

4

Supercondutividade em Sistemas de Filmes Finos Bi/Ni

O presente capítulo tem por objetivo discutir os resultados obtidos pelas técnicas TEM, PPMS, VSM na análise dos sistemas bicamadas de Bi/Ni produzidos a temperatura ambiente e buscar um mecanismo que explique a supercondutividade nestes sistemas de Bi/Ni.

Bicamadas de filmes finos Bi/Ni com diferentes espessuras foram preparadas por meio de deposição pulsada a laser (PLD) à temperatura ambiente usando um laser de Nd-YAG com comprimento de onda de 1064 nm. Uma vez que a supercondutividade de bicamadas Ni/Bi não depende da sequência de deposição [31], neste trabalho primeiro foi depositada uma camada de Bi e, sobre esta, uma camada de Ni, de modo a evitar a oxidação da camada de Bi nas amostras estudadas. A espessura das camadas Bi e Ni foram controladas pelo número de pulsos do laser.

Após a deposição, as propriedades supercondutoras foram investigadas por meio de medidas de transporte elétrico e das propriedades magnéticas. Seções transversais das amostras foram obtidas por meio de um canhão FIB para análise por HRTEM e por STEM. Já que a estrutura de interesse é a interface entre as camadas de Ni e Bi, uma camada de carbono amorfo foi depositada no topo da amostra antes da fabricação por FIB, para evitar um possível dano induzido pelo feixe de íons.

4.1

Propriedades de Transporte Elétrico

Todas as medidas de transporte elétrico das amostras foram realizadas no PPMS utilizando o método de quatro pontos, por meio do qual foram obtidos os resultados de resistência em função da temperatura, na ausência e presença de diferentes campos magnéticos aplicados, e do comportamento da voltagem em função da corrente aplicada. Essas medidas revelaram importantes informações e características dos sistemas supercondutores.

A Figura 4.1 mostra os gráficos de resistência elétrica normalizada para 5 K como função da temperatura e na ausência de campo magnético externo para as amostras do sistema bicamadas de Bi38nm/Ni_y, com a espessura de camada Bi fixa ($t_{Bi} = 38$ nm), variando a espessura de camada Ni (de 0 até 40

nm). A resistência elétrica normalizada permite uma melhor comparação das características das transições supercondutoras entre as diferentes amostras. Todas as amostras apresentaram resistência elétrica aproximadamente constante até a temperatura em que ocorre a transição supercondutora, exceto a amostra de Bi puro ($N_i = 0$), onde se observa a ausência da transição supercondutora. Na amostra Bi38nm/Ni40nm é possível observar uma transição supercondutora não completa em temperatura crítica T_c aproximadamente 3,8 K. Além disso, observa-se uma transição de dois estágios nas amostras Bi38nm/Ni8nm, Bi38nm/Ni20nm e Bi38nm/Ni25nm. A T_c mais elevada foi verificada na amostra Bi38nm/Ni2nm. Com aumento da espessura de Ni, a T_c das amostras primeiramente diminui para aumentar em seguida, e com isso inicia-se a transição de dois estágios. Continuando a aumentar a espessura de Ni, a transição de dois estágios some e a transição não pode chegar ao estado de resistência zero.

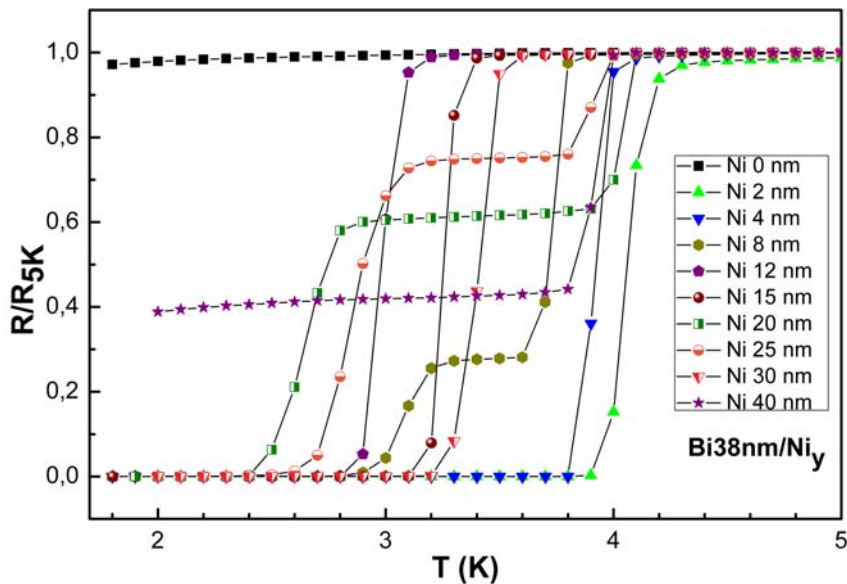


Figura 4.1: Resistência normalizada pelo valor em 5 K em função da temperatura para amostras com espessura da camada de Bi fixa (38 nm) e a espessura da camada de Ni variável.

A fim de estudar o mecanismo de transição supercondutora de dois estágios, a resistência em função da temperatura foi medida com a aplicação de campos magnéticos externos na amostra Bi38nm/Ni8nm e os resultados são mostrados na Figura 4.2. Nesta medida, o campo magnético é perpendicular ao plano das amostras.

A aplicação de campos magnéticos externos crescentes provoca um deslocamento sistemático da T_c para temperaturas menores nas medidas de resistência elétrica. Esse comportamento é acompanhado de outra característica: à

medida que a intensidade do campo aumenta alarga a transição supercondutora.

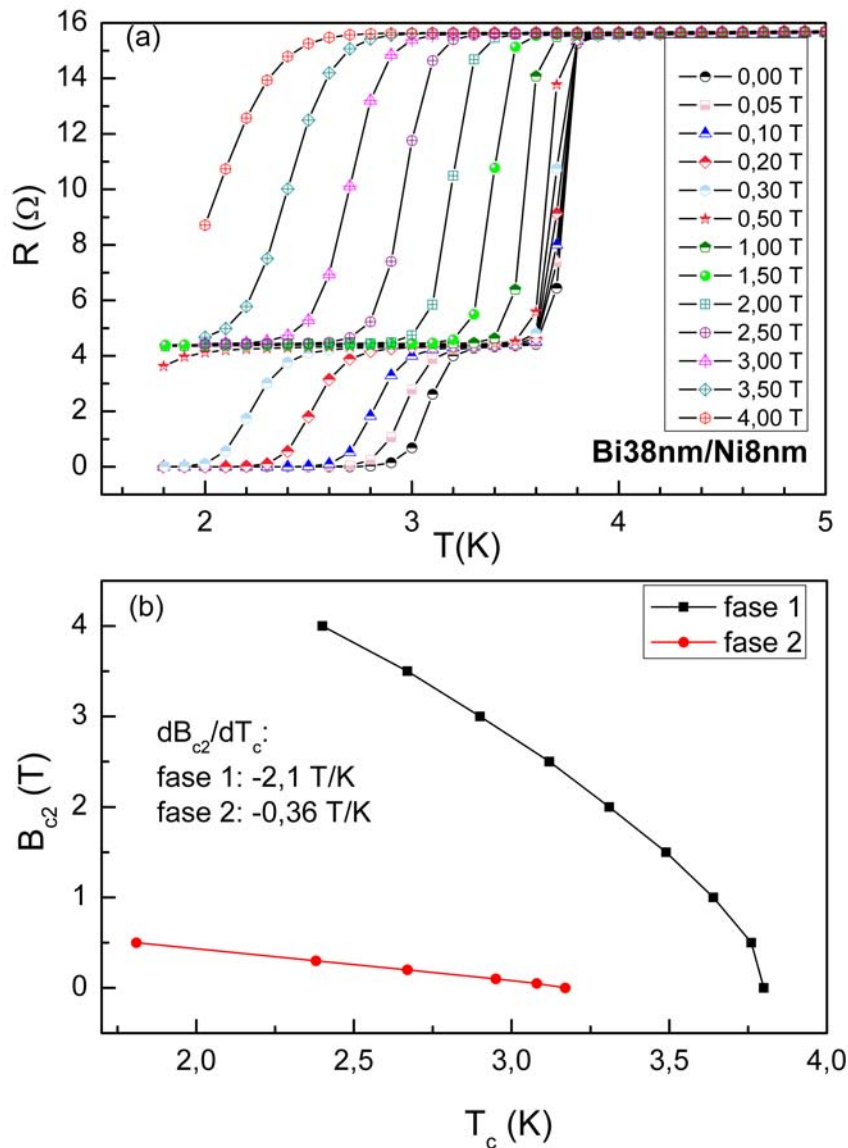


Figura 4.2: (a) Resistência em função da temperatura da amostra Bi38nm/Ni8nm na presença de campos magnéticos aplicados variando de 0,00 a 4,00 Tesla. (b) Campo crítico superior B_{c2} em função de T_c para as duas transições mostradas em (a). O valor de T_c é definido como a temperatura com $R = 90\% R_{normal}$.

Foi observado que os dois estágios de transição têm comportamento diferente quando campo magnético externo é aplicado. Entretanto, a transição com temperatura mais alta (o estágio da direita) diminui muito mais lentamente com aumento do campo magnético externo do que na temperatura mais baixa (o estágio da esquerda). Por exemplo, quando aplicado um campo magnético externo de 0,5 T, a transição de temperatura mais baixa foi suprimida a 2 K.

A partir das curvas de resistência foi possível obter o diagrama de fases $B \times T$ dessa amostra, incluindo estimativas do campo crítico superior B_{c2} para cada transição. A Figura 4.2 (b) mostra o campo crítico em função da temperatura crítica para a amostra Bi38nm/Ni8nm. As duas curvas mostram claramente o comportamento diferente entre duas transições, uma com a inclinação bem maior que a outra. Os valores de dB_{c2}/dT_c para as duas transições são -2,1 T/K e -0,36 T/K, respectivamente.

Transições supercondutoras resistivas em dois estágios são frequentemente observadas em materiais supercondutores ditos granulares [64]. Supercondutores granulares são constituídos de grãos supercondutores, separados espacialmente, mas que podem ser conectados em temperaturas abaixo da T_c pelo tunelamento de pares de Cooper via efeito Josephson ou por efeito de proximidade. Neste tipo de material, em uma dada temperatura T_1 , ocorre primeiro a queda na resistência elétrica do material, resultando na diminuição da resistência devido à transição supercondutora nos grãos. Esse tipo de transição chamada supercondutividade local, apresenta desenvolvimento apenas da amplitude do parâmetro de ordem supercondutor, mas suas fases ainda são aleatórias e não há coerência do longo alcance dos pares de Cooper. Com a diminuição da temperatura, numa dada temperatura $T_2 < T_1$, as fases do parâmetro de ordem adquirem coerência de longo alcance e a segunda queda na resistência é observada, eventualmente levando o sistema ao estado de resistência elétrica nula. Esse tipo de transição é denominado de supercondutividade global, pois as regiões grandes do material são conectadas via acoplamento Josephson [65]. A transição supercondutora resistiva em dois passos é observada em diversas famílias de materiais e é bem documentada na literatura [66].

Outras possibilidades para a transição de dois estágios são a existência de duas fases supercondutoras com T_c diferente na amostra e a presença de vórtices espontâneos nos compósitos de Supercondutora/Ferromagneto [67].

Neste trabalho as amostras são filmes finos e não são semelhantes a um sistema granular, portanto a transição de dois estágios indica que existem duas fases supercondutoras ou vórtices espontâneos na amostra. Considerando que existem dois tipos de compostos no sistema Ni/Bi: o composto $NiBi_3$ e o composto $NiBi$, ambos supercondutores, é suposto que $NiBi$ e $NiBi_3$ podem estar se formado na amostra com a camada de Ni mais grossa durante a deposição. Para verificar este pressuposto, foram preparadas duas amostras com as proporções molares de Ni e Bi $\approx 1:3$ e $1:1$ e as medidas de transporte em função de temperatura são apresentadas na Figura 4.3.

As Figuras 4.3 (a) e (b) mostram uma única transição muito semelhante para as duas amostras tanto em T_c quanto na largura de transição na ausência

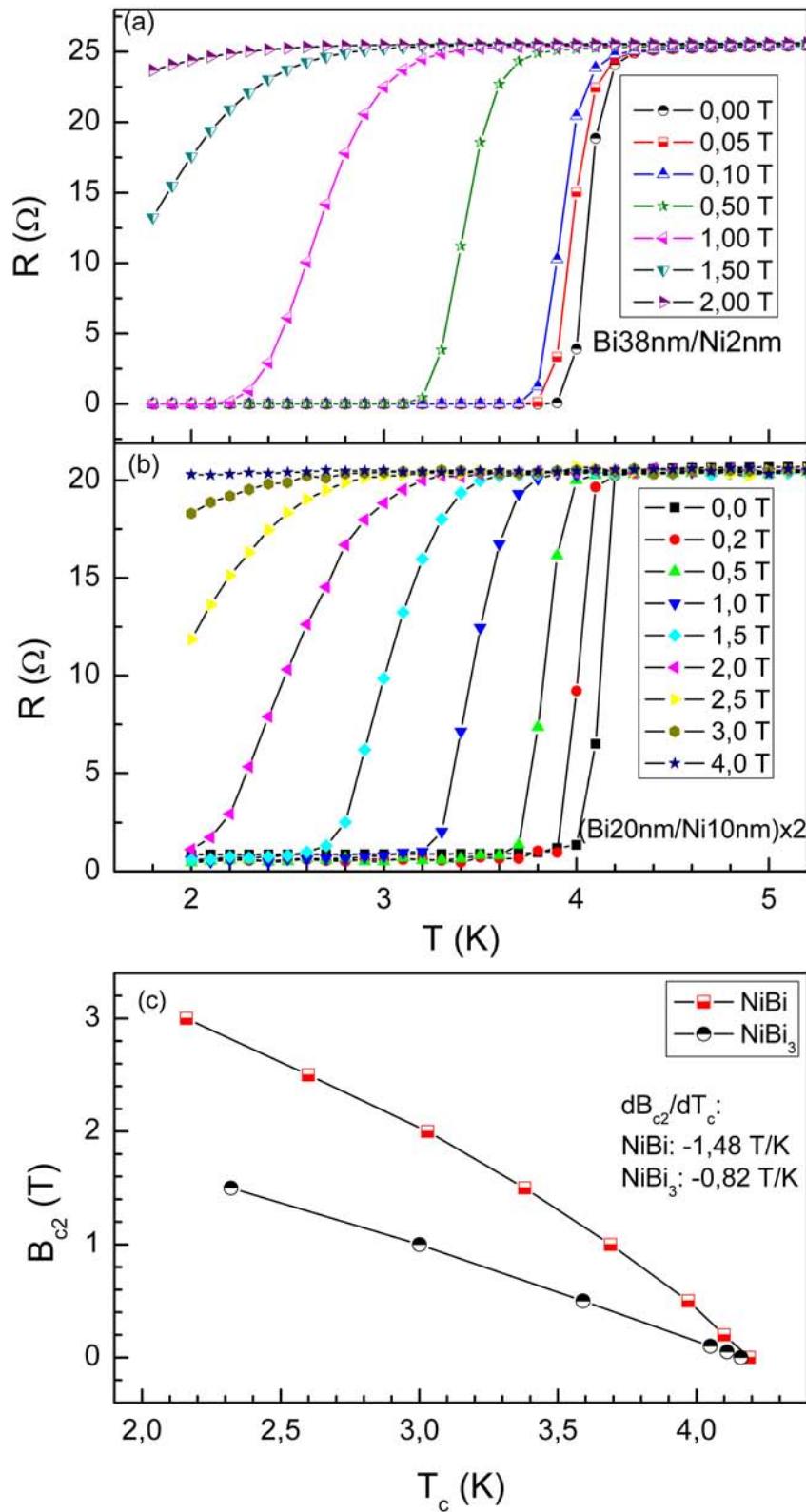


Figura 4.3: Resistência em função da temperatura da amostra (a) Bi38nm/Ni2nm com Ni: Bi \approx 1: 3 na presença de campos magnéticos aplicados variando de 0,00 até 2,00 Tesla. (b) (Bi20nm/Ni10nm)x2 com Ni: Bi \approx 1: 1, variado o campo magnético de 0 até 4 T e (c) gráficos de B_{c2} em função de T_c para as duas amostras. O valor de T_c é definido como a temperatura com $R = 90\% R_{normal}$.

de campo magnético externo. No entanto, quando um campo magnético externo é aplicado, a T_c da amostra NiBi 1: 3 diminui muito mais rapidamente do que a amostra NiBi 1: 1. Os valores de T_c e B_{c2} para as duas amostras são mostrados na Figura 4.3 (c). Com bases nos dados desta figura pode-se verificar que o valor do B_{c2} da amostra NiBi 1: 1 é quase o dobro do valor da amostra NiBi 1: 3, no entanto, a diferença do valor dB_{c2}/dT_c entre as duas amostras não é tão grande quanto as duas transições na Figura 4.2(b).

Para obter mais evidências da coexistência de duas fases supercondutoras, as micrografias de seção transversal das amostras foram estudadas, os resultados são apresentados nas sessões subsequentes.

Além de sistema Bi38nm/Ni_y, sistemas Bi_x/Ni2nm e Bi_x/Ni8nm, variando as espessuras de Bi, foram estudados. A Figura 4.4 mostra os gráficos de resistência elétrica normalizada para 5 K como função da temperatura e na ausência de campo magnético externo para as amostras do sistema bicamadas de Bi_x/Ni2nm. Nesse sistema a espessura da camada de Ni é fixa ($N_i = 2nm$) e a espessura de camada Bi varia de 6 até 75 nm. Observa-se que todas as amostras apresentaram uma transição supercondutora, exceto na amostra Bi6nm/Ni2nm ($B_i = 6nm$) onde não há transição supercondutora até 1,8 K, estando de acordo com a literatura [31]. Na amostra Bi12nm/Ni2nm observa-se uma transição supercondutora incompleta com temperatura crítica $T_c = 2,8$ K, sendo a mais elevada T_c obtida. Variando a espessura de Bi a partir deste valor a T_c sempre irá diminuir. Além disso, observa-se uma transição em dois estágios na amostra Bi63nm/Ni2nm e uma transição supercondutora mais alargada na amostra com camada de Bi mais grossa ($B_i = 75nm$).

A Figura 4.5 mostra os gráficos de resistência elétrica para as amostras do sistema bicamadas de Bi_x/Ni8nm. Aqui, a espessura de camada Ni foi aumentada e fixada ($N_i = 8nm$) e a espessura de camada Bi foi variada de 25 até 100 nm. Observa-se que todas as amostras, exceto a amostra Bi25nm/Ni8nm ($B_i = 25nm$), apresentam uma transição supercondutora. A amostra Bi25nm/Ni8nm não apresenta transição supercondutora até 1,8 K; e a mais elevada T_c obtida é na amostra Bi75nm/Ni8nm. A partir destes resultados mostrados pode-se observar que a camada de Ni com maior espessura juntamente com Bi são necessários para obter supercondutividade em bicamadas Bi/Ni.

As medidas de transporte elétrico fornecem a assinatura da presença de vórtices em um supercondutor, dessa forma podem ser utilizadas para caracterizar um estado de vórtices. A presença de tais vórtices indica uma mudança na transição ao estado supercondutor com o alargamento na largura de transição. Neste trabalho as amostras são de Bi/Ni, que mostra uma supercondutividade

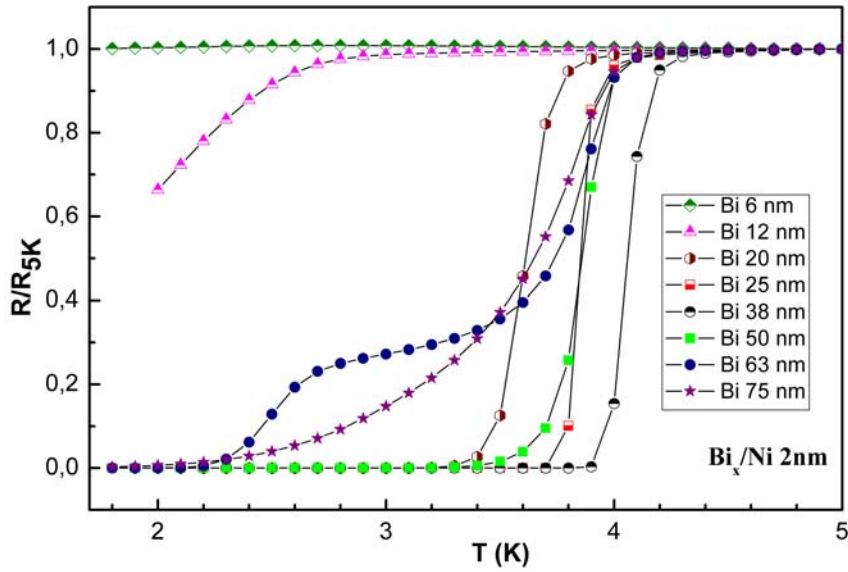


Figura 4.4: Resistência normalizada pelo valor em 5 K em função da temperatura para amostras com espessura fixa de Ni (2 nm) e diferentes espessuras de camadas de Bi.

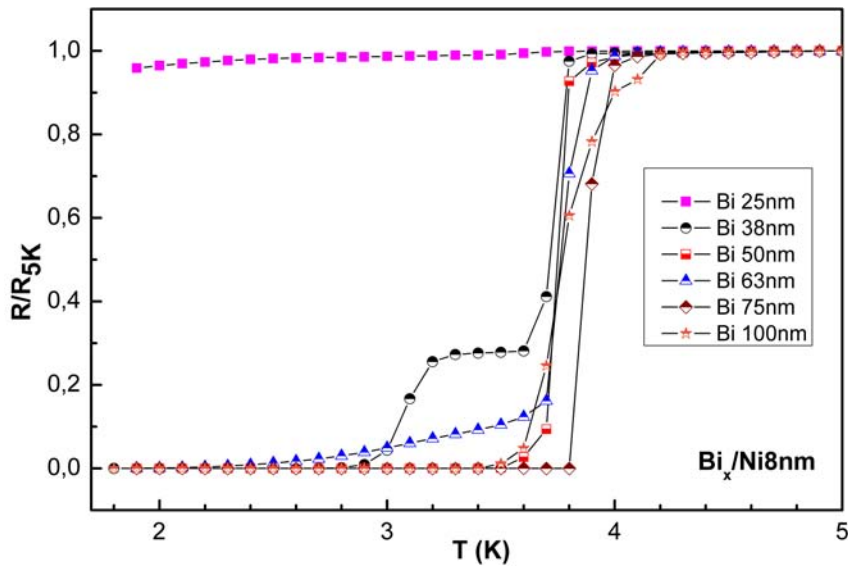


Figura 4.5: Resistência normalizada pelo valor de 5 K em função da temperatura para amostras com espessura fixa de Ni (8 nm) e diferentes espessuras de camadas de Bi.

e que contém um elemento magnético Ni, na qual há possibilidade de que a transição de dois passos pode ser induzida pelos vórtices espontâneos. Assim, a fim de verificar a existência de vórtices espontâneos nas amostras de Bi/Ni e compreender o comportamento dos vórtices supercondutores foram realizadas caracterizações da voltagem em função da corrente aplicada no sistema a uma determinada temperatura fixa em campo magnético nulo. Tais medidas são conhecidas como curvas I-V isotérmicas.

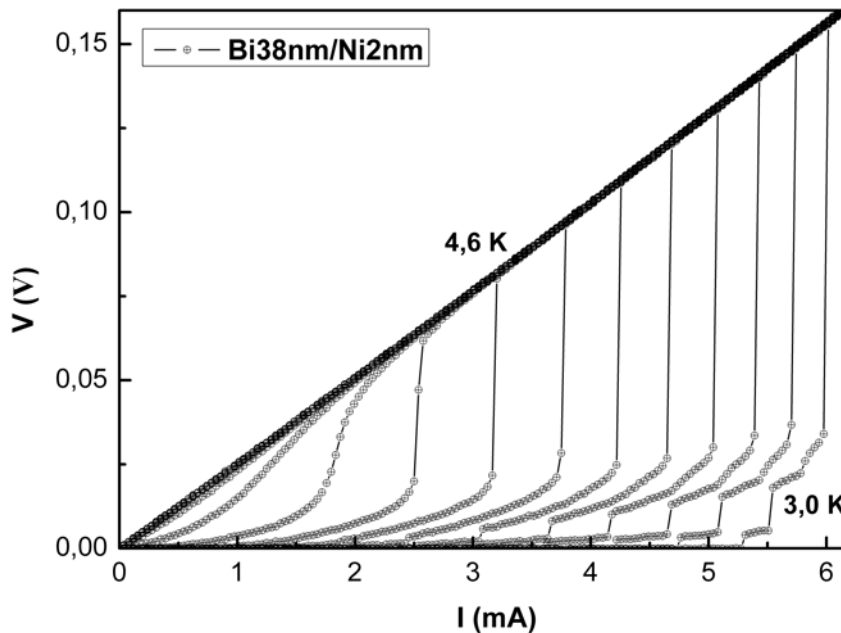


Figura 4.6: Isotermas de tensão em função da corrente aplicada no sistema Bi38nm/Ni2nm com temperaturas variando de 3,0 a 4,6 K em intervalos de 0,1K

As curvas I-V em escala linear do sistema Bi38nm/Ni2nm são mostradas na Figura 4.6. Foi mostrado na Figura 4.3 (a) que a amostra tem apenas uma transição supercondutora, mas na Figura 4.6 observamos que próximo à temperatura 3,0 K ocorrem três transições. Isso pode acontecer devido ou à existência de mais fases supercondutoras com proporções muito baixas ou à existência de vórtices espontâneos induzidos pelo Ni. Um estudo mais aprofundado se faz necessário para esclarecer as transições nas curvas I-V.

A Figura 4.7 mostra as curvas I-V em escala logarítmica do sistema Bi38nm/Ni8nm, a qual apresenta duas transições supercondutoras na curva $RvsT$ (Figura 4.2). Podemos também observar claramente as duas transições nas curvas I-V. A fim de esclarecer se a segunda transição foi induzida por vórtices espontâneos ou não, traçamos os gráficos na escala logarítmica. Pode-se verificar que ocorre apenas uma transição supercondutora em baixa tem-

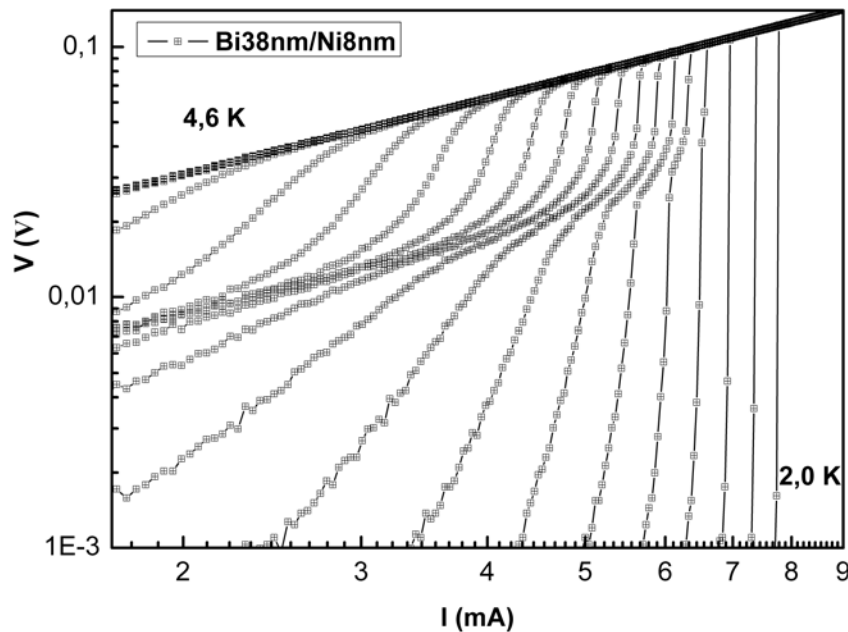


Figura 4.7: Isothermas de tensão em função da corrente aplicada no sistema Bi38nm/Ni8nm na escala log-log com temperaturas variando de 2,0 a 4,6 K em intervalo de 0,1K.

peratura, no entanto, com o aumento da temperatura uma parte da amostra tornou-se não supercondutora (comportamento Ôhmico) e aumentando mais a temperatura a outra parte também se tornou não supercondutora. A transição em baixa temperatura não apresenta a transição de vórtices do tipo vidro.

Os resultados mostram que a segunda transição não é devido aos vórtices espontâneos, sendo mais provavelmente ocorrer devido a existência de duas fases diferentes.

4.2

Caracterização Magnética dos Sistemas Filmes Finos Bi/Ni

Os supercondutores são materiais diamagnéticos em temperaturas abaixo de T_c , ao mesmo tempo em que o Ni é ferromagnético. Medidas magnéticas podem mostrar as diferentes propriedades das amostras com espessuras distintas de Ni. A caracterização magnética dos sistemas de filmes finos Bi/Ni foi realizada no PPMS-Dynacool, onde o campo magnético aplicado em todas as medidas estava paralelo à superfície das amostras. A diferença na direção dos campos aplicados nas medidas de transporte elétrico e das propriedades magnéticas é devido à limitação geométrica do equipamento utilizado para realizar as análises. Foram realizadas medidas de histerese, isto é, momentos magnéticos em função do campo magnético aplicado e momentos magnéticos em função da temperatura medida no resfriamento com campo magnético aplicado

(FC) e resfriamento a campo nulo (ZFC) no sentido do aquecimento. Resultados de três sistemas típicos foram escolhidos para representar as propriedades magnéticas.

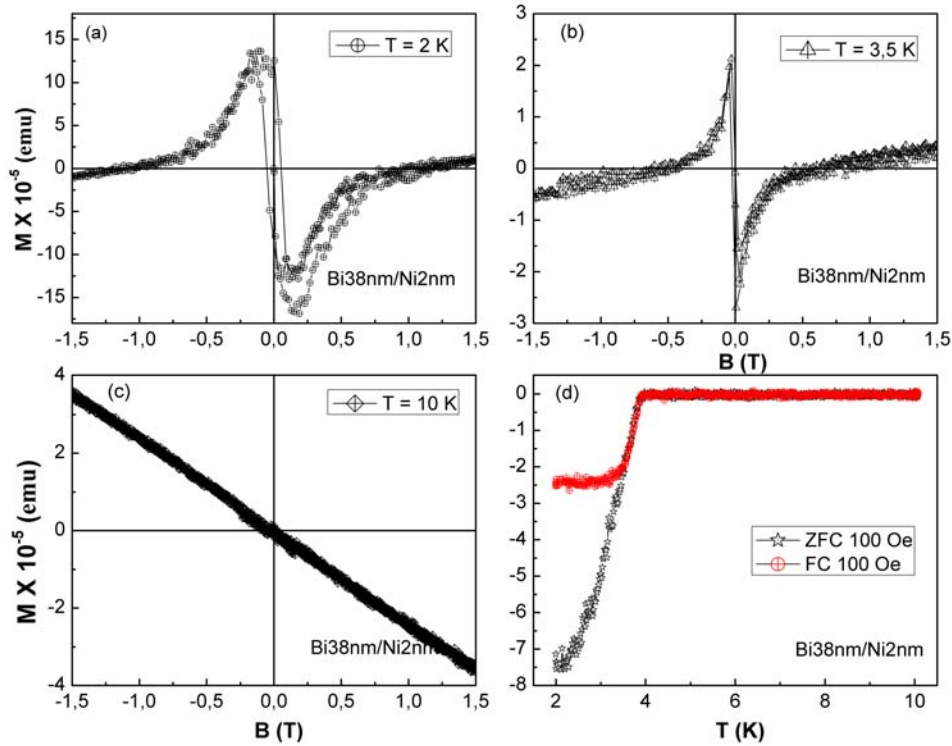


Figura 4.8: Curvas de magnetização (histerese) características em função do campo magnético aplicado no sistema Bi38nm/Ni2nm na temperatura de (a) 2 K ($T < T_c$); (b) 3,5 K ($T \sim T_c$); (c) 10 K ($T > T_c$) e (d) magnetização de FC e ZFC com um campo magnético aplicado de 100 Oe em função da temperatura.

As curvas de magnetização em função do campo magnético e da temperatura dos filmes do sistema Bi38nm/Ni2nm são apresentadas na Figura 4.8. Quando a temperatura é menor que a T_c da amostra, por exemplo, em 2 K e 3,5 K como mostrado nas Figuras 4.8 (a) e (b), os ciclos de histerese indicam que a amostra é diamagnética quando o campo magnético externo é menor que H_{c2} , e acima de H_{c2} torna-se paramagnética. O gráfico mostra claramente que no centro da histerese o valor de magnetização foi aumentado, o que é típico para um supercondutor. Isto confirma que a amostra é supercondutora abaixo de T_c . No entanto, quando a temperatura estiver acima de T_c , nesse caso 10 K como mostrado na Figura 4.8 (c), a curva de histerese apresenta apenas o sinal diamagnético normal, que é devido provavelmente ao porta amostra (quartzo). É interessante que nenhum sinal ferromagnético foi detectado acima de T_c , o que pode indicar que a maior parte do Ni deve ter reagido com o Bi. A Figura 4.8 (d) descreve a magnetização em ambas as situações, refrigeradas a campo

zero (ZFC) e refrigeradas com campo aplicado (FC) na faixa de temperatura 2 a 10 K. O campo aplicado foi 100 Oe. A supercondutividade é observada em aproximadamente 4.0 K com uma transição diamagnética aguda na magnetização em ambas as situações ZFC e FC. O que se pode concluir com segurança a partir da Figura 4.8 (a) é que o estado do sistema Bi38nm/Ni2nm é um supercondutor com T_c aproximadamente 4,0 K, o que está de acordo com as medidas de $RvsT$. A T_c obtida nessa medida é muito próxima ao valor obtido através da medida de resistência elétrica. As medições magnéticas mostram que a amostra é um supercondutor do tipo II.

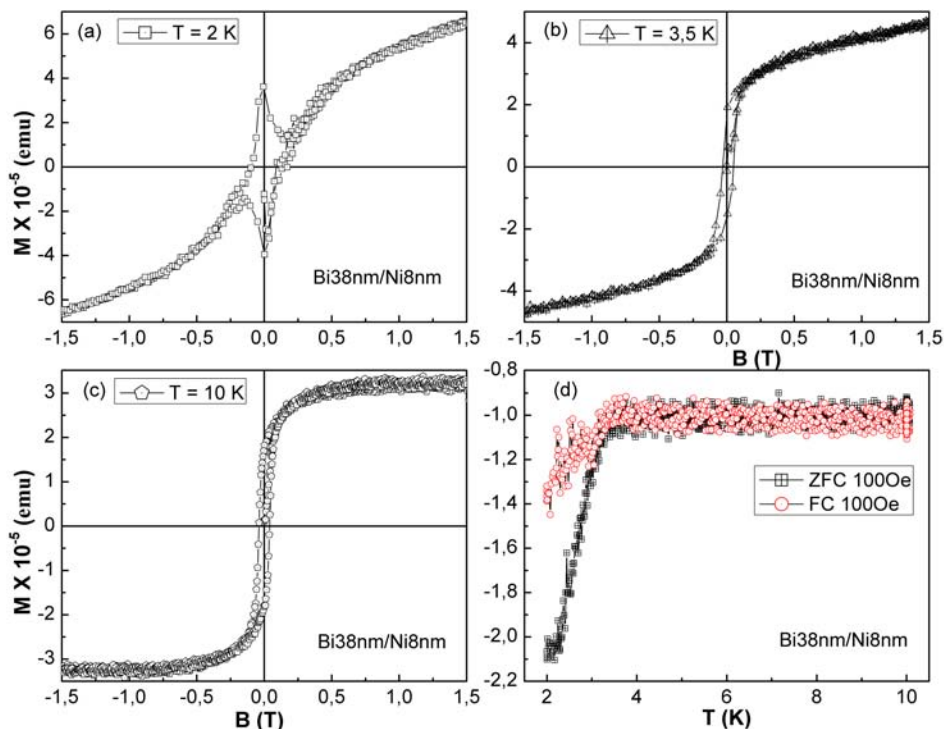


Figura 4.9: Curva de histereses do sistema Bi38nm/Ni8nm na temperatura de (a) 2 K; (b) 3,5 K; (c) 10 K e (d) medidas FC e ZFC com um campo magnético aplicado de 100 Oe.

As propriedades magnéticas das amostras com maior espessura de Ni, por exemplo o sistema Bi38nm/Ni8nm, são diferentes quando comparadas com as da amostra de Ni 2 nm, que são mostrados na Figura 4.9. A partir das medidas FC e ZFC verifica-se que a temperatura de transição supercondutora é aproximadamente 3,7 K. Abaixo da T_c , as duas curvas foram separadas devido ao estado misto do supercondutor do tipo II. Acima de T_c , no entanto, a magnetização é ainda negativa embora o campo magnético aplicado seja positivo. Isto pode ser devido ao fato dos momentos magnéticos do Ni estarem alinhados antiparalelos ao campo magnético externo e, também, ao fato do

campo magnético externo não ser alto suficiente para inverter os momentos magnéticos do Ni. A curva de histerese de 2,0 K mostra claramente que a amostra é supercondutora e o centro da curva abre muito mais do que na amostra de Ni de 2 nm. Quando a temperatura está se aproximando da T_c (3,5 K), o sinal diamagnético é tão fraco que somente o sinal ferromagnético foi detectado na histerese. Quando a temperatura é superior à T_c (10K), a amostra torna-se ferromagnética, comportamento gerado a partir da camada do Ni.

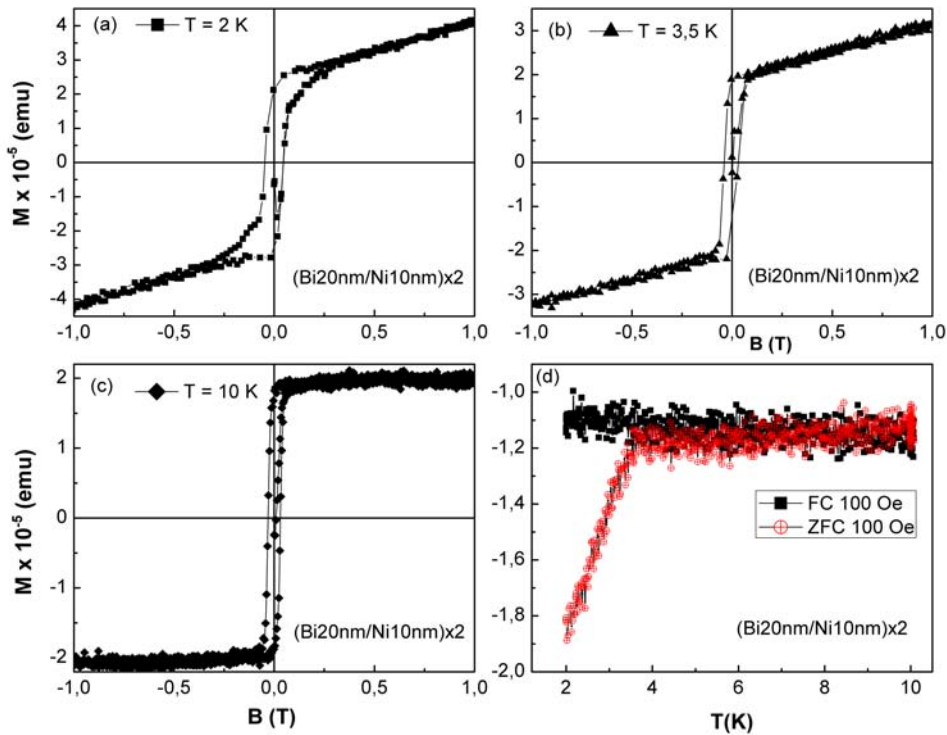


Figura 4.10: Curva de histereses do sistema $(\text{Bi}20\text{nm}/\text{Ni}10\text{nm})\times 2$ na temperatura de (a) 2 K; (b) 3,5 K; (c) 10 K e (d) medidas FC e ZFC com um campo magnético aplicado de 100 Oe.

Como mostrado na Figura 4.10 as propriedades magnéticas do sistema $(\text{Bi}20\text{nm}/\text{Ni}10\text{nm})\times 2$ são bem diferentes. Embora as medidas de $RvsT$ mostrem que ocorre uma transição supercondutora completa, a amostra apresenta um sinal diamagnético bastante fraco mesmo a 2 K. Em todas as temperaturas o sinal ferromagnético é dominante e este sinal magnético não suprime a supercondutividade na amostra. As curvas FC e ZFC ainda mostram que abaixo de 3,7 K, a amostra é supercondutora. Ao entrar no estado supercondutor a curva FC não diminuiu, mas apresenta um crescimento, o que pode ser devido à indução do campo disperso de Ni na amostra.

As medidas de transporte elétrico e comportamento magnético indicam

que o Ni pode reagir com o Bi, e que existem duas fases supercondutoras nas amostras. Mas ainda não se pode concluir sobre o que induziu a supercondutividade em bicamadas Ni/Bi. Estudos estruturais mais detalhados são necessários e, a seguir, apresentaremos os resultados do estudo em HRTEM destas amostras.

4.3

Caracterização Estrutural da Seção Transversal dos Filmes Finos Bi/Ni

É necessário estudar a interface de Bi/Ni para descobrir o que induz a supercondutividade e as possíveis diferentes fases nas amostras com transição de dois estágios. As amostras da seção transversal do sistema Bi/Ni foram preparadas por FIB e as microestruturas estudadas por meio de TEM, STEM, HRTEM e HRSTEM. Os resultados são mostrados a seguir.

4.3.1

Sistema Bi38nm/Ni2nm

A imagem da seção transversal da amostra Bi38nm/Ni2nm (proporção molar de Ni e Bi \approx 1: 3) obtida por TEM é mostrada na Figura 4.11(a). Nesta figura podem ser claramente observadas três regiões distintas: substrato de SiO₂ no estado amorfo, filmes finos de Bi/Ni com espessura de aproximadamente 32 nm e uma camada protetora de C no estado amorfo. A Figura 4.11(b) mostra uma imagem de HRTEM da região indicada pela seta na Figura 4.11(a). Tendo sido depositada uma camada de Ni sobre a camada de Bi observa-se que o sistema Bi/Ni é formado por uma camada contínua, não sendo clara a distinção da interface Bi/Ni. Foi realizada uma transformada rápida de Fourier (FFT) da imagem na região marcada pelo quadrado vermelho na Figura 4.11 (b) e os pontos na FFT correspondente foram indexados aos planos atômicos (11 $\bar{1}$), (210) e (101) do NiBi₃ com parâmetro de rede de 0,354 nm, 0,301 nm e 0,703 nm, respectivamente. Estes valores estão de acordo com o padrão de difração simulado da estrutura ortorrômbica do NiBi₃ em eixo de zona $[\bar{1}21]$.

Foi também realizada uma microanálise utilizando espectroscopia por dispersão de energia de raios-X (EDXS) no modo STEM. Na Figura 4.12 (a) é apresentada uma imagem de STEM em campo claro da mesma região mostrada na Figura 4.11(b), na qual é indicado o local da varredura pela linha vermelha. A Figura 4.12 (b) apresenta os perfis de intensidade obtidos por EDXS. A partir da distribuição de Si e de C pode-se verificar que o lado esquerdo é o substrato de SiO₂ e o lado direito é a camada protetora de C. No entanto, próximo à camada de C não é verificado a existência do elemento Ni, embora a última

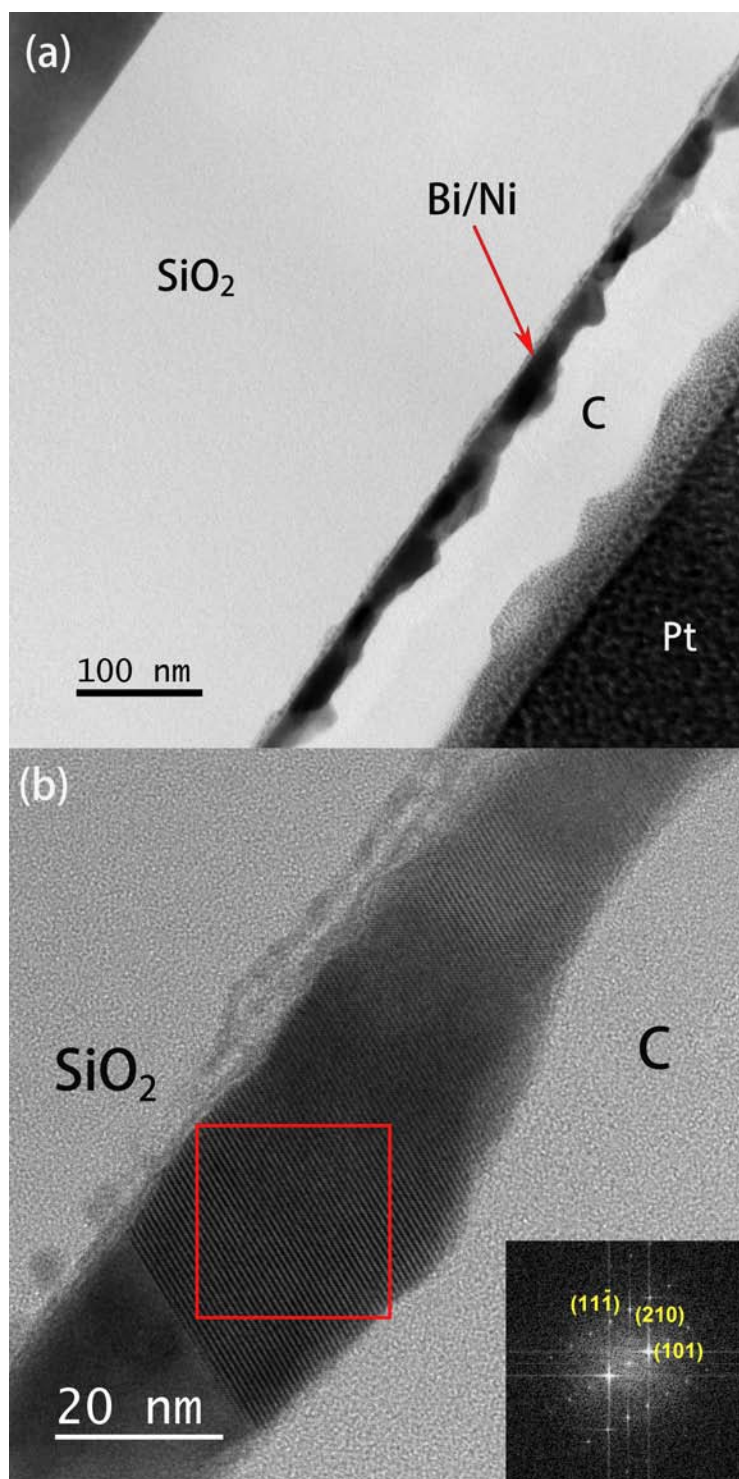


Figura 4.11: (a) Imagem de TEM em baixa aumento da seção transversal da amostra Bi38nm/Ni2nm; (b) imagem de HRTEM da região indicada em (a) pela seta. A FFT da área marcada pelo quadro vermelho foi indexada como NiBi₃.

camada depositada fosse de Ni. Observa-se claramente a ocorrência de átomos de Ni distribuídos por toda camada de Bi, além da intrigante verificação do aumento da concentração de Ni próximo ao SiO_2 , o que não é esperado.

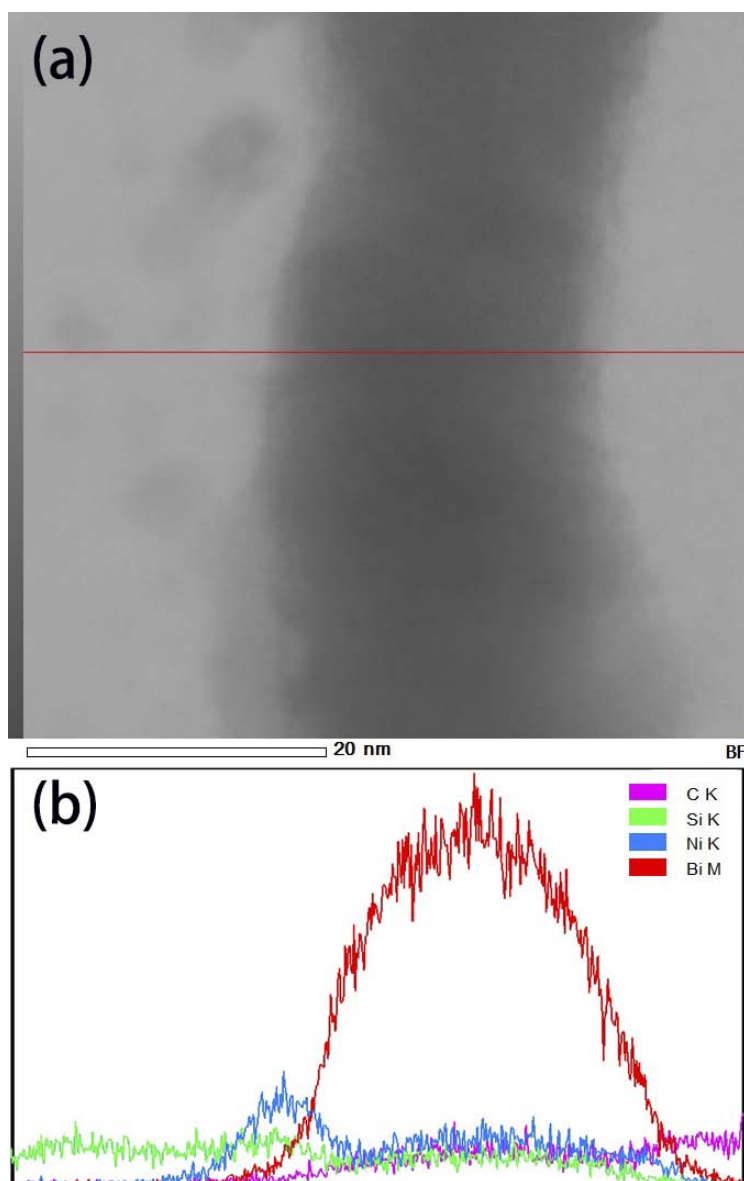


Figura 4.12: (a) Imagem em campo claro de STEM e (b) os perfis de intensidade característica dos elementos indicados na varredura em linha por EDXS obtida na posição indicada pela linha vermelha em (a).

Para avaliar a distribuição dos elementos presentes na amostra e na tentativa de localizar o Ni e o Bi foi realizado um mapeamento dos elementos químicos por EDXS. A Figura 4.13 mostra o resultado do mapeamento elementar por EDXS da imagem mostrada na Figura 4.12 (a). O mapeamento do Ni mostra claramente que ocorreu difusão significativa de Ni ao longo da espessura da camada Bi, além que foi observado um aumento de concentração de Ni na interface Bi/ SiO_2 . Locais com alta concentração de Ni foram também

observados, podendo isso ser devido à formação de nanopartículas durante a preparação da amostra por FIB. No entanto, o aumento da concentração de Ni próximo ao substrato SiO_2 foi observado em todas as amostras, mesmo com a interface muito limpa (será mostrada mais adiante). De acordo com os resultados obtidos, é inferido que grande parte do sinal do Ni verificado no mapeamento do Ni, dentro da região Bi, pode ser devido a existência de NiBi_3 , que corresponde ao resultado da microanálise por HRTEM.

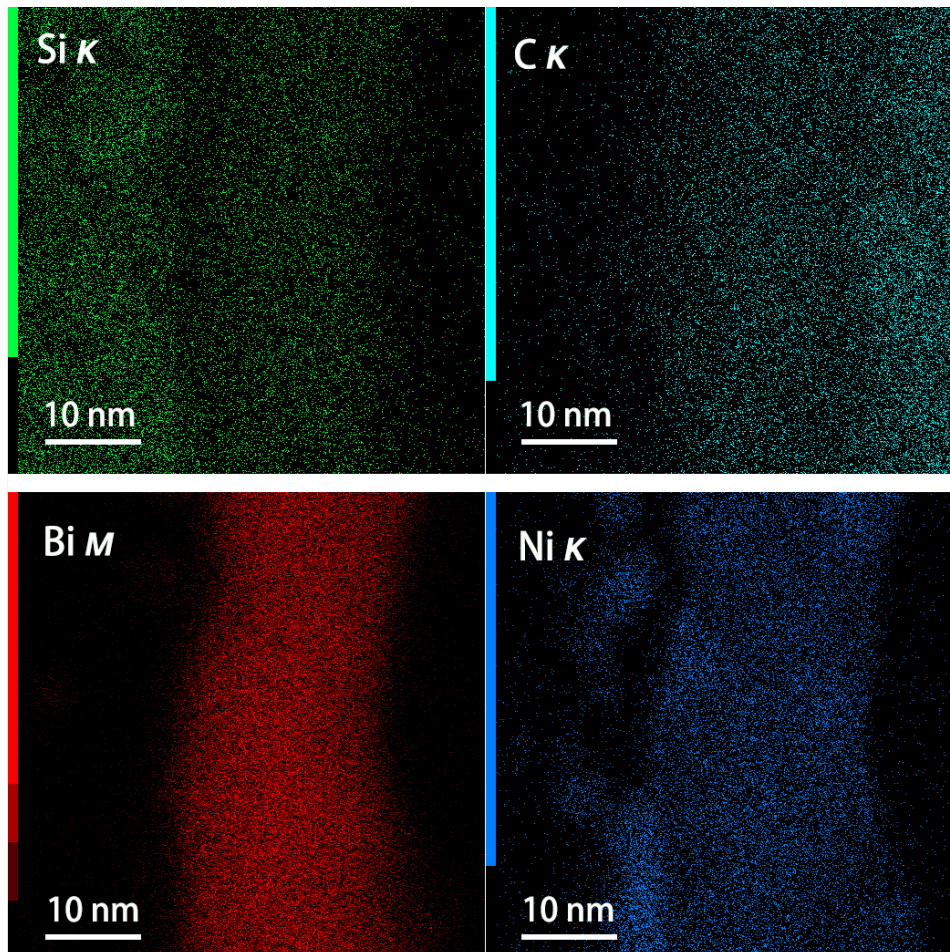


Figura 4.13: Mapeamento por EDXS/STEM da distribuição de Si, C, Bi e Ni da região mostrada na Figura 4.12 (a). um aumento de concentração de Ni na interface de Bi/ SiO_2 foi observado.

Foi mostrado por Duchenko e Dybkov em experimento em pares difusores maciços (bulk) que, em temperaturas da ordem do ponto de fusão do Bi (250 °C), a fase NiBi_3 formada na interface sólida Bi/Ni cresce em espessura por difusão de átomos Bi no lado do Ni através do NiBi_3 [29]. Este não é o caso no presente trabalho, com filmes finos, que foi depositado primeiramente o Bi e depois o Ni em temperatura ambiente. A formação de NiBi_3 é devido a penetração de átomos de Ni atravessando a camada de Bi durante o processo

de deposição por laser. A pluma formada quando o laser atingiu o substrato de Ni expande rapidamente e os átomos de Ni possuem energia cinética muito elevada, que é suficiente para penetrar a camada de Bi. Além disso, as camadas de Bi e Ni são muito finas (38 nm para Bi e 2 nm para Ni) e a quantidade dos átomos é, obviamente limitada. Por isso, a distância de difusão dos átomos de Ni em Bi é finita e os átomos de Ni podem penetrar na camada de Bi e interdifundir completamente.

4.3.2

Sistema Bi38nm/Ni8nm

Já foi mostrado na curva $RvsT$, na seção anterior, que ocorre uma transição de dois estágios no sistema Bi38nm/Ni8nm. Esperamos que, durante a deposição, dois compostos intermetálicos NiBi e NiBi₃ podem ser formados na amostra com a camada de Ni mais grossa. Para revelar a ocorrência de outro composto intermetálico NiBi foi realizada uma microanálise por EDXS da seção de transversal desta amostra. As Figuras 4.14, 4.15 e 4.16 mostram os resultados obtidos.

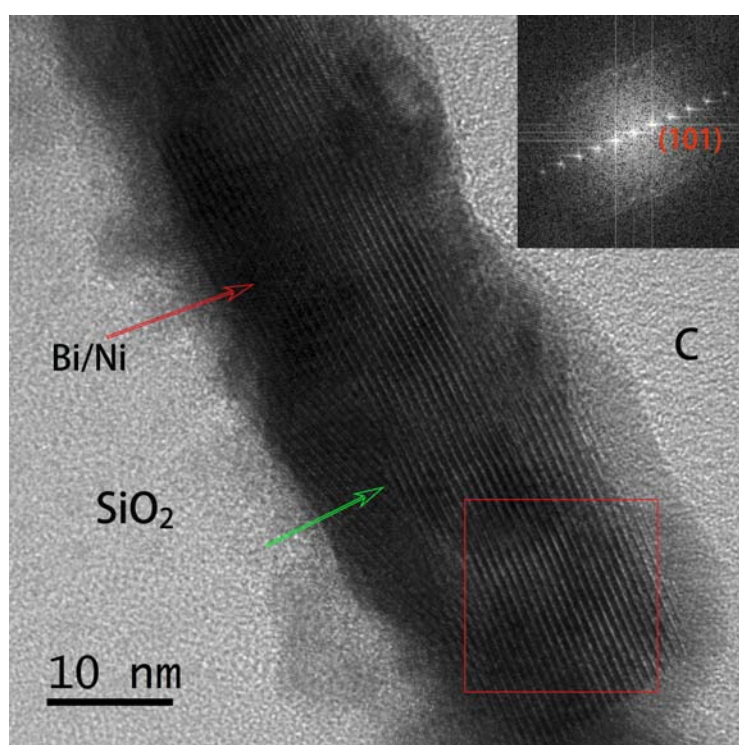


Figura 4.14: Imagem de HRTEM da seção transversal da amostra Bi38nm/Ni8nm. A redução de FFT na área marcada pelo quadro é mostrada na inserção e sua indexação revelou ser o plano (1 0 1) do NiBi₃ com estrutura cristalina ortorrômbica.

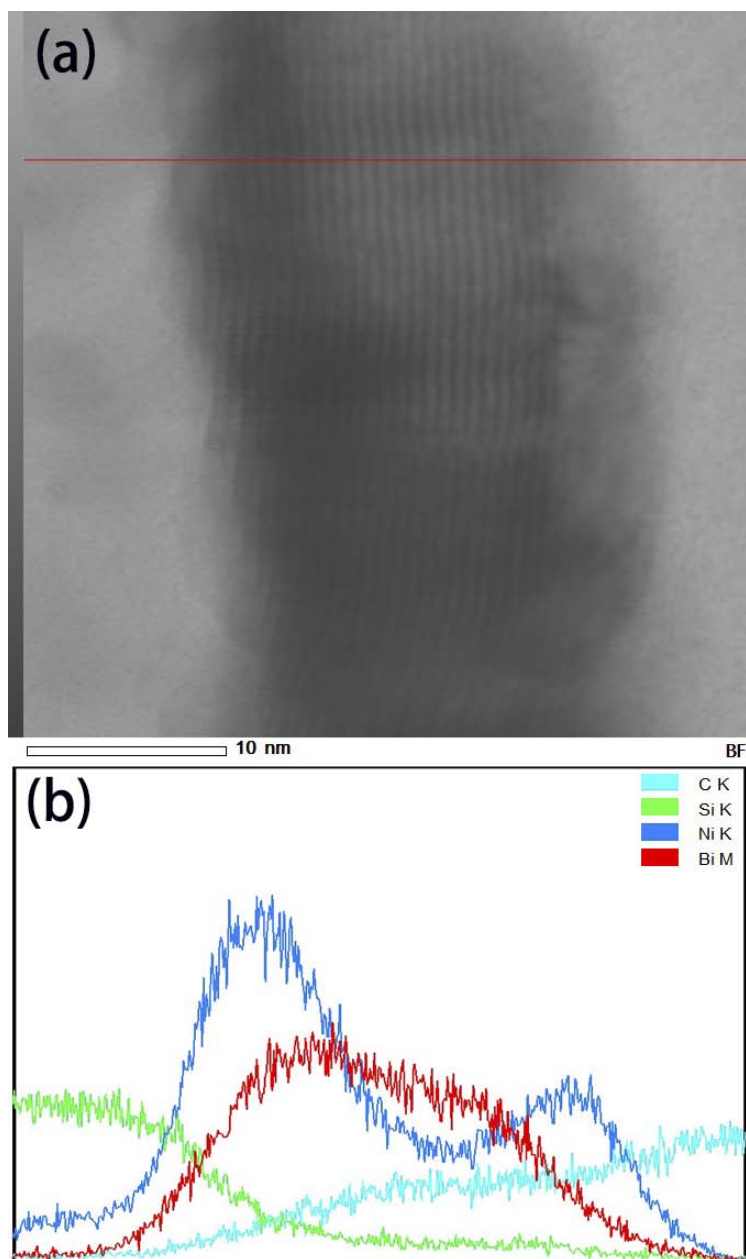


Figura 4.15: (a) Imagem em campo claro de STEM e (b) os perfis de intensidade característica dos elementos indicados na linha de varredura por EDXS. A linha vermelha em (a) marca o local da microanálise em linha.

Na Figura 4.14 é possível observar três regiões distintas: substrato de SiO_2 , camada de Bi/Ni com espessura de 30 nm e a camada protetora de C. Na camada de Bi/Ni é observada uma faixa com aparência de uma super-rede com espessura de aproximadamente 16 nm, a qual é paralela à interface SiO_2/Bi . Com o auxílio do padrão obtido pela FFT os planos desta super-rede foram indexados a como (101) do NiBi_3 com estrutura ortorrômbica. É possível observar uma variante cristalográfica, indicada pela seta verde, a qual divide regiões com diferentes orientações. Não foi possível identificar a orientação da variante cristalina localizada do lado esquerdo deste contorno.

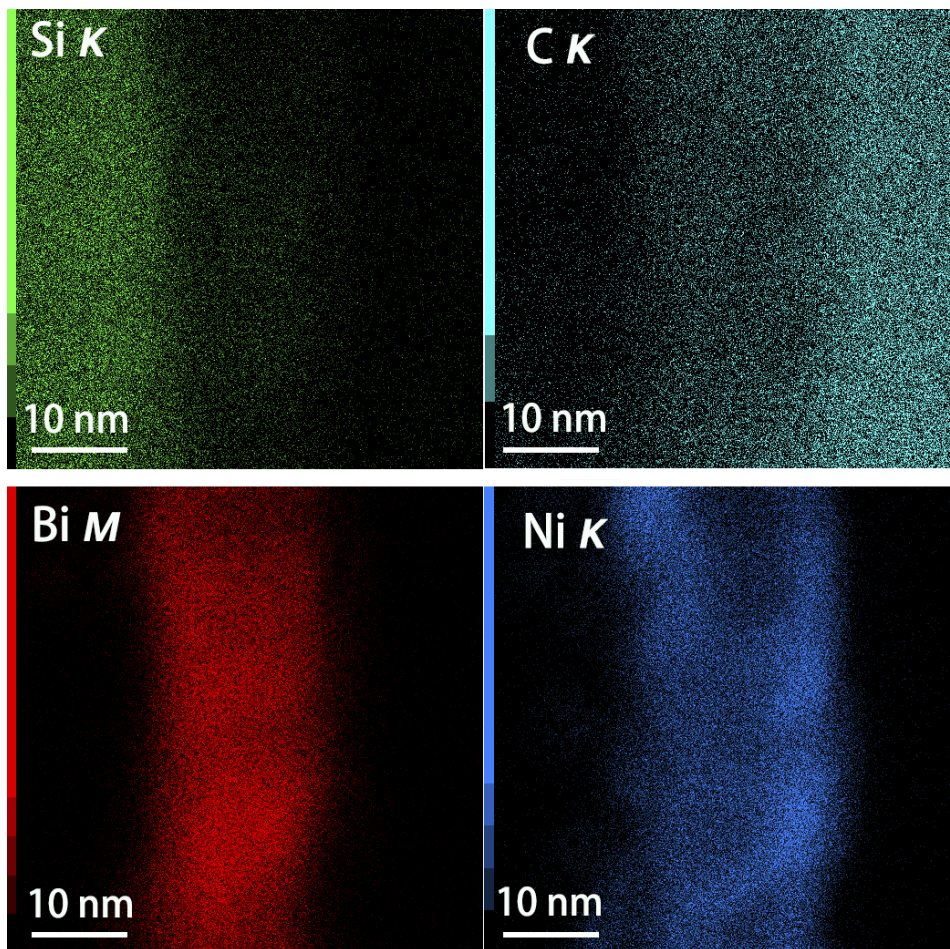


Figura 4.16: Mapeamento por EDXS/STEM da distribuição de Si, C, Bi e Ni da região mostrada na Figura 4.15(a).

Na Figura 4.15 são apresentados em (a) uma imagem de STEM em campo claro da mesma região na Figura 4.14, onde a linha vermelha indica o local da microanálise em linha por EDXS e em (b) os perfis de intensidade da linha de varredura por EDXS. É observada a existência de dois picos na curva de distribuição do Ni. A espessura do Ni depositada nesta amostra é quatro vezes maior que a espessura de Ni da amostra da seção anterior. Durante a deposição,

a maior parte dos átomos de Ni consegue penetrar na camada de Bi e se acumulam na interface SiO_2 . Como a solubilidade do Ni no Bi é muito pequena ocorre a formação de NiBi ou NiBi_3 , sendo que certa quantidade de átomos de Ni permanecem na superfície da camada de Bi. Com isso, a concentração de Ni em ambos os lados da camada de Bi será elevada, como mostrado pela microanálise em linha.

A Figura 4.16 apresenta os mapeamentos elementares por EDXS da região mostrada na Figura 4.15(a). O mapeamento do Ni indica claramente a ocorrência de difusão significativa deste elemento ao longo da espessura da camada Bi e um aumento de concentração de Ni nas interfaces Bi/ SiO_2 e Ni/C. Isto corrobora o resultado obtido por EDXS em linha.

4.3.3 Sistema Bi38nm/Ni20nm

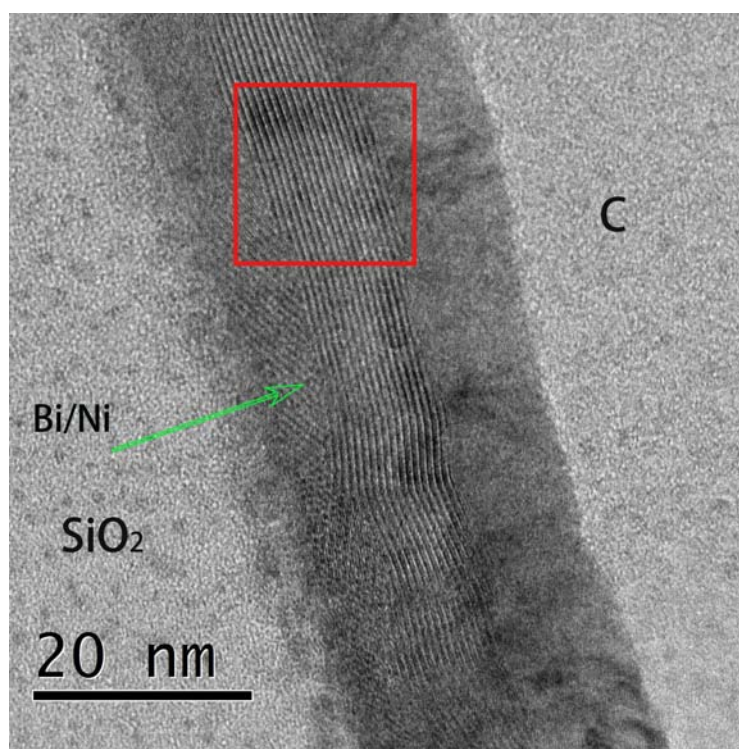


Figura 4.17: Imagem obtida por TEM da seção transversal da amostra Bi38nm/Ni20nm.

Estudamos a amostra Bi38nm/Ni8nm, que indica uma transição supercondutora de dois estágios na curva $RvsT$, mas os resultados nanoanalíticos não comprovaram a coexistência dos dois compostos intermetálicos devido ao baixo sinal obtido para identificar uma estrutura desconhecida. Com isso, ao aumentar a espessura da camada de Ni até 20 nm, a medida de transporte

eletrônico apresentou uma transição supercondutora de dois estágios. A microestrutura deste sistema foi estudada e os resultados são mostrados a seguir.

A Figura 4.17 mostra a imagem da seção transversal da amostra Bi38nm/Ni20nm obtida por TEM, na qual podem ser observadas claramente três regiões distintas: o substrato SiO₂ no estado amorfo, filmes finos de Bi/Ni com espessura de aproximadamente 35 nm e uma camada protetora de C no estado amorfo. Foi observada uma faixa na interface Bi/Ni com aparência de uma super-rede com espessura de aproximadamente 12 nm e paralela à interface. É possível, também, observar que no lado esquerdo do filme fino existe uma rede com orientações diferentes comparando com a super-rede localizada no lado direito do filme fino. Para estudar a estrutura destas três camadas, a região marcada pelo quadro foi analisada usando HRTEM.

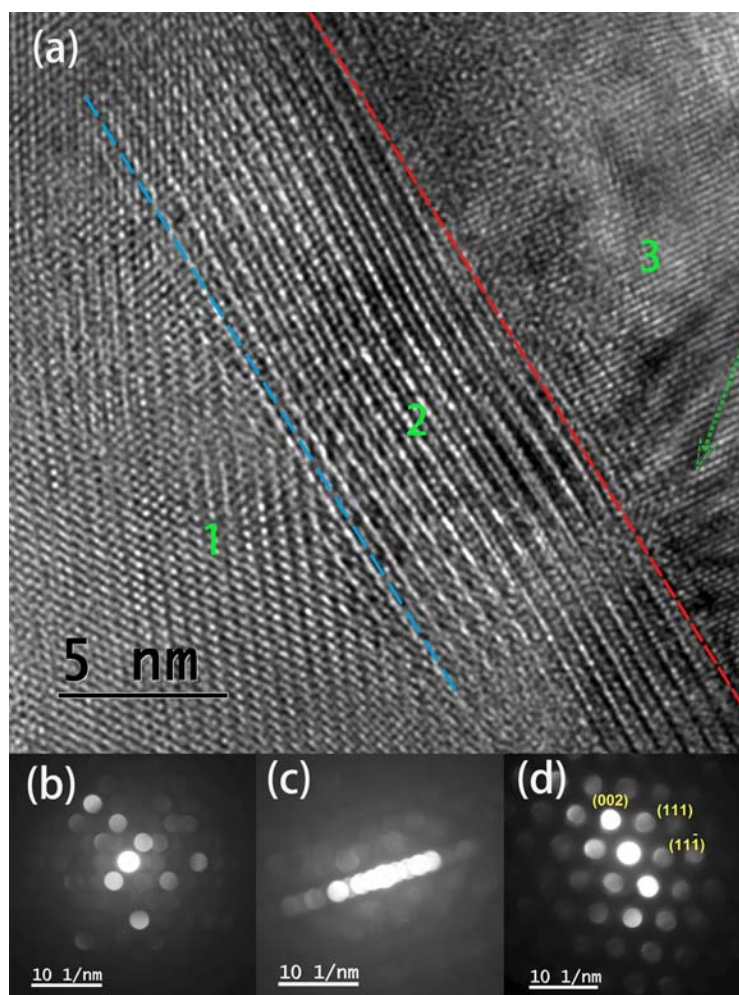


Figura 4.18: Imagem de HRTEM da região indicada pelo quadrado na Figura 4.17 e os respectivos padrões de difração obtidos com feixe convergente (CBED) das diferentes regiões indicadas em (a).

A Figura 4.18 apresenta uma imagem obtida por HRTEM da região

indicada pelo quadrado na Figura 4.17. É verificada a existência de três camadas: a camada indicada pelo número 1 é mais provável ser constituída por Bi; a camada indicada com o número 2 (super-rede) e a camada de Ni indicada pelo número 3. Os padrões de difração de elétrons obtidos com feixe convergente (CBED) das três camadas são mostrados, também, nas Figuras 4.18 (b), (c) e (d). O padrão mostrado em (d) pode ser indexado aos planos atômicos (002), (111) e (11 $\bar{1}$) da estrutura CFC do Ni em eixo de zona [110]. Não foi possível identificar as estruturas das regiões 1 e 2.

Pode-se observar também na interface das regiões 2 e 3 a existência de discordâncias (marcada pela seta verde) para compensar o desajuste atômico na interface devido a diferença do parâmetro de rede em ambos lados da interface gerando campos de deformação.

4.3.4

Sistema Bi38nm/Ni30nm

Ao aumentar a espessura do Ni para 30 nm, a amostra apresentou uma transição supercondutora de um estágio na curva $RvsT$. A microestrutura deste sistema foi estudada e os resultados são mostrados a seguir.

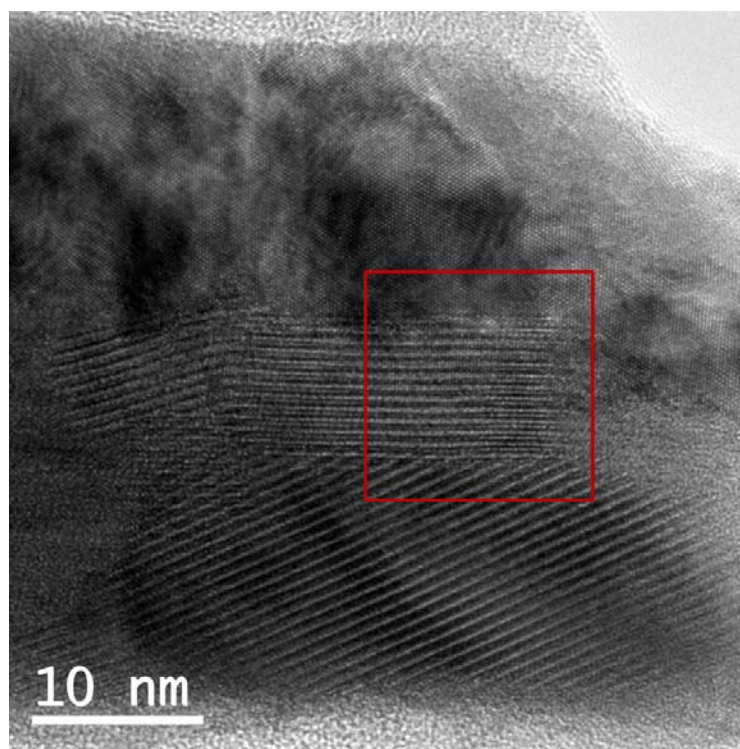


Figura 4.19: Imagem de HRTEM da seção transversal da amostra Bi38nm/Ni30nm.

A Figura 4.19 mostra uma imagem da seção transversal da amostra

Bi38nm/Ni30nm obtida por HRTEM. Pode-se observar que o sistema Bi/Ni apresenta uma espessura de aproximadamente 40 nm e que na interface Bi/Ni ocorreu a formação de uma super-rede com espessura de aproximadamente 9 nm e paralela à interface. É revelada a existência de redes cristalinas com diferentes orientações cristalográficas nas três regiões divididas pelas duas interfaces bem definidas. Para estudar a estrutura destas regiões, a área marcada pelo quadrado foi analisada por HRTEM.

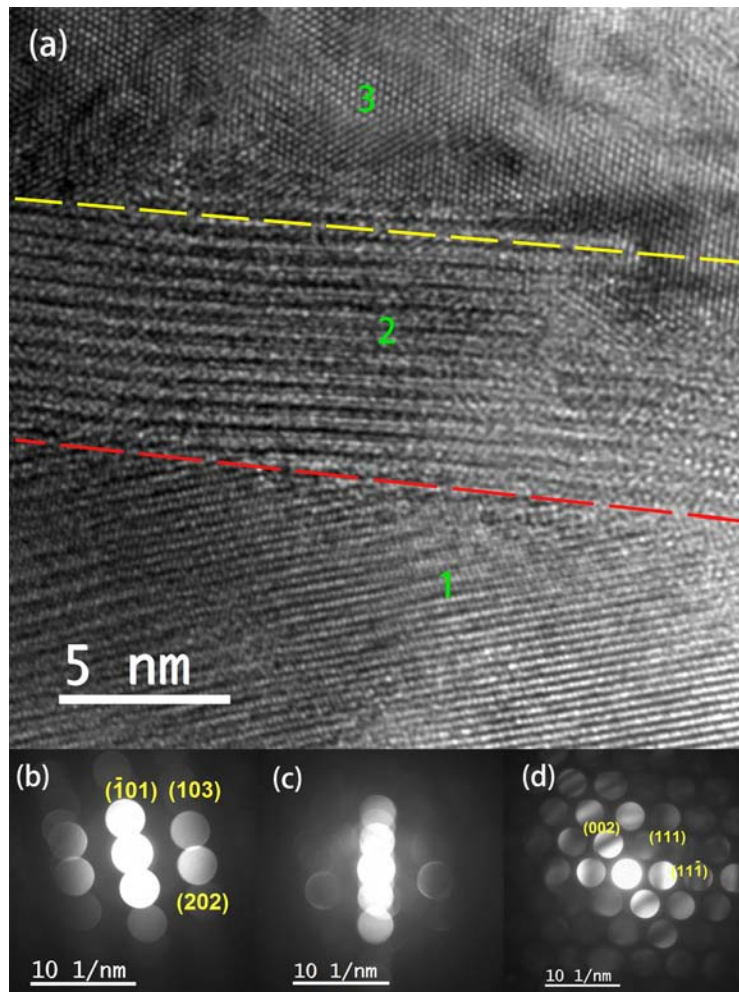


Figura 4.20: a) imagem de HRTEM da região marcada na Figura 4.19 pelo quadrado e os padrões de difração de elétrons de feixe convergente (CBED) para (b) região 1; (c) região 2 e (d) região 3 indicada em (a).

A Figura 4.20 mostra uma imagem obtida por HRTEM da região marcada pelo quadrado na Figura 4.19. É verificada a existência de três camadas: uma camada indicada com o número 1, a qual pode ser constituída de Bi; uma camada indicada com o número 2 contendo uma super-rede e a outra camada de Ni indicada com o número 3. Os padrões de CBED das três camadas são mostrados na Figura 4.20(b), (c) e (d), respectivamente.

Para nossa surpresa, o padrão mostrado em (b) não está de acordo com a estrutura do Bi puro, sendo identificado como NiBi podendo ser indexado aos planos de difração $(\bar{1}01)$, (103) e (202) da estrutura do NiBi em eixo de zona $[010]$. A estrutura cristalina do NiBi é uma superestrutura complexa baseada numa célula unitária pseudo-hexagonal(P63/mmc) [24, 25]. O padrão em (d) foi indexado aos planos de difração (002) , (111) e $(11\bar{1})$ da estrutura CFC do Ni em eixo de zona $[\bar{1}10]$. Não conseguimos identificar a estrutura da região 2. A razão da formação de NiBi é discutida no próximo item.

Uma observação interessante é que a espessura da camada da super-rede entre o Bi e o Ni diminui com o aumento da espessura da camada de Ni. Diminuiu de 16 nm na amostra Bi38nm/Ni8nm para 9 nm na amostra Bi38nm/Ni30nm. Para estudar cuidadosamente a relação entre a espessura de Ni e a da super-rede foi analisada outra amostra com uma camada de Ni mais espessa ($t_{Ni} = 40$ nm) e os resultados são mostrados a seguir.

4.3.5 Sistema Bi38nm/Ni40nm

Na Figura 4.21(a) é possível observar a camada protetora de C, a camada de Bi/Ni e o substrato de SiO₂. Podemos verificar que a interface não é perfeita, apresentando uma rugosidade quando considerado um comprimento de interface relativamente grande (~ 500 nm). A Figura 4.21 (b) mostra que a espessura da camada Bi/Ni é aproximadamente 50 nm. A partir desta imagem, podemos concluir que através do PLD podemos ter um bom controle no alcance da deposição, gerando interfaces SiO₂/Bi e Ni/C bem definidas. Outra observação importante é a formação de compostos intermetálicos durante a deposição, fazendo com que a interface Bi/Ni não seja bem definida. A partir da interface de SiO₂ e Bi mostrada na Figura 4.21 verifica-se que a seção transversal da amostra foi muito bem preparada. Pode-se observar ainda, na Figura 4.21 (b), que a camada de Ni apresenta contraste devido tanto à franjas de Moire (marcada pela seta verde) quanto à presença de defeitos. Estas observações levam a concluir que durante a preparação são gerados muitos defeitos cristalinos.

Com o objetivo de estudar as estruturas cristalinas, a área indicada pelo quadrado na Figura 4.21 foi analisada por HRTEM e os resultados são mostrados na Figura 4.24. Observa-se claramente a presença de três camadas: uma camada de Ni marcada com o número 1; outra camada é a super-rede indicada com o número 2 e a camada indicada pelo número 3 próxima ao SiO₂ é constituída pelo Bi. Os padrões de CBED das três regiões são mostrados na Figura 4.24 (b), (c) e (d), respectivamente. O padrão em (b) pode ser facilmente

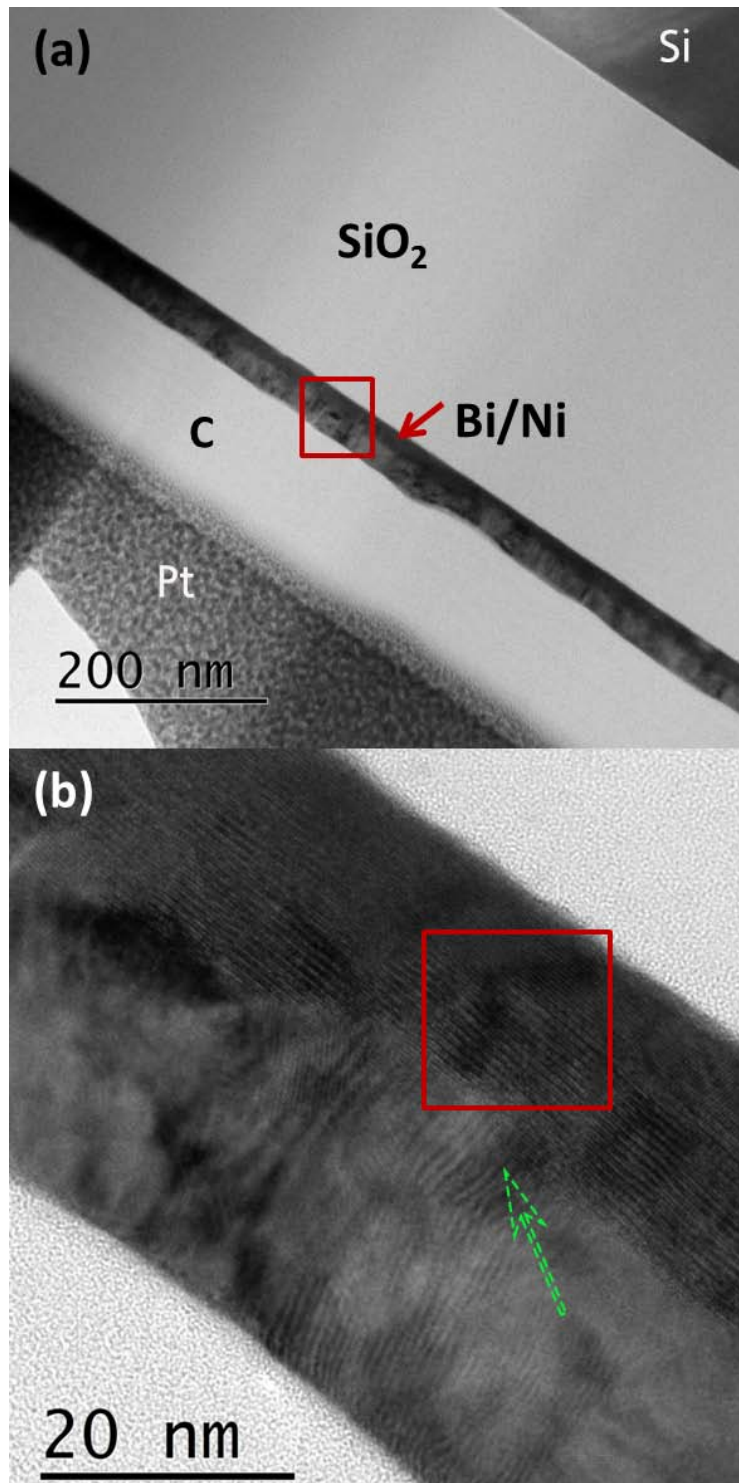


Figura 4.21: (a) Imagem de baixa aumento obtida por TEM da seção transversal da amostra Bi38nm/Ni40nm; (b) imagem de TEM da região marcada em (a) pelo quadrado.

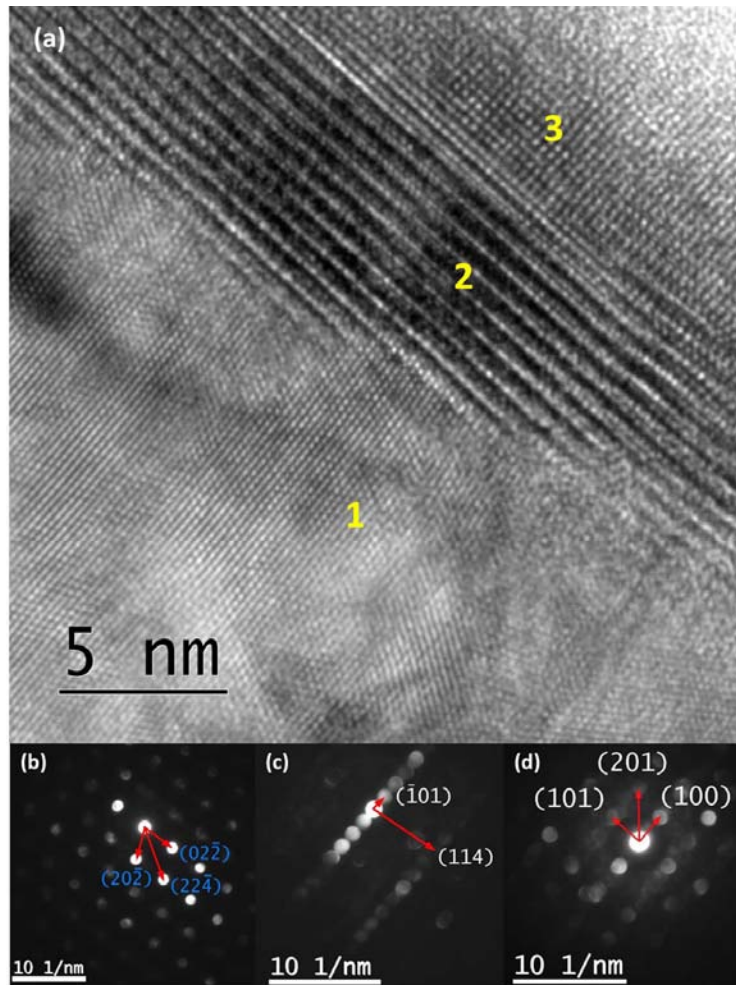


Figura 4.22: (a) imagem de HRTEM da região marcada pelo quadrado na Figura 4.21 (b) e padrão de CBED para (b) região 1; (c) região 2 e (d) região 3 marcada em (a).

indexado aos planos de difração $(02\bar{2})$, $(22\bar{4})$ e $(20\bar{2})$ da estrutura CFC do Ni em eixo de zona $[111]$; o padrão em (c) foi indexado à superestrutura NiBi_3 ; como na amostra anterior, o padrão em (d) não pôde ser indexado como Bi puro, sendo mais provavelmente atribuíveis aos planos de difração (101) , (201) e (100) da estrutura de uma célula unitária pseudo-hexagonal do NiBi em eixo de zona $[010]$. Este resultado não está de acordo com os resultados da literatura [24], a qual mostra que o NiBi deve ser formado próximo da camada de Ni e que NiBi_3 deve ser formado no lado da camada de Bi. Isto é devido ao processo de difusão no presente trabalho que é de não-equilíbrio do Ni e ao fato da espessura de Bi ser muito fina contendo um número finito de átomos.

Esta amostra também foi estudada utilizando JEOL ARM na Universidade de Harvard-EUA e os resultados são apresentados na Figura 4.23 e 4.24. Para esta análise foi utilizada o modo campo escuro anular de alto ângulo (HA-

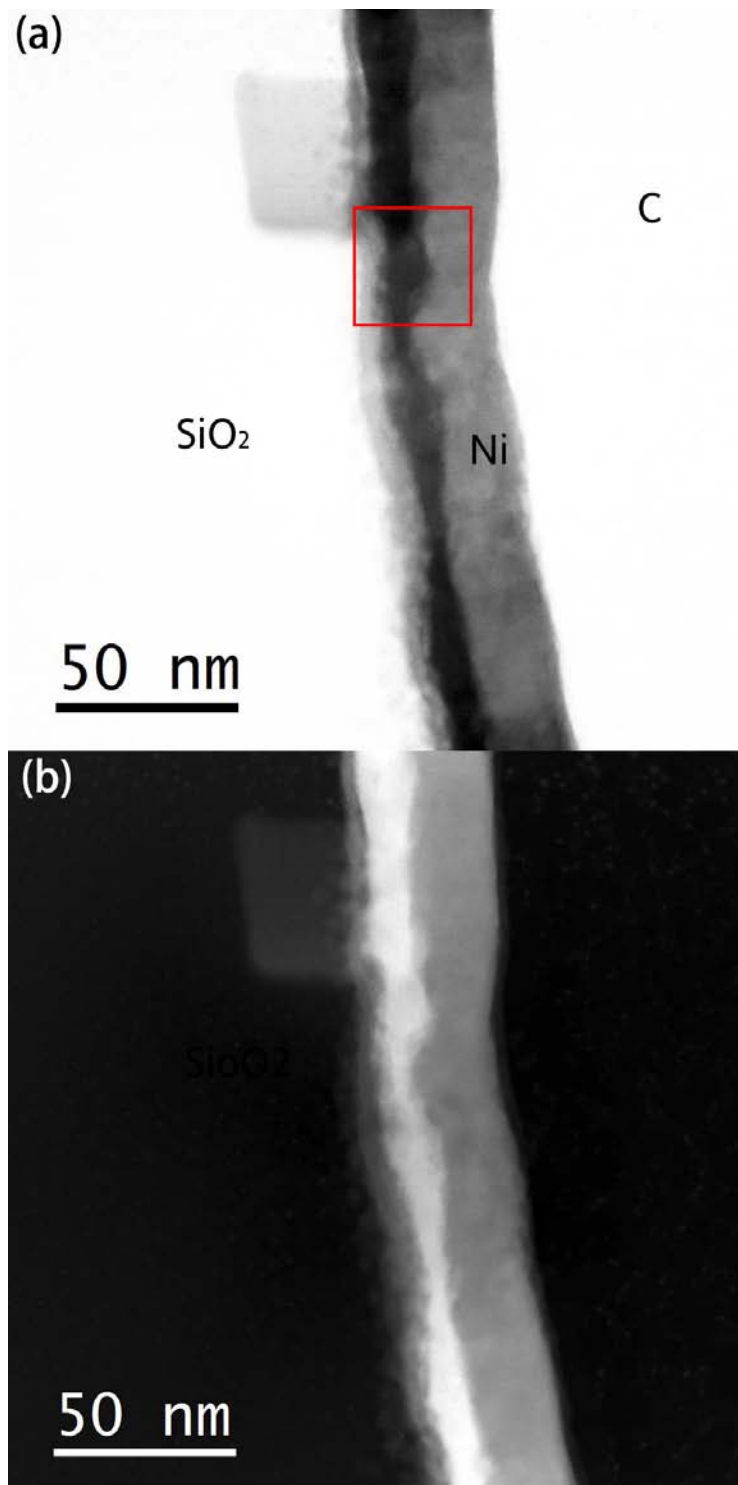


Figura 4.23: Imagem de baixo aumento em (a) campo claro, (b) campo escuro obtida no modo STEM-HAADF da seção transversal da amostra Bi38nm/Ni40nm.

ADF) no STEM, onde é possível obter informação devido ao peso atômico da amostra. No detector HAADF, os elétrons que não são espalhados no ângulo de Bragg são coletados e como resultado, sua intensidade é aproximadamente proporcional à Z^2 [55]. A imagem por STEM-HAADF da amostra é mostrada na Figura 4.23 (b), a qual apresenta uma faixa central com contraste mais intenso entre duas regiões com menos contraste. A camada da superestrutura com alto-Z que difrata mais elétrons é a região mais clara e as camadas de Ni e de Bi com baixo-Z aparecem mais escuras.

Na Figura 4.24 (a) é apresentada uma imagem em campo claro de HRSTEM da região marcada em Figura 4.23 (a) pelo quadrado. Já na Figura 4.24 (b) é mostrada a imagem ampliada na região indicada em (a). As distâncias entre os planos atômicos foram medidas. Observam-se duas redes de parâmetro diferentes apresentando uma interface coerente, a qual está indicada com a linha verde. Os pontos na FFT correspondente foram indexados ao plano (101) com um parâmetro de rede $d = 0,703$ nm do NiBi_3 (ponto 1) e ao plano (101) com $d = 0,297$ nm do NiBi (ponto 2). Isto pode ser devido à concentração do Ni neste cristal ser diferente e por isso uma parte formou NiBi_3 e a outra parte NiBi.

As distribuições elementares foram verificadas qualitativamente por EDXS no modo STEM nesta amostra. Na Figura 4.25 (a) é apresentada uma imagem no modo STEM em campo claro e os perfis de intensidade da linha de varredura por EDXS. A linha vermelha indica a posição de varredura. Pode-se ver claramente que existem quatro camadas, C, Ni, Bi e Si, respectivamente, da esquerda para a direita. No entanto, na camada Bi a concentração de Ni não cai para zero, a qual aumenta na região próxima à interface Bi/SiO₂. Como mencionamos anteriormente, a interface definida Bi/SiO₂ mostra que a seção transversal da amostra é bem preparada por FIB e o aumento na concentração de Ni não é devido à preparação da amostra. Para excluir a possibilidade da linha de varredura ter passado por uma nanopartícula de Ni na interface Bi/SiO₂, mapeamento elementar foi realizado. A Figura 4.25 (b) mostra que o mapa de Ni da região mostrada na Figura 4.25(a) apresenta claramente uma difusão significativa de Ni ao longo da espessura da camada Bi e um aumento de concentração de Ni nas interfaces Bi/SiO₂. Além disso, foi realizada uma análise da distribuição média dos elementos como mostrado na Figura 4.25 (c) e os resultados são mostrados na Figura 4.25 (d). A partir desta figura, pode-se ver que a distribuição média elementar é a mesma que o resultado da varredura de linha. Todos os resultados confirmaram que na interface Bi/SiO₂ há um aumento da concentração de Ni.

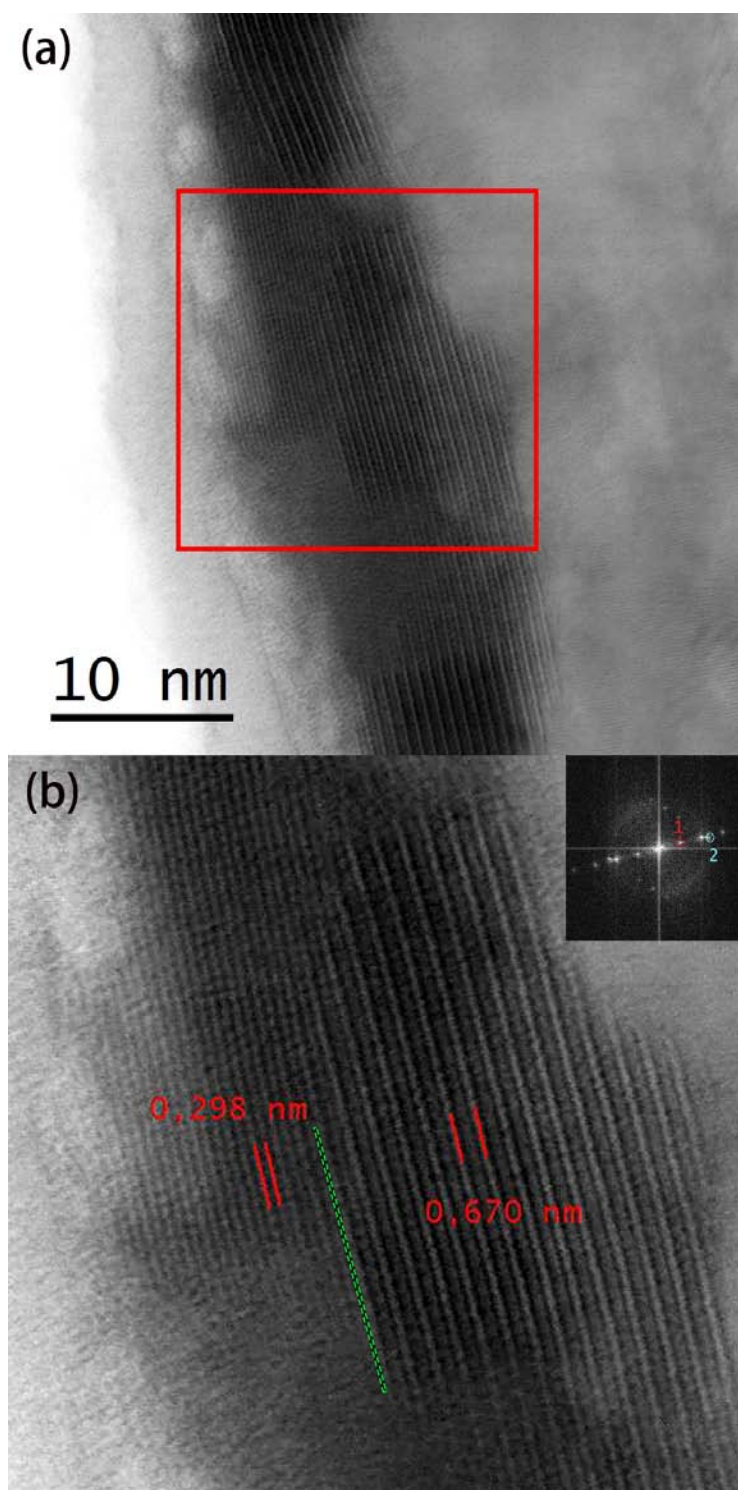


Figura 4.24: (a) Imagem em campo claro HRSTEM da região indicada na Figura 4.23 (a) e (b) imagem ampliada da região indicada em (a) pelo quadrado. As distâncias interplanares estão indicadas. A FFT é mostrada na inserção. Ponto 1 corresponde ao plano (101) do NiBi_3 e ponto 2 corresponde ao plano (101) do NiBi .

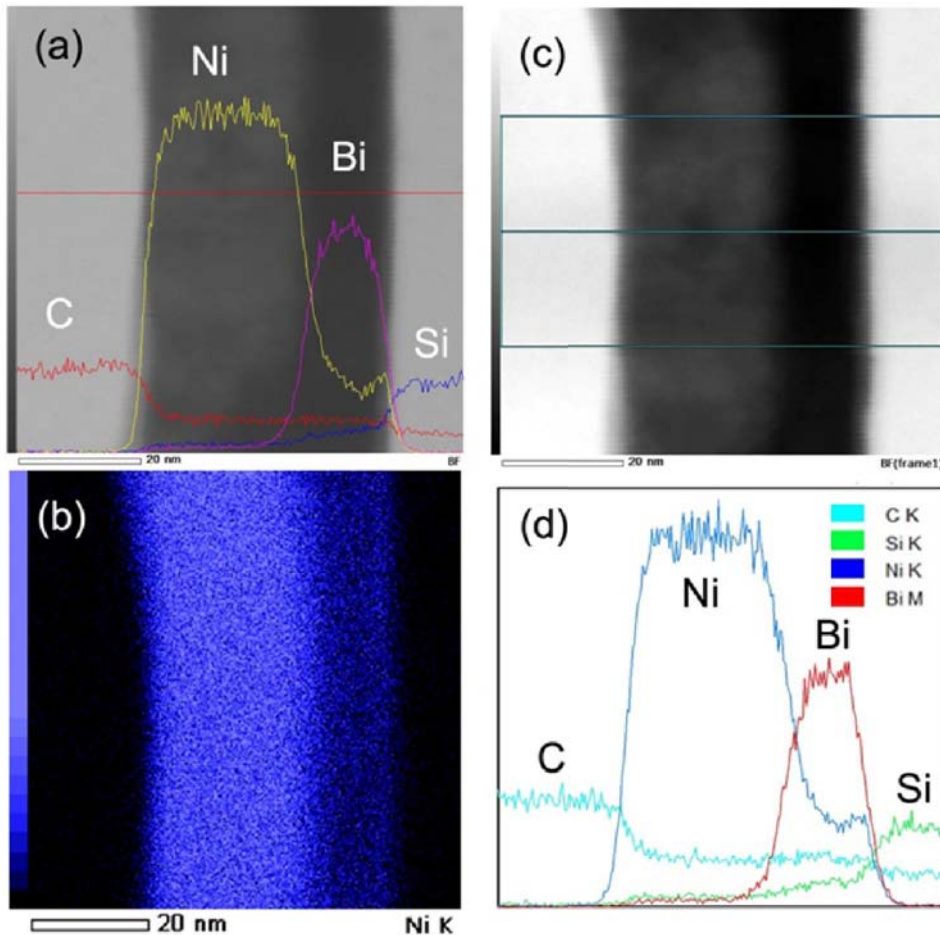


Figura 4.25: (a) Imagem em campo claro de STEM da seção transversal da amostra Bi38nm/Ni40nm e o perfil de intensidade característica dos elementos indicados através a linha de varredura por EDXS, a linha vermelha descreve as posições de EDXS varredura de linha. Observa-se um aumento de concentração de Ni na interface Bi/SiO₂; (b) mapeamento EDS/STEM de distribuição de Ni na seção transversal, um aumento de concentração de Ni na interface de Bi/SiO₂ foi observado também; (c) Imagem em campo claro de STEM da mesma região com (a); (d) o perfil de varredura por EDXS na área marcada em (c) pelo retângulo. Mesmo para a área média, um aumento da concentração de Ni ainda pode ser observado claramente semelhante ao resultado em (a).

4.3.6

Sistema (Bi20nm/Ni10nm) x 2

Um sistema de multicamadas (Bi20nm/Ni10nm) x 2 foi preparado de acordo com a proporção molar de Ni e Bi \approx 1:1. Tendo conhecimento do processo de difusão que ocorre entre Ni e Bi foi preparado um sistema de quatro camadas (Bi/Ni/Bi/Ni) ao invés de duas camadas, isto para facilitar a interdifusão entre Bi e Ni. Os resultados obtidos para o transporte elétrico mostra que a transição supercondutora só tem um estágio. Os resultados de nanoanalíticos estão mostrados a seguir.

Um par de imagens em campo claro e campo escuro da seção transversal do sistema (Bi20nm/Ni10nm) x 2 obtidas por TEM são apresentadas na Figura 4.26. É possível observar três regiões distintas: substrato de SiO₂, filmes finos de Bi/Ni com espessura de aproximadamente 40 nm e uma camada protetora de C. É verificado que a camada já interdifundida de Bi/Ni apresenta uma faixa com aparência de uma super-rede, a qual possui uma espessura de aproximadamente 32 nm e é paralela à interface SiO₂/Bi. Para estudar a estrutura desta camada, a região marcada pelo quadrado foi analisada utilizando HRTEM. A Figura 4.27 mostra os resultados obtidos.

Pode-se observar praticamente que toda camada é formada pela superestrutura com distância entre os planos atômicos aproximadamente de 0,667 nm correspondendo ao plano (101) do NiBi₃. Uma interface (marcada com a linha verde) no meio da amostra pode ser observada. No entanto, nenhuma camada de Ni é visível na interface entre as duas superestruturas, somente uma camada de Ni próxima à camada protetora de C foi observada. A partir do padrão da FFT pode-se verificar que as duas camadas têm a mesma estrutura cristalina, porém com pequena variação da orientação. Pode ser observado, também, na camada interdifundida se manifestam domínios com pequenas diferenças de orientação cristalográfica e, ocasionalmente, são observadas discordâncias de desajustes atômico.

Na Figura 4.28 é apresentada uma imagem de STEM em campo claro da mesma região mostrada na Figura 4.27 juntamente com os perfis de intensidade da varredura em linha por EDXS. A linha reta vermelha mostra a posição da linha de varredura. O perfil de Ni apresenta claramente uma difusão significativa do Ni e do Bi ao longo da espessura da camada.

Verifica-se que, mesmo nesta geometria de deposição de 4 camadas, como duplos pares difusores, se forma rapidamente durante o próprio processo de deposição uma única camada interdifundida de NiBi₃ com algum acúmulo de Ni na interface da última camada depositada.

A partir dos resultados de EDXS verificamos que não existe um pico de

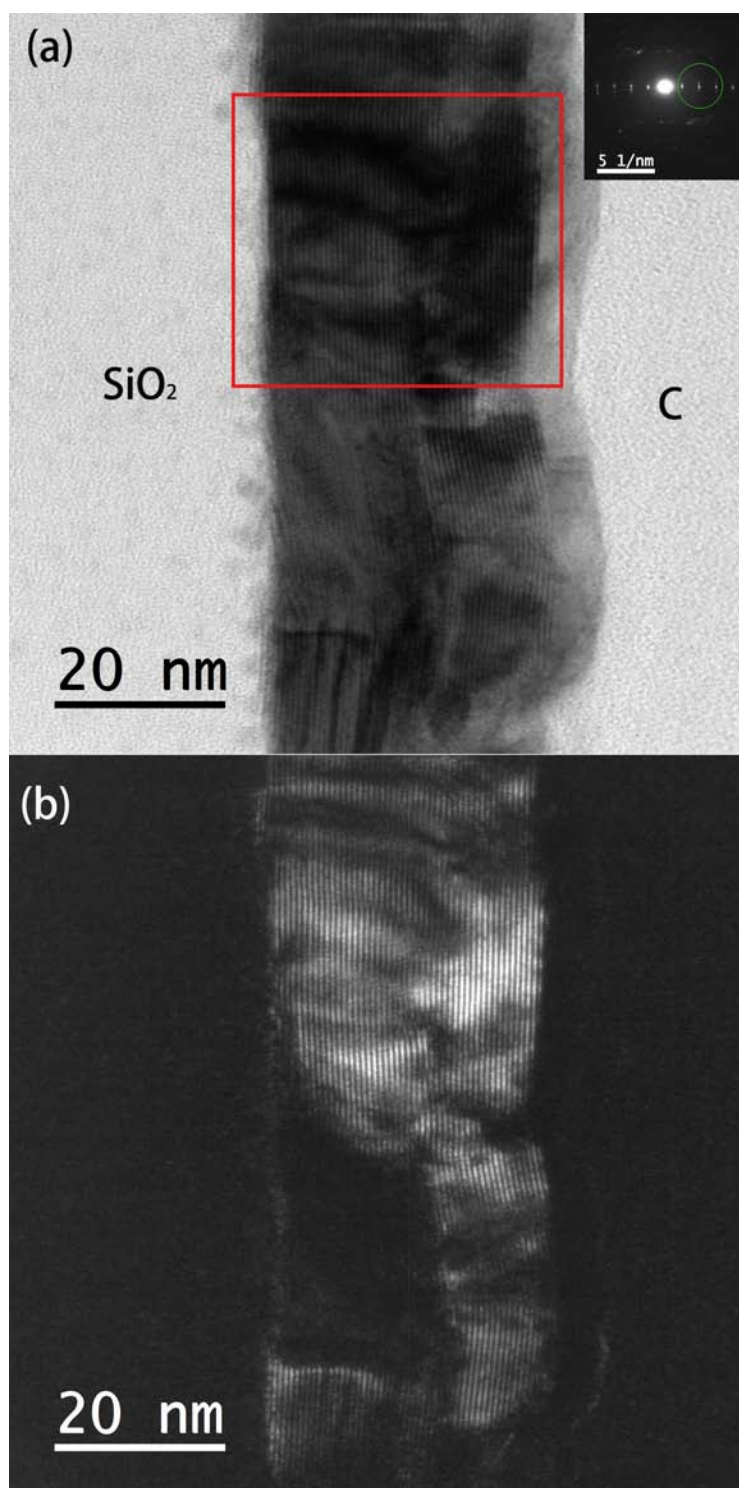


Figura 4.26: Imagem em (a) campo claro no modo TEM com padrão de difração de área selecionada e (b) campo escuro no modo TEM, obtido selecionando os spots indicados no padrão de difração, da seção transversal da amostra (Bi20nm/Ni10nm) x 2.

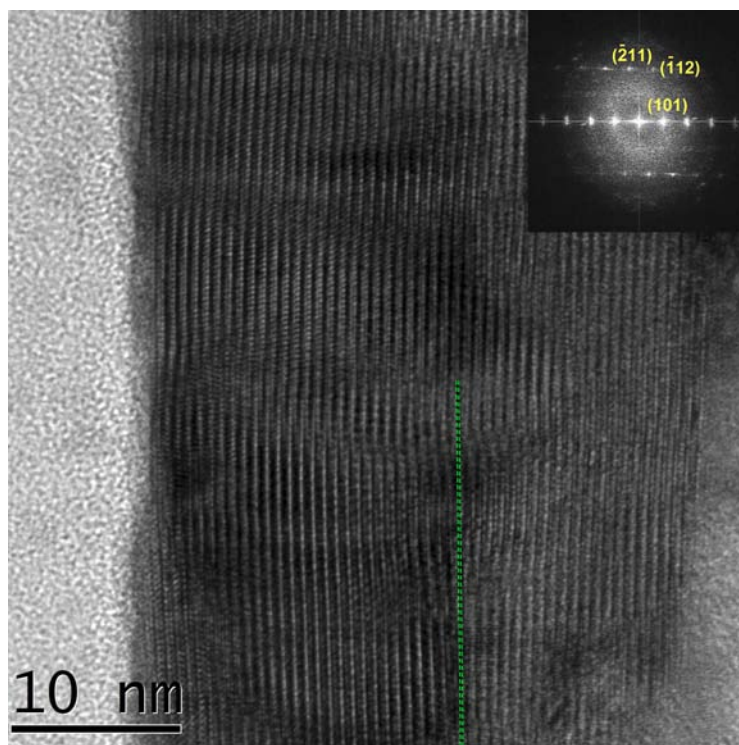


Figura 4.27: Imagem de HRTEM da região marcada em Figura 4.26(a). A inserção mostra a reduzida da FFT.

PUC-Rio - Certificação Digital N° 1312993/CA

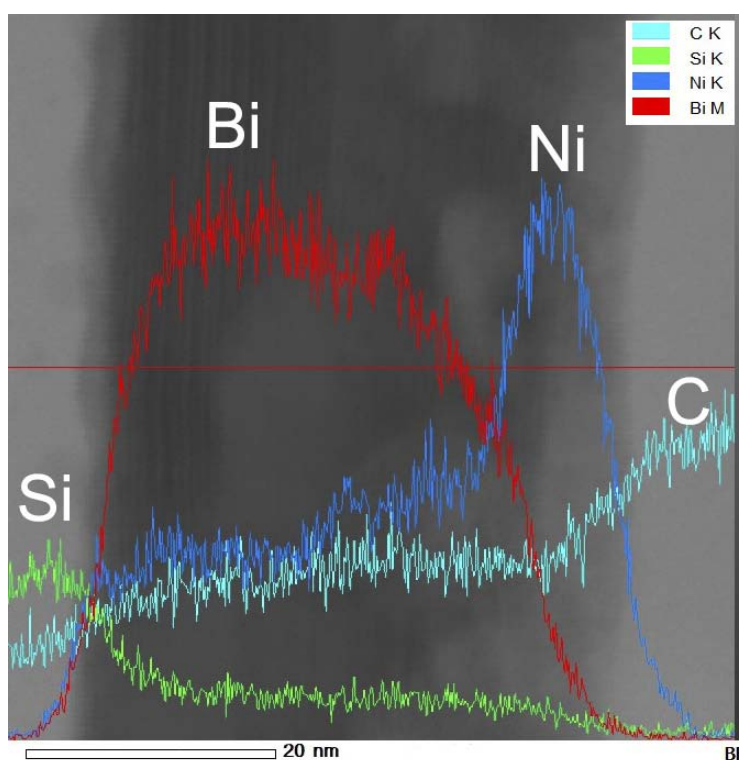


Figura 4.28: Imagem em campo claro obtida no modo STEM e os perfis de intensidade da linha de varredura por EDXS. A linha reta vermelha descreve as posições da varredura em linha por EDXS.

concentração de Ni próximo da camada de SiO₂, o que indica que não foram formados NiBi. Com isso, o diferente comportamento observado na diminuição de T_c desta amostra poderia ser devido ao efeito de proximidade juntamente com o campo de dispersão da camada de Ni, comparando com a amostra de filmes finos Bi/Ni com Ni de 2 nm.

4.3.7

Discussão

A partir dos resultados deste capítulo é verificada que a supercondutividade foi observada em sistema Bi/Ni preparado a temperatura ambiente por PLD. Quando a espessura de Ni é fina (2 nm), nenhum sinal ferromagnético foi detectado a 10 K e isto está de acordo com o resultado reportado na literatura [14]. A microestrutura da seção transversal mostra que não há camada de Ni puro sobre a camada Bi, embora tenha sido depositado uma camada de Ni com espessura de 2 nm. Muito provavelmente os átomos de Ni foram difundidos na camada Bi e formaram compostos intermetálicos Ni-Bi. A FFT da imagem de HRTEM confirmou a existência de NiBi₃ na amostra. A análise de EDXS mostra que Ni e Bi se encontram misturados por processo de interdifusão.

Depositando mais Ni na parte superior, as medidas magnéticas mostram que a amostra é ferromagnética a 10 K. Embora os átomos de Ni ainda possam penetrar na camada de Bi, uma fina camada de Ni (perto da camada de C) pode ser observada na microestrutura da seção transversal, o que confirmou o resultado das medidas magnéticas.

Com o aumento da espessura de Ni depositado, observou-se uma transição de dois estágios nas medidas de transporte elétrico. O estudo em HRTEM mostra claramente a formação de compostos NiBi₃ e NiBi. A partir da literatura [26, 27] sabemos que as duas fases têm quase a mesma T_c , no entanto, foi descoberto que a T_c dos dois compostos diminui de forma diferente com o campo magnético externo aplicado. Uma vez que a transição de dois estágios aparece apenas na amostra com mais Ni, há sempre uma camada de Ni extra na amostra. Devido ao campo disperso da camada de Ni, a T_c do NiBi₃ diminuiu muito mais rapidamente do que no NiBi e como resultado, a transição de dois estágios foi observada na amostra.

Todos os resultados deste capítulo indicam que a supercondutividade no sistema Bi/Ni é mais provavelmente devido à formação de compostos intermetálicos Ni-Bi. No entanto, ainda não podemos excluir outras possibilidades relatadas na literatura [15-18]. No capítulo 6 relatamos os resultados experimentais da amostra Ni-Bi preparada a 4,2 K e então podemos mostrar que

todas as outras possibilidades não se confirmam. Neste capítulo, NiBi₃ e NiBi foram observados, porém não podemos definir se a formação dos compostos intermetálicos ocorre durante a deposição de PLD ou durante a preparação de seção transversal da amostra por FIB. Após os experimentos de baixa temperatura, sabemos claramente que a formação de NiBi₃ e NiBi não ocorre durante a preparação de seção transversal da amostra por FIB e os resultados serão mostrados no capítulo 6.

A formação de NiBi e NiBi₃ verificada neste trabalho é bem diferente dos resultados encontrados na literatura [24]. Como mostrado na Figura 4.29 (a), a formação de NiBi e NiBi₃ em um par difusor Ni-Bi recozido a alta temperatura é sempre Ni, NiBi, NiBi₃ e Bi. Isso ocorre porque a primeira reação é:



Em seguida, a fase NiBi₃ formada pode reagir com a camada de Ni e depois formar NiBi, como:



Neste caso, a fase NiBi que contem mais Ni está sempre próxima da camada de Ni e a fase NiBi₃ que é rica em Bi ficará sempre próxima da camada Bi.

Neste trabalho, a formação das fases NiBi e NiBi₃ é semelhante à mostrada na Figura 4.29 (b). A fase NiBi que é rica em Ni foi formada longe da camada de Ni, mas perto do substrato SiO₂. Entre o Ni e NiBi forma-se a fase NiBi₃ que é rica em Bi. Ambos os resultados de CBED e EDXS confirmaram essa observação. Estes resultados não estão de acordo com os resultados em sistemas maciços (bulk), onde é mostrado que a fase rica de Ni (NiBi) sempre se forma perto da camada de Ni e a fase rica de Bi (NiBi₃) está próxima da camada Bi. Em sistemas maciços, a espessura de camadas Ni ou Bi é considerado infinita: há espaço suficiente para Ni ou Bi difundir, o processo é isotérmico e o tempo pode ser controlado facilmente. Nas amostras preparadas neste trabalho, primeiro, a espessura é muito fina (< 100 nm) e a quantidade dos átomos é limitada; segundo, a deposição por laser pulsado não é um processo de equilíbrio, embora o substrato esteja à temperatura ambiente a energia dos átomos de Ni que chegam ao substrato é muito alta. Quando os átomos de Ni atingem as camadas de Bi, eles podem penetrar a camada facilmente. No entanto, como o coeficiente de difusão de Ni em SiO₂ é muito pequeno, os átomos de Ni param na interface. Como resultado, existe um processo de acumulação dos átomos de Ni na interface Bi/SiO₂ e este processo criará um gradiente de concentração de Ni para desacelerar os átomos de Ni provenientes da camada de Ni. Neste caso, o NiBi é formado perto da interface SiO₂/Bi. Como a solubilidade dos átomos de Ni em Bi é muito pequena de

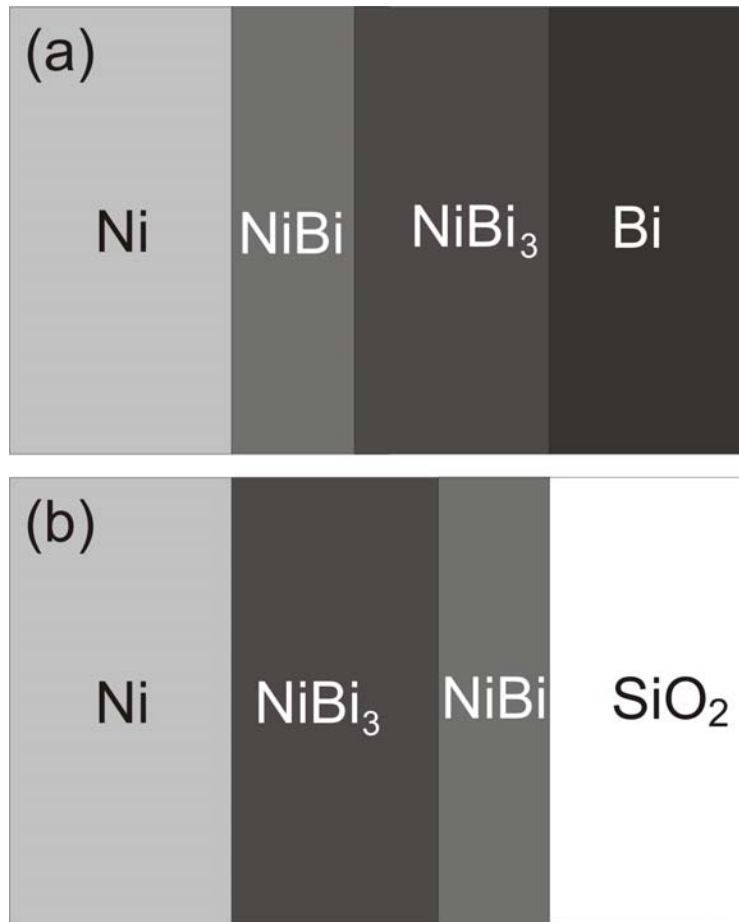


Figura 4.29: (a) Ilustração das camadas que se pode esperar da termodinâmica e dos estudos na literatura em sistemas infinitos [24]. (b) Estruturas formadas neste estudo.

acordo com diagrama de fases [24], os átomos de Ni que passam pela camada Bi trocando posições com as lacunas da rede de Bi e formam a fase NiBi₃. É por isso que a concentração de Ni na camada Bi é menor do que em ambos os lados em algumas amostras.

Foi observado que a espessura das camadas de NiBi₃ diminui com o aumento das camadas de Ni. Considerando que as reações da formação da fase NiBi ocorrem sempre após a formação de NiBi₃ e consome a fase NiBi₃, é fácil entender que quanto mais NiBi se formar, menos NiBi₃ é deixado já que a espessura da camada Bi é fixa.

Com os resultados observados, podemos concluir que a supercondutividade no sistema de Bi-Ni bicamada surge devido a formação de intermetálicas de Ni e Bi (NiBi e NiBi₃). A transição supercondutora de dois estágios é por causa de comportamento diferente de NiBi e NiBi₃ em campo magnético da camada de Ni.