

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**AVALIAÇÃO DO "MAGNETRON
SPUTTERING" COMO TÉCNICA PARA
OBTENÇÃO DE $M_G B_2$.**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Manoela Adams de Almeida

Santa Maria, RS, Brasil

2014

**AVALIAÇÃO DO "MAGNETRON SPUTTERING" COMO
TÉCNICA PARA OBTENÇÃO DE $M_G B_2$.**

Manoela Adams de Almeida

Defesa de projeto apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da
Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS), como requisito parcial para
a obtenção do grau de
Mestre em Física

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Schelp

Santa Maria, RS, Brasil

2014

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Dissertação de Mestrado

**AVALIAÇÃO DO "MAGNETRON SPUTTERING" COMO TÉCNICA
PARA OBTENÇÃO DE $M_G B_2$.**

elaborada por
Manoela Adams de Almeida

como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre em Física

COMISSÃO EXAMINADORA:

Luiz Fernando Schelp, Dr.
(Presidente/Orientador)

Gilberto Luiz Ferreira Fraga, Dr. (UFRGS)

Leandro B. da Silva, Dr. (UFSM)

Santa Maria, 26 de agosto de 2014.

À minha vó.

AGRADECIMENTOS

Agradeço muito à minha família, mãe, vó, Lucca, que tiveram muita dedicação e cuidado comigo nestes tempos tão estressantes.

Agradeço ao Marcel por me aturar, saber distinguir as coisas, e ter muita paciência, tolerância e o apoio incondicional que foram sem dúvida, fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Às minhas amigas, que souberam me dar um colo e me ouvir, mesmo não entendendo nada de física. Aos meus colegas do LMMM, que me ensinaram e re-ensinaram várias vezes os mesmos processos e procedimentos para garantir que este trabalho fosse realizado, ao Callega, o Rafael e o Dieivase, por entenderem que sempre e mais uma vez eu precisava de uma ajudinha.

Aos professores do LMMM pela disposição em ajudar e até mesmo co-orientar este trabalho.

Ao meu orientador, Schelp, por me ensinar não só os processos físicos mas também por ser um grande exemplo de professor e profissional.

“Todas as vitórias ocultam uma abdicação”
— SIMONE DE BEAUVOIR

RESUMO

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

AVALIAÇÃO DO "MAGNETRON SPUTTERING" COMO TÉCNICA PARA OBTENÇÃO DE MgB_2 .

AUTOR: MANOELA ADAMS DE ALMEIDA

ORIENTADOR: LUIZ FERNANDO SCHELP

Local da Defesa e Data: Santa Maria, 26 de agosto de 2014.

Neste trabalho foram avaliadas as potencialidades e as limitações do "magnetron sputtering" como técnica de deposição de filmes finos de MgB_2 supercondutores. No lugar das técnicas tradicionais, como a co-deposição em substrato aquecido ou a deposição de multicamadas para tratamentos térmicos ex-situ, foi testada a rotina de deposição de multicamadas diretamente sobre alvo aquecido, "in situ".

As amostras foram depositadas sobre substratos de Si a partir de alvos de Mg e B. Elas foram obtidas pela deposição sucessiva e alternada de camadas de Magnésio e Boro, com temperaturas do substrato (in-situ) de $260^\circ C$ e $300^\circ C$ e ex-situ entre 560 e $800^\circ C$. Para aumentar a chance de fixação dos átomos de Mg no substrato já durante a deposição, as espessuras das camadas foram mantidas finas, com menos de uma dezena de planos atômicos. A composição e as propriedades estruturais das amostras produzidas foram analisadas a partir de difração de Raios-X.

Os resultados obtidos mostram que, na faixa de temperatura usada, o coeficiente de fixação do Mg sobre o B é significativo apenas até que a segunda ou terceira camadas atômicas sejam concluídas. A partir deste ponto, todo o magnésio que atinge o substrato é re-emitido. Como consequência, a obtenção de MgB_2 por sputtering na forma de multicamadas não é viável, pelo menos para espessuras maiores que décimos de nanômetros.

Palavras-chave: Supercondutividade. Filmes finos. MgB_2 .

ABSTRACT

Master's Dissertation
Post-Graduate Program in Physics
Federal University of Santa Maria

MAGNETRON SPUTTERING EVALUATION AS A TECHNIQUE FOR OBTAINING Mg_2 .

AUTHOR: MANOELA ADAMS DE ALMEIDA

ADVISOR: LUIZ FERNANDO SCHELP

Defense Place and Date: Santa Maria, August 26st, 2014.

In this work a survey of the potentialities and limitations of magnetron sputtering as a tool for the production of MgB₂ superconductors thin films has been made. Instead of the usual approaches, like co-deposition onto heated substrate or room temperature deposition of MgB multilayers for ex situ annealing, the direct deposition of multilayers onto heated substrate has been tested.

The samples have been deposited onto Si wafers from Mg and B targets. They have been produced by the alternated growth of Mg and B layers, holding the substrate temperature at 200 and 300 C during the deposition. Post deposition annealings were performed at temperatures ranging from 560 up to 800. In order to improve the sticking coefficient of Mg atoms at the substrate, the layers thicknesses were held under ten monoatomic layers. The composition and structural properties were determined by X-Ray diffraction.

The results have shown that, for the used temperatures, the Mg sticking coefficient onto B is just relevant until the second or third Mg monoatomic layer is completed. From this point, all Mg atoms impinging the substrate are re-emitted to the chamber atmosphere. As a consequence, the direct production of MgB₂ from the successive deposition of B and Mg are not effective, unless the layers thicknesses do not surpass a few tenths of nanometers.

Keywords: magnetron sputtering, multilayer.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Exemplo de transição para o estado supercondutor do tipo I em (a) e do tipo II em (b). Como exemplo do tipo I temos o Mercúrio, Hg, com uma transição bastante acentuada, ao contrário do tipo II que apresenta uma região intermediária, segundo Wu et. al	15
Figura 2.2 – Diferença entre um diamagneto perfeito, em (a) e um supercondutor do tipo I (efeito Meissner), em (b).	16
Figura 2.3 – Aqui são representados a estrutura de vórtices dos supercondutores do tipo II. No estado intermediário, os supercondutores deste tipo apresentam regiões normais, cercadas por regiões supercondutoras (a). Para temperaturas mais elevadas, dentro da região intermediária, os núcleos normais vão crescendo sob a região supercondutora ficando mais compactados, até destruir totalmente as supercorrentes (b).	17
Figura 2.4 – Representação da atração entre elétrons na formação dos pares de Cooper. Um elétron é atraído pela deformação na rede cristalina provocada por spin e momentos contrários.	18
Figura 2.5 – Representação dos resultados encontrados por Cooper, prevendo que a T_c tem dependência com o inverso da raiz da massa atômica.	19
Figura 2.6 – Representação da dependência do gap de energia com o valor da T_c de transição.	19
Figura 2.7 – Calor específico do Vanádio em função do inverso da temperatura absoluta. .	20
Figura 2.8 – Representação da estrutura cristalina de um supercondutor de alta temperatura crítica, $Y_1Ba_2Cu_3O_7$	21
Figura 2.9 – Representação da transição do MgB_2 para o estado supercondutor [30].	22
Figura 2.10 – Estrutura cristalina MgB_2	22
Figura 2.11 – Representação do intervalo de energias proibidas em um supercondutor.	23
Figura 2.12 – Representação das temperaturas das energias proibidas.	24
Figura 2.13 – Representação esquemática no espaço real dos orbitais do Boro.	24
Figura 3.1 – O diagrama de fases de pressão e temperatura para Mg:B com razões $X_{Mg}/X_B \geq 1/2$. A região marcada como $Gas + MgB_2$, mostra a janela de crescimento de filmes de MgB_2 [25]	27
Figura 3.2 – Alvo MgB_2 compensado	29
Figura 4.1 – Representação esquemática do difratômetro de raio-X na configuração Bragg-Brentano.	30
Figura 4.2 – Difratômetro do LMMM	31
Figura 4.3 – Difração de raios x por um cristal. O feixe um difere do feixe dois por $SQ + QT = 2d \sin \theta$	32
Figura 4.4 – a) Bushing utilizado para a fabricação do alvo de Boro. b) Preparação do pó de Boro para ser colocado no bushing.	35
Figura 4.5 – a) Processo de prensa à frio do alvo de Boro. b) Processo utilizado para de-senformar o alvo.	36
Figura 4.6 – Espectro da difração de raios-x a baixos ângulos de filmes de Co depositados sobre Si, para diferentes velocidades de deposição. (a) 12 passos por segundo (b) 24 passos por segundo [4]	37

Figura 4.7 – Gráfico do vetor de espalhamento q versus o índice dos picos de Bragg e o ajuste linear, para um filme de Co, com velocidade de deposição de 12 passos por segundo.	38
Figura 4.8 – Gráfico da espessura de dois filmes de Co versus o tempo de deposição e o ajuste linear do coeficiente angular de 1.1Å para cada segundo de exposição ao plasma.	38
Figura 4.9 – Representação do equipamento de sputtering do LMMM.	40
Figura 4.10 – Ilustração do processo de deposição de filmes finos por magnetron sputtering.	40
Figura 4.11 – a) Representação esquemática do circuito montado para o aquecimento do substrato durante a deposição. b) Foto do sistema refletivo mais lâmpadas de 1000W.	41
Figura 4.12 – Demonstração de como é formado o filme com bicamadas de Boro e Magnésio depositadas consecutivamente com uma repetição de 135 bicamadas... ..	42
Figura 5.1 – Esquema do método utilizado para preparar os filmes de Mg e B para calibração das taxas de deposição, uma vista superior.	43
Figura 5.2 – Difratoograma do Mg a baixo ângulo.	44
Figura 5.3 – Difratoograma do B a baixo ângulo.	44
Figura 5.4 – Gráfico do vetor espalhamento q versus o índice dos picos de Bragg e o ajuste linear para um filme de Magnésio, Mg , depositado sobre vidro.	45
Figura 5.5 – Gráfico do vetor espalhamento q versus o índice dos picos de Bragg e o ajuste linear para um filme de Boro, B , depositado sobre vidro.	46
Figura 5.6 – Difratoogramas para amostras de 26Å de Mg para 10Å de B por camada. A curva em preto representa à que não sofreu nenhum tratamento térmico, após, em vermelho a mesma amostra com annealing de 30 minutos e após em verde, um novo annealing de 60 minutos.	49
Figura 5.7 – Difratoogramas para amostra com 26Å de Mg para 10Å de Boro, as temperaturas de annealing, assim como os tempos, estão representados no gráfico através de difentes cores.	50
Figura 5.8 – Difratoogramas para amostras de espessuras nominais variáveis de Mg, 5Å em preto, 10Å em vermelho, 15Å em verde e 26Å em azul. Todos eles foram feitos sob a mesma temperatura, mesmos parâmetros de deposição e foram tratados com mesmo annealing.	51
Figura 5.9 – Difratoogramas das amostras 1401, em preto, produzida com temperatura in-situ de $260^{\circ}C$ e 1402, em vermelho, produzida com temperatura in-situ de $300^{\circ}C$. Todos os outros parâmetros de deposição são os mesmos para ambas as amostras.	52
Figura 5.10 – Gráficos representando os difratogramas da amostra 1438, 26Å de Mg, 10Å de B, camada buffer de SiO_2 de 400Å sobre o substrato de $Si(100)$ com temperaturas de annealing variando de 560 à $750^{\circ}C$	53
Figura 5.11 – Os gráficos da figura 5.11 representa o difratograma das amostras que possuem diferentes valores das camadas de B, 5Å e 10Å , depositos dos sobre as mesmas condições, camada buffer de SiO_2 de 400Å sobre o substrato de $Si(100)$ e temperatura de deposição de $260^{\circ}C$	54

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 SUPERCONDUTORES	13
2.1 História da Supercondutividade	13
2.2 Teoria da Supercondutividade	14
2.2.1 Supercondutores do tipo I e II	15
2.2.2 Teoria BCS.....	17
2.2.3 Supercondutores de alta T_c	20
2.3 Diboreto de Magnésio	21
2.3.1 Estrutura cristalina.....	21
2.3.2 Supercondutividade do MgB_2	23
3 PRODUÇÃO DE FILMES FINOS DE MgB_2	26
3.1 Técnicas de Deposição	26
3.1.1 Problemas chave na deposição de filmes finos de MgB_2	26
3.1.2 Annealing de filmes de B em vapor de Mg	27
3.1.3 Deposição por vapor físico	28
3.1.4 Deposição por vapor físico-químico híbrido	28
3.1.5 Filmes Finos Produzidos por Magnetron Sputtering.....	29
4 TÉCNICA E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	30
4.1 Caracterização Estrutural por Difração de Raios-X	30
4.2 Filmes finos produzidos pela técnica de Magnetron Sputtering	34
4.3 Produção das Amostras	35
4.3.1 Produção dos alvos	35
4.3.2 Calibração Taxa de Deposição.....	36
4.3.3 Deposição das Amostras e Controle da Temperatura	38
4.3.4 Tratamento Térmico	42
5 RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO	43
5.1 Calibração das taxas de deposição	43
5.2 Descrição das amostras	47
5.3 Difractogramas de RX	47
5.4 Discussão dos Resultados	52
6 CONCLUSÃO	55
REFERÊNCIAS	56

1 INTRODUÇÃO

A descoberta do composto intermetálico MgB_2 com temperatura crítica para o estado supercondutor de aproximadamente 40K (-233°C) em 2001 [34] gerou grande interesse. O composto possui, por um lado, o mais elevado valor de T_c dentre os compostos intermetálicos que se enquadram dentro da teoria BCS. Adicionalmente, o MgB_2 é candidato em potencial para aplicações, notadamente em SQUIDs, pois apresenta além da alta T_c , alto comprimento de coerência, alta densidades de corrente crítica e altos valores de campo magnético crítico [6].

Para a fabricação de junções Josephson é importante entender e dominar o crescimento de filmes finos de MgB_2 com a qualidade adequada. É natural, portanto, que paralelamente aos esforços para compreensão da supercondutividade no MgB_2 em si, várias técnicas tenham sido testadas e otimizadas para o crescimento de filmes de maneira controlada. Qualquer que seja a técnica adotada, as maiores dificuldades na deposição de MgB_2 são duas. O Mg possui baixo ponto de fusão e tende a ser volátil e difícil de ser incorporado no material crescido. A segundo e a incorporação de oxigênio durante o crescimento, que bloqueia a formação do cristal MgB_2 [33].

Nos processos de deposição química (CVD) ou híbridos, o problema da volatilidade do Mg é contornada usando gases precursores adequados. O processo permite a produção de MgB_2 em temperaturas altas, o que leva a grãos cristalinos grandes e até epitaxiais. A contaminação por oxigênio é pequena quando existe a presença de hidrogênio na atmosfera reativa na deposição. Esta técnica permite a obtenção de filmes com as maiores temperaturas críticas, mesmo iguais ao material em forma massiva. Na deposição por ablação a laser pulsado (PLD) de alvo com a estequiometria 1:2 a volatilidade também pode ser contornada, embora com limitações na temperatura de deposição.

As técnicas de evaporação térmica e sputtering, mais comuns nos laboratórios de pesquisa, são em geral menos adequadas para contornar as dificuldades de deposição do material. Mas elas não foram abandonadas porque permitem, em temperaturas mais baixas, produzir filmes com defeitos que, quando bem controlados, aumentam o campo crítico. Isto é interessante para SQUIDs que operem em altos campos, mesmo que com isto os valores de temperaturas críticas sejam menores.

O magnetron sputtering, técnica usada neste trabalho, tem sido usado basicamente de duas maneiras. Quando os materiais são depositados simultaneamente (seja através de dois

alvos ou de alvo único com estequiometria compensada) a temperaturas do substrato pode ser aumentada até próximo de 300°C . A presença do boro ajuda a fixar o Mg , mesmo nestas temperaturas e os filmes, como feitos, já mostram-se policristalinos [21].

Na segunda maneira são depositadas multicamadas de Mg e B , em substratos a temperaturas próximas da ambiente. O filme precursor, amorfo, deve ser posteriormente tratado termicamente. Para aumentar a cristalinidade e a T_c , os filmes finos de MgB_2 depositados através de magnetron sputtering, vários processos de annealing foram desenvolvidos [1].

No presente trabalho foi testada uma rota de deposição intermediária entre as duas acima mencionadas. A abordagem seguida foi a deposição sucessiva de camadas de Mg e B . No entanto as espessuras, especialmente do Mg , foram mantidas baixas, com o intuito de poder aumentar a temperatura do substrato. A idéia foi a de que, para espessuras baixas (na faixa da própria rugosidade esperada para a superfície do Boro) a incorporação do Mg pudesse ser aumentada, pela proximidade de átomos de boro disponíveis para a formação de MgB_2 ou outras ligas com menor pressão de vapor.

2 SUPERCONDUTORES

2.1 História da Supercondutividade

O fenômeno da supercondutividade foi descoberto em 1911 pelo físico holandês Heike Kamerlingh Onnes após a descoberta da liquefação do He, feita por ele mesmo em 1908. Ao pesquisar a resistividade elétrica do Hg, percebeu que este metal diminuía de forma abrupta a resistividade ao ser resfriado à -269°C (4K). Este estado de resistividade zero foi nomeado por ele como supercondutividade. Por essa descoberta Onnes, recebeu em 1913 o Prêmio Nobel de Física.

Mais de vinte anos após a descoberta da supercondutividade, mais precisamente em 1933 os físicos alemães W. Meissner e R. Ochsenfeld descobrem o efeito Meissner [18] e começam a entender os princípios que envolvem a supercondutividade à baixas temperaturas. A supercondutividade passa então a ser encarada como um novo estado da matéria.

Um ano depois London, um físico inglês formula uma teoria sobre as propriedades eletrodinâmicas dos supercondutores. As equações de London são condições que complementam as equações de Maxwell. A teoria de London descreve o fenômeno, mas não a ocorrência da supercondutividade.

Na metade do século XX os físicos soviéticos V.L.Ginzburg e L.D.Landau desenvolvem a famosa teoria de Landau. Uma teoria fenomenológica que pretendia explicar as propriedades termodinâmicas da transição do estado normal para o estado supercondutor. Ainda hoje, a descrição dos óxidos supercondutores de altas temperaturas críticas é possível com o uso deste formalismo.

Tanto a teoria de London como a de Landau serviram para estabelecer relações entre diferentes fenômenos. Porém, ambas são descrições matemáticas dos efeitos observados em laboratório, isto é, incapazes de explicar os fenômenos como consequência das leis fundamentais da física.

Em 1957, a teoria microscópica da supercondutividade é formulada por Bardeen, Cooper e Schrieffer, conhecida como teoria BCS. A teoria BCS explica a origem da supercondutividade, assim fundamentando as teorias de London, Ginzburg e Landau.

Ainda hoje, os supercondutores à altas temperaturas críticas ainda esperam por uma teoria que explique a natureza de sua origem microscópica.

Em 1962, B.D. Josephson prediz, através da teoria BCS, que uma junção de dois materiais supercondutores devem então apresentar caráter supercondutor com propriedades particulares. Este, conhecido como efeito Josephson, foram comprovados em laboratório e permitiram mostrar consequências na física quântica em escala macroscópica, intensificando-se assim a busca por materiais supercondutores de alta temperatura crítica [18].

Após dez anos, 1973, o americano B. Matthias descobre o composto Nb_3Ge com temperatura crítica de 23K.

K.A. Muller e J.G. Bednorz demonstram em 1986, que o material La-Ba-Cu-O torna-se supercondutor quando resfriado à 30K.

Em 1987, é descoberto então pelos americanos Paul Chu e Maw-Kuen Wu, um sistema composto por Y-Ba-Cu-O, com temperatura crítica de 93K.

Temos ainda em 1988 supercondutores de 110K, sistema Bi-Ca-Sr-Cu-O e 125K, com o composto Tl-Ca-Ba-Cu-O. E, em 1993, chegamos então a mais temperatura crítica já observada. O composto Hg-Ba-Ca-Cu-O com temperatura de aproximadamente 135K.

Não há aceitação pela comunidade científica de uma teoria única que explique o fenômenos da supercondutividade à altas temperaturas, porém, a busca de compostos com temperaturas ainda mais altas continua [30].

2.2 Teoria da Supercondutividade

Supercondutores são materiais que apresentam menor resistência à corrente elétrica quando estão abaixo de uma certa temperatura. A compreensão dos complexos mecanismos que levam os materiais a tornarem-se supercondutores vem intrigando os cientistas há mais de um século. O início desta compreensão veio com o trabalho de Heike Kamerlingh Onnes, que em 1911 descobriu que o Hg poderia transportar corrente elétrica sem nenhuma resistência aparente. Além disso, essa corrente poderia persistir por um tempo indefinido. Ele conseguiu demonstrar estes resultados trabalhando em seu laboratório em Leiden na Holanda, mesmo laboratório onde alguns anos mais cedo ele havia conseguido o feito de liquefazer He pela primeira vez. Ao fenômeno observado e descrito, Onnes batizou de supercondutividade. A partir de então, o termo supercondutor vem sendo usado para denotar todos os materiais que, abaixo de uma certa temperatura crítica, T_c , perdem a resistência ao fluxo elétrico, além de apresentar outras extraordinárias propriedades. Continuadamente com a sua pesquisa de materiais supercondutores, Onnes ainda pode observar que quando aplicado certo campo magnético grande,

campo magnético crítico H_c , os materiais voltavam as suas propriedades normais, destruindo o estado supercondutor.

A partir desta descoberta, a supercondutividade foi procurada em diferentes materiais, particularmente nos metais, pois estes são naturalmente bons condutores de corrente elétrica. Em meados dos anos 30, a temperatura crítica mais alta pertencia ao Nióbia com 9,25K, em 1941, a liga Nb-N possuía o recorde de 16K, nos anos 50, Vanádio-Silício com seus 17,5K de T_c e assim começou a caminhada em torno dos supercondutores e suas temperaturas críticas cada vez mais altas. Até que, no final dos anos 80 ocorreu a descoberta dos supercondutores de altas temperaturas críticas.

O fato mais marcante foi a descoberta da supercondutividade em um material considerado isolante. Até então a comunidade científica focada nesta área não considerava possível, pois estes são naturalmente maus condutores, e neste caso, apesar de tudo ainda apresentava um T_c maior que o dos metais. Dos anos 90 então, até o momento atual houve a procura incansável e intensa de novas cerâmicas supercondutoras elevando a temperatura dos novos supercondutores de alta temperatura para a marca dos 138K para o composto $Hg_{0.8}Tl_{0.2} \cdot 2Ba_2Ca_2Cu_3O_{8.33}$ com pressão ambiente.

A supercondutividade de baixas temperaturas descritas pela teoria BCS em 1957, não conseguia encaixar-se na explicação da tal nova categoria e assim surgiu a necessidade de um novo modelo.

Em contrapartida, a procura de novos compostos metálicos foi deixada de lado devido a grande possibilidade aberta em torno dos supercondutores de altas T_c . Mas, em janeiro de 2001, novamente uma grande descoberta sacudiu as pesquisas na área, com a descoberta da supercondutividade em um composto metálico, o MgB_2 com sua alta T_c de 39,2K.

Para que melhor possamos entender esta descoberta e como ela revolucionou e continua a intrigar os estudos na área da supercondutividade, vamos entender com mais detalhes algumas das características dos supercondutores e suas aplicações.

2.2.1 Supercondutores do tipo I e II

De acordo com as suas propriedades específicas, os supercondutores são divididos em dois tipos. Os supercondutores do Tipo I são formados por metais e algumas ligas, que em geral são condutores à temperatura ambiente. Estes possuem uma temperatura crítica bastante baixa e, segundo a teoria BCS, seria necessário para diminuir as vibrações do átomo do cristal

e permitir o fluxo dos elétrons sem dificuldade pelo material, produzindo assim a propriedade supercondutora. Este tipo de supercondutor foi a primeira categoria a ser descoberta e foi observado que a transição para o estado supercondutor a baixas temperaturas tinham características peculiares, ela ocorria de maneira abrupta e era acompanhada pelo efeito Meissner.

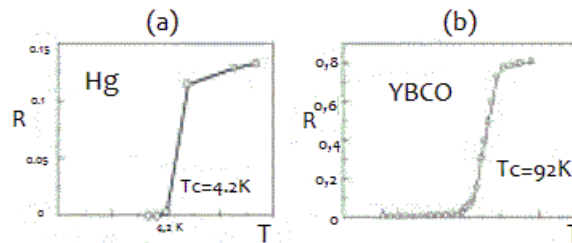


Figura 2.1 – Exemplo de transição para o estado supercondutor do tipo I em (a) e do tipo II em (b). Como exemplo do tipo I temos o Mercúrio, Hg, com uma transição bastante acentuada, ao contrário do tipo II que apresenta uma região intermediária, segundo Wu et. al

Este efeito, provavelmente a característica mais conhecida dos supercondutores, é a causa da levitação magnética de um ímã quando, por exemplo é colocado sobre um pedaço de supercondutor. A explicação para este fenômeno está na repulsão total dos campos magnéticos externos pelos supercondutores do Tipo I, o que faz com que os campos magnéticos internos sejam nulos desde que, o campo externo aplicado não seja muito intenso acima de H_c . A maioria dos materiais, alguns bem triviais, como madeira ou vidro, possuem campos internos diferentes do campo aplicado, por repelirem os campos externos aplicados. Este efeito é chamado de diamagnetismo e possui sua origem no movimento orbital dos elétrons ao redor dos átomos, criando assim pequenos "loopings" de corrente. Estes por sua vez, criam campos magnéticos, segundo as leis da eletricidade e magnetismo e com aplicação do campo externo tendem a alinhar-se aos campos aplicados. Para o caso dos condutores, além do alinhamento do movimento orbital dos elétrons, correntes de "blindagem" são induzidas no material e acabam por cancelar parte do campo magnético no seu interior. Se formos considerar um condutor ideal, que é aquele que não oferece resistência à corrente elétrica, o cancelamento do campo é total, o que chamamos de diamagnetos perfeitos. Nos supercondutores do Tipo I, o cancelamento dos campos também é total, porém comporta-se de maneira diferente do que ocorre nos diamagnetos perfeitos. Como podemos observar na 2.2, os supercondutores do Tipo I, possuem campos magnéticos nulos no seu interior, no estado supercondutor, mesmo no caso de o campo externo ser diferente de zero antes da transição supercondutora, o que é o que o difere do comportamento dos materiais que se encaixam como condutores ideais.

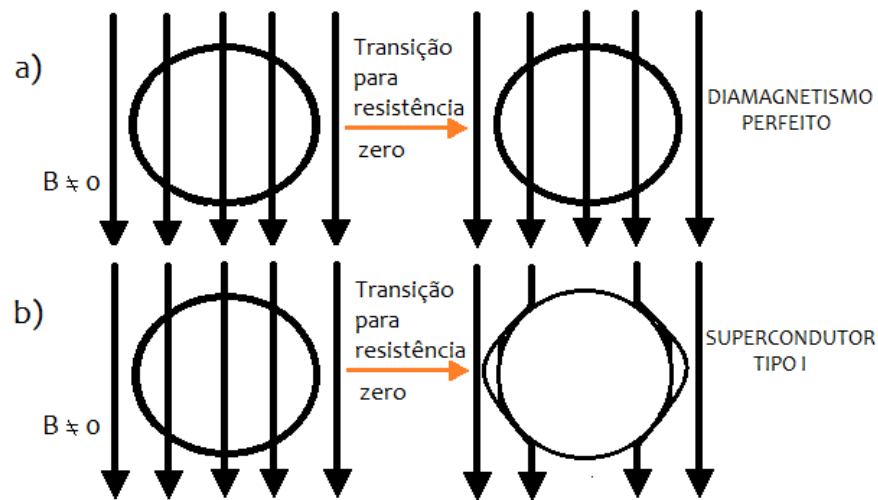


Figura 2.2 – Diferença entre um diamagneto perfeito, em (a) e um supercondutor do tipo I (efeito Meissner), em (b).

Se um condutor em (a) possui um campo magnético em seu interior e é então resfriado até sua temperatura crítica, que é exatamente o ponto onde sua resistência torna-se nula, transformando em um diamagneto perfeito, o campo magnético em seu interior não sofre nenhuma alteração.

Por outro lado, um supercondutor do tipo I, representado por (b), no momento que passa da fase normal para a fase supercondutora, exclui totalmente o campo magnético em seu interior.

Praticamente todos os metais possuem transição supercondutora do tipo I à baixas temperaturas, Chumbo (Pb) com temperatura crítica de 7.2K, Mercúrio (Hg) com T_c de 4.15K, Alumínio (Al) de 1.175K, mas, curiosamente, os melhores condutores que são o Ouro (Au), a Prata (Ag) e o Cobre (Cu) não apresentam supercondutividade.

O outro tipo de supercondutores, os supercondutores do tipo II, são formados por ligas metálicas e outros compostos. Com algumas exceções de metais puros, como o Vanádio (V), Tecnécio (Tc) e o mais conhecido Nióbio (Nb). No geral, as temperaturas críticas de transição dos supercondutores deste tipo tem valores superiores aos do tipo I, como o caso dos compostos cerâmicos baseados em óxidos de cobre. Assim como a diferença nas temperaturas, o mecanismo que rege a supercondutividade do tipo II é bastante diferente do mecanismo, já explicitado, do tipo I. E este mecanismo ainda não foi completamente esclarecido. O primeiro material encaixado nos supercondutores do tipo II foi uma liga de cobre e bismuto. Ao chegar

na temperatura crítica, a transição ocorria de maneira gradual, com um estado intermediário, como pode ser observado na 2.2(b). Além disso, o efeito Meissner não era perfeito, o material permitia a penetração de algum campo magnético, de modo contrário aos do tipo I.

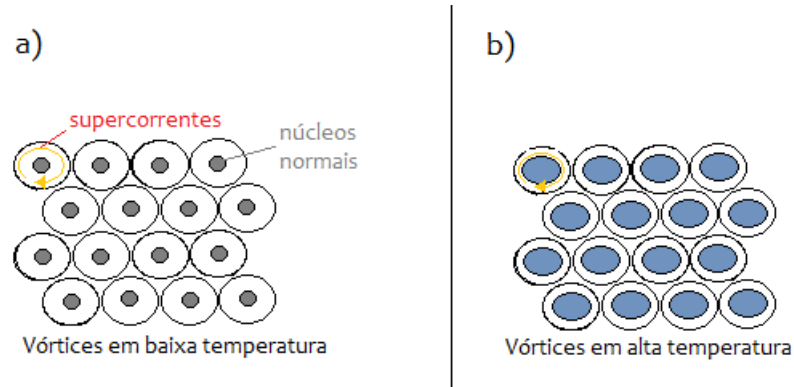


Figura 2.3 – Aqui são representados a estrutura de vórtices dos supercondutores do tipo II. No estado intermediário, os supercondutores deste tipo apresentam regiões normais, cercadas por regiões supercondutoras (a). Para temperaturas mais elevadas, dentro da região intermediária, os núcleos normais vão crescendo sob a região supercondutora ficando mais compactados, até destruir totalmente as supercorrentes (b).

No estado intermediário, o supercondutor do tipo II, apresenta regiões no estado normal, cercado por regiões supercondutoras. Essas regiões mistas são chamadas de vórtices e permitem a penetração de campo magnético por causa de seus núcleos normais. Conforme a temperatura aumenta, dentro do estado intermediário, os núcleos vão superando as regiões supercondutoras, como é mostrado na figura 2.3b). Isso ocorre até a perda completa da fase supercondutora, quando os núcleos normais sobrepõem-se.

A maioria dos supercondutores de altas temperaturas pertencem ao tipo II.

2.2.2 Teoria BCS

A teoria que explicou o comportamento dos supercondutores à baixas temperaturas, presente nos supercondutores do tipo I, foi feita em 1957, por John Bardeen, Leon Cooper e Robert Schrieffer [18]. A parte principal desta teoria é a formação dos pares de Cooper, que ocorre através da interação com oscilações da rede cristalina. Conhecida por teoria BCS, devido as iniciais dos sobrenomes de seus desenvolvedores.

Os elétrons, assim como todas as partículas com spin fracionado, são chamados de fér-

mions, e obedecem ao princípio de exclusão de Pauli, que tem por base a proibição de duas partículas com mesmo spin ocupando o mesmo nível de energia. Porém, os pares de Cooper comportam-se de maneira muito diferente dos elétrons isolados. Estes atuam como bósons, partículas com spin inteiro, o que permite a sua condensação em um mesmo nível de energia.

A supercondutividade começou realmente a ser entendida quando Cooper teve a idéia de que os elétrons que carregam a supercorrente, se associam em pares enquanto se deslocam pelo material. Já um elétron se desloca pela rede cristalina de um condutor ele se choca com os átomos da rede, perdendo energia e aquecendo o material, efeito que ocorre em todo o condutor ideal.

Normalmente dois elétrons, ambos com cargas negativas, sofrem repulsão coulombiana. No entanto, Cooper sugeriu que, dentro de um sólido metálico, dois elétrons poderiam vencer essa repulsão mútua com a ajuda da excitação da rede cristalina do material, um fônon. Assim, para compreender os pares de Cooper precisamos antes olhar para os fônons.

Um fônon é uma excitação mecânica que se propaga pela rede cristalina de um sólido. Normalmente essa excitação, que se desloca como uma onda pelo material, é causada pela agitação natural existente em todo sistema sujeita à temperatura finita. Ela consiste em pequenos deslocamentos dos átomos "deformando" a rede, e quanto maior a temperatura, maior o número de fônons, propagando-se em todas as direções dentro do material.

Normalmente, os átomos dos metais perderam elétrons e tornam-se carregados positivamente. São exatamente esses elétrons perdidos que transportam a corrente pelo sólido. Um elétron que se desloca através do material vai perturbando os átomos da rede, atraindo-os por força coulombiana. Essa perturbação é um fônon que atrai um elétron.

O fônon gerado pela passagem de um elétron, atrai outro elétron que esteja por perto. Isso forma um par de Cooper, dois elétrons que se juntam através de um fônon da rede. O fônon formado pela deformação da rede, permite que os elétrons que normalmente se repelem, viajem em conjunto pelo sólido. Em altas temperaturas a agitação térmica é tão forte que este par não consegue se manter e quebra-se. Em baixas temperaturas no entanto, a agitação é bem mais baixa favorecendo a formação e permanência dos pares por períodos mais longos.

A teoria BCS, descreve o acoplamento entre os elétrons e os fônons, demonstra que os pares de Cooper têm energia ligeiramente inferior a energia dos elétrons individuais não pareados. Pode-se dizer então que existe um "gap" de energia separando os elétrons emparelhados dos elétrons normais. Quando um elétron em um condutor normal, interage com os átomos

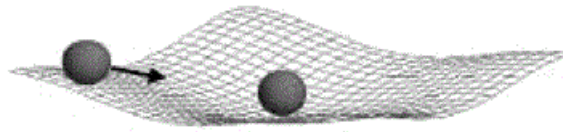


Figura 2.4 – Representação da atração entre elétrons na formação dos pares de Cooper. Um elétron é atraído pela deformação na rede cristalina provocada por spin e momentos contrários.

da rede, acontece uma troca de energia. Na interação o elétron pode transferir energia para os átomos, e nesse processo os átomos são excitados. Isso é, essa interação gera uma vibração na rede, provocando o aquecimento do material e resistência ao deslocamento dos elétrons livres. No entanto, se dois elétrons já estiverem ligados como um par de Cooper, essa interação com outros átomos da rede só será possível se a energia trocada for maior que a energia do gap.

Em altas temperaturas os pares de Cooper não conseguem se formar ou são logo aniquilados. Baixando-se a temperatura, pode-se chegar a um valor no qual a energia disponível para trocas térmicas é menor que a energia do gap. Quando isso acontece, alguns pares não são aniquilados pela agitação térmica. Mesmo que os elétrons de um par choquem-se com os átomos da rede, não haverá troca de energia entre eles. Em processos quânticos, como no caso, só haverá troca de energia se o gap for vencido. Não pode haver troca parcial de energia, assim, o choque, quando houver, será elástico, sem perdas de energia dos elétrons.

A temperatura crítica, que é a temperatura de transição para o estado supercondutor, é a medida do tamanho do gap de energia. Em um supercondutor do tipo I, esses gaps são pequenos e por isso as T_c são baixas.

A grande credibilidade da teoria BCS foi devido ao excelente ajuste entre as previsões e as comprovações experimentais. Propuseram então que:

1) A existência dos pares de Cooper depende da interação entre os átomos da rede e os elétrons. Para testar essa hipótese foram feitas medidas de temperaturas críticas em materiais onde alguns átomos eram trocados por isótopos, mais leves ou mais pesados. Sendo assim, se realmente os fônons estivessem ligados na formação dos pares, essa troca deveria afetar a temperatura crítica para o estado supercondutor.

A figura 2.5 mostra o resultado obtido com o mercúrio. O mercúrio possui vários isó-

topos, que possuem massa atômica entre 203 e 198. A temperatura cai para os isótopos mais pesados, comprovando a teoria que prevê uma dependência com o inverso da raiz da massa atômica.

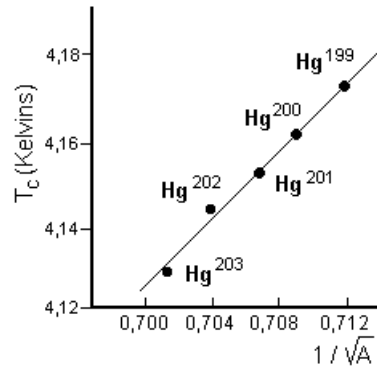


Figura 2.5 – Representação dos resultados encontrados por Cooper, prevendo que a T_c tem dependência com o inverso da raiz da massa atômica.

2)A teoria BCS prevê que o gap está fortemente ligado ao valor da temperatura crítica. Quanto maior o gap, maior a temperatura de transição. A previsão da teoria, obtida através de uma análise da interação elétron-fônon, é que essa relação deve ser:

$$E_{gap} = (7/2)kT_c \quad (2.1)$$

onde k é a constante de Boltzmann.

A previsão é de extrema coerência com os resultados obtidos experimentalmente, como mostra a figura 2.6. A linha reta é a consolidação da equação 2.1 e os pontos mostram a energia do gap medida para vários supercondutores.

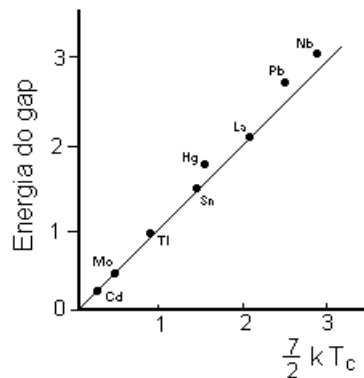


Figura 2.6 – Representação da dependência do gap de energia com o valor da T_c de transição.

3) Segundo a teoria BCS o calor específico de um supercondutor deve crescer exponencialmente ao aproximar-se da T_c , ou seja:

$$C = A e^{-b/kT} \quad (2.2)$$

onde A e b são constantes e dependem do material supercondutor.

O resultado experimental para o Vanádio, cuja T_c é 5,4K, está representado na 2.7. Na representação os pontos são os dados experimentais, e a linha contínua a previsão teórica. A inclinação da reta permite calcular a energia do gap, que neste caso é de 1.3meV, de acordo com os resultados experimentais.

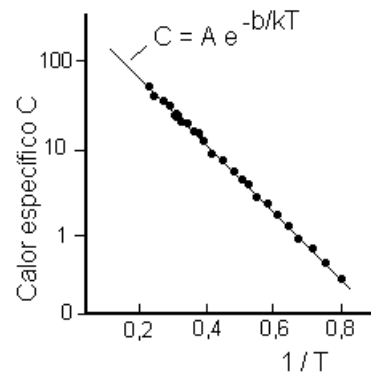


Figura 2.7 – Calor específico do Vanádio em função do inverso da temperatura absoluta.

A teoria BCS saiu-se muito bem explicando o comportamento dos materiais supercondutores conhecidos até a década de 80, porém no que diz respeito aos supercondutores do tipo II era necessário a busca de um novo modelo.

2.2.3 Supercondutores de alta T_c

Em 1986, Georg Bednorz e Alex Mueller escreveram sobre a possível supercondutividade com alta temperatura crítica de um composto de Ba-La-Cu-O. Este material é um composto cerâmico do tipo perovskita, com uma estrutura de camadas e estequiometria de base $Ba_xLa_{5-x}Cu_5O_{5(3-y)}$. A perovskita, na forma de silicatos, é um material muito abundante, como a areia. Os sub-índices da fórmula mostram que para chegar na estequiometria que resultou no composto com propriedades supercondutoras, eles partiram de um composto normal, um óxido de cobre com bário e lantânio, e a partir dele foram retirado oxigênio em várias proporções. Quando o $x=0.75$, o material apresentava uma fase cuja resistividade caía para zero

próximo aos 30K. Após a descoberta, eles observaram o efeito Meissner, confirmando que o composto era realmente um supercondutor.

Logo após a divulgação dos resultados, vários outros compostos da mesma família foram desenvolvidos e estudados, com temperaturas críticas cada vez mais elevadas. Em 1987, chegaram a marca de T_c por volta de 90K. Nos dias atuais, esses valores já alcançam a marca de 130K.

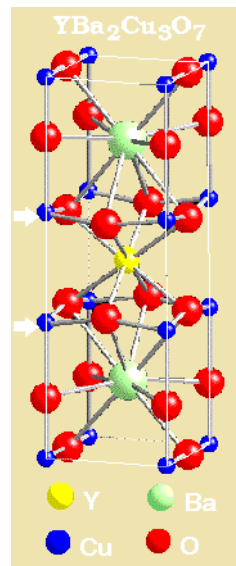


Figura 2.8 – Representação da estrutura cristalina de um supercondutor de alta temperatura crítica, $Y_1Ba_2Cu_3O_7$.

A grande vantagem de supercondutores com T_c superiores à 77K é que este é o valor de temperatura de liquefação do nitrogênio. Como este é o elemento mais abundante de nossa atmosfera este acaba sendo relativamente barato e facilmente liquefeito. Assim, quando tratamos de supercondutores de alta temperatura crítica, devemos ligá-los ainda à temperaturas muito baixas, na ordem de -150C. A maioria dos supercondutores de altas temperaturas críticas consiste em estruturas de perovskita modificada. Estes materiais são maus condutores de eletricidade na temperatura ambiente. Eles, na sua maioria, são formados de camadas, e os portadores de carga deslocam-se nos planos que contêm cobre e oxigênio, como exemplificado na figura 2.8 por setas. Portanto, o transporte de carga é bidimensional, ou seja, anisotrópico.

Ainda não temos uma teoria unificada, como a teoria BCS, que seja capaz de explicar a supercondutividade para todos os supercondutores de altas temperaturas críticas de transição.

2.3 Diboreto de Magnésio

Durante as últimas décadas, a pesquisa na área da supercondutividade estava dedicada a entender as propriedades dos compostos de óxidos de cobre. Isto porque as temperaturas críticas de transição destes compostos são bem elevadas, o que abre o leque de aplicações tecnológicas destes sistemas na área da supercondutividade. Entretanto, as complexas estruturas cristalinas envolvidas neste processo, e os multicomponentes utilizados nos cupratos, dificultaram a compreensão de suas propriedades microscópicas dos supercondutores de altas T_c .

Em janeiro de 2001 [34], o anúncio da descoberta da supercondutividade com T_c de 39K, em um composto de diboreto de magnésio renovou a esperança do entendimento das propriedades dos supercondutores de alta T_c . A figura 2.9 mostra a supercondutividade reportada pelos autores.

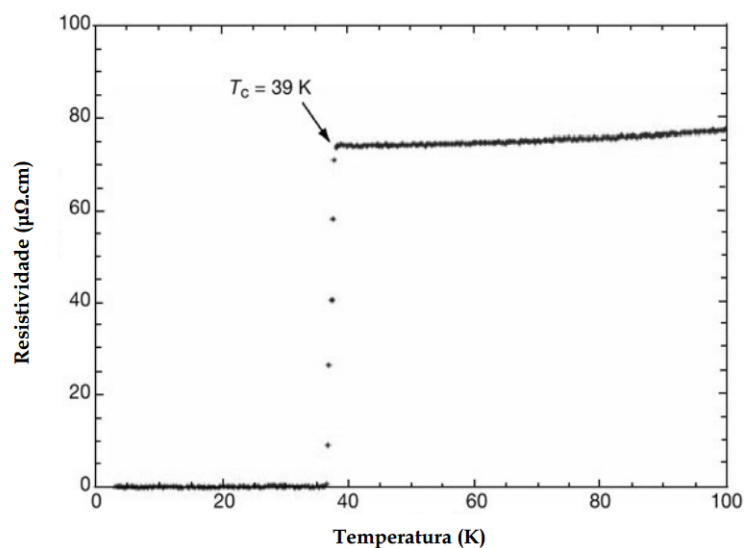


Figura 2.9 – Representação da transição do MgB_2 para o estado supercondutor [30].

Embora a T_c do MgB_2 seja significativamente menor do que a dos compostos supercondutores com altas temperaturas críticas de transição, o valor encontrado foi suficiente para motivar os estudos sobre os mecanismos fundamentais e aplicações tecnológicas.

Se trata de um composto com características estruturais e químicas bem mais simples do que os cupratos de alta T_c , assim como possui propriedades de transporte eletrônico bem menos anisotrópicas.

2.3.1 Estrutura cristalina

O MgB_2 apresenta uma estrutura cristalina hexagonal simples, característica dos diboretos. A rede cristalina é constituída de camadas alternadas de boro, dispostas em forma de hexágonos, separadas por camadas de magnésio. Como podemos observar na 2.10 representativa desta estrutura.

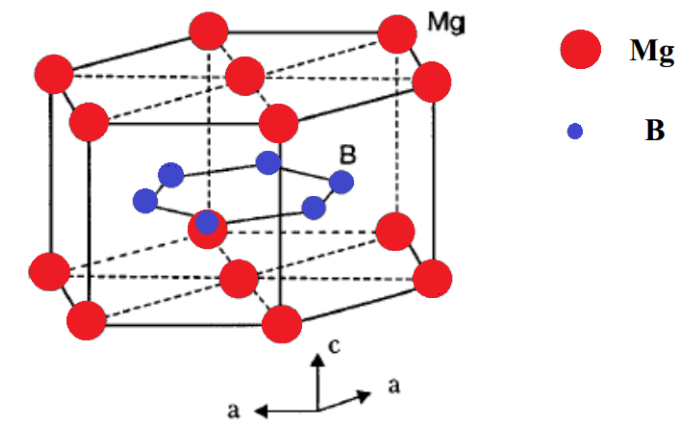


Figura 2.10 – Estrutura cristalina MgB_2

A posição dos átomos de magnésio é tal que a projeção de sua localização coincide com o centro dos hexágonos formados pelos átomos de boro. Cada átomo de Mg é cercado por outros 6 átomos de Mg equidistantes e no mesmo plano, 6 vizinhos de B no plano de cima e 6 vizinhos de B na camada de baixo. A distância entre os planos de B é aproximadamente duas vezes a distância B-B intraplano, o que torna as ligações B-B altamente anisotrópicas.

Devido à muitos trabalhos experimentais e teóricos, formou-se a idéia de que a supercondutividade do MgB_2 deve ser atribuída as bandas de condução que são formadas pelas camadas de B. As previsões de cálculos das estruturas de banda demonstram que enquanto as fortes ligações covalentes entre os átomos de boro, B^- , é mantida, o magnésio de valência 2+, Mg^{+2} , é ionizado, e dois elétrons são doados para a banda de condução [11] do B.

O número de portadores de carga na banda de condução é a quantidade de carga transferida. De maneira geral, acredita-se que a supercondutividade deste composto é devido a natureza metálica dos planos de B, enquanto o Mg fornece os portadores de carga.

2.3.2 Supercondutividade do MgB_2

A supercondutividade de altas temperaturas do MgB_2 é interpretada devido ao pareamento de elétrons mediante os fônons, pares de Cooper, como descrita pela teoria BCS. O ponto mais notório experimentalmente em favor disto é o efeito observado no isótopo B. [15]. A natureza metálica das camadas formadas pelos átomos de B, assim como a forte interação elétron-fônon associada com as vibrações atômicas com alta frequência, devido a baixa massa do boro são responsáveis pela alta temperatura crítica do composto MgB_2 . E, ainda mais, os cálculos das estruturas de banda revelam que a supercondutividade é característica de um sistema multibandas, abrindo-se não um, mas dois gaps de energia abaixo de T_c [14, 10].

Nos supercondutores, a natureza do gap de energia é diferente da descrita pela teoria de bandas para elétrons nos metais. Nos metais, o gap está associado com os efeitos das difrações dos elétrons de condução que ocorrem nas zonas de Brillouin. Mas, para o caso dos supercondutores, o gap origina-se de um efeito de muitos corpos no gás de elétrons que ocorre em energias muito próximas à energia de Fermi. Neste caso, não existe estado de um elétron com energias de Fermi, mais ou menos o gap 2.11.

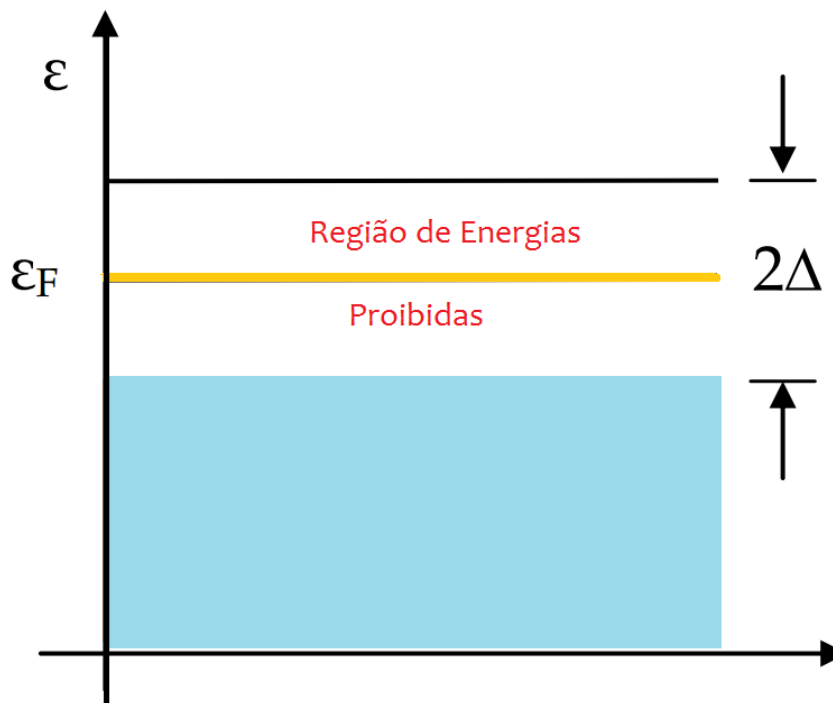


Figura 2.11 – Representação do intervalo de energias proibidas em um supercondutor.

Tanto experimentalmente quanto teoricamente mostram que o gap é função da tempera-

tura, anulando-se em T_c . Em temperatura nula, o gap é da ordem de $K_b T_c$. A dependência com a temperatura do intervalo de energias proibidas está esquematizado na figura 2.12.

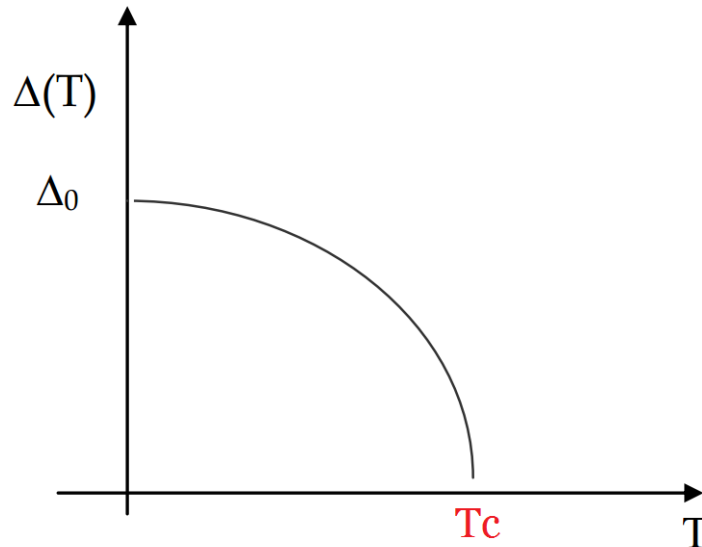


Figura 2.12 – Representação das temperaturas das energias proibidas.

O composto supercondutor MgB_2 , possui dois gaps de energia, independentes e anisotrópicos, que também tornam-se nulos em T_c . Associado a estes gaps estão dois conjuntos de bandas, também distintos, estes estados produzem diferentes energias de ligação na formação dos pares de elétrons [20]. Os conjuntos de bandas associados a estes gaps são $\sigma(2p_{x,y})$ e $\pi(2p_z)$. Uma representação esquemática no espaço real dos orbitais é apresentada na figura 2.13.

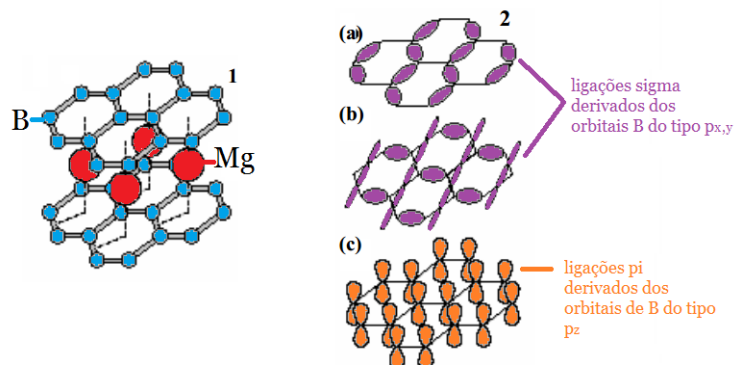


Figura 2.13 – Representação esquemática no espaço real dos orbitais do Boro.

A superfície de Fermi, por sua vez, é composta por quatro folhas. Perpendiculares ao

plano, existem duas folhas cilíndricas 2D, no espaço recíproco, ao longo da direção $\Gamma - A - \Gamma$. São formadas pelos orbitais $p_{x,y}$ de B e correspondem as bandas σ . Assim como no plano, há duas folhas e uma rede tubular 3D isotrópica que são formadas pelos orbitais p_z de B, ligantes e antiligantes, que correspondem as bandas π .

O gap mais largo, corresponde à banda σ , é correspondente a temperatura crítica de aproximadamente 40K, já o gap menor, relaciona-se a banda π e teria uma temperatura de aproximadamente 12 à 15K. A teoria [5] sugere que o acoplamento entre essas bandas é forte e resulta em uma única temperatura crítica, indica também que a supercondutividade é devido às camadas 2D formadas pelos átomos de B.

3 PRODUÇÃO DE FILMES FINOS DE MgB_2

Um grande progresso ocorreu em termos da deposição de filmes finos de MgB_2 desde a descoberta de sua supercondutividade com temperatura crítica de transição em 39K. Aqui, algumas destas técnicas de deposição são descritas e revisadas. O domínio de tais técnicas faz com que seja possível não apenas a pesquisa em torno da supercondutividade que possui dois gaps de energias, mas também a fabricação de filmes finos de MgB_2 para aplicações tecnológicas.

Após a sua descoberta, em 2001, muitas pesquisas sobre quais os melhores e mais eficazes métodos de deposição foram feitas. Como resultado, as principais dificuldades foram identificadas e estratégias para a sua superação buscadas. As dificuldades incluem a alta volatilidade do Mg, o baixo coeficiente de fixação do Mg a altas temperaturas [13] assim como a reatividade do Mg com o oxigênio [16]. Este capítulo apresenta uma breve revisão dos princípios de crescimento dos filmes finos de MgB_2 , e algumas das técnicas utilizadas para obter tais filmes.

3.1 Técnicas de Deposição

3.1.1 Problemas chave na deposição de filmes finos de MgB_2

Por causa da volatilidade do Mg e da decomposição dos compostos de MgB em altas temperaturas, quando não em atmosfera com pressões de vapor altas suficiente, um dos requisitos mais importantes na deposição deste composto é proporcionar uma alta pressão de vapor de Mg nas deposições de alta temperatura [3]. No diagrama de fases de temperatura versus pressão calculado [6], ver figura 3.1, a janela de crescimento dos filmes de MgB_2 é marcada por $Gas + MgB_2$, que corresponde a uma pressão de vapor de Mg muito alta para manter a estabilidade do MgB_2 . Por exemplo, para deposições em temperatura de $750^\circ C$, que é a faixa de temperatura adequada para o crescimento de filmes finos epitaxiais, se requer uma pressão de vapor maior que 44mTorr. Podemos contornar este altíssimo valor de pressão de vapor baixando a temperatura, mas o preço seria comprometer a estrutura, pois a temperatura está diretamente ligado à cristalinidade dos filmes. Para temperaturas na faixa de $300^\circ C$, a faixa de pressão é de aproximadamente 10^{-8} Torr, parâmetros que podem ser atingidos com mais facilidade no processo de evaporação térmica, por exemplo.

O crescimento de filmes de MgB_2 é um exemplo típico do crescimento de filmes que contém espécies voláteis que são controlados por adsorção. A composição dos filmes pode ser controlada desde que a pressão parcial esteja dentro da janela e que a razão de Mg:B seja maior do que 1:2. A quantidade extra de Mg na fase gasosa será evacuado. O diagrama de fases da figura 3.1 é mantido para todas as razões de Mg:B maiores ou iguais a 1:2.

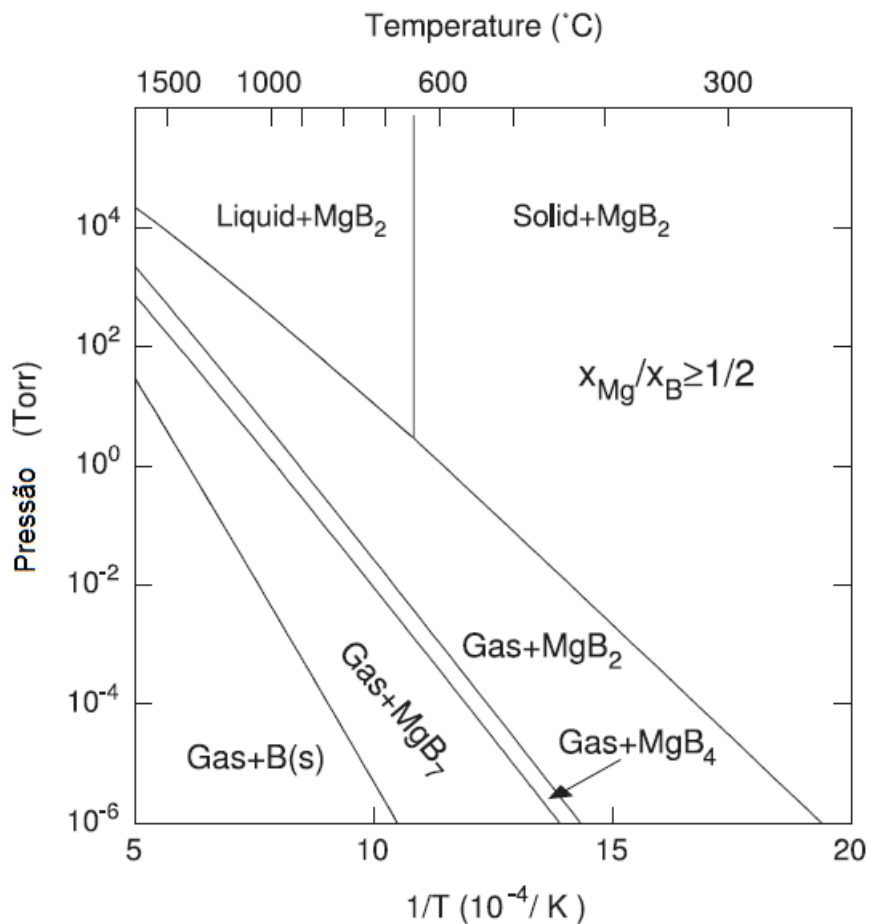


Figura 3.1 – O diagrama de fases de pressão e temperatura para Mg:B com razões $X_{Mg}/X_B \geq 1/2$. A região marcada como $Gas + MgB_2$, mostra a janela de crescimento de filmes de MgB_2 [25]

Para o crescimento de filmes de MgB_2 puros é criticamente importante que a prevenção de contaminações por oxigênio e carbono durante a deposição. O magnésio é altamente reativo com o oxigênio e foi demonstrado que temperaturas de deposição entre $250^\circ C$ e $300^\circ C$ e pressão de fundo de 3×10^{-8} Torr gera filmes isolantes [19]. A oxidação do Mg reduz a pressão de vapor efetivo e forma MgO que impede o crescimento dos grãos de MgB_2 , resultando em uma estrutura não cristalina [32] e propriedades supercondutoras pobres. Já a dopagem de carbono reduz a temperatura crítica, T_c , do MgB_2 . A contaminação com C durante o crescimento dos

filmes vem, na maior parte, dos materiais de base, como os alvos de pulverização catódica e ablação à laser. Entretanto, tanto o oxigênio como o carbono, contribuem para aumentar os valores de campos críticos do MgB_2 . Quando feita de maneira controlada, a inclusão de defeitos e imperfeições pode ser interessante do ponto de vista de aplicações.

3.1.2 Annealing de filmes de B em vapor de Mg

A primeira técnica de deposição que obteve filmes de MgB_2 que obteve filmes com valores de T_c bons, foi a de deposição de um filme precursor de B , ou de uma mistura de Mg - B , em baixas temperaturas seguida de um annealing em vapor de Mg à altas temperaturas [23]. Logo após a descoberta da supercondutividade do MgB_2 , Kang et al, registram a deposição de filmes finos amorfos de B a temperatura ambiente por laser pulsado e então um annealing neste filme, em um tubo de Ta , com gás de Mg com elevado grau de pureza adicionado a atmosfera de argônio, Ar , à $900^\circ C$. Os filmes produzidos de MgB_2 possuem valores de T_c próximos à $39K$. O filme precursor pode ser depositado por diferentes técnicas, tais como, laser pulsado, magnetron sputtering, evaporação por feixe de elétrons, evaporação térmica, deposição de vapor químico (CVD). O annealing do filme precursor frequentemente é feito em sistema fechado com alvos de metal em temperaturas acima de $850^\circ C$, o que proporciona o vapor de Mg em altas pressões necessário para a estabilidade da formação de fase do MgB_2 nos processos de altas temperaturas. Os filmes crescidos por este processo de dois passos são epitaxiais. Suas propriedades supercondutoras também são excelentes, com T_c de aproximadamente $39K$, e valores de densidade de corrente crítica J_c que excedem $10^7 A/cm^{-2}$ em campo nulo.

Entretanto, a eliminação das contaminações, tanto de O como de C resultantes da deposição do filme precursor, é bastante difícil. O oxigênio entra no filme devido à baixos valores de vácuo de fundo durante a deposição, ou seja, oxigênio residual na atmosfera de deposição. O carbono, por sua vez, tem sua incorporação proveniente de alguns dos materiais do sistema utilizado para a deposição.

A deposição pela técnica de CVD, usando hidrogênio e um composto de B_2H_6 como fonte de boro se mostrou adequada, gerando filmes de B muitos limpos, sem contaminações [31]. O annealing com vapor de Mg foi feito em um ambiente limpo e selado, em um tubo de aço com atmosfera de Ar .

Uma variação da técnica de annealing de dois passos é fazer um annealing in situ após a deposição, em vapor de Mg gerado pelo excesso de Mg depositado. O filme precursor pode

ser de MgB_2 , $Mg + MgB_2$ ou $Mg + B$, e é depositado em uma faixa de temperatura que varia da temperatura ambiente até valores próximos à $300^\circ C$, pelos métodos de deposição por laser pulsado, sputtering, evaporação térmica e evaporação por feixe de elétrons (e-beam) [12]. Eles são aquecidos dentro da câmara de crescimento com diferentes temperaturas de annealing e com tempos de duração diferentes para que a fase MgB_2 possa ser formada mas não decomposta, pois a pressão de vapor local muda e eventualmente cai, o que requer um balanço delicado entre esses processos. Os filmes de MgB_2 produzidos com estas abordagens são geralmente nanocristalinos [29] e com valores de T_c baixos [26].

3.1.3 Deposição por vapor físico

Filmes supercondutores de MgB_2 podem ser obtidos por uma única etapa de deposição in situ [17] usando deposição com laser pulsado em temperaturas de $400^\circ C$ à $450^\circ C$. A deposição em temperaturas baixas evita a necessidade de altas pressões de vapor de Mg. A prevenção da contaminação por O, e um sistema de UHV (*ultrahigh – vacuum*), com pressões de base na ordem de 10^{-8} Torr é necessário para que a fase supercondutora seja obtida. Também é importante que uma fonte pura de Mg seja utilizada para evitar contaminações de oxigênio e carbono. Utilizando um feixe molecular [19] depositou filmes supercondutores de MgB_2 com temperaturas de deposição, temperaturas do substrato, na faixa que varia entre 150 e $320^\circ C$. Temperaturas de críticas de transição de aproximadamente $36K$ foram obtidas para T_s de $320^\circ C$. Para que a cristalinidade dos filmes seja melhor, é necessário aumentar a temperatura, o que requer alta pressão de Mg e redução máxima da contaminação de O [22] utilizando peças puras de Mg para evaporação térmica e expondo o substrato ao vapor de Mg.

3.1.4 Deposição por vapor físico-químico híbrido

Dentre todas as técnicas de deposição de MgB_2 , esta tem se mostrado a mais efetiva no que se refere a qualidade do filmes [31]. Nesta técnica, o Mg é proveniente de uma estrutura, que é termicamente evaporada e o B é obtido de um composto de B_2H_6 . Esta técnica oferece altas pressões de Mg, o que satisfaz a condição termodinâmica e alcança a estabilidade para a formação da fase MgB_2 . Nesta técnica também existe um processo de redução de contaminações por oxigênio, através da admissão de hidrogênio durante a deposição.

Quando o substrato é aquecido a temperaturas próximas a $700^\circ C$, com uma pressão de gás de H_2 de 100Torr, os alvos de Mg são também aquecidos, o que produz uma pressão

de vapor de Mg elevada nas proximidades do substrato. Quando o B_2H_6 é introduzido nesta atmosfera de H_2 o crescimento do filme de MgB_2 se inicia.

3.1.5 Filmes Finos Produzidos por Magnetron Sputtering

Para a deposição de filmes finos por magnetron sputtering com o uso de um alvo único de MgB_2 três passos são desenvolvidos: a produção do alvo de MgB_2 , o crescimento do filme por magnetron sputtering em alto vácuo e um processo de annealing ex-situ.

O alvo de MgB_2 pode ser obtido tanto comercialmente quanto através da mistura ponderada dos pós de B e Mg. Como existe um problema em torno da volatilidade do Mg em temperaturas mais elevadas deve-se compensar essa deficiência de Mg no filme pela adição de Mg ao alvo, ou seja, o alvo seria composto de 80 por cento de MgB_2 e 20 por cento de Mg puro [27], como podemos observar na figura 3.2.

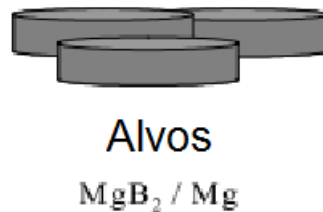


Figura 3.2 – Alvo MgB_2 compensado

O sistema de deposição é composto por um sistema de alto vácuo, que geralmente utiliza uma bomba turbo. Para criar o plasma é utilizado um gás inerte, normalmente Ar. As pressões de base, fluxo de Ar, pressão de deposição necessárias dependem da câmara e das taxas de deposição previamente estimadas.

O primeiro passo da deposição deve ser o pré-sputtering, para que a superfície do alvo possa ser descontaminada e é feito em faixas de tempo que podem superar 30 minutos[28].

O segundo passo é a deposição do filme em si, que pode ser depositado com fonte DC. Os valores de potência e tempo também dependem de cada câmara. As temperaturas do substrato geralmente utilizadas variam em geral, de $180^{\circ}C$ até $300^{\circ}C$ [26]. Por fim vem a parte do annealing ex-situ, em temperaturas que variam de $500^{\circ}C$ a $900^{\circ}C$ por curtos períodos, de 30 minutos à 1 hora [30, 26, 27, 7].

Da mesma forma que os filmes produzidos por um único alvo de MgB_2 , os filmes

depositados por co-deposição, ou seja, com dois alvos distintos, um de Boro e outro de Mg, depositados simultaneamente aparecem como processos de deposição por sputtering semelhantes, mas porém apresentam resultados como o da T_c bastante distintos[3].

4 TÉCNICA E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste trabalho, foram estudados os processos de fabricação de filmes finos supercondutores de Magnésio e Boro com diferentes parâmetros de deposição. Além da produção das amostras também foram realizadas medidas de difração de raios-x (XRD).

Aqui, são descritos as técnicas e procedimentos experimentais empregados na produção e caracterização desses filmes.

4.1 Caracterização Estrutural por Difração de Raios-X

Os raios-X são criados pela desaceleração de elétrons gerados termionicamente e acelerados por uma grande diferença de potencial ao se chocarem com um alvo sólido. No instante da colisão, uma pequena parcela da energia é convertida em radiação eletromagnética (RX), enquanto, a maior parte da energia é dissipada no alvo na forma de calor. Se a energia cinética dos elétrons for intensa o suficiente para arrancar um elétron da camada mais interna do átomo este, por sua vez, alcançará um estado excitado. Esta vacância, causada pela ejeção do elétron, será preenchida por um elétron da camada atômica seguinte. O átomo retornará ao seu estado normal e neste processo um fóton de raio-X característico será liberado. O raio-X característico de uma transição da camada L para a camada K do cobre (emissão $K\alpha$ do Cobre), tem comprimento de onda de $\lambda = 1,5416 \text{ \AA}$.

Há diversos métodos de difração de raios-X, mas para o caso particular de multicamadas policristalinas, a geometria Bragg-Brentano é a mais recomendada. Nessa geometria, fendas colimam os raios-X incidentes, que atingem a amostra a um ângulo θ . Após passar pelos “slits” de detecção o feixe atinge o detector. A amostra então é girada com metade da velocidade angular do detector, de modo que o feixe incidente e o feixe difratado formem o mesmo ângulo com a superfície da amostra. Essa geometria, também conhecida por configuração $\theta - 2\theta$, está representada na figura 4.1.

Todas as medidas de difração de raios-X foram efetuadas no aparelho que consiste nesta configuração.

Para distinguir as diferentes fases presentes em um determinado material é importante lembrarmos que um cristal consiste em planos de átomos separados por uma distância d , mas que podem ser resolvidos em vários planos atômicos com diferentes espaçamentos. Para que

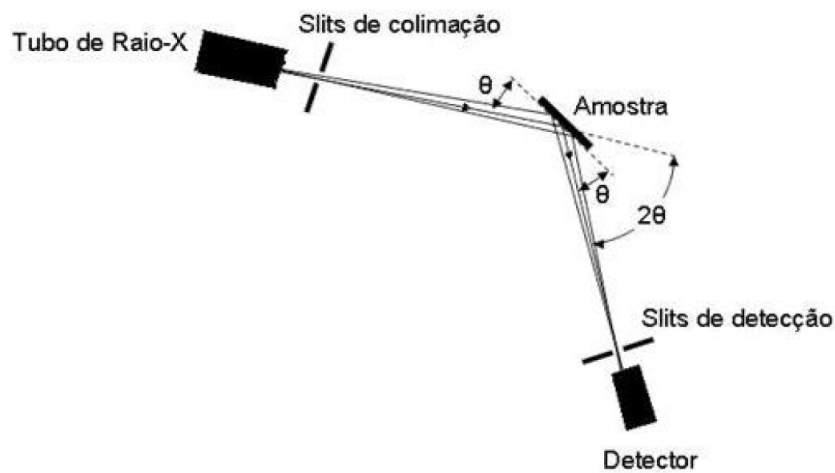


Figura 4.1 – Representação esquemática do difratômetro de raio-X na configuração Bragg-Brentano

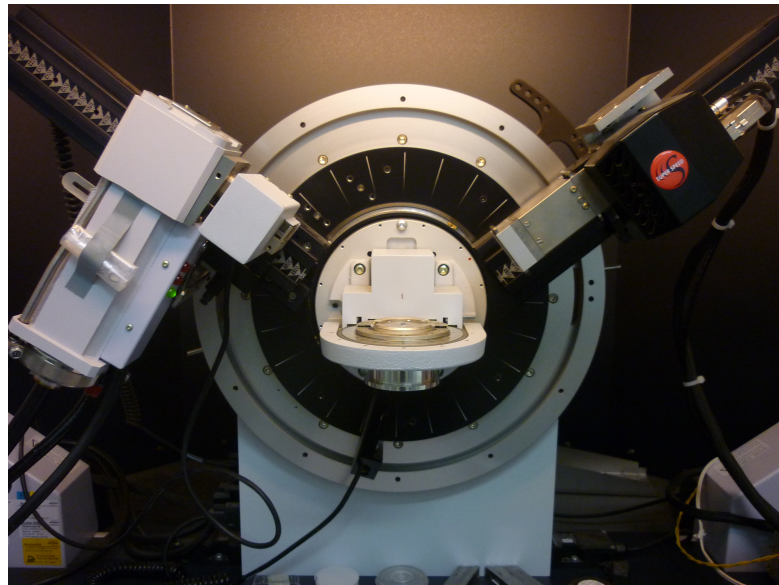


Figura 4.2 – Difratômetro do LMMM

possamos distingui-los, introduz-se um sistema de coordenadas cujos vetores unitários a, b, c são as arestas de uma célula unitária. Para um cristal cúbico, eles formam um sistema ortogonal e qualquer plano atômico pode ser distinguido pelos índices de Miller (hkl) . O espaçamento d entre planos (hkl) é denotado d_{hkl} . Para um cristal cúbico, que é o caso mais simples, esse espaçamento é dado por

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}, \quad (4.1)$$

onde a_0 é o parâmetro de rede do cristal.

O fenômeno da difração de raios-X por um cristal, ocorre quando se faz incidir uma onda de raios-x e estes são espalhados pelos elétrons dos átomos. Suponhamos que ondas incidentes sejam refletidas specularmente (na reflexão especular o ângulo incidente é igual ao ângulo de reflexão), por planos de átomos que são paralelos no interior do cristal, sendo que cada plano reflete somente uma pequena fração da radiação. Os feixes difratados formam-se quando as reflexões provenientes de planos paralelos de átomos produzem interferência construtiva, conforme indicado na figura. Quando há interferência construtiva entre os feixes espalhados pelos planos atômicos em um cristal, um pico de difração é observado. Assim, a estrutura de um filme fino satisfará a lei de Bragg para todo ângulo θ tal que a condição para uma interferência construtiva a partir de planos com espaçamento d_{hkl} seja dada pela lei de Bragg, ou seja,

$$\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta_{hkl}, \quad (4.2)$$

onde θ_{hkl} é o ângulo entre os planos atômicos e os raios-X incidentes.

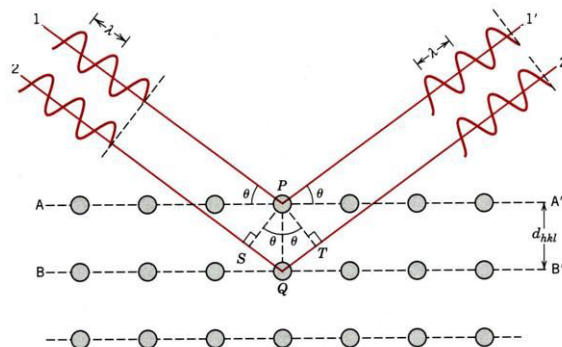


Figura 4.3 – Difração de raios x por um cristal. O feixe um difere do feixe dois por $SQ + QT = 2d \text{ sen } \theta$

A lei de Bragg é uma consequência da periodicidade da rede. A lei não se aplica ao arranjo de átomos na base associada com cada ponto da rede. A composição existente na base determina apenas as intensidades relativas das várias ordens n da difração produzida por um dado conjunto de planos paralelos. A reflexão de Bragg só pode ocorrer para comprimentos de onda $\lambda \leq d$.

Um aspecto de importância na análise de um padrão de difração, consiste em relacionar as posições dos átomos com a intensidade difratada. Esta intensidade relaciona-se com

o número de elétrons no átomo, mas é importante destacar que nem todos os elétrons espalham raios-X em fase, pois estão distribuídos em todo o volume do átomo. Quando somadas as contribuições de todos os elétrons, esta diferença de fase leva a uma interferência parcial e a um decréscimo na amplitude espalhada por um átomo, de modo que o espalhamento é uma função do ângulo de Bragg e cai com $\sin \theta/\lambda$.

Para um filme fino epitaxial homogêneo, há uma única orientação dos planos atômicos (hkl) onde essa condição de difração construtiva é satisfeita. Um filme fino constituído de nanocamadas, no entanto, satisfará a lei de Bragg para qualquer ângulo θ tal que $2d\sin\theta = n\lambda$, onde d neste caso é a periodicidade da nanocamada na direção perpendicular ao substrato, e λ é o comprimento de onda dos raios-X incidentes na nanocamadas, e $n = 1, 2, 3 \dots$. Para d da ordem de alguns nanômetros, a condição de Bragg é satisfeita para uma quantidade grande de ângulos e deveríamos ter, portanto, dezenas de picos espalhados por todo o espectro. No entanto, não são todos os picos que são observados no espectro. Isto ocorre, porque as camadas, individualmente, só apresentam espalhamento significativo para valores de θ acima do ângulo de reflexão interna total e nas regiões onde a estrutura cristalina satisfaz a condição de interferência construtiva. Estas regiões são respectivamente chamadas de baixos e altos ângulos.

Na região de altos ângulos ($\geq 10^\circ$), temos uma interferência devido à ondas refletidas pelos planos atômicos, se estas interferências são construtivas ocorrem picos de Bragg característicos dos materiais, e este depende da distância entre as camadas. As posições dos picos em altos ângulos dependerão do período das bicamadas e da estrutura cristalina dos materiais nas nanocamadas. Considerando o difratograma de um material amorfo (sem organização estrutural de longo alcance), como não há planos atômicos paralelos e separados por uma distância constante, então não deve ocorrer a presença de picos de Bragg. Por outro lado, a figura de difração de um cristal perfeito, deveria apresentar linhas de difração. Em amostras reais os picos de difração sempre possuem uma certa largura, se considerarmos duas situações extremas. A primeira se a amostra for um monocristal, a largura dos picos só depende da resolução em ângulos do difratômetro. A segunda se a amostra possuir um caráter amorfo observa-se, em vez de um pico de Bragg, “calombo” de largura muito grande. Desta forma, podemos relacionar a largura de um pico de difração ao comprimento de alcance da ordem cristalina do material. Tal comprimento é chamado de tamanho de grão cristalino (L) e pode ser estimado, em Ângstrons, pela equação de Debye-Scherrer:

$$L = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.3)$$

onde β é a largura à meia altura do pico de Bragg e θ sua posição angular. Assim, um material amorfo possui tamanho de grão cristalino muito pequeno e um cristal perfeito possui tamanho de grão infinito.

Na região de baixos ângulos ($\leq 10^\circ$), temos uma composição entre os picos de Bragg dos planos atômicos e o espectro dos raios-X refletidos pelo filme. O espectro referente aos raios-X refletidos pelo filme, decorre da diminuição da intensidade dos raios espalhados quando estes penetram na amostra, para ângulos pouco maiores que o ângulo crítico. Como a diminuição dos raios-X refletidos não é tão sensível a estrutura cristalina dos materiais, o espectro de raios-X a baixos ângulo das nanocamadas, também não será. Mas por outro lado, a taxa com que ocorre a diminuição dos raios-X refletidos com o ângulo é fortemente influenciado pela rugosidade da superfície da amostra e pela interface com o substrato. Estas propriedades irão influenciar de maneira significativa os espectros a baixos ângulos.

Para determinar a espessura de um filme fino, a análise pode ser realizada diretamente pela extensão da formulação de Laue do problema da difração em um cristal para a região de baixos ângulos de incidência. Equivalente à formulação de Bragg, a descrição de Max Von Laue mostra que a condição de interferência construtiva é satisfeita quando a variação do vetor de onda da radiação incidente for igual a um vetor da rede recíproca de um cristal, ou seja,

$$\vec{k} - \vec{k}' = \vec{q} \quad (4.4)$$

Todavia, na região de baixos ângulos, conforme discutido, a interferência construtiva ocorre entre feixes refletidos nas superfícies e interfaces das camadas de filmes finos, portanto convém chamarmos \vec{q} apenas de vetor de espalhamento. Isolando \vec{k}' e elevando os membros da equação 4.4 ao quadrado, obtemos

$$k'^2 = (\vec{k} - \vec{q})^2 = k^2 - 2\vec{k} \cdot \vec{q} + q^2 \quad (4.5)$$

Como o espalhamento é elástico (hipótese que também está implícita na formulação de Bragg), temos que $k'^2 = k^2$ e assim

$$2\vec{k} \cdot \vec{q} = q^2 \quad (4.6)$$

que significa que o plano bissetriz a um certo vetor \vec{q} é um plano da família de planos responsáveis pela difração na formulação de Bragg. Mostra-se isto facilmente observando que \vec{k} e \vec{k}'

fazem o mesmo ângulo θ com relação ao plano perpendicular a \vec{q} . Desta forma, como o ângulo entre os vetores de onda e de espalhamento é $\theta + 90^\circ$, podemos escrever

$$\vec{k} \cdot \vec{q} = kq \sin\theta \quad (4.7)$$

portanto, das equações 4.6 e 4.7

$$kq \sin\theta = \frac{q^2}{2} \longrightarrow q = 2k \sin\theta \longrightarrow q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda} \quad (4.8)$$

onde usamos $k = 2\pi/\lambda$. Como a relação 4.8 é equivalente à Lei de Bragg ($2d \sin\theta = n\lambda$), percebemos também que

$$q = \left(\frac{2\pi}{d}\right) n \quad (4.9)$$

ou seja, a partir do coeficiente angular da curva de q vs n é possível obter o espaçamento interplanar. Usando a relação entre o vetor de espalhamento q e o ângulo de incidência θ (4.8), plota-se a refletância pelo módulo do vetor de espalhamento. Em seguida, atribui-se um índice n a cada franja de Kiessig presente na figura de difração e toma-se os valores de q para o máximo de cada franja (interferência construtiva), podendo-se plotar q vs n e então determinar a espessura d do filme.

4.2 Filmes finos produzidos pela técnica de Magnetron Sputtering

Quando átomos são acelerados em direção à superfície de materiais, três fenômenos básicos podem ocorrer dependendo da energia com que atingem o alvo. Um destes é a energia dos íons acelerados, que é da ordem de quatro vezes o calor de sublimação do material. O resultado é a ejeção, por transferência de momento, de átomos, ou aglomerado de átomos, do alvo. Esta é a base do processo de sputtering, pois átomos ejetados poderão ser depositados em substratos devidamente posicionados.

A transferência de momento deve ser um parâmetro possível de controlar. Esta transferência envolve diversos fatores, como por exemplo: a energia dos átomos incidentes, massa dos átomos e também o ângulo de incidência. O controle destes parâmetros afetará a taxa de deposição para um determinado tipo de alvo. Este processo é desfavorável devido às baixas taxas de deposição mesmo com um bom controle dos parâmetros que determinam o processo de formação do filme.

Os átomos acelerados em direção ao alvo são em geral átomos de gases inertes ionizados, no caso do LMMM, Argônio à baixas pressões. Esta descarga é obtida através da aplicação de uma diferença de potencial entre os eletrodos imersos no gás à baixa pressão. Este gás por sua vez produz, igual número de íons e elétrons que são acelerados do ânodo ao cátodo. A incidência dos íons no alvo provoca um processo balístico e assim, a emissão de elétrons secundários.

Tendo um controle de pressão dentro da câmara e dos potenciais entre o ânodo e cátodo é possível obter um estado de plasma estável e auto-sustentável. O livre caminho médio dos átomos e íons na câmara é menor que a distância entre o ânodo e o cátodo onde está localizado o substrato para a deposição do filme, de modo que ocorrem múltiplos espalhamentos de átomos e finalmente estes alcancem o substrato, levando assim a deposição de átomos provenientes de diferentes direções e energias.

Este tipo de deposição tem um conjunto de qualidades que a torna umas das técnicas mais utilizadas para a produção de filmes finos, tais como:

- 1) boa aderência do filme ao substrato e boa qualidade de reprodutibilidade;
- 2) formação de estruturas compactas pois, com baixas pressões (alguns mTorr) os átomos chegam ao substrato com energias comparáveis às que saem do alvo;
- 3) facilidade no controle da espessura pois, mantendo-se todos os parâmetros fixos, esta dependerá somente do tempo de deposição;
- 4) semelhança, ou até a mesma, estequiometria do alvo.

Assim, sputtering consiste na incidência de átomos sobre a superfície do alvo. Este efeito será determinado sobretudo pela energia das partículas incidentes. Quando esta energia é da ordem da ligação química do material a ser bombardeado (5eV), teremos reações químicas entre a superfície do alvo e os átomos incidentes. De outra forma, quando a energia for da ordem de alguns MeV, haverá a implementação do átomo na superfície bombardeada, que provoca então, defeitos na estrutura cristalina e também aumento da energia interna do alvo.

Resumidamente, sputtering é a ejeção, ou seja, a emissão de átomos, moléculas e até mesmo aglomerados de material, causada pela energia das partículas que incidem no material bombardeado (alvo), que será responsável pela formação do gás a ser depositado no chamado processo de deposição por sputtering.[24]

4.3 Produção das Amostras

Todas as amostras produzidas e estudadas neste trabalho foram depositadas através da técnica de magnetron sputtering, no sistema de deposição de filmes do LMMM. O procedimento de deposição das amostras consiste em algumas etapas base: produção dos alvos, calibração da taxa de deposição, controle de temperatura, deposição e tratamento térmico.

4.3.1 Produção dos alvos

Para a deposição dos filmes foram utilizados alvos sinterizados a frio e alvos comerciais. Tanto os alvos comerciais quanto os pós usados para a sinterização foram comprados em comércio especializado para tal.

No caso do alvo de Boro, utilizado para a deposição dos filmes, este foi sinterizado a frio. O sistema de sinterização a frio do LMMM é composto por espátulas, almofariz de cerâmica, pistilo, prensa hidráulica, "bushing" de aço inox dentro de um bloco de alumínio, dois cilindros de aço inox de tamanhos distintos e formas de inox de 2 polegadas.

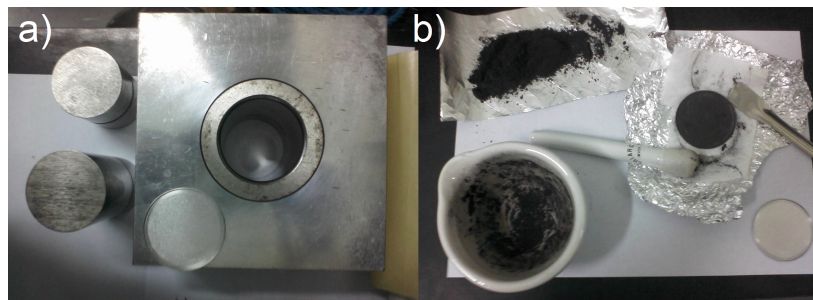


Figura 4.4 – a) Bushing utilizado para a fabricação do alvo de Boro. b) Preparação do pó de Boro para ser colocado no bushing.

A sinterização do alvo a partir do pó de Boro, com elevado grau de pureza, é feita colocando-se o cilindro de maior tamanho dentro do "bushing", seguido da forma de aço inox e em seguida o pó de boro. A seguir deve-se com o auxílio da espátula deixar a superfície de pó o mais lisa e uniforme possível para que possamos garantir a qualidade do alvo. Então colocamos cuidadosamente o segundo cilindro de inox, de forma que o alvo (panela + pó) seja o recheio de um sanduíche formado pelos dois cilindros dentro do "bushing" como na figura 4.4. Este conjunto é então comprimido por uma prensa hidráulica com aproximadamente 40 toneladas por algumas horas, garantindo que a pressão permaneça a mesma durante o processo, como demonstrado na figura 4.5a).

Para desenformar o alvo é necessário fazer com que a parte de cima do sistema, ou seja, o cilindro menor seja colocado para fora do "bushing" seguido do alvo. Para tal utilizamos um conjunto de peças de metal que são introduzidas ao sistema de forma a empurrar o "bushing" para baixo e deixar com que o cilindro superior suba seguido do alvo como na figura 4.5b. Assim ficamos com o pó de Boro compactado dentro da panelinha.[4]

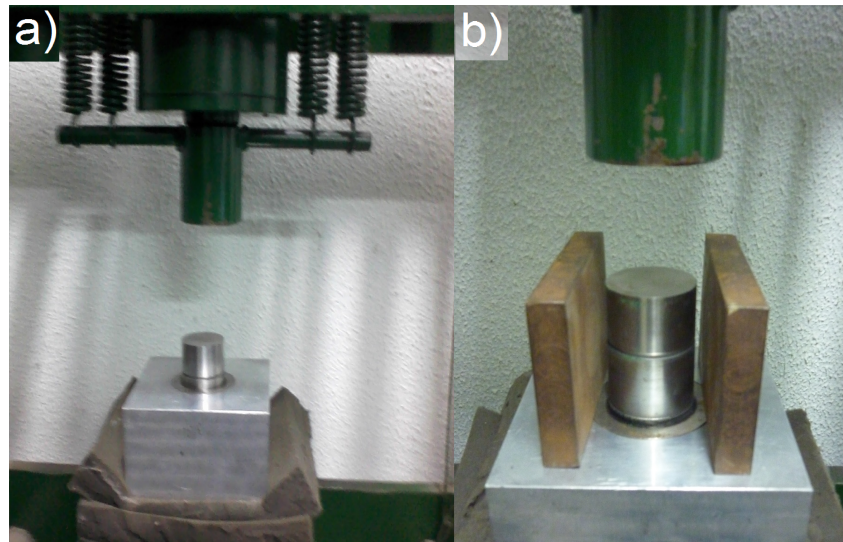


Figura 4.5 – a) Processo de prensa à frio do alvo de Boro. b) Processo utilizado para desenformar o alvo.

4.3.2 Calibração Taxa de Deposição

O controle da espessura é de extrema importância para a reprodutibilidade dos filmes. Na técnica de magnetron sputtering este controle da espessura é obtido a partir do tempo de exposição do substrato ao plasma.

A taxa de deposição foi obtida para cada um dos alvos que posteriormente seriam utilizados para a fabricação dos filmes. Esta taxa foi determinada fazendo-se a deposição de filmes simples sobre vidro cujo as espessuras foram determinadas por análise por difração de raios-X a baixos ângulos, aproximadamente de 2 a 9° graus.

A calibração da taxa de deposição dos materiais pode ser obtida através de medidas de difração de raios-x a baixos ângulos como foi citado, devido a interferência entre a parte refletida na superfície do filme e a parte refletida na interface do filme com o substrato. Um exemplo pode ser entendido através da figura 4.6, que apresenta uma medida XRD a baixos ângulos para um filme de Co.

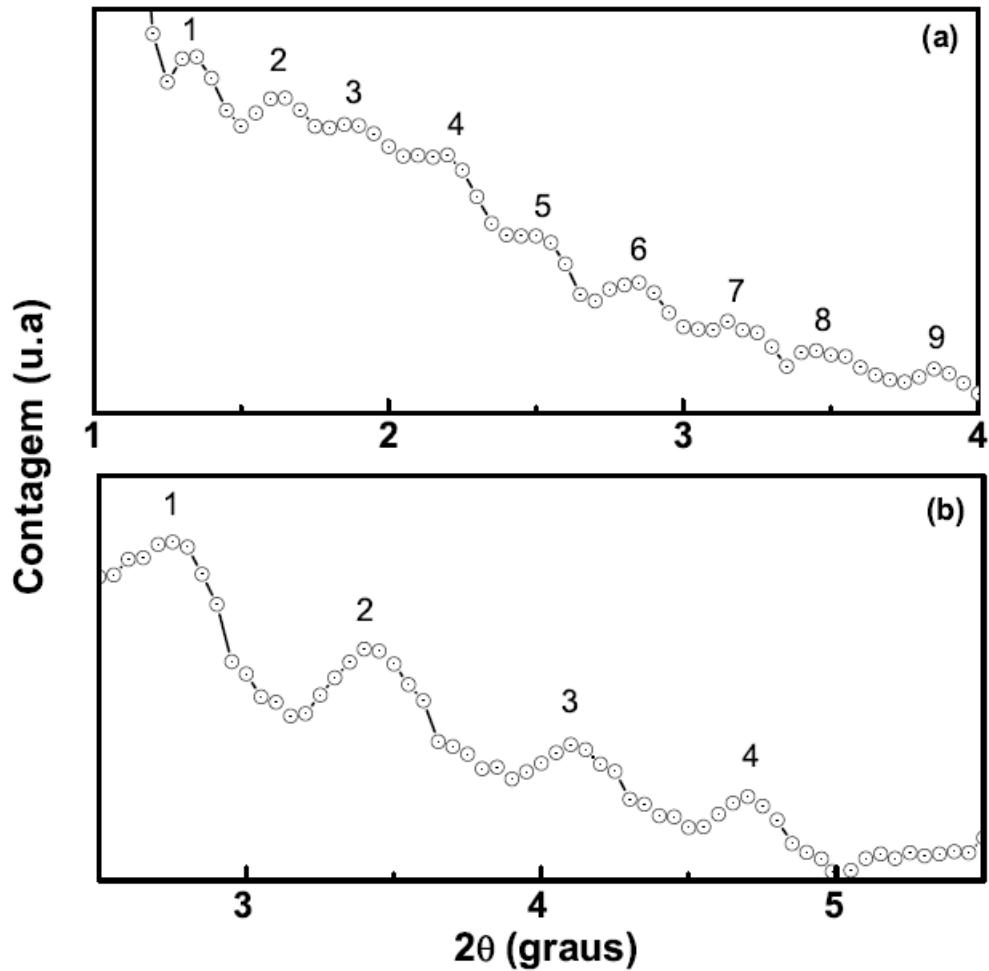


Figura 4.6 – Espectro da difração de raios-x a baixos ângulos de filmes de Co depositados sobre Si, para diferentes velocidades de deposição. (a) 12 passos por segundo (b) 24 passos por segundo [4]

Através da medida de raios-x a baixos ângulos, pode ser atribuído um valor n relativo a cada pico de Bragg, identificado por números na figura 4.6, e um ângulo correspondente na coordenada 2θ .

A partir da indexação dos picos de Bragg, podemos construir um gráfico do vetor espalhamento q , onde

$$q = \left(\frac{2\pi}{d} \right) n \quad (4.10)$$

para cada pico, versus seu índice, tal como apresentado na figura 4.6.

Assim, o coeficiente angular será igual a 2π dividido pela espessura do filme.

Portanto, com a espessura do filme e o tempo de exposição do substrato ao plasma, tempo de deposição, é possível fazer um gráfico da espessura versus tempo de deposição do substrato ao plasma, tal como mostrado na figura 4.8. A inclinação da reta fornece a taxa de

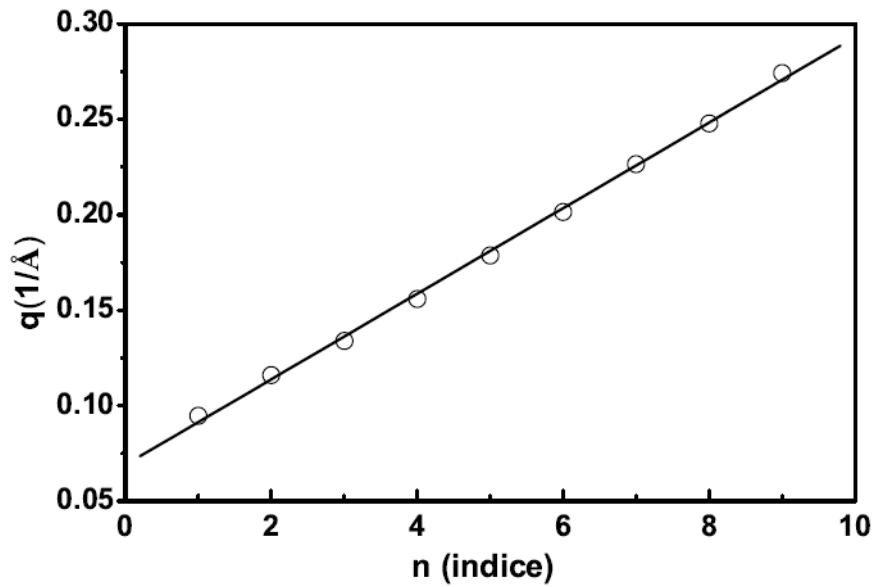


Figura 4.7 – Gráfico do vetor de espalhamento q versus o índice dos picos de Bragg e o ajuste linear, para um filme de Co, com velocidade de deposição de 12 passos por segundo.

deposição do filme. Como exemplo, filmes de Co são apresentados na figura 4.8.

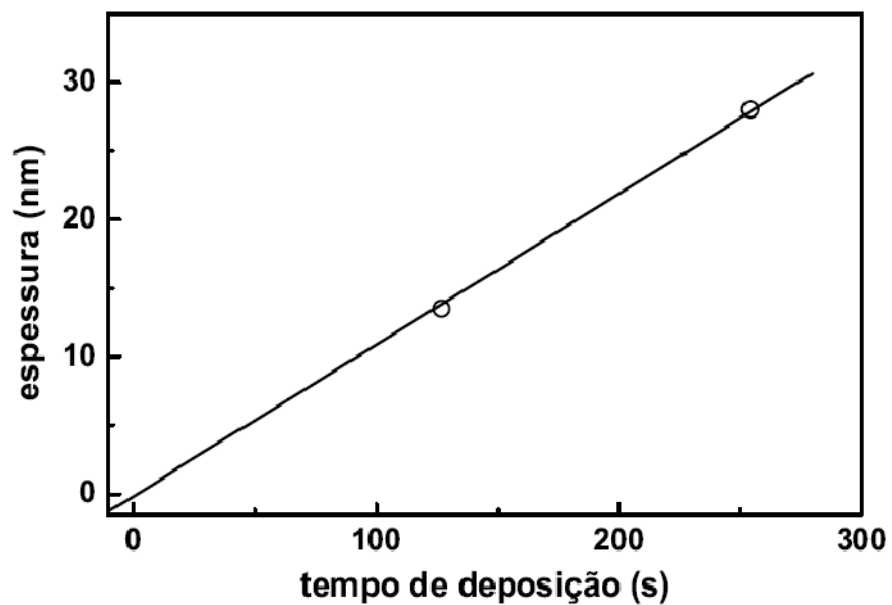


Figura 4.8 – Gráfico da espessura de dois filmes de Co versus o tempo de deposição e o ajuste linear do coeficiente angular de $1,1\text{\AA}$ para cada segundo de exposição ao plasma.

4.3.3 Deposição das Amostras e Controle da Temperatura

As amostras depositadas e estudadas neste trabalho foram produzidas através do sistema de sputtering do LMMM, está montado sob uma plataforma Balzers BAK 600. Na figura a seguir temos a representação esquemática do equipamento. O vácuo de base de 10^{-8} mTorr é obtido através de duas bombas, uma rotativa e uma difusora.

Para a deposição das amostras, a câmara é evacuada e é emitido o gás inerte Argônio. O processo de sputtering começa quando é aplicada uma diferença de potencial entre o cátodo e o ânodo que ioniza os íons de Ar e os acelera em direção ao alvo, fornecendo energia suficiente para, colidindo balisticamente, desbastá-lo. O material ejetado do alvo é jogado em todas as direções e uma parte acaba aderindo ao substrato formando o filme. A espessura do filme é controlada através da taxa de deposição do material e do tempo de exposição substrato ao plasma.

No LMMM, a taxa de deposição é calibrada através do espectro de difração de raios-X a baixos ângulos e do tempo de exposição ao plasma.

O cátodo é o que chamamos de canhão. Ele tem formato cilíndrico sobre o qual é colocado o material a ser depositado, o alvo. O cátodo é envolto por uma casca, denominada shield, que impede a abertura do plasma em regiões em que o desbaste não seja desejado.

A diferença de potencial aplicada é um parâmetro muito importante para a taxa de sputtering, pois este é quem determina a energia dos íons incidentes no alvo a ser bombardeado. No entanto, a relação entre a diferença de potencial e a energia dos íons deixa de ser linear quando a diferença de potencial torna-se muito grande, o que conduz a taxa de sputtering ao seu valor de saturação.

Para a deposição de materiais metálicos como é o caso do Mg, geralmente é utilizada uma diferença de potencial fornecida por uma fonte de potencial DC. Este equipamento é constituído por dois eletrodos planos posicionados de tal maneira que a distância entre eles seja a menor possível, pois isto aumenta a quantidade de material que chegará ao substrato, aumentando a taxa de deposição, e a temperatura dos elétrons secundários emitidos pelo alvo. No entanto o método de sputtering através de uma fonte DC deixa de ser efetivo quando o alvo for composto por um material dielétrico. Os íons que chegam ao alvo para o desbaste, concentram-se na superfície formando um potencial de blindagem, que impede a aceleração de outros íons e a emissão de elétrons secundários, que são necessários para a auto-sustentação do plasma pró-

ximo ao alvo. Este problema pode ser contornado utilizando no lugar de uma fonte DC, uma fonte RF, criando o que é chamado de RF sputtering.

Podemos destacar como vantagem do processo de RF sputtering a menor pressão de Ar necessária para a auto-sustentação do plasma, pois os elétrons oscilam devido à radiofrequência, aumentando as ionizações. Uma desvantagem, por outro lado, é o alto custo da fonte e a necessidade de um casador de impedância para melhorar a transmissão da potência RF.

Um esquema do sistema de deposição por sputtering pode ser observado na representação da figura 4.9.

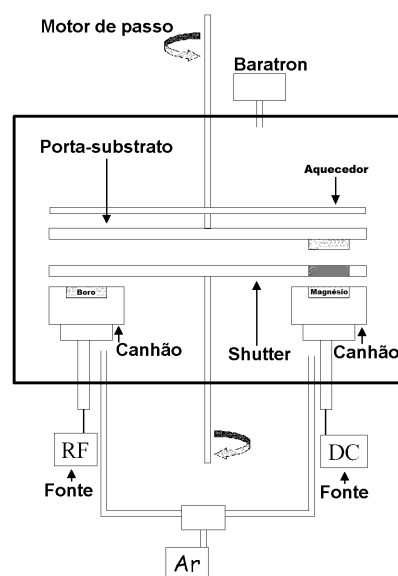


Figura 4.9 – Representação do equipamento de sputtering do LMMM.

Uma boa alternativa para aumentar a eficiência deste processo é a implementação de ímãs no cátodo, canhão. Este ímãs criam um campo magnético na região do plasma. Neste caso, os elétrons que não deslocam-se paralelamente às linhas de campo, irão descrever trajetórias helicoidais em torno destas, deslocando-se em torno da região $\vec{E} \times \vec{B}$, aumentando assim, a distância percorrida e, portanto, o rendimento da ionização do gás na câmara, para um mesmo deslocamento linear. Este sistema é então chamado de magnetron sputtering, e é o que utilizamos para depositar os filmes.

Para que a fase supercondutora apareça nos filmes finos de diboreto de magnésio, os filmes devem apresentar uma estequiometria bem definida e o filme como um todo deve ter uma estrutura cristalina. A técnica de magnetron sputtering, tem como uma de suas principais vantagens, um controle bastante sensível dos parâmetros de deposição, o que nos possibilita um

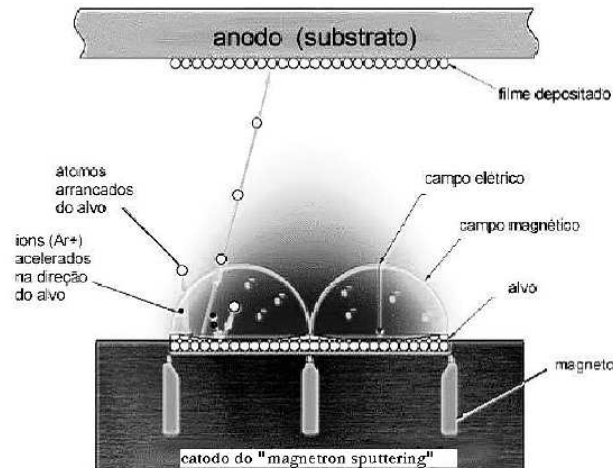


Figura 4.10 – Ilustração do processo de deposição de filmes finos por magnetron sputtering.

controle estequiométrica bastante satisfatório. No entanto, uma estrutura cristalina não é formada a menos que os filmes sejam submetidos à tratamentos térmicos. Estes tratamentos são feitos em duas etapas, a primeira acontece com o aquecimento do substrato durante a deposição do filme, e o segundo é feito após o término da deposição.

Nos tratamentos que são feitos durante a deposição, as temperaturas variam de 260 à 300°C [9], ou temperaturas que variam de 560 à 850°C após a deposição, em câmara submetida à vácuo.

Como estratégia para a deposição, resolvemos adotar a técnica de sputtering Rf para o alvo de Boro e sputtering DC para o alvo de Magnésio, em atmosfera de Argônio. Para garantir que o filme apresentasse uma estrutura cristalina, durante a deposição o substrato foi mantido aquecido à temperaturas de 260°C e 300°C próximas ao alvo de B, e com menores temperaturas próximo ao alvo de Mg.

Na escolha do substrato, teve-se de levar em conta, de um lado, o efeito que este poderia ter sobre a morfologia do filme, como indução de texturas, possibilidades ou não de misturas na interface, entre outros, e de outro lado, o seu papel durante a caracterização do filme. Tendo em vista a caracterização inicial dos filmes de diboreto de magnésio por difração de raios-X, foram usados substratos de Si monocristalino (100). Substratos de Si são particularmente ajustadas para deposição dos filmes, apresentando rugosidade na escala atômica na superfície, suportando temperaturas relativamente altas, e não contribuindo com ruídos nas análises de RX. Os filmes foram crescidos diretamente sobre o substrato de Si(100) e também após a deposição

de uma camada buffer de SiO_2 . Esta camada foi colocada para evitar a interdifusão e também para tentar induzir a formação de uma estrutura preferencial.

O aquecimento do substrato não foi conseguido de maneira trivial. Geralmente este aquecimento é feito através de resistores cobertos com uma camada cerâmica, ou através de lâmpadas de alta potência. No caso dos resistores, se a cerâmica que recobre estes resistores não for de boa qualidade, pode apresentar grande porosidade, o que acaba por degasificar-se no processo de evacuação da câmara, o que impossibilita as boas condições para a deposição dos filmes, pois devido à essa degasificação não conseguimos atingir a atmosfera apropriada dentro da câmara.

Já para o caso das lâmpadas, estas apresentam como inconveniente a tensão necessária para seu acionamento. Mesmo em tensões de 220V, ocorre um shunting entre os fios que transportam a corrente, toda vez que o plasma é acionado, uma vez que os fios devem estar desmcapados por consequência do processo de degasificação. Estes inconvenientes foram resolvidos com a utilização de um circuito para a alimentação da lâmpada em que ocorre um desacoplamento do circuito da rede através do uso de um transformador e retificação da corrente, com o terminal positivo sendo ligado à carcaça (massa) da câmara. Para aumentar a eficiência deste sistema foram usadas duas lâmpadas halógenas posicionadas no foco de um refletor. Este refletor é refrigerado com água para que não ocorresse o aquecimento de regiões inadequadas, assim como dos bornes de contato elétrico da lâmpada. Um diagrama representando o esquema é descrito na figura 4.11a).

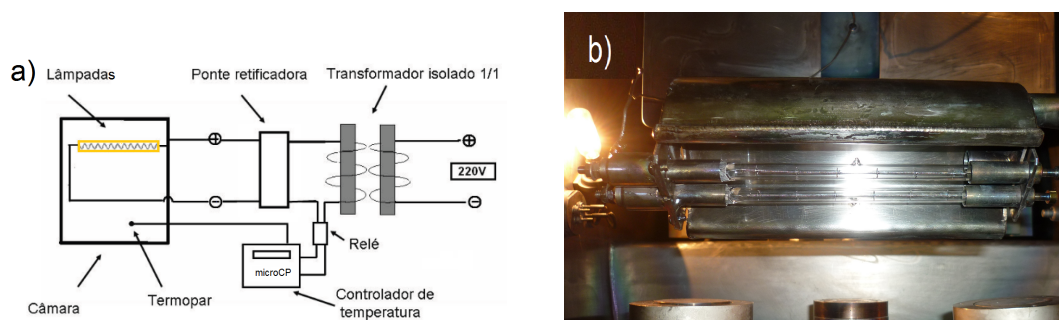


Figura 4.11 – a) Representação esquemática do circuito montado para o aquecimento do substrato durante a deposição. b) Foto do sistema refletivo mais lâmpadas de 1000W.

O procedimento adotado para a deposição dos filmes, após o sistema ter atingido a pressão do vácuo de base na ordem de 10^{-8} foi o seguinte:

- 1) Ar foi admitido na câmara de modo que a proporção entre fluxo de Ar e pressão na

câmara fosse de 32sccm para aproximadamente 2,1mTorr;

2) O aquecedor foi ligado, e uma temperatura de 260°C foi setada.

3) O plasma para o alvo de Mg foi disparado usando a fonte DC com potência de 15W, seguido do plasma de B utilizando a fonte RF com potência de 100W.

4) O programa que controla o motor de passo do shutter e do porta substrato foi carregado e acionado.

O processo de deposição ocorre da seguinte forma, camadas sanduichadas de B e Mg são depositadas sequencialmente, com uma repetição de 135 bicamadas. O tempo total da deposição depende da espessura das camadas, ou seja, do tempo de exposição do substrato ao plasma.

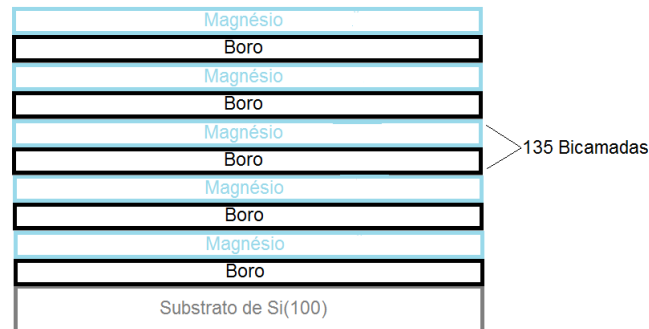


Figura 4.12 – Demonstração de como é formado o filme com bicamadas de Boro e Magnésio depositadas consecutivamente com uma repetição de 135 bicamadas.

4.3.4 Tratamento Térmico

O tratamento das amostras é feito em outro sistema que não o adaptado para o aquecimento do substrato durante a deposição. É um sistema simples, porém bastante eficiente e que alcança temperaturas de 1000°C.

Após a deposição dos filmes, é feito um processo de annealing que consiste em colocar o filme na câmara, evacuá-la para que a contaminação de oxigênio e outras impurezas seja minimizada e então ligar o aquecedor.

A temperatura e o tempo de tratamento depende dos parâmetros escolhidos. No caso dos filmes apresentados neste trabalho, estas temperaturas variam de 560°C até 800°C e os tempos são compostos, ou seja, a mesma amostra sofre sucessivos annealing em tempos e temperaturas diferentes, por exemplo, um primeiro annealing de 560°C por 30 minutos, seguida de outra de

560°C por 1 hora, seguida de 650°C por mais uma hora e assim consecutivamente.

O que resulta em amostras que sofreram tratamentos térmicos em faixas de tempo e temperatura que somam-se. A evolução e as mudanças que ocorreram na estrutura destes filmes foi observada através da análise do difratograma em cada um destes passos.

5 RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

5.1 Calibração das taxas de deposição

Para obtenção por magnetron sputtering, de filmes finos de MgB_2 na estequiometria certa (i.e., 1:2), o primeiro passo indispensável é a calibração das taxas de deposição. Isto é válido tanto para a co-deposição quanto para a deposição sucessiva em multicamadas. Para a grande maioria dos materiais, este é um procedimento trivial, porque as taxas variam pouco com a temperatura e, se variam significativamente, podem ser testadas para diferentes temperaturas do substrato. A situação em multicamadas de Mg/B é um pouco mais complexa. A taxa de deposição do Mg é fortemente dependente, não apenas da temperatura, mas também do material sobre o qual os átomos de Mg se condensam.

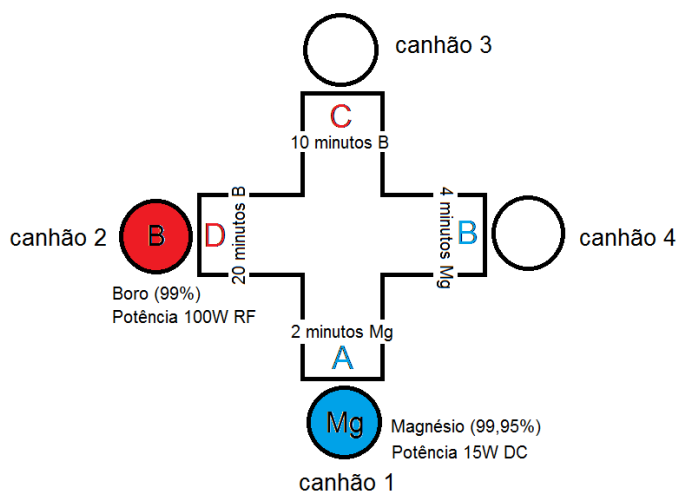


Figura 5.1 – Esquema do método utilizado para preparar os filmes de Mg e B para calibração das taxas de deposição, uma vista superior.

O procedimento aqui adotado foi partir das taxas de calibração com o substrato a temperatura ambiente. Mantidos constantes todos os outros parâmetros esta taxa deve depender, linearmente, apenas do tempo. Um esquema da disposição dentro da câmara desta deposição pode ser visto na figura 5.1. Notadamente os tempos de deposição do B são muito maiores que os tempos de deposição de Mg. Isso decorre do fato de que filmes depositados por RF possuem, habitualmente, taxas de deposição muito menores do que os depositados através de fontes DC.

Exemplos de difratogramas a baixos ângulos para Mg e B aparecem, respectivamente, nas figuras 5.2 e 5.3. No difratograma do Mg, vê-se que as reflexões de Bragg formam três

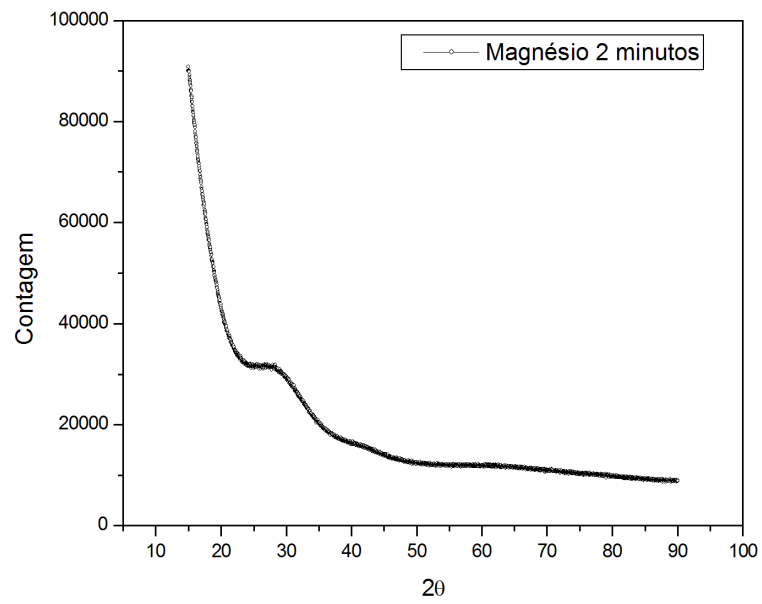


Figura 5.2 – Difratograma do Mg a baixo ângulo

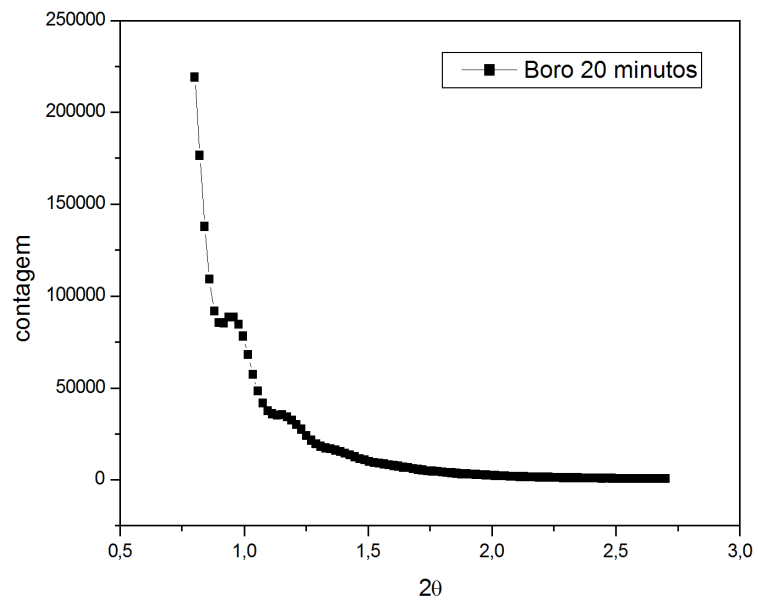


Figura 5.3 – Difratograma do B a baixo ângulo

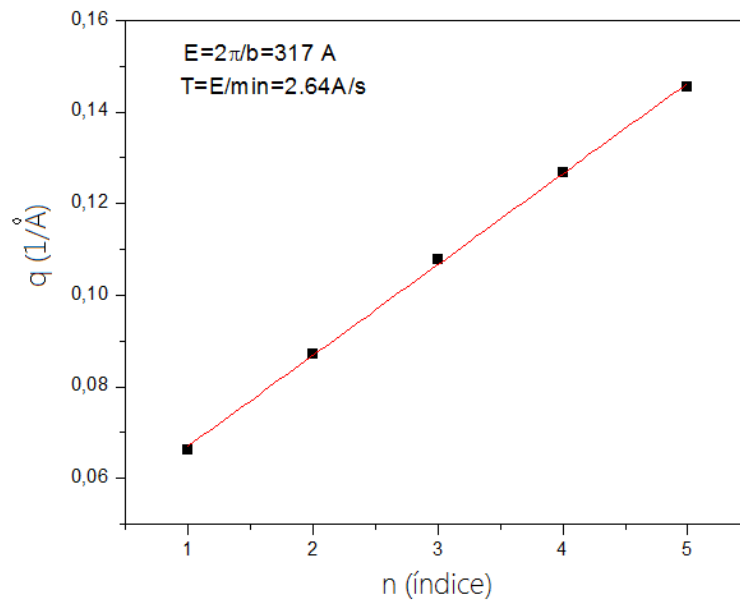


Figura 5.4 – Gráfico do vetor espalhamento q versus o índice dos picos de Bragg e o ajuste linear para um filme de Magnésio, Mg , depositado sobre vidro.

picos largos e abaulados. Isto deve-se em parte ao fato do elemento estar na parte superior da tabela periódica e com densidades eletrônicas não muito diferentes das dos materiais presentes no substrato, o que acarreta pouco contraste para os fótons de RX. A razão principal, no entanto, provavelmente é a rugosidade típica das superfícies dos substratos de vidro. Ainda assim, como descrito em capítulo anterior, pode-se obter a espessura a partir da periodicidade dos picos para cada tempo de deposição. Os valores obtidos para o Mg aparecem na fig 5.4. Um procedimento idêntico foi aplicado ao B , gerando o gráfico da fig 5.5.

É importante notar que a taxa de deposição à temperatura ambiente do Mg , de $2,6 \text{ \AA}/s$ é quase uma ordem de grandeza maior do que a taxa do B , de $0,3 \text{ \AA}/s$, mesmo aplicando uma potência ao canhão que é cerca de seis vezes menor. Esta assimetria nas taxas é um dos fatores complicantes na co-deposição, pois exatamente o metal mais abundante no composto (B) é o que apresenta a menor taxa. Uma parte, pequena, desta diferença decorre do fato de o desbaste do alvo ocorrer em apenas parte do ciclo de RF (para a mesma potência e o mesmo material, as taxas com RF são quase invariavelmente menores do que aquelas com DC). O fator dominante, no entanto, é a alta volatilidade do Mg .

Embora a maneira como a energia é fornecida aos átomos da superfície seja diferente na evaporação (PVD) e no desbaste iônico (sputtering), é possível estabelecer um paralelo útil.

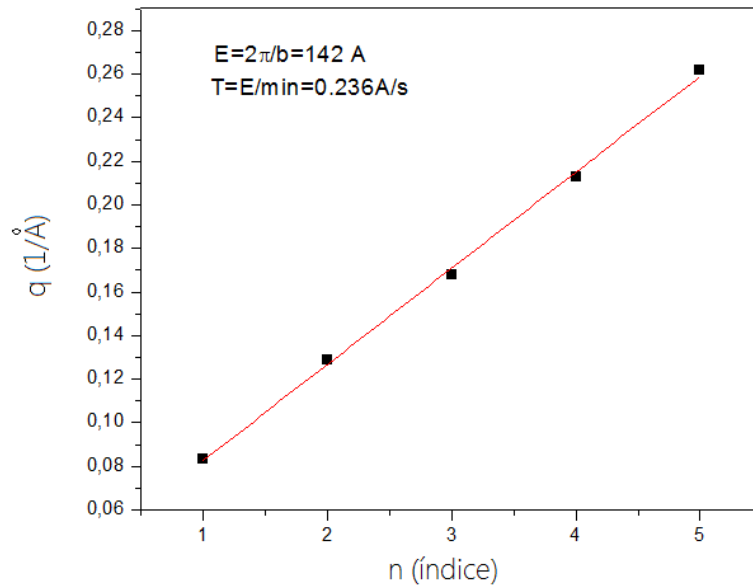


Figura 5.5 – Gráfico do vetor espalhamento q versus o índice dos picos de Bragg e o ajuste linear para um filme de Boro, B , depositado sobre vidro.

A liberação dos átomos da superfície na evaporação é um processo térmico que, em última instância, é regulado pela pressão de vapor de equilíbrio para um sólido (ou líquido se o material for fundido) em função da temperatura. O fato de o Mg ter uma pressão de equilíbrio alta faz com que, mesmo em temperaturas relativamente baixas, átomos saiam do sólido (ou líquido) para se integrar ao gás aumentando a sua pressão. Por isto, como reportado na literatura, em processos que ocorrem a alto vácuo como o PVD, é comum o Mg sublimar no lugar de fundir [31]. Por analogia, é razoável esperar que no desbaste iônico (onde a energia é fornecida por colisão balística) a taxa de arrancamento dos átomos da superfície seja alta, ainda que a pressão no ambiente seja muito maior do que a do PVD. Os valores de taxas de deposição obtidos para B e Mg no equipamento de sputtering utilizado são consistentes com o que seria esperado a partir dos diagramas de fase dos materiais massivos. Estes resultados, no entanto, se restringem a temperatura ambiente. A questão crucial na deposição do MgB_2 , no entanto, é que as razões que tornam fácil arrancar átomos de Mg de um alvo são exatamente as mesmas que tornam difícil fixá-los no substrato quando a temperatura deste sobe.

Sendo a proposta deste trabalho a deposição, sucessiva e em camadas, de Mg e B sobre substratos aquecidos, é fundamental estabelecer o efeito da temperatura do substrato sobre a taxa de deposição dos dois materiais. Por restrições no tempo disponível de máquina, não fo-

ram medimos os efeitos da temperatura sobre a taxa de deposição do B , porque o decréscimo esperado é pequeno, pelo menos para valores abaixo de $300^{\circ}C$. A taxa de deposição do Mg , por sua vez, foi avaliada. Em uma tentativa de depositar Mg em substrato a $250^{\circ}C$, o filme obtido, se presente, apresentou espessura tão pequena que não foi possível medi-la usando RX. O resultado deste teste é consistente com valores obtidos por outros [2], que mostram que a taxa de deposição de Mg pode diminuir dez vezes ou mais quando a temperatura do substrato sobe para $300^{\circ}C$. Como no sputtering a taxa de emissão do material do alvo ("sputtering rate") é praticamente independente do "sticking coefficient" (porque a temperatura do substrato é independente da tensão de descarga no plasma), a conclusão é que a fluência de Mg sobre o substrato é a mesma, mas os átomos são simplesmente re-emitidos para a atmosfera circundante. A taxa de deposição diminui drasticamente porque os átomos chegam em uma taxa que é apenas ligeiramente superior à taxa em que são re-emitidos.

Esta sequência de fenômenos, no entanto, é própria do Mg e pode ser pensada como estritamente verdadeira apenas quando átomos de magnésio atingem uma superfície composta apenas de átomos de Mg . Se o Mg atinge uma superfície com boro puro ou alguma estequiometria intermediária de MgB_x , a situação muda. O fato de que a preparação de MgB_2 com deposição simultânea a partir de alvos de Mg e B (co-deposição) é possível indica que o "sticking coefficient" mantém-se em valores razoáveis, pelo menos até $300^{\circ}C$ (a literatura indica que, acima desta temperatura, os filmes produzidos apresentam deficiência de Mg).

Dentro das condições experimentais disponíveis, não há como medir diretamente a taxa de fixação do Mg (ou do seu correlato que seria a taxa de deposição do Mg) na presença de boro na superfície do substrato. A estratégia adotada foi então depositar um conjunto de multicamadas variando alguns parâmetros que são importantes na determinação da estequiometria final dos filmes produzidos e avaliar esta estequiometria por difração de RX.

5.2 Descrição das amostras

O número de parâmetros que determinam, não apenas a estequiometria 1:2 do MgB_2 , mas também as outras qualidades requeridas para que a sua T_c seja alta, é muito grande. Ele inclui a espessura das camadas de Mg , espessura das camadas de B , tipo de substrato, uso ou não de uma camada *buffer* entre o substrato e o filme, temperatura de deposição (in situ), temperatura de annealing (ex-situ), tempo de annealing, pressão parcial de Ar , admissão ou não de hidrogênio na atmosfera durante a deposição formando uma atmosfera reativa para que a

Tabela 5.1 – Quadro resumo das amostras de MgB_x depositadas por magnetron sputtering.

Parâmetros	camada "buffer"	espessura nominal Mg	espessura nominal B	temperatura "in situ"	"ex situ annealing"
Amostras					
1401	-	5Å	10Å	260°C	560°C/1h
1401A	-	5Å	10Å	260°C	560°C
1402	-	5Å	10Å	300°C	560°C
1402 A	-	5Å	10Å	300°C	560°C
1412	-	5Å	10Å	300°C	560°C
1416	-	10Å	10Å	260°C	560°C
1417	-	15Å	10Å	260°C	560°C
1418	-	26Å	10Å	260°C	-
1418 A	-	26Å	10Å	260°C	560°C/30min
1418 B	-	26Å	10Å	260°C	560°C/1h
1418 C	-	26Å	10Å	260°C	650°C/1h
1418 D	-	26Å	10Å	260°C	700°C/1h
1418 E	-	26Å	10Å	260°C	800°C/1h
1438	SiO_2	26Å	10Å	260°C	-
1438 A	SiO_2	26Å	10Å	260°C	560°C/1h
1438 B	SiO_2	26Å	10Å	260°C	650°C/1h
1438 C	SiO_2	26Å	10Å	260°C	750°C/1h
1439	SiO_2	26Å	5Å	260°C	-
1439 A	SiO_2	26Å	5Å	260°C	560°C/1h
1439 B	SiO_2	26Å	5Å	260°C	650°C/1h

qualidade e pureza do Mg fixado na amostra, entre outros.

Testar todos estes parâmetros, uns em relação aos outros é proibitivo. A ideia foi produzir amostras que formassem pares, ou grupos, que pudessem elucidar o processo de chegada do material ao substrato e a formação dos filmes. Um quadro resumo destas amostras aparece na tabela 5.1.

Alguns parâmetros foram mantidos constantes para todas as amostras e não aparecem na tabela. Entre eles estão a pressão da câmara antes da admissão de *Ar* ($8 \times 10^{-8} mTorr$), pressão parcial de *Ar* de $2,1 mTorr$, fluxo de *Ar* de 32sccm, e 10min de pré-sputtering nos canhões antes da abertura do shutter. Também as potências dos canhões, 100W RF para o *B* e 15W DC para o Mg são constantes. Estes valores são os limites superior e inferior para evitar, respectivamente, que ocorra superaquecimento no canhão (100 W do B) ou que a descarga no plasma se apague (15 W do Mg). O número de bicamadas foi mantido em 135, para garantir que as espessuras totais fossem adequadas para o RX.

Os valores da temperatura in situ referem-se à temperatura do substrato durante a deposição. O valor adotado para a maior parte das amostras foi de $260^{\circ}C$ porque, de acordo com a literatura, temperaturas inferiores à $250^{\circ}C$ geram filmes amorfos, sem os cristalitos que funcionam com sementes para posterior crescimento por annealing [8]. Algumas poucas amostras foram depositadas a $300^{\circ}C$, para avaliar possíveis efeitos da temperatura do substrato. Não foi utilizadas temperaturas maiores, porque acima deste limite, apenas filmes com deficiência, ou mesmo ausência de Mg, foram obtidos por outros grupos.

Tratamentos posteriores a deposição são designados "ex situ", mesmo que tenham sido realizados dentro da mesma câmara. Estes tratamentos (ou annealings) foram realizados para garantir uma mistura completa do material na amostra e permitir determinar quanto de cada material ficou retido na amostra. Amostras com a mesma numeração mas diferentes letras são, de fato uma mesma amostra que foi submetida a tratamentos térmicos "ex situ" consecutivos.

É importante notar que as espessuras das camadas tanto de *Mg* como *B* que aparecem na tabela não são as espessuras efetivamente depositadas, mas o valor que elas teriam se a deposição fosse feita em temperatura ambiente. São valores apenas nominais.

5.3 Difractogramas de RX

Na figura 5.6 aparecem os difratogramas das amostras 1418, 1418 A e 1418 B. Como pode ser observado na tabela, estas amostras possuem exatamente os mesmos parâmetros de

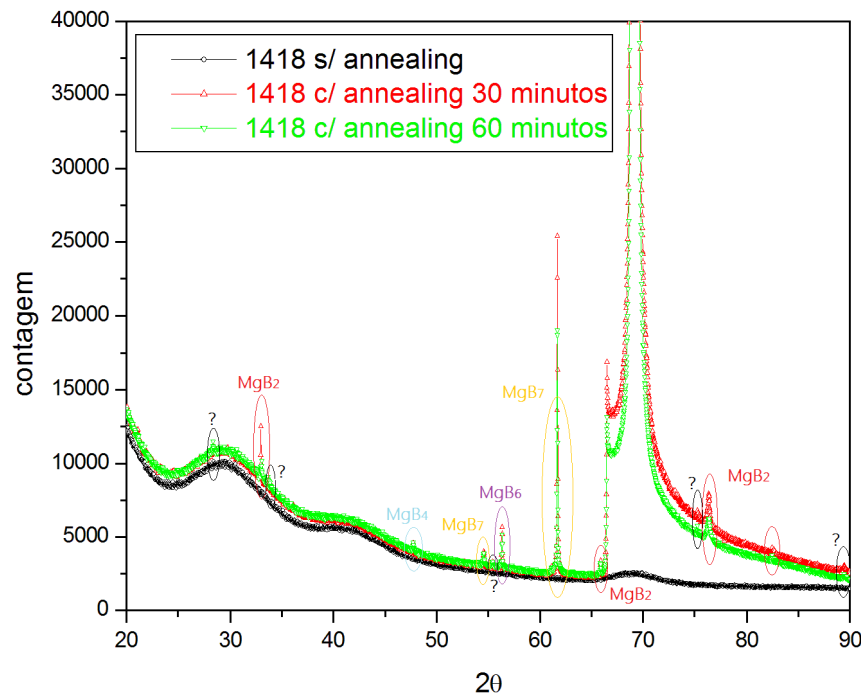


Figura 5.6 – Difratoogramas para amostras de 26\AA de Mg para 10\AA de B por camada. A curva em preto representa a que não sofreu nenhum tratamento térmico, após, em vermelho a mesma amostra com annealing de 30 minutos e após em verde, um novo annealing de 60 minutos.

deposição, mas com diferentes tratamentos pós-deposição ("ex situ").

Antes de analisar a resposta das amostras cabem aqui dois comentários a respeito de características que se apresentam em todos os difratogramas neste trabalho.

Em primeiro lugar, as altas contagens para ângulos pequenos (de 20° a 30° graus) e as duas ondulações próximas de 30° e 40° , respectivamente, não se referem ao material depositado mas sim a fótons de RX que são espalhados pelo porta substrato do equipamento de RX. Este tipo de background aparece sempre que as dimensões laterais das amostra são da ordem ou menores que a largura do feixe, o que é o caso neste trabalho. Este background pode ser subtraído por algoritmos matemáticos e este procedimento foi adotado em parte dos espectros. Em alguns casos, no entanto, tal subtração poderia comprometer a qualidade da informação que vem efetivamente da amostra e, nestes casos o background foi mantido. Em amostras com buffer grosso, de aproximadamente 400\AA de SiO_2 , o background pode ter contribuições desta camada amorfa.

Outra característica geral é o pico do substrato de Si. Ele é muitas ordens de grandeza

maior do qualquer pico advindo da amostra porque os filmes são finos e a maior parte da atenuação ocorre no substrato. O pico do Si, em todas as amostras, é muito maior que os restantes e aparece truncado em quase todas figuras. Este pico poderia ser excluído dos gráficos se a sua intensidade fosse constante. Ocorre, no entanto, que quando o filme depositado é mais grosso, a intensidade relativa do Si fica menor. Além disto, as bolachas de silício utilizadas não possuem o corte perfeitamente alinhado com o plano de clivagem do monocristal, de forma que a contribuição do substrato varia quando a amostra é girada no goniômetro do RX. Para certas orientações este pico é quase suprimido.

Pode ser visto na figura 5.6 que para a amostra, tal como feita, ou seja, sem um tratamento térmico posterior à deposição, fora o background e uma pequena contribuição do Si, não há nenhum pico de Bragg presente. Isto indica que, ou o filme depositado é amorfo, ou seja, só possui ordem de curto alcance, ou possui grãos tão pequenos que não são detectáveis.

De um jeito, ou de outro, esse resultado demonstra que o tratamento térmico pós deposição é necessário para que o Magnésio e o Boro misturem-se, cristalizando pelo menos parcialmente. Uma temperatura de 560°C é suficiente para, pelo menos, iniciar este processo, como fica demonstrado pela presença de uma família de picos após tratamento a esta temperatura. Tais picos podem ser identificados com diferentes estequiometrias do MgB, como MgB_7 , MgB_4 e mesmo uma pequena contribuição de MgB_2 . Uma comparação dos difratogramas para tratamentos por meia hora e 1 hora e meia, mostra espectros quase idênticos, sugerindo que este processo de cristalização é regido mais por energia de ativação (temperatura de tratamento) do que por cinética química (tempo de tratamento).

A mesma amostra, submetida a tratamentos térmicos cumulativos, e a temperaturas cada vez maiores até um teto de 800°C , parece não sofrer alterações significativas, como mostra a figura 5.7. O único efeito possível, já no limite da resolução experimental, seria um pequeno decréscimo do pico da fase MgB_7 às custas de um pequeno aumento do pico da fase MgB_4 , que poderia estar associado à uma redistribuição do Mg dentro da amostra. Tal efeito no entanto não se sobrepõe ao aspecto mais importante. Se a estequiometria 1:2 é considerada, há uma clara deficiência de Mg.

Esta deficiência aparece em uma amostra que, se tomarmos como ponto de partida as taxas de deposição nominais, faria parte exatamente do grupo de amostras candidatas a gerar a maior proporção de Mg, uma vez que a espessura nominal do magnésio é quase três vezes maior do que a do boro. Uma estimativa pode ser feita considerando como resultado final

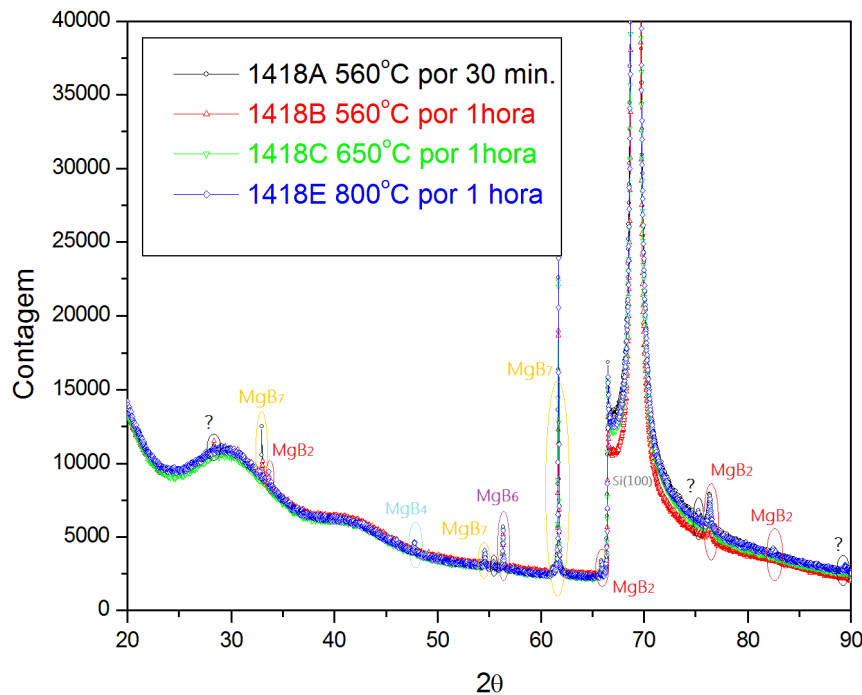


Figura 5.7 – Difratomogramas para amostra com 26Å de Mg para 10Å de Boro, as temperaturas de annealing, assim como os tempos, estão representados no gráfico através de difentes cores.

uma estequiometria 1:4 (uma primeira aproximação grosseira para uma média entre 1:2, 1:4 e 1:7) e desconsiderando as diferenças de densidade entre B e Mg. O resultado seria que a taxa de deposição do Mg diminui por um fator pouco maior do que 10 (2,6 vezes 4) quando a temperatura do substrato vai da temperatura ambiente para 300°C. Tal resultado é consistente com dados da literatura que mostram uma diminuição desta ordem na taxa de deposição de Mg sobre Mg para temperatura do substrato de 300°C.

O processo de incorporação do Mg nas multicamadas, no entanto, é um pouco mais sutil. Se o que estivesse em jogo fosse apenas uma drástica redução da taxa de deposição, então para espessuras nominais de Mg de 5Å a deficiência de Mg seria ainda maior e não seria esperada a formação de qualquer estequiometria de MgB. Não é o que acontece no entanto, como pode ser observado na figura 5.8, que mostra os difratogramas para 4 espessuras nominais diferentes de Mg.

Salvo pequenas diferenças nas intensidade relativas dos picos, os difratogramas da figura 5.8 são quase idênticos. Em suma, todas as diferentes estequiometrias (1:7, 1:4 e 1:2) presentes para espessuras nominais de 26Å já estavam presentes quando os primeiros 5Å foram

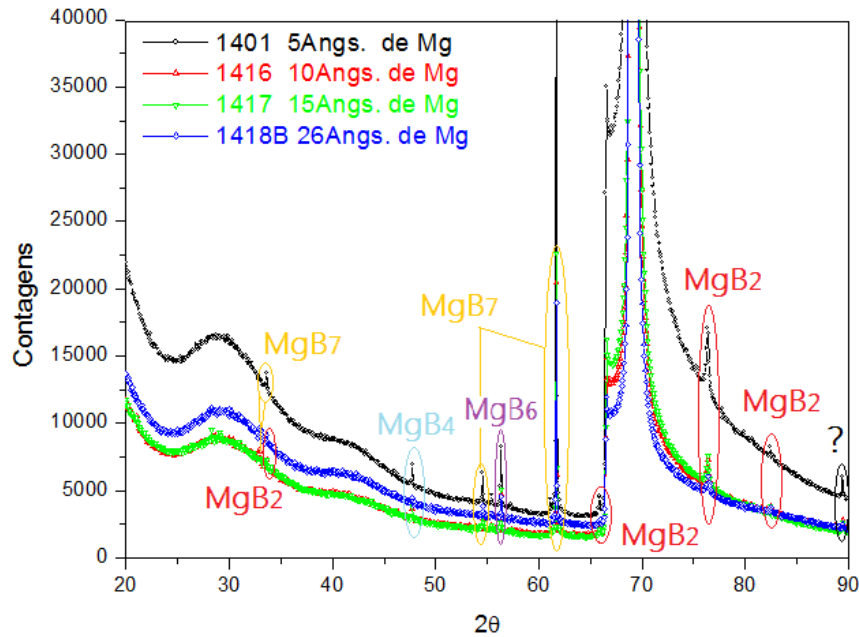


Figura 5.8 – Difratogramas para amostras de espessuras nominais variáveis de Mg, 5Å em preto, 10Å em vermelho, 15Å em verde e 26Å em azul. Todos eles foram feitos sob a mesma temperatura, mesmos parâmetros de deposição e foram tratados com mesmo annealing.

depositados.

O quadro que emerge dos resultados, então, sugere que os átomos que chegam a superfície de B são agregados até que 2 ou 3 camadas atômicas sejam formadas, o que seria esperado para 5Å de espessura nominal. Uma vez encerrado este processo, os átomos subsequentes de Mg que atingem o substrato são simplesmente re-emitidos. O processo de agregação do Mg, nesta primeira fase parece ser pouco dependente de temperatura, para valores moderados desta, como pode ser observado no gráfico da figura 5.9. Os difratogramas para temperaturas de deposição in-situ de 260°C e 300° são muito parecidos.

A luz desta imagem para o processo, não é surpreendente que os filmes gerados sejam sistematicamente deficientes em Mg se a estequiometria 1:2 é buscada. Durante a deposição de Mg, os primeiros átomos que atingem o substrato formam ligações com átomos de B do substratos mas rapidamente, para 2 ou três camadas atômicas, passivam e blindam esta superfície. A partir daí, os átomos de Mg que atingem a superfície são regidos pela dependência do sticking coefficient do Mg com a temperatura. O fato de que processo de ligação entre B e Mg (para amostras como depositadas) fique restrito a poucas camadas explica a ausência de

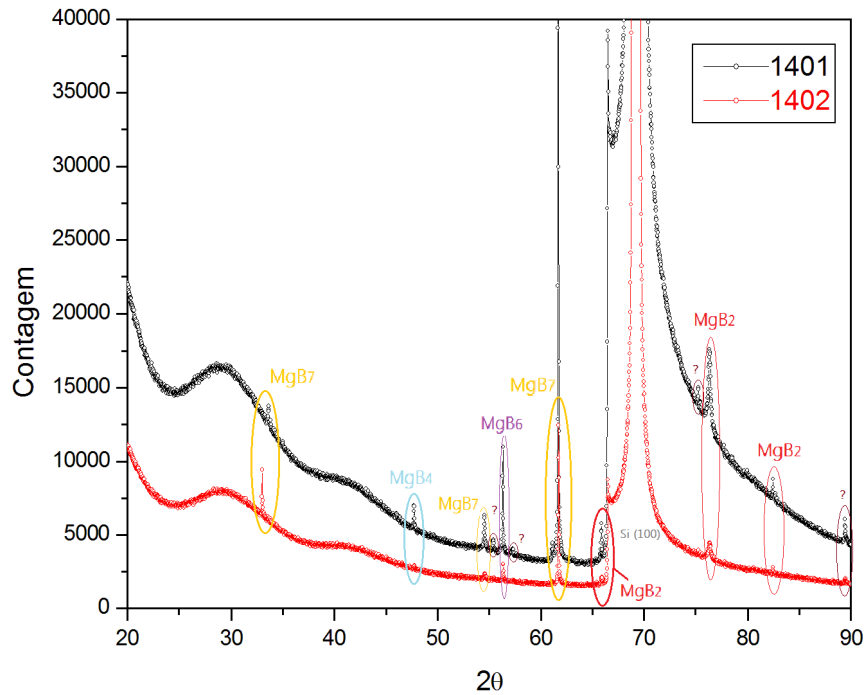


Figura 5.9 – Difratomogramas das amostras 1401, em preto, produzida com temperatura in-situ de 260°C e 1402, em vermelho, produzida com temperatura in-situ de 300°C . Todos os outros parâmetros de deposição são os mesmos para ambas as amostras.

picos em praticamente todas as amostras sem tratamento térmico. Tudo o que pode ser formado por tratamentos térmicos posteriores restringe-se ao equivalente à 5Å de Mg. Com os valores depositados para o boro, a deficiência de Mg é natural.

5.4 Discussão dos Resultados

O mecanismo de adesão do Mg ao substrato acima comentado permite explicar qualitativamente os resultados obtidos. Para as temperaturas do substrato utilizadas durante a deposição, o sticking coefficient do Mg inicia com o seu valor maior (Mg sobre B), assume valores intermediários (correspondente a vários valores de x em Mg sobre MgB_x), e atinge finalmente valores praticamente nulos (Mg sobre Mg). Toda esta sequência, no entanto, ocorre logo na deposição dos 5 primeiros Angstrom nominais, ou até mesmo antes. Isto sugere que tanto a superfície do boro quanto as primeiras camadas de Mg recobrando o B são muito planas, formando uma interface com pouca rugosidade e pouca interdifusão. Isto é surpreendente considerando, pri-

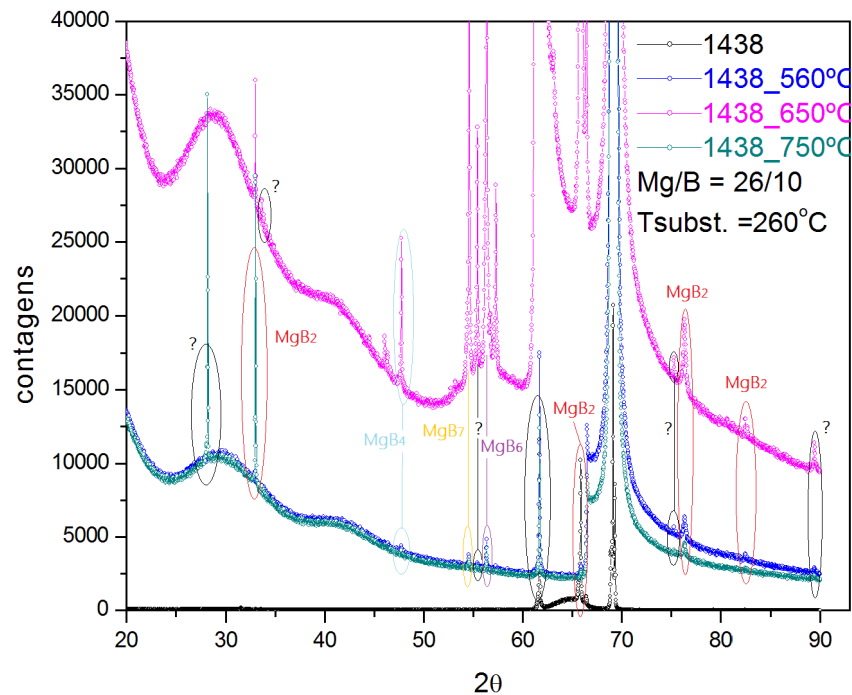


Figura 5.10 – Gráficos representando os difratogramas da amostra 1438, 26Å de Mg, 10Å de B, camada buffer de SiO_2 de 400Å sobre o substrato de $Si(100)$ com temperaturas de annealing variando de 560 à 750°C.

meiro que a temperatura do substrato deveria facilitar tanto a migração na superfície quanto a interdifusão, e segundo que a energia cinética dos átomos atingindo o substrato no sputtering é apreciável.

A validade do modelo poderia ser testada aumentando a rugosidade das camadas de boro ou aumentando a energia cinética dos átomos de Mg que atingem o substrato. Se o quadro concebido é correto, ambas as medidas deveriam a aumentar a incorporação de Mg nos filmes. Mas a variação destas quantidades não é trivial nas nossas condições experimentais. Os difratogramas a baixos ângulos, que em geral se prestam para obter a rugosidade da superfície em filmes, foram medidos em amostras depositadas sobre vidro, o que impede a determinação quantitativa da rugosidade. Tampouco foi encontrada alguma maneira de controlar a rugosidade dos filmes de boro. Normalmente, variando de maneira adequada parâmetros de deposição seria possível alterar esta rugosidade, mas esta janela é muito estreita considerando as já muito baixas taxas de deposição do B. A situação seria mais promissora no que concerne a energia cinética do Mg, o que será considerado em trabalhos futuros.

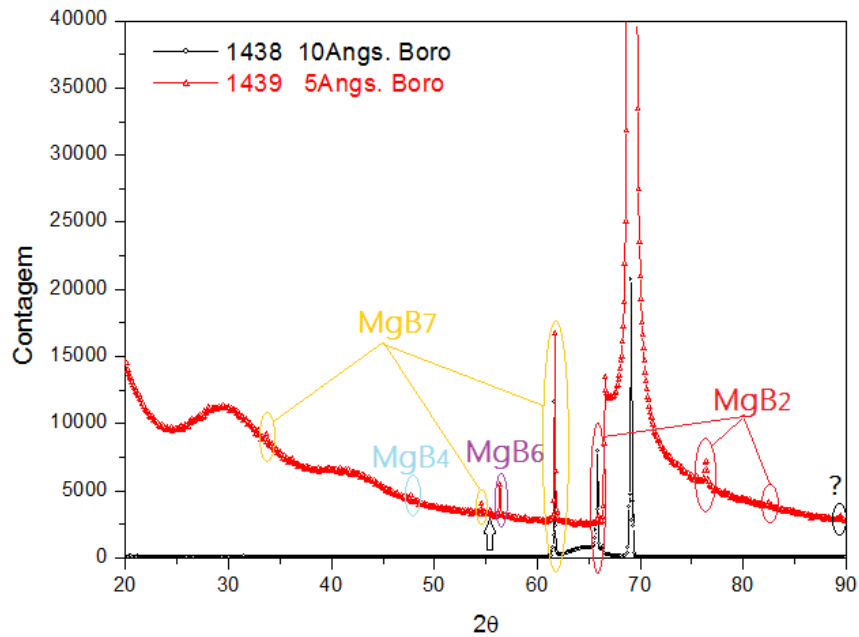


Figura 5.11 – Os gráficos da figura 5.11 representa o difratograma das amostras que possuem diferentes valores das camadas de B, 5Å e 10Å, depositos dos sobre as mesmas condições, camada buffer de SiO_2 de 400Å sobre o substrato de $Si(100)$ e temperatura de deposição de $260^\circ C$.

É interessante notar o efeito sobre os resultados de uma camada buffer de SiO_2 . O propósito inicial da confecção de amostras com buffer foi, no princípio, testar possíveis efeitos de interdifusão com o substrato. Inadvertidamente, no entanto, foram produzidos filmes que devem ser mais rugosos, uma vez que comprovadamente a superfície do óxido nativo é menos rugosa do que a de óxidos que tenham sido crescidos termicamente ou simplesmente depositados. As figuras 5.10 e 5.11 mostram difratogramas para uma destas amostras. Nota-se que, ao contrário do que observado em todas as amostras depositadas sem buffer, há a presença de picos de Bragg mesmo para a amostra que não recebeu nenhum tratamento ex-situ. Também a presença de MgB_2 , sem e após tratamento, é mais evidente do que aquela encontrada em amostras sem buffer. Ainda que não conclusivos, tais resultados são consistentes com a interpretação.

6 CONCLUSÃO

Neste trabalho, avaliamos as potencialidades e as limitações da técnica de magnetron sputtering para a deposição de filmes finos de MgB_2 . A técnica é disponível no laboratório de magnetismo e materiais magnéticos da UFSM, e filmes finos de MgB_2 , com a estequiometria e a morfologia certas, apresentam temperatura crítica alta para transição supercondutora, o que é interessante para a confecção de eletrodos de contato.

Filmes de MgB_2 têm sido produzidos por sputtering com relativo sucesso por outros grupos de pesquisa. Os procedimentos adotados são ou a co-deposição (deposição simultânea) de Mg e B em substratos aquecidos até $300^\circ C$, ou o empilhamento, a temperatura ambiente, de camadas relativamente grossas de Mg e B, para posterior cristalização por tratamentos térmicos.

O procedimento adotado neste trabalho seguiu uma rota de preparação intermediária entre os dois procedimentos já estabelecidos. A ideia foi fazer a deposição, de maneira sucessiva e alternada, de camadas de Mg e B sobre substratos aquecidos em temperaturas entre 250 e $300^\circ C$. Para facilitar a fixação dos átomos de Mg e favorecer a ligação entre Mg e B já durante a deposição, as espessuras das camadas foram projetadas para serem finas, próximas de uma dezena de planos atômicos.

Os resultados das difrações de RX realizadas nas amostras, logo depois da deposição e após tratamentos térmicos, mostraram que todas as amostras apresentaram uma deficiência de Mg, com a presença majoritária de cristais ricos em boro, como MgB_7 e MgB_4 e apenas uma pequena fração de MgB_2 .

A comparação dos resultados de RX obtidos em grupos de amostras sugerem que, quase independentemente da temperatura do substrato, átomos de Mg são adsorvidos nas superfícies de B até que poucas camadas sejam do material sejam completadas. A partir deste ponto, os átomos de Mg deixam de ser fixados, e passam a ser re-emitidos.

A menos que as espessuras das camadas se restrinjam a frações de nanômetros, o procedimento adotado não se mostrou adequado para a produção de filmes finos de MgB_2 com propriedades supercondutoras. A abordagem estudada, no entanto, se aprimorada, pode ser útil para desvendar com mais profundidade os fenômenos de superfície envolvidos na preparação de ligas de MgB.

REFERÊNCIAS

- [1] U. B. Vetrella V. Boffa G. Celentano L. Ciontea U. Gamberdella G. Grassano T. Petrisor A. Rufoloni S. Sprio M. Vadrucci A. Mancini, V. Galluzi. title.
- [2] Jong-rok Ahn, Soon-gul Lee, Yunseok Hwang, Gun Yong, and Do Kyung. Fabrication of MgB₂ thin film by rf magnetron sputtering. 389:127–128, 2003.
- [3] JR Ahn, SG Lee, Yunseok Hwang, GY Sung, and DK Kim. Fabrication of MgB₂ thin film by rf magnetron sputtering. *Physica C: ...*, 388-389:127–128, May 2003.
- [4] Felipe Bohn. Propriedades estatísticas do ruído Barkhausen em materiais magnéticos artificialmente estruturados † Propriedades estatísticas do ruído Barkhausen em materiais magnéticos artificialmente estruturados. 2009.
- [5] S D Bu, D M Kim, J H Choi, J Giencke, S Patnaik, L Cooley, and E E Hellstrom. Synthesis and Properties of c -axis Oriented Epitaxial MgB₂ Thin Films. pages 1–10.
- [6] Cristina Buzea and Tsutomu Yamashita. Review of the superconducting properties of MgB₂. *Superconductor Science and Technology*, pages 1–35, 2001.
- [7] SN Ermolov and MV Indenbom. Superconducting MgB₂ films obtained by magnetron sputtering. *Journal of Experimental ...*, 73(10):626–630, 2001.
- [8] Savio Fabretti and Markus Schäfers. Transport measurements on lateral MgB₂/Fe/MgB₂ junctions. *Journal of Applied ...*, 112:5–8, 2012.
- [9] Savio Fabretti, Patrick Thomas, Markus Meinert, and Inga-mareen Imort Andy Thomas. Fabrication of Superconducting MgB₂ Thin Films by Magnetron co-Sputtering on (001) MgO Substrates. pages 1879–1882, 2013.
- [10] F Giubileo, D Roditchev, W Sacks, R Lamy, and J Klein. Strong Coupling and Double Gap Density of States in Superconducting MgB₂. pages 2–5, 2011.
- [11] J E Hirsch. Hole superconductivity in MgB₂ : a high T_c cuprate without Cu. 282(April):392–398, 2001.
- [12] J Karpinski, K Rogacki, and R Gonnelli. Single crystals of MgB₂ : Synthesis , substitutions and properties. 456:3–13, 2007.

- [13] Ho-sup Kim, Kyu-jeong Song, Rock-kil Ko, Sang-soo Oh, Dong-woo Ha, Tae-hyung Kim, and Hong-soo Ha. MgB₂. 19(3):0–3, 2009.
- [14] VG Kogan and SL Bud'ko. Anisotropy parameters of superconducting MgB₂. *Physica C: Superconductivity*, 385:131–142, 2003.
- [15] G Lapertot, C Petrovic, C E Cunningham, N Anderson, and P C Canfield. Boron Isotope Effect in Superconducting MgB₂. 50011:1–4, 2008.
- [16] Sanghan Lee, Ke Chen, Seung Hyup Baek, Wenqing Dai, Brian H Moeckly, Qi Li, Xiaoxing Xi, Mark S Rzchowski, and Chang Beom Eom. Growth of. 19(3):3–6, 2009.
- [17] Soon-gul Lee, Jong-rok Ahn, Yunwon Kim, Seung-hyun Moon, Kyu Won Lee, In-seon Kim, and Yong Ki Park. Properties of MgB₂ thin films made by radio frequency magnetron co-sputtering. 1550, 2003.
- [18] Sandro Massidda. Superconductivity : from BCS to modern electronic structure theory.
- [19] Michio Naito and Kenji Ueda. Growth and Properties of Superconducting MgB₂ Thin Films.
- [20] P. Ravindran, P. Vajeeston, R. Vidya, A. Kjekshus, and H. Fjellvåg. Detailed electronic structure studies on superconducting MgB₂ and related compounds. *Physical Review B*, 64(22):224509, November 2001.
- [21] A Saito, A Kawakami, H Shimakage, H Terai, and Z Wang. Josephson tunneling properties in MgB₂ / AlN / NbN tunnel junctions. 7369:10–14, 2002.
- [22] R Schneider. In situ deposition of MgB₂ thin films by magnetron cosputtering and sputtering combined with thermal evaporation. 423:89–95, 2005.
- [23] W K Seong, J Y Huh, Soon-gil Jung, and W N Kang. Growth of Superconducting MgB₂ Thin Films by Using Hybrid Physical-Chemical Vapor Deposition. 51(1):174–177, 2007.
- [24] Krishna Seshan. *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques*.
- [25] Y Shen, R Gandikota, R K Singh, F L Hunte, J Jaroszynski, D C Larbalestier, J M Rowell, and N Newman. A novel technique for synthesizing MgB₂ thin films with high upper critical fields. 085009.

- [26] M Suzuki, L Qiao, H Onuma, and T Kashiwakura. As-grown superconducting Mg-B films by single-target sputtering. *Journal of Physics: Conference Series*, 97:012048, February 2008.
- [27] S Ulucan, L Ozyuzer, and S Okur. MgB₂ superconducting thin films grown by magnetron sputtering. 9(1):449–452, 2007.
- [28] S Ulucan, L Ozyuzer, and S Okur. MgB₂ superconducting thin films grown by magnetron sputtering. 9(1):449–452, 2007.
- [29] R Vaglio, M G Maglione, R Di Capua, and Napoli Federico. High quality MgB₂ thin films in-situ grown by dc magnetron sputtering. pages 1–7.
- [30] LFL Vasconcelos and ME da Costa Veloso. Introduç~ao. *alice.cnptia.embrapa.br*, 2003.
- [31] X X Xi, A V Pogrebnyakov, S Y Xu, K Chen, Y Cui, E C Maertz, C G Zhuang, Qi Li, D R Lamborn, J M Redwing, Z K Liu, A Soukiassian, D G Schlom, X J Weng, E C Dickey, Y B Chen, W Tian, X Q Pan, S A Cybart, and R C Dynes. MgB₂ thin films by hybrid physical – chemical vapor deposition. 456:22–37, 2007.
- [32] X X Xi, A V Pogrebnyakov, X H Zeng, and J M Redwing. Progress in the deposition of MgB₂ thin. 196, 2004.
- [33] X. H. Zeng, a. Sukiasyan, X. X. Xi, Y. F. Hu, E. Wertz, Qi Li, W. Tian, H. P. Sun, X. Q. Pan, J. Lettieri, D. G. Schlom, C. O. Brubaker, Zi-Kui Liu, and Qiang Li. Superconducting properties of nanocrystalline MgB₂ thin films made by an in situ annealing process. *Applied Physics Letters*, 79(12):1840, 2001.
- [34] Yuji Zenitani and Jun Akimitsu. Discovery of the new superconductor MgB₂ and its recent development. 6(6):4–11, 2002.