

6

Sistema Filmes Finos Tricamadas de Bi/Ni/Bi

A partir do estudo apresentado nos capítulos 4 e 5 podemos concluir que a supercondutividade em sistemas Ni/Bi é devido à formação de fases intermetálicas NiBi_3 ou NiBi como resultado de um processo de interdifusão. A fim de excluir outras interpretações e dar mais evidência à nossa conclusão, amostras de sistema $\text{Bi}35\text{nm}/\text{Ni}5\text{nm}/\text{Bi}35\text{nm}$ foram preparadas na temperatura 4,2 K. Nesta temperatura não ocorre difusão e a reação entre Ni e Bi durante a deposição devido a baixa energia térmica dos átomos quem chegam ao substrato.

Para realizar este estudo, as amostras foram preparadas em uma fonte de clusters no Laboratório de Filmes Finos c/ Fonte de Clusters do CBPF. Neste equipamento, diferentes materiais metálicos podem ser depositados por evaporação térmica a uma temperatura de até 1,8 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.

6.1

Propriedades de Transporte Elétrico

A primeira camada depositada foi de Bi puro com espessura de 35 nm, que foi produzida em 4,2 K. Esta camada de Bi é amorfa e apresenta uma transição supercondutora. Na Figura 6.1 (a) pode-se ver a transição supercondutora na temperatura próxima de 6 K para este filme de Bi. Com o aumento da temperatura, o filme de Bi amorfo começa cristalizar em 20 K (a temperatura de cristalização depende da espessura do filme Bi [70]) e a estrutura se torna romboédrica. Uma vez que o Bi cristalino é semi-metálico e o Bi amorfo é metálico, a resistividade da camada de Bi aumentou com a cristalização. Após o recozimento a 100 K, a amostra foi resfriada e na curva $RvsT$ ainda há uma transição muito pequena a 4 K, as curvas de resfriamento e aquecimento quase não tem diferença, mostrando que a desordem na amostra diminuiu drasticamente devido ao recozimento. A fim de remover completamente a supercondutividade, a camada de Bi foi aquecida até

a temperatura ambiente e não apresentando mais a transição supercondutora. Esta observação indica, claramente que existe Bi cristalino no substrato, que não é supercondutor.

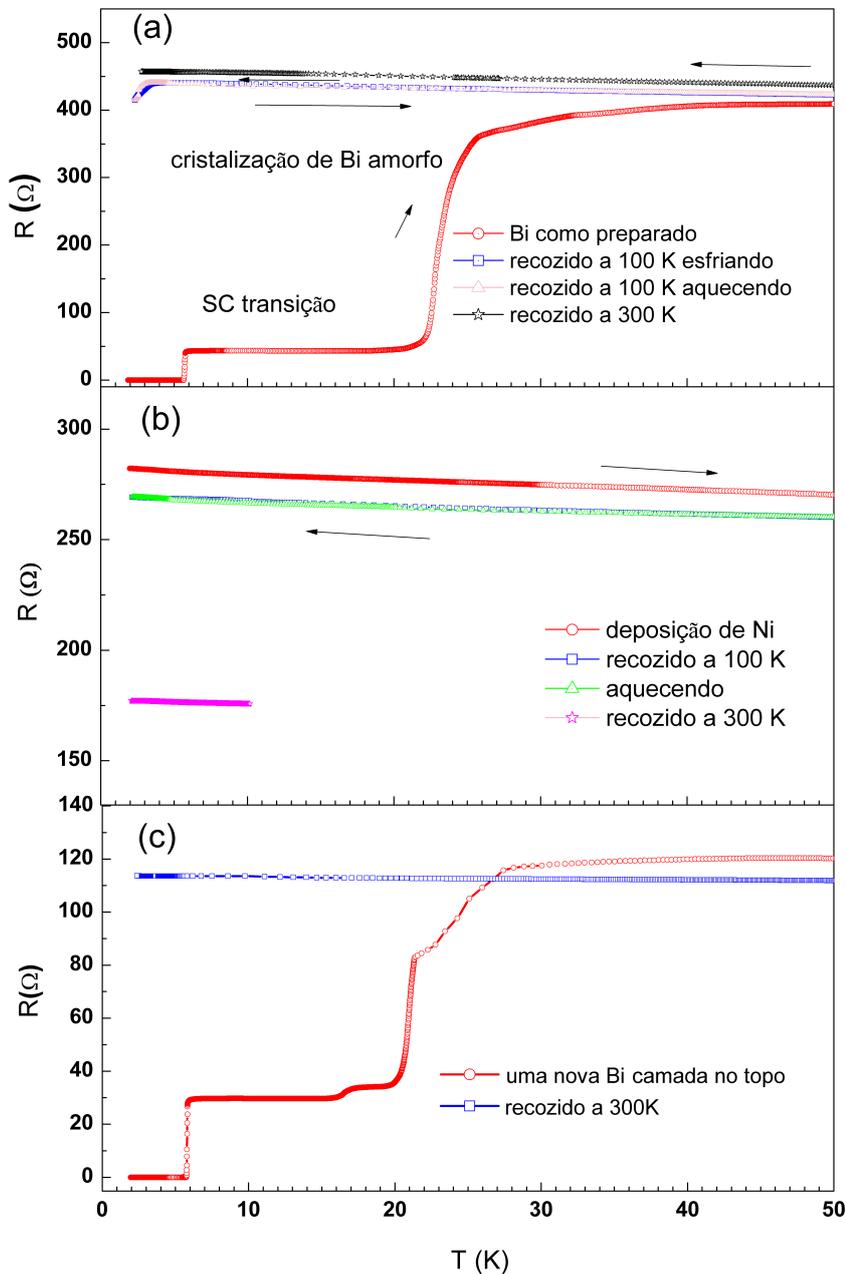


Figura 6.1: Resistência em função da temperatura para (a) camada de Bi puro antes e após do recozimento, mostrando que o Bi amorfo é supercondutor e quando cristaliza na estrutura romboédrica, perde a supercondutividade; (b) camada de Bi recozida com 5 nm de Ni depositado a 4,2 K no topo e (c) camada de Bi depositada em cima de Ni a 4,2 K para ter uma camada Bi supercondutora novamente e depois recozida a 300K para ter uma nova interface de cristalino Bi e Ni.

A camada de Bi não supercondutora foi resfriada para 4,2 K novamente

e a essa temperatura uma camada de Ni de espessura de 5 nm foi depositada no topo da camada de Bi. As espessuras das camadas foram definidas com os resultados do capítulo 4, mantendo sempre uma transição supercondutora. Nestas espessuras sempre existe a transição de supercondutividade nas amostras. Depois da deposição de Ni, há uma interface de Ni e Bi na amostra, no entanto, nenhuma transição supercondutora é observada até 1,8 K, como mostrado na Figura 6.1 (b). A amostra foi recozida a 100 K e 300 K e resfriada para 1,8 K e ainda assim não apresentou uma transição supercondutora. Com o recozimento a 300 K ocorreu uma queda na resistividade devido à diminuição na densidade dos defeitos na camada de Ni, além do que não foi mais observada recristalização do Bi amorfo.

Foi relatado que a supercondutividade não depende da ordem de deposição [31], neste caso foi depositada outra camada de Bi de 35 nm de espessura sobre a camada de Ni em 4,2 K. Figura 6.1 (c) mostra as curvas de resistência em função de temperatura. Como esperado, o Bi em estado amorfo ainda mostra uma supercondutividade, no entanto, perde novamente a supercondutividade após o recozimento a 300K.

Nas amostras depositadas a baixa temperatura é difícil formar compostos intermetálicos de Ni e Bi, uma vez que a temperatura de preparação é muito baixa e os átomos de Ni e Bi não possuem mobilidade atômica para difusão ou energia suficiente para reagir uns com os outros. Neste caso, os resultados mostram que as amostras de Ni/Bi bicamadas ou tricamadas possuem interface de Ni-Bi, mas não apresentaram transição supercondutora até 1,8 K. Portanto, a supercondutividade não foi induzida pela interface Ni/Bi que existe nas amostras, nem na camada de Bi e nem na camada de Ni.

6.2

Caracterização Microestrutural da Seção Transversal

A microestrutura da seção transversal da amostra Bi35nm/Ni5nm/Bi35nm foi estudada e os resultados são mostrando nas Figuras 6.2 e 6.3.

A seção transversal da amostra Bi35nm/Ni5nm/Bi35nm preparada a 4,2 K mostra claramente uma estrutura em tricamadas, com duas camadas de Bi e uma camada de Ni no meio que pode ser observada na Figura 6.2(a). A Figura 6.2(b) apresenta uma imagem em HRTEM, obtida na região indicada pelo quadrado vermelho na Figura 6.2(a), a qual mostra que a camada de Bi é cristalina. Foi realizada uma transformada de Fourier (FFT) na imagem, e os spots na FFT correspondentes foram indexados aos planos atômicos (01 $\bar{1}$), (024) e (015), com os parâmetros de rede de 0,227 nm, 0,165 nm e 0,203 nm, respectivamente. Estes valores estão de acordo com o padrão de difração

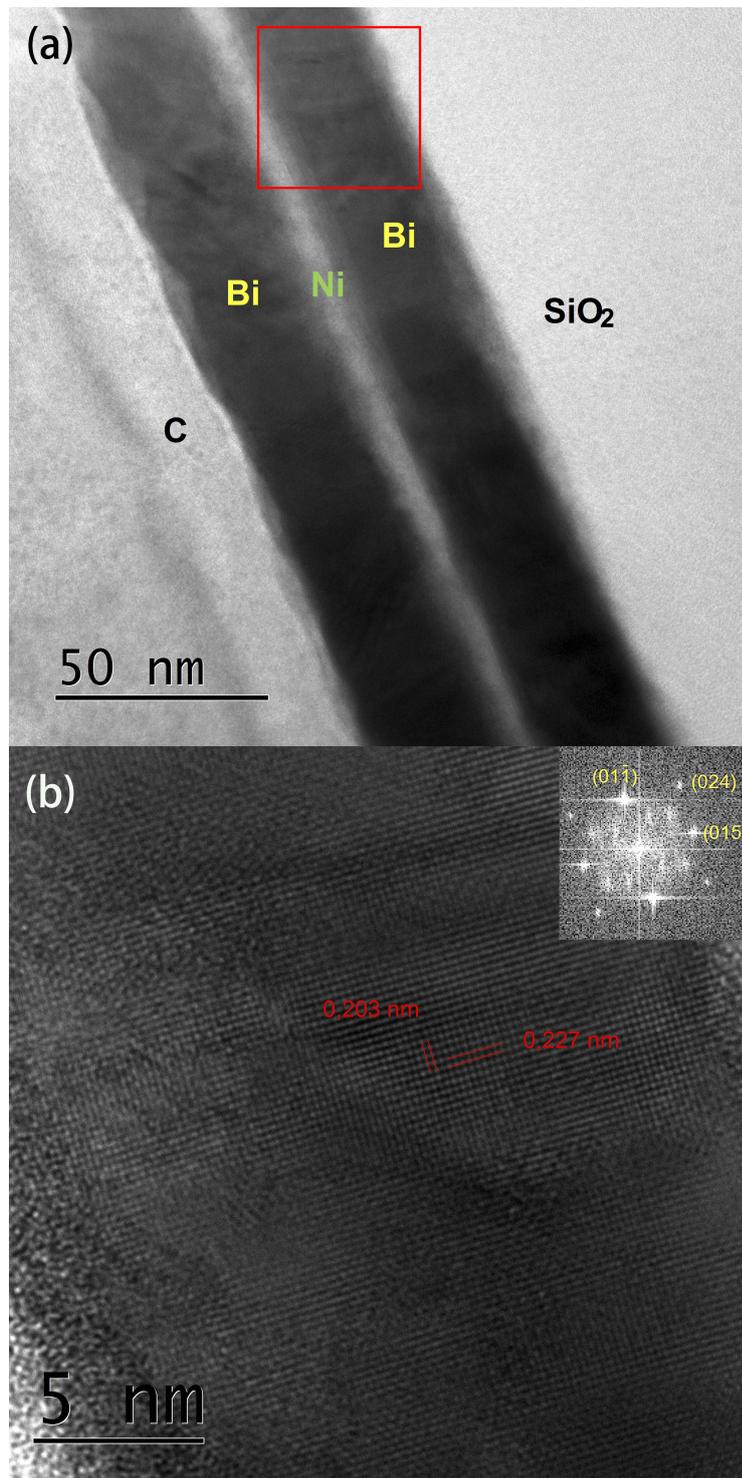


Figura 6.2: (a) Imagem obtida por TEM da seção transversal da amostra Bi35nm/Ni5nm/Bi35nm; (b) imagem de HRTEM da região marcada em (a) e a inserção mostra a FFT da imagem.

simulado da estrutura rômica do Bi em eixo de zona [100]. No entanto, verificou-se que a camada de Ni depositada a 4,2 K ainda é amorfa mesmo após o recozimento à temperatura ambiente. Nenhuma evidência da formação de NiBi ou NiBi₃ foi encontrada. Nenhuma superestrutura foi observada entre as camadas Ni e Bi.

A distribuição linear de Bi e Ni é verificada qualitativamente por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDXS). A imagem de STEM em campo claro, a posição de varredura e os resultados da microanálise são mostrados na Figura 6.3.

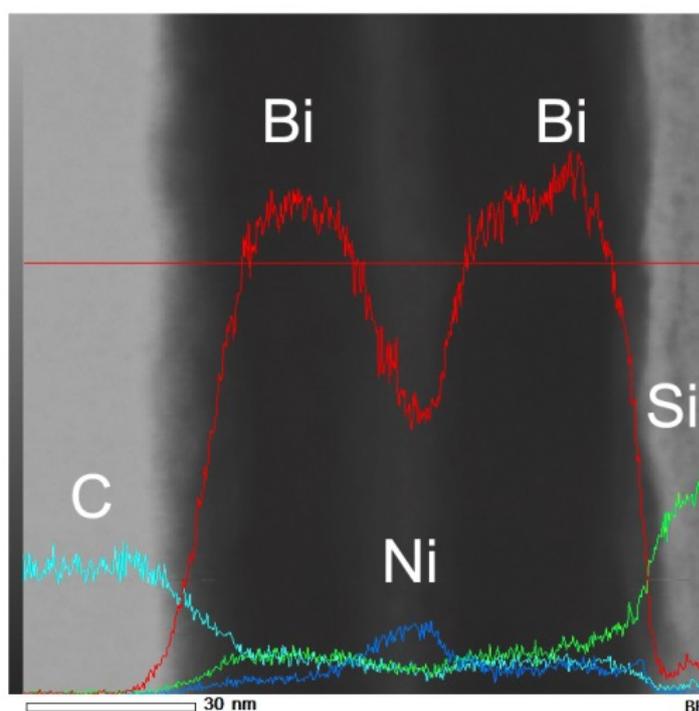


Figura 6.3: Imagem em campo claro de STEM da seção transversal da amostra Bi35nm/Ni5nm/Bi35nm e o perfil de intensidade da linha de varredura por EDXS, a linha vermelha descreve as posições da varredura em linha por EDXS.

Na Figura 6.3 observa-se que a varredura em linha mostra claramente o aumento do sinal para as camadas Bi (linha vermelha). A distância entre as camadas consecutivas de Bi é de aproximadamente 5 nm. Correlacionada com as camadas de Bi, aparecem redução nos sinais de Ni (linha azul), e na posição de camada clara no meio o sinal de Ni aumentou, confirmando a estrutura de tricamada Bi/Ni/Bi.

O estudo microestrutural da amostra preparada em baixa temperatura revela que a interdifusão entre Ni e Bi não ocorre e, portanto, não forma compostos intermetálicos NiBi ou NiBi₃. Isto está de acordo com o reportado na literatura de que, à temperatura ambiente, o par Ni/Bi não reage, sendo que

a formação de NiBi_3 ou NiBi ocorre apenas em temperaturas mais elevadas [29]. Os resultados indicam que, se não houve interdifusão entre Ni e Bi, a amostra não é supercondutora. A supercondutividade não é devido a interface de Ni e Bi. A partir do estudo de microestrutura sabe-se que a camada de Ni ainda é amorfa, então a interface é, de fato, entre um Ni amorfo e Bi cristalino. Mesmo assim, a camada de Bi não apresenta supercondutividade. Por isso a interpretação de uma fina camada de Bi amorfo na interface pode ser descartada [20]. Pode-se ainda argumentar que a supercondutividade é devido ao Ni cristalino e Bi cristalino, pois já foi relatado que as amostras preparadas a 110 K apresentam supercondutividade a 4 K e estas apresentam Ni e Bi cristalinos [31]. Uma nova experiência é necessária para esclarecer este argumento, preparar uma camada de Ni à temperatura ambiente e uma camada de Bi a 4,2 K, a fim de ter obter uma interface cristalina de Bi/Ni.