de deposição, e posteriormente a obtenção da taxa de deposição. Esta técnica também é muito utilizada para caracterizar defeitos e rugosidades na superfície de materiais sólidos [54].

A técnica de perfilometria permite à análise da espessura do material utilizando uma agulha de ponta a diamantada na forma de cone que varre a superfície da amostra em uma determinada direção. A ponta realiza uma força vertical para baixo possibilitando coletar o deslocamento vertical referente a alterações morfológicas do material, ou seja, as variações da altura de sua superfície.

Para isso primeiro preparamos uma monocamada para cada alvo que se deseja depositar, como mostrado na Figura 3.3, mantendo as condições idên-

ticas as que serão utilizadas na deposição das multicamadas e bicamadas. O tempo da deposição da monocamada é cronometrado com precisão e a espessura de cada monocamada pode ser determinada medindo a altura de degraus existentes entre o substrato e a superfície do filme. Estes degraus são produzidos em amostras específicas usadas apenas para calibração. É importante enfatizar que as condições de deposição das amostras de calibração são as mesmas condições que usamos posteriormente para depositar as amostras de interesse. O processo de produção dos degraus é gerar várias listras na superfície dos substratos limpos utilizando umas fitas. Faz-se a deposição sobre o substrato que cobre as regiões com fita e sem fita. Após retirar o substrato da câmara de deposição removem-se as fitas contendo o material e deixa-se o filme fixado nas outras regiões do substrato. Desta maneira são produzidos degraus entre a superfície do substrato e a superfície superior do filme cujas alturas podem ser facilmente medidas utilizando-se o perfilômetro.

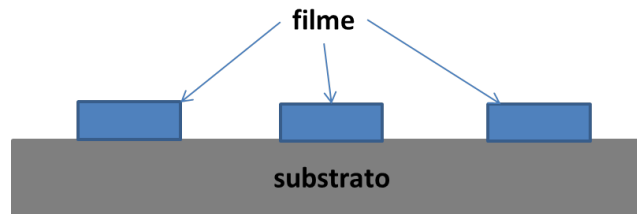


Figura 3.3: Esquema da preparação das amostras para análises de espessura por perfilometria.

Para obter a taxa de deposição de um determinado material, bismuto por exemplo, depositamos pelo menos 3 amostras com diferentes tempos de deposição. Após a remoção das fitas de cada amostra as mesmas são individualmente analisadas no perfilômetro. O procedimento de medida das alturas dos degraus é repetido várias vezes (no mínimo 5 vezes) para a mesma amostra, mas em diferentes posições. Desta maneira podemos ter uma ideia da uniformidade da espessura da camada depositada. Faz-se a média aritmética de todas as alturas medidas e desta forma se obtêm a espessura média para aquele tempo de deposição.

Como o tempo de deposição (t) de cada monocamada é conhecido, as taxas de deposição (T_x) de cada alvo podem ser determinadas:

$$T_x = \frac{d}{t} \quad (3-1)$$

onde d é espessura.

A Tabela 3.2 apresenta os valores das taxas de deposição dos materiais utilizados nesta tese. Distância entre o alvo e o substrato: $L = 35$ mm.

Alvo	P_B (mbar)	P_T (mbar)	Taxa (nm/min)
Ni	$8,3 \times 10^{-7}$	$1,2 \times 10^{-6}$	7,5
Bi	$7,1 \times 10^{-7}$	$1,1 \times 10^{-6}$	25,2
C	$5,5 \times 10^{-7}$	$8,9 \times 10^{-7}$	45,0
Ge	$1,0 \times 10^{-6}$	$1,6 \times 10^{-6}$	17,0

Tabela 3.2: Taxas de deposições calibradas utilizando o perfilômetro.

O perfilômetro utilizado neste trabalho é do modelo DekTak 150 Surface Profiler, da marca Veeco localizado no Laboratório de Filme Fino do Instituto Militar de Engenharia - IME.

3.2

Produções de Sistemas tricamadas por evaporação térmica

As amostras de sistemas tricamadas Bi/Ni/Bi foram preparadas na temperatura 4,2 K em um sistema de evaporação térmica equipado com um criostato de ^4He no Laboratório de Filmes Finos com Fonte de Clusters localizado no CBPF. Neste equipamento, diferentes materiais metálicos podem ser depositados a uma temperatura entre 1,8K \sim 400 K. Após a deposição, as propriedades de transporte elétrico podem ser medidas in-situ usando os contatos pré-conectados. Uma vez que a preparação e a medição podem ser feitas na mesma câmara, as propriedades de cada camada podem ser investigadas separadamente em diferentes estágios da preparação.

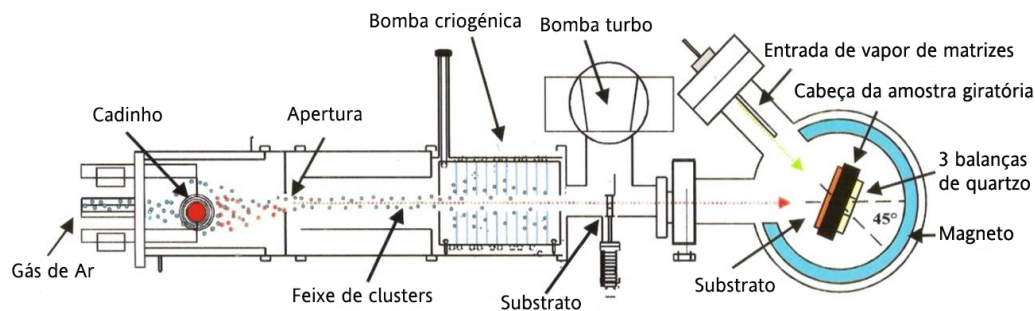


Figura 3.4: esquema de sistema de deposição por evaporação térmica.

A Figura 3.4 mostra o esquema deste sistema, que consta de duas partes: i) câmara de formação de clusters, lado esquerdo e ii) câmara principal, lado direito, onde está localizado o substrato onde é depositado a matriz. As duas câmaras estão separadas por uma válvula gaveta, assim, elas podem trabalhar

inicialmente de forma independente. O vácuo que atinge a câmara (i), antes da formação dos clusters, é de aproximadamente 7×10^{-6} mbar, e a da câmara (ii) de aproximadamente 5×10^{-8} mbar, depois de resfriada. Neste trabalho a segunda câmara somente foi utilizada para depositar a bicamada e tricamadas de Ni-Bi.

3.2.1

Formação dos Clusters

O cadinho encontra-se dentro de um resistor por onde passa aproximadamente 80 A de corrente para evaporar o material. Este vapor é arrastado com fluxo de gás de argônio de 100 mbar de pressão, em direção do substrato, porém o vapor de material a ser evaporado é misturado com o gás de Ar e junto atravessam uma região de aproximadamente 1 m. Na parte central deste percurso há uma bomba criogênica, composta por uma espécie de serpentina para hélio líquido, por sua vez, esta bomba criogênica também faz o papel de colimador. Este sistema está termalizado em 4,2 K. Nesta seção o vapor de argônio é condensado rapidamente, enquanto as partículas seguem o percurso em direção a câmara principal onde se localiza o substrato. A bomba criogênica absorve grande parte do argônio, pelo fato que o gás de argônio condensa abaixo de 35 K.

No segundo trecho, após a bomba criogênica, o gás de argônio que logrou passar ainda continua sendo dissipado por causa de sua baixa densidade e é sugada por uma segunda bomba turbo molecular, localizada perto da câmara principal. Assim, a maior parte do gás argônio é eliminada antes de atingir o substrato de safira (mantido a 40 K), esta temperatura do substrato é importante, pois sendo relativamente alta o gás de argônio que ainda consegue atingir o substrato não é condensado. Durante este processo o vácuo da região de formação dos clusters cai para aproximadamente 6×10^{-4} mbar e a do substrato para aproximadamente 6×10^{-7} mbar.

O substrato onde será depositado o filme encontra-se a 60 graus em relação à direção do feixe dos clusters e o material que vai formar a matriz. Esta configuração é mais importante quando são produzidos filmes na modalidade de co-deposição.

3.2.2

Formação de Filmes Finos Bi/Ni/Bi

Na preparação de filmes finos, o procedimento é: primeiro depositar uma camada de Bi, posteriormente esta camada é recoberta por uma camada de Ni e no final é depositada outra camada de Bi. A temperatura do substrato

é mantida a 4,2 K para evitar a possível interdifusão entre Bi e Ni. A taxa de deposição foi medida com balança de quartzo mantado no outro lado do dedo-frio. Para cada camada, a taxa de deposição foi medida antes e depois da deposição para confirmar que a taxa foi constante durante a deposição.

3.3

Sistemas Híbridos de Filmes Finos e Nanopartículas Bi/Ni

Com a definição de parâmetros importantes para a deposição, como, as taxas de deposição e demais parâmetros de controle, torna-se possível o crescimento dos sistemas almejados.

Os sistemas híbridos desenvolvidos podem ser divididos em três séries. Na primeira série foi desenvolvida uma estrutura no formato de filme fino; na segunda série foi desenvolvida uma estrutura no formato de nanopartículas e na terceira série é forma da uma estrutura de mistura de filmes finos e nanopartículas. Devido ao processo de crescimento diferenciado, cada série será detalhado em diferentes seções a seguir.

3.3.1

Sistema de Filmes Finos Bi/Ni

Os filmes finos de Bi/Ni foram depositados em bicamadas e multicamadas com um período de deposição bem determinado conforme descrito a seguir.

As primeiras séries de amostras produzidas foram bicamadas Bi/Ni, variando a espessura de Bi e Ni, depositadas em substratos Si/SiO₂. O objetivo foi estudar o efeito de espessura nas propriedades supercondutoras.

As amostras crescidas foram divididas em três conjuntos: no primeiro conjunto a espessura do Bi foi mantida constante (38 nm), sendo variada a espessura de Ni; no segundo conjunto a espessura do Ni foi mantida constante (2 nm) e a espessura do Bi foi variada; no terceiro conjunto a espessura do Ni foi mantida constante (8 nm) e a espessura de Bi foi variada. As amostras preparadas do sistema filme fino de Bi/Ni são apresentadas na Figura 3.5 e na Tabela 3.3, 3.4 e 3.5 de acordo com a nomenclatura:

Substrato / [primeiro material (espessura do primeiro material) / segundo material (espessura do segundo material)] (sub-índice indicando o número de repetições das bicamada) / camada protetora (espessura).

A camada de C de 90 nm é uma camada protetora “cap layer”, somente para preparar amostras de seção transversal por Feixe de íon focalizado (FIB). Este sistema foi preparado para domínio da técnica e para termos um referencial de comparação com o sistema de nanopartículas de Bi/Ni.

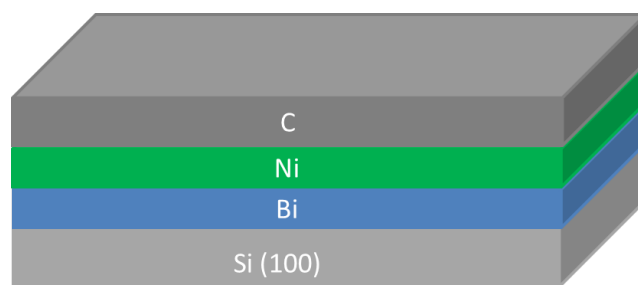


Figura 3.5: Ilustração esquemática das bicamadas Bi/Ni.

1° conjunto (Bi = 38 nm)	
Amostra	Estrutura e Espessura (nm)
01	Si/SiO ₂ /Bi(38)/Ni(1,2)/C
02	Si/SiO ₂ /Bi(38)/Ni(2)/C
03	Si/SiO ₂ /Bi(38)/Ni(4)/C
04	Si/SiO ₂ /Bi(38)/Ni(5)/C
05	Si/SiO ₂ /Bi(38)/Ni(5,5)/C
06	Si/SiO ₂ /Bi(38)/Ni(7)/C
07	Si/SiO ₂ /Bi(38)/Ni(8)/C
08	Si/SiO ₂ /Bi(38)/Ni(10)/C
09	Si/SiO ₂ /Bi(38)/Ni(12)/C
10	Si/SiO ₂ /Bi(38)/Ni(15)/C
11	Si/SiO ₂ /Bi(38)/Ni(20)/C
12	Si/SiO ₂ /Bi(38)/Ni(25)/C
13	Si/SiO ₂ /Bi(38)/Ni(30)/C
14	Si/SiO ₂ /Bi(38)/Ni(35)/C
15	Si/SiO ₂ /Bi(38)/Ni(40)/C

Tabela 3.3: Especificações das bicamadas crescidas sobre o substrato Si/SiO₂, em função da espessura de Bi e Ni ($\delta_{Bi} = 38$ nm).

A segunda série de amostras produzidas foram multicamadas Bi/Ni, mostrada na Tabela 3.6.

2° conjunto (Ni = 2 nm)	
Amostra	Estrutura e Espessura (nm)
01	Si/SiO ₂ /Bi(6)/Ni(2)/C
02	Si/SiO ₂ /Bi(12)/Ni(2)/C
03	Si/SiO ₂ /Bi(15)/Ni(2)/C
04	Si/SiO ₂ /Bi(20)/Ni(2)/C
05	Si/SiO ₂ /Bi(25)/Ni(2)/C
06	Si/SiO ₂ /Bi(38)/Ni(2)/C
07	Si/SiO ₂ /Bi(50)/Ni(2)/C
08	Si/SiO ₂ /Bi(63)/Ni(2)/C
09	Si/SiO ₂ /Bi(76)/Ni(2)/C

Tabela 3.4: Especificações das bicamadas crescidas sobre o substrato Si/SiO₂, em função da espessura de Bi e Ni ($\delta_{Ni} = 2$ nm).

3° conjunto (Ni = 8 nm)	
Amostra	Estrutura e Espessura (nm)
01	Si/SiO ₂ /Bi(20)/Ni(8)/C
02	Si/SiO ₂ /Bi(25)/Ni(8)/C
03	Si/SiO ₂ /Bi(38)/Ni(8)/C
04	Si/SiO ₂ /Bi(50)/Ni(8)/C
05	Si/SiO ₂ /Bi(63)/Ni(8)/C
06	Si/SiO ₂ /Bi(75)/Ni(8)/C
07	Si/SiO ₂ /Bi(88)/Ni(8)/C
08	Si/SiO ₂ /Bi(100)/Ni(8)/C

Tabela 3.5: Especificações das bicamadas crescidas sobre o substrato Si/SiO₂, em função da espessura de Bi e Ni ($\delta_{Ni} = 8$ nm).

3.3.2

Sistema de Nanopartículas Bi/Ni

Durante a deposição da bicamada por PLD ocorre interdifusão entre Bi e Ni podendo formar NiBi₃, dando origem a uma supercondutividade. A interdifusão ocorre mais facilmente quando os átomos de Ni se aproximam da camada de Bi do que quando as nanopartículas de Ni se aproximam do Bi. Isso

Amostra	Séries de sistema Bi/Ni (espessura em nm)
01	Si/SiO ₂ /[Bi(10)/Ni(5)] ₃ /C
02	Si/SiO ₂ /[Bi(10)/Ni(1,6)] ₃ /C
03	Si/SiO ₂ /[Bi(20)/Ni(10)] ₂ /C
04	Si/SiO ₂ /[Bi(20)/Ni(3,2)] ₂ /C

Tabela 3.6: Quadro esquemático apresentando as séries de multicamadas produzidas neste trabalho.

pode explicar o efeito da interdifusão sobre a supercondutividade em camadas Bi/Ni. Com isso, foi desenvolvido utilizando unicamente a técnica de ablação a laser um sistema híbrido com a seguinte configuração: substrato de Si, camada de Bi e nanopartículas de Ni; e outra amostra substrato de Si, camada de Ni e nanopartículas de Bi. O esquema das amostras está mostrado na Figura 3.6.

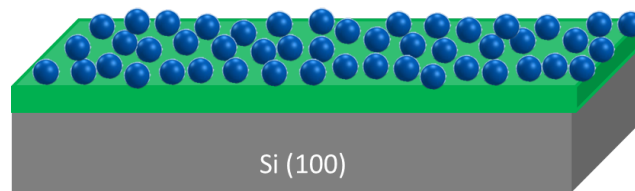


Figura 3.6: Diagrama esquemático da amostra com o conjunto de nanopartículas. Nesta figura indica-se que o verde é a camada de Bi ou de Ni e as bolinhas azuis são as nanopartículas.

3.4

Preparação das amostras de seção transversal para HRTEM por FIB

Para as análises de Microscopia Eletrônica de Transmissão com Alta Resolução (HRTEM) foi necessária uma preparação especial das amostras analisadas. Neste trabalho, foram preparadas amostras utilizando o método chamado de seção transversal (cross-section), o qual é bastante utilizado em filmes semicondutores (Si, Ge, GaAs, InGaP, etc.) com objetivo de se analisar as interfaces. Esta técnica exige que as amostras sejam finas o suficiente para que haja transmissão de elétrons através da amostra para a obtenção das informações estruturais desejadas.

Vários métodos de preparação de seção transversal foram utilizados: corte, polimento mecânico (método convencional) e FIB (Focused Ion Beam) são os principais métodos. Inicialmente foi feita a preparação via métodos convencionais, mas devido a sua dificuldade e possível influência nas interfaces

dos filmes finos, foi realizada uma preparação de cross-section mais avançada usando feixe de íons focalizado (FIB).

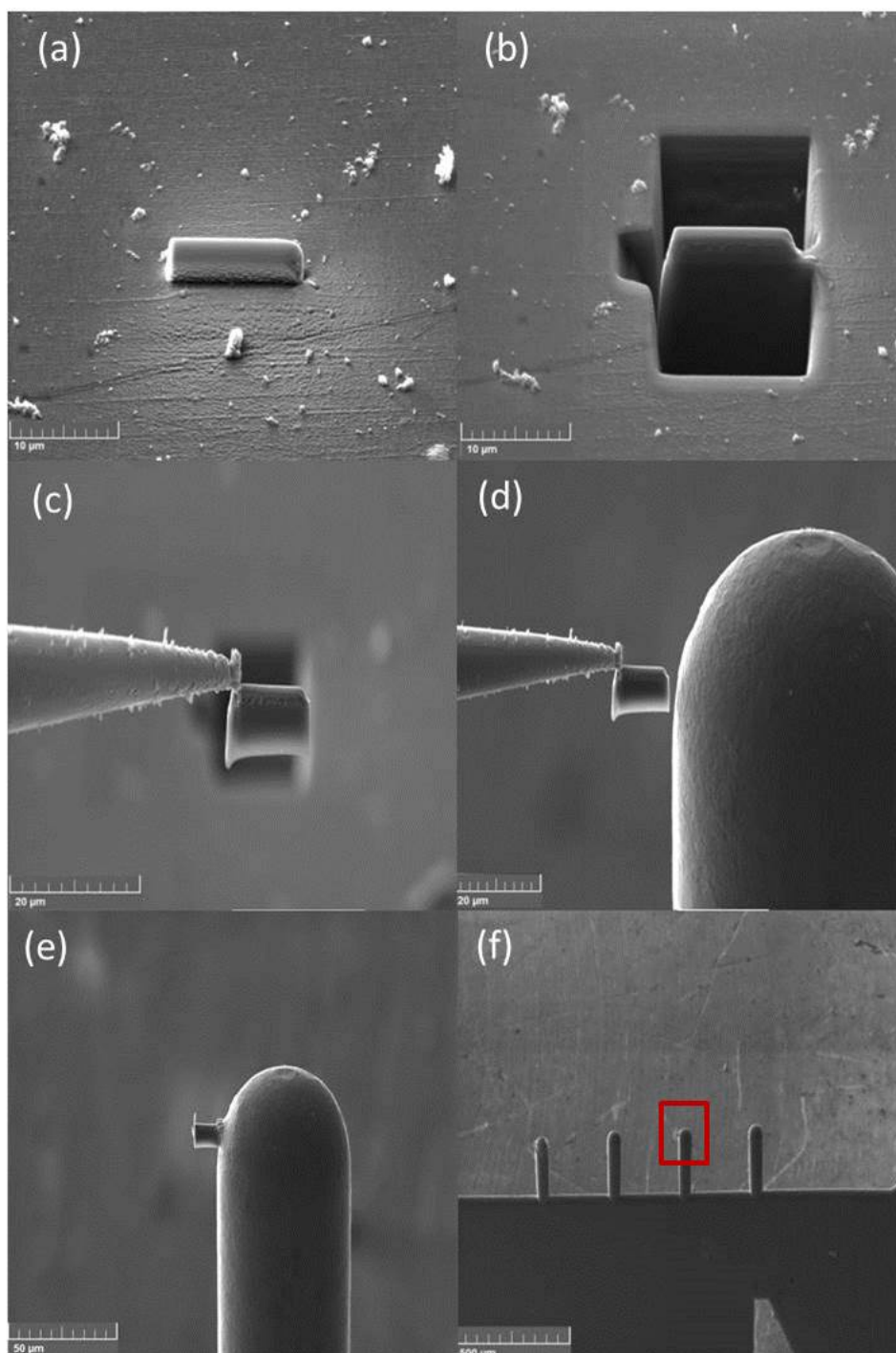


Figura 3.7: Imagens da sequência de preparação das amostras para TEM usando FIB. (a) depósito de platina; (b) regular e afinar o cross-section; (c) retirar a lamela; (d) soldagem na grade para TEM; (e) corte do nano manipulador e afinar; (f) pronto para ser levado ao TEM.

A preparação de amostras para HRTEM foi realizada em um sistema de FIB-SEM da TESCAN equipado com o feixe duplo (feixe de elétrons e feixe de

íons de gálio), modelo LYRA3 localizada no LABNANO, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF). Esta técnica permite a escolha de regiões específicas de interesse, como para a observação de estruturas de camadas, interfaces e estruturas cristalinas de metais, cerâmicas, e compósitos, etc. O processo de preparação de uma lamina fina e transparente ao feixe de elétrons para estudo no TEM é delicado, consistindo no desbaste de uma área de 10 a 20 μm de comprimento até obter espessura que possibilite que o feixe de elétrons atravesse a amostra, o que pode levar várias horas de trabalho.

O procedimento começa com um depósito de uma camada da protetora de platina na área de interesse da superfície da amostra, utilizando um feixe de elétrons com tensão de 15 kV e corrente de ~ 200 pA; na segunda etapa é deposita de uma camada de platina por feixe de íons. Posteriormente foi feito um desbaste grosso (“regular cross section”) de 20 μm de comprimento, 12 μm de largura e 8 μm de profundidade, usando íons de gálio a 30 kV e 5 nA; o afinamento da lamela foi realizado diminuindo a corrente para 1 nA. Posteriormente a amostra foi cortada com aproximadamente 10 μm de comprimento, 5 μm de largura e 1 μm de espessura e fixada na grade para TEM usando novamente a platina. Finalmente a amostra foi afinada até uma espessura menor de 100 nm, usando feixe de íons de gálio a 30 kV e 200 pA; 10 kV e 100 pA e 5 kV e 20 pA cada vez. Nesse estágio a amostra está pronta para ser observada no TEM. A sequência de etapas na preparação pode ser visualizado na Figura 3.7.

3.5 Técnicas de Caracterização

A caracterização microestrutural dos produtos foi realizada através das técnicas: microscopia eletrônica de transmissão, nas modalidades convencional (CTEM – Convventional Transmission Electron Microscopy), de alta resolução (HRTEM – High Resolution Transmission Electron Microscopy) e por varredura (STEM – Scanning Transmission Electron Microscopy) (Modelo: JEOL JEM 2100F) do LABNANO-CBPF e mesmo modelo do IF-UFF; A caracterização magnética e a medida de transporte elétrico foram realizadas pelo Sistema de Medidas de Propriedades Físicas (PPMS), no Laboratório do CBPF, relacionadas a seguir.

3.5.1 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

Nesta pesquisa, as análises por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram realizadas nos modos convencional (CTEM), alta resolução

(HRTEM), modo varredura (STEM) e alta resolução no modo varredura (HRSTEM). O modo mais utilizado para as caracterizações estruturais e morfológicas foi a de alta resolução. Na seção seguinte é explicada a principal configuração e os principais modos de formação de imagem deste instrumento. Uma descrição completa do TEM e diferentes mecanismos de contraste podem ser encontrados na literatura correspondente [55–58].

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) é uma técnica fundamental para caracterização de materiais já que permite não só visualizar a morfologia como também permite a análise de defeitos e fases internas dos materiais, como discordâncias, defeitos de empilhamento e partículas nanométricas de segundas fases. Além de informação estrutural cristalográfica pela difração de elétrons que sempre são gerados em amostras de materiais cristalinos. Acoplado com as técnicas espectroscópicas de dispersão de energia característica de raios-X (EDS) e de perda de energia de elétrons (EELS), o TEM se mostra um poderoso instrumento poderoso para análise química, qualitativa e quantitativa, com alta resolução espacial.

Em contraste com outros microscópios como Microscópio Eletrônica de varredura (SEM), o feixe de elétrons do TEM precisam atravessar e interagir com os átomos da amostra. Devido a essa interação os elétrons são espalhados. A imagem final é um padrão de interferência entre o feixe incidente, transmitido e os difratados.

A configuração principal do TEM, na formação da imagem, é semelhante ao do microscópio óptico, no qual a amostra é iluminada por um feixe de luz (feixe de elétrons no caso de TEM). A imagem da amostra é magnificada por meio de lentes objetiva e intermediárias e projetadas numa tela fosforescente. No entanto, no TEM as lentes eletromagnéticas são também utilizados para guiar o feixe de elétrons através do microscópio. A configuração principal do TEM é mostrada na Figura 3.8. Os principais componentes do microscópio que contribuem para a formação da imagem são: sistema de iluminação (fonte dos elétrons, Lentes condensadoras C1 e C2), sistema de formação da imagem, constituído de lentes objetivas, sistema de projeção (lentes de projeção) e sistema de aquisição de imagem.

O sistema de iluminação situa na parte superior do microscópio e consiste de fonte de emissão de elétrons e lentes condensadoras (C1 e C2). O sistema de iluminação é encarregado de gerar o feixe de elétrons e focá-lo sobre a amostra em forma de feixe paralelo ou convergente. Normalmente, as seguintes fontes de emissão de elétrons são utilizadas: fontes termiônicas como filamento LaB6 ou tungstênio e canhão de emissão de campo (FEG). Todos eles têm algumas vantagens e desvantagens. No entanto, hoje em dia os microscópios modernos

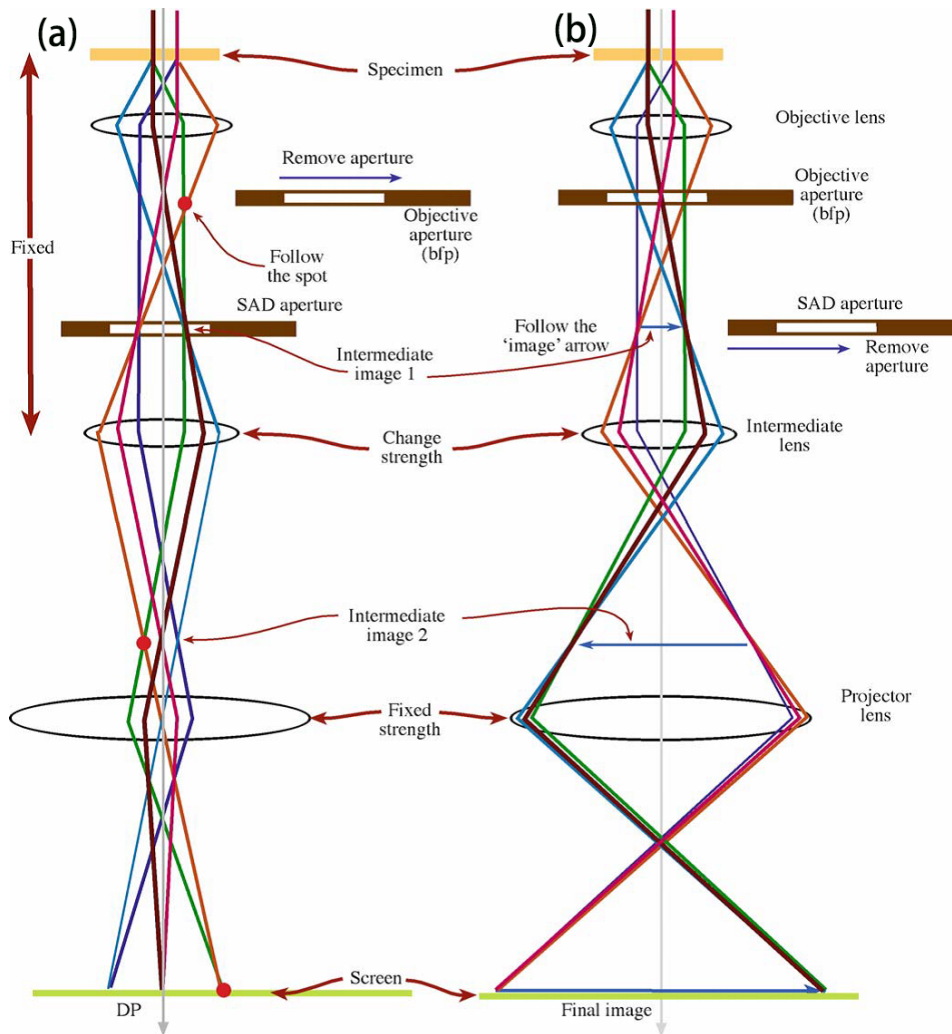


Figura 3.8: Diagrama de raios na configuração principal de formação do padrão de difração (a) e (b) de imagem no TEM [55].

são normalmente equipados com FEG, porque esta fonte produz um feixe de elétrons muito brilhante pela baixa temperatura de operação e tem vida útil muito longa, porém requerem um alto vácuo.

Após a fonte de emissão de elétrons existe o sistema de lentes condensadoras. Essas lentes são utilizadas com a finalidade de formar o feixe de elétrons que ilumina a amostra. Ao alterar a distância focal das lentes condensadoras podemos criar iluminação paralela ou convergente. O feixe paralelo é normalmente usado em TEM convencional. O feixe convergente é típico para o modo STEM, porque é necessário para iluminar cada ponto da amostra. Aqui o parâmetro mais importante é o ângulo de semi-convergência α que também desempenha um papel muito importante em simulação de imagem.

As lentes objetivas do microscópio são usadas para a formação da imagem. Depois da propagação através da lente objetiva todos os feixes

de elétrons da amostra estão focados no plano da imagem. Aqui é usado uma abertura da lente objetiva a fim de excluir os elétrons em ângulos de espalhamento altos. As aberturas das lentes objetivas normalmente são usadas tanto no modo CTEM com HRTEM. As lentes objetivas definem a qualidade da imagem e dessa forma a resolução de microscópio.

O sistema de projeção do microscópio consiste de lentes de projeção e lentes intermediárias. Ao alterar a intensidade (ou seja, a distância focal) da lente intermediária é possível fazer a mudança entre o modo de difração e o modo de formação de imagem. Se o plano focal posterior das lentes objetivas está em plano objetivo da lente intermediária podemos obter o padrão de difração na tela. No modo de formação de imagem reajustamos a lente intermediária de modo que seu plano objeto é o plano de imagem da lente objetiva. As lentes de projeção são usadas para pós-magnificação da imagem. A imagem final é gravada com uma câmera CCD (Dispositivo de carga acoplada) [55].

3.5.2

Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

neste trabalho, a HRTEM foi usada para estudar as propriedades em nanoescala da interface de multicamadas.

A HRTEM é uma técnica que permite obter informação estrutural e química de materiais em resolução atômica [55]. Em particular, a aquisição de imagens resolvidas no tempo permite o estudo dinâmico dos aspectos atomísticos. A Figura 3.9 mostra o processo de formação da imagem da alta resolução. Um feixe de elétrons atravessa a amostra carregando informação estrutural e nos feixes coerentes dos elétrons acontecem interferência e difração. Detectando a intensidade dos elétrons, pode formar a imagem de alta resolução com contraste de fase. Devido à fase das ondas, a coluna dos átomos pode ser branco ou preto na imagem. Quando a amostra é suficientemente fina, pode-se ignorar a absorção de ondas dos elétrons, então, o espalhamento dos elétrons incidentes no interior da amostra causa somente a mudança de fase da onda eletrônica incidente, mantendo constante a sua amplitude. Este tipo de amostra se chama objeto de fase, que é representado matematicamente por uma função de transmissão. A física de difração específica, e o processo de formação de imagem podem ser encontrados na literatura [59].

No processo de formação de imagem de alta resolução, o contraste da imagem é proporcional à projeção da função de transferência de fase (potencial do cristal/amostra). A imagem pode revelar a estrutura real da amostra, mas isso acontece somente em uma condição definida, como aproximação fraca de

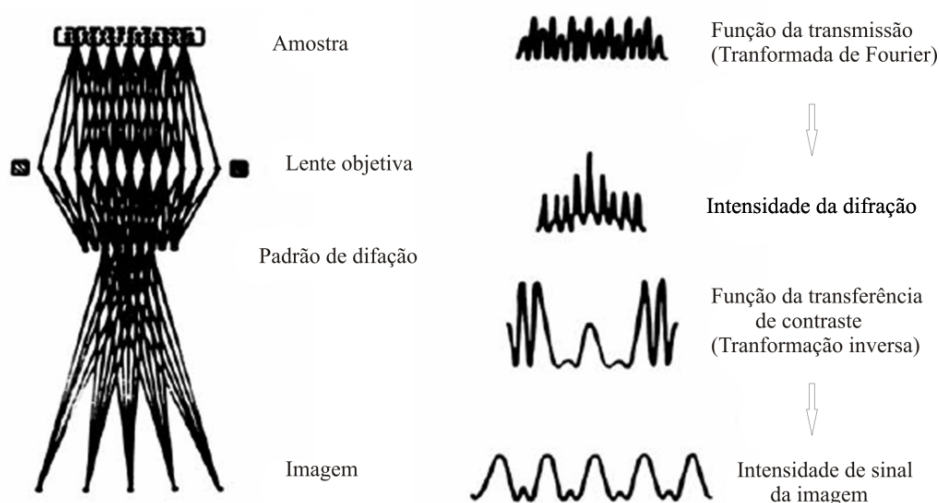


Figura 3.9: Esquema de processo de imagem de HRTEM [59].

fase-objeto (weak phase-object approximation), a melhor imagem em condições de melhor foco. Na verdade, a aproximação fraca de fase-objeto é muito difícil de atingir. Quando a espessura da amostra for superior a um valor determinado ou as amostras contêm elementos pesados, o modo de aproximação fraca de fase-objeto pode falhar. Outro modo de formação de imagem em resolução atômica é chamado de razão, ou contraste de número atômico (Z), que pode revelar diretamente as informações da estrutura cristalina [55].

As análises em sessão transversal (cross-section) das multicamadas, bicamadas e as nanopartículas do sistema de Bi/Ni foram realizadas com modo HRTEM. O microscópio utilizado para obter as imagens em HRTEM foi um JEOL – JEM 2100F operado a 200 kV.

Os métodos aplicados foram: formação de imagens por contraste de difração em com campo claro (BF) e campo escuro (DF) para a determinação de tamanho de grão, defeitos cristalinos e a detecção de nanopartículas de fases secundárias; difração de elétrons de área selecionada (SAED) para obter o padrão de difração; campo escuro de alto ângulo em STEM (HAADF-STEM) para gerar imagem de contraste- Z e análises espectroscópicas por dispersão de energia características de raios-X (EDXS).

3.5.3

Sistema de Medidas de Propriedades Físicas (PPMS)

Para a realização das medidas de magnetometria foi utilizado o Sistema de Medidas de Propriedades Físicas (PPMS), Dynacool da Quantum Design, localizado no Laboratório Multiusuário do CBPF. Esse sistema permite rea-

lizar medidas de magnetização, calor específico ou resistividade em função da temperatura que pode variar de 1,8 a 400 K com o campo magnético variando de -9 a 9 T.

O sistema de PPMS consiste basicamente de um cilindro grande, onde é posicionado um flange para ser fixado o porta amostra. Existe um ímã supercondutor que é responsável pela geração dos campos magnéticos necessários para as medidas que permanece na temperatura de 4,2 K. A medida de magnetização é feita da seguinte forma: a amostra é submetida a um movimento oscilatório, paralelo ao eixo do campo aplicado e juntamente com as bobinas de detecção, que montadas junto ao cilindro, induzem uma tensão produzida pelo movimento da amostra. Esse sinal induzido é proporcional ao momento magnético associado a amostra (variação do fluxo magnético) e à velocidade da amostra durante esse movimento. Portanto, sabendo-se a velocidade da amostra em movimento, juntamente com o sinal induzido, pode-se obter a resposta magnética da amostra.

O objetivo deste processo é obter as curvas da magnetização das amostras em função do campo magnético e da temperatura. Por isso, o sistema dispõe de software que acompanha essa variação e, podendo programar as rotinas desejadas, tais como, em função de campo magnético aplicado ou temperatura.

3.5.3.1

Medidas de transporte elétrico

O primeiro efeito observado em materiais supercondutores é a ausência de resistência elétrica quando o material se encontra numa temperatura abaixo da temperatura crítica T_c . Sendo assim, para estudar a supercondutividade nas amostras do sistema Bi/Ni as propriedades de transporte elétrico foram medidas em PPMS.

As medidas de resistência elétrica neste trabalho foram realizadas utilizando um método de quatro pontos: em dois contatos é aplicada corrente e nos outros dois é medida a voltagem, como mostrado na Figura 3.10. Esta técnica é bem estabelecida para medir as resistências pequenas [60,61]. Ele apresenta uma vantagem: elimina as contribuições dos contatos e dos cabos empregados na leitura do potencial sobre a amostra. A resistividade elétrica é calculada pela equação:

$$\rho = \frac{R \cdot A}{l} \quad (3-2)$$

onde:

ρ é a resistividade;

R é a resistência elétrica de uma amostra de filme uniforme que obedece a lei de Ohm;

A é a área transversal da amostra que é medida em metros quadrados;

l é o comprimento entre dois contatos.

Os contatos elétricos na amostra foram feitos usando tinta de prata e os fios de platina de $25 \mu\text{m}$ de diâmetro. Os fios são conectados ao suporte da amostra com solda de estanho.

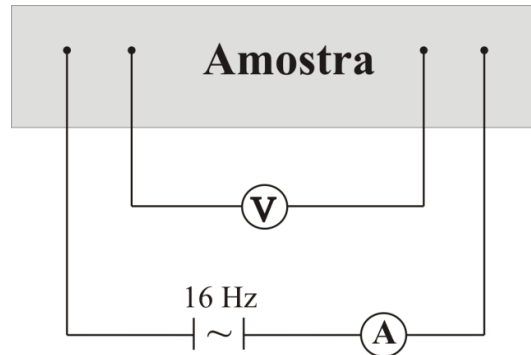


Figura 3.10: Esquema do método de quatro pontos utilizado para a medição de resistividade elétrica.

3.5.3.2 Medidas Magnéticas

Para analisar as propriedades magnéticas das amostras foi utilizado um módulo Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) do PPMS, o qual é um dos aparelhos de uso mais comum e tem sido largamente utilizado nos laboratórios de pesquisa na caracterização magnética de materiais devido à sua acurácia e sensibilidade [62].

O princípio do funcionamento do VSM é baseado na lei de indução de Faraday, a qual estabelece que um fluxo magnético variável, induz uma tensão em uma bobina de detecção. Em um VSM, a amostra está sujeita a uma vibração mecânica com frequência de 40 Hz e amplitude constante em torno de 2 mm, em relação às bobinas captadoras e mantidas estacionárias. Nesse processo, com a oscilação da amostra o campo magnético produzido pela amostra magnetizada gera um fluxo magnético que varia no tempo. Uma tensão alternada é gerada nas bobinas de captação, que é diretamente proporcional à magnetização.

O diagrama esquemático do mecanismo de operação de um VSM típico está apresentado na Figura 3.11. O VSM é basicamente constituído dos seguintes subsistemas: um eletromagneto (ou uma bobina supercondutora)

com uma fonte de alimentação estável, um dispositivo vibrador (transdutor eletromecânico) com um circuito eletrônico associado, bobinas captadoras e dispositivos eletrônicos de amplificação de sinal. Nesse método a amostra magnetizada, devido a um campo externo, é fixada na extremidade de uma haste rígida e se move próximo à bobina de captação; a outra extremidade da haste é fixada ao transdutor eletromecânico ou algum outro mecanismo de vibração [63].

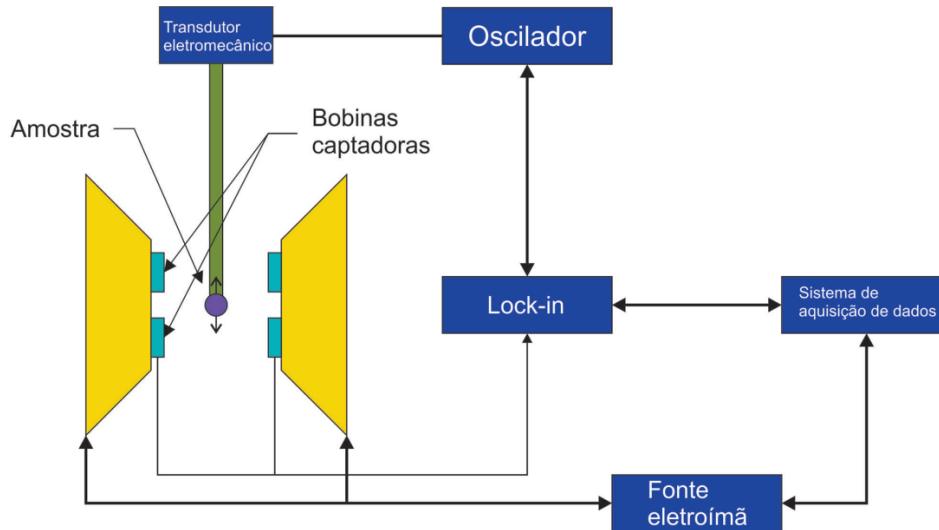


Figura 3.11: Esquema de um Magnetômetro por Amostra Vibrante VSM.

O campo magnético aplicado está na mesma direção do eixo de movimento da amostra, que é conhecida por simetria axial. Usualmente, a simetria axial é empregada para sistemas onde a fonte de campo magnético é proveniente de uma bobina supercondutora.

A sensibilidade do VSM pode depender da homogeneidade e estabilidade do campo aplicado. Assim, qualquer instabilidade no campo ou vibrações externas nas bobinas, pode diminuir a sensibilidade das medidas magnéticas. Portanto, é necessário utilizar uma fonte estabilizada de baixo ruído. O campo magnético (por meio da dependência do campo magnético versus corrente) pode ser previamente calibrado utilizando um sensor Hall. Entretanto, é necessário lembrar que os polos que constituem um eletromagneto, retêm a magnetização remanescente, logo, o campo pode ser diferente de zero, mesmo na ausência de corrente aplicada. Os três principais requisitos para uma boa operação de um sistema vibrante são: (i) Vibração puramente senoidal com frequência constante, (ii) estabilidade na amplitude de vibração e (iii) fase do sinal de referência estável para detecção síncrona. Para a vibração da amostra, utiliza-se um transdutor eletromecânico que pode ser constituído por uma

bobina ligada a um circuito elétrico e um ímã conforme é ilustrado na Figura 3.11.

O sistema é alimentado por uma fonte altamente estável com uma frequência da ordem de 40 Hz. A amplitude de deslocamento é menor que 2 mm.

Outro fator determinante na sensibilidade do VSM é a configuração geométrica das bobinas de detecção. Em geral, com um arranjo adequado de bobinas, qualquer componente da magnetização pode ser detectada. Existe uma variedade de arranjos para bobinas no VSM. A escolha de uma geometria em particular é determinada pela componente da magnetização a ser detectada, bem como pela direção do campo aplicado. Uma aproximação útil para a análise e construção de uma bobina de detecção, é a aplicação do princípio da reciprocidade.

O Princípio da Reciprocidade mostra que o fluxo magnético ϕ por unidade de momento magnético, pode ser produzido por uma amostra com momento magnético $\vec{\mu}$ em uma bobina de geometria arbitrária que é equivalente ao campo \vec{B} por unidade de corrente I , produzido pela bobina conduzindo uma corrente I . Para as condições de uma direção arbitrária de $\vec{\mu}$ e \vec{B} no espaço livre o fluxo pode ser expresso como:

$$\phi = \frac{\vec{B} \cdot \vec{\mu}}{I} \quad (3-3)$$

A tensão induzida pode ser descrita utilizando a Lei de Faraday como:

$$\vec{V}(t) = -\frac{d\phi}{dt} \quad (3-4)$$

Considerando um sistema constituído por um conjunto de bobinas circulares com área transversal A e N espiras a expressão (3-4) pode ser escrita como:

$$\vec{V} = -NA \frac{d\vec{B}}{dt} \quad (3-5)$$

Na qual $\vec{B} = 4\pi\vec{M}$, logo a expressão (3-5) pode ser escrita como:

$$\vec{V} = -NA \frac{d(4\pi\vec{M})}{dt} \quad (3-6)$$

No regime o qual \vec{B} é quase estático e $\vec{M} = M_0 \sin(\omega t)$, no qual M_0 é o módulo da magnetização:

$$\vec{V} = -4\pi NA \frac{d\vec{M}}{dt} \quad (3-7)$$

Logo, a tensão na bobina pode ser expressa como:

$$V = -4\pi NAM_0 \cos(\omega t) \quad (3-8)$$

A sensibilidade do magnetômetro dependerá da qualidade da fonte de campo magnético e da configuração das bobinas.