



Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Curso de Física Bacharelado

Filmes Finos Supercondutores de Alta Temperatura Crítica[†]

Thiago José de Almeida Mori

Monografia realizada sob orientação do Prof. Dr. Lucio Strazzabosco Dorneles e apresentada ao Curso de Física Bacharelado em preenchimento final dos requisitos para obtenção do grau de Bacharel em Física.

Santa Maria

2008

[†]Trabalho parcialmente financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio Grande do Sul (FAPERGS).

Filmes Finos Supercondutores de Alta Temperatura Crítica

por

Thiago José de Almeida Mori

Monografia apresentada ao Curso de Física Bacharelado da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM) como requisito parcial para obtenção do grau de **Bacharel em Física**

Orientador: Prof. Dr. Lucio Strazzabosco Dorneles

Santa Maria, RS, Brasil

2008

©2008

Todos os direitos reservados a Thiago José de Almeida Mori.

A reprodução de parte ou do todo deste trabalho só poderá ser realizada com autorização por escrito do autor.

Endereço: Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos, Departamento de Física, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Universidade Federal de Santa Maria, Faixa de Camobi, km 9, Santa Maria, RS, CEP 97105-900.

Telefone: +55(55)3220-8618, +55(55)9944-7179

E-mail: morithiago@gmail.com

Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Curso de Física Bacharelado

A Comissão Examinadora, abaixo assinada, aprova a Monografia:

Filmes Finos Supercondutores de Alta Temperatura Crítica

elaborada por

Thiago José de Almeida Mori

como requisito parcial para a obtenção do título de
BACHAREL EM FÍSICA

COMISSÃO EXAMINADORA:

Prof. Dr. Lucio Strazzabosco Dorneles - Orientador, UFSM

Prof. Dr. Celso Arami da Silva, UFSM

Prof. Dr. Luiz Fernando Schelp, UFSM

Santa Maria, dezembro de 2008.

À Gabi e à minha família.

Agradecimentos

A hora de lembrar o nome de todas as pessoas que foram importantes para a realização de um trabalho sempre é difícil devido à grande probabilidade de que alguém seja esquecido. Início pedindo desculpas àqueles que contribuíram e cujos nomes não aparecem aqui.

Muito obrigado:

Aos professores do LMMM, *Lucio Dorneles*, *Luiz Fernando Schelp* e *Marcos Carara*, pela orientação, pela amizade, pelos ensinamentos e pelo esforço sempre presente tentando proporcionar as condições adequadas para a realização do trabalho;

Aos ex-integrantes do LMMM, agora professores em outras instituições, e que durante seus doutoramentos sempre se preocuparam em passar a diante seus conhecimentos: *Márcio*, *Ricardo*, *Teco*;

Aos alunos “antigos” do LMMM, que nunca se negaram a participar de longas discussões e conversas (não só sobre física) e sempre dispõem de paciência para discutir sobre o funcionamento dos equipamentos: *João Tibúrcio*, *Felipe*, *Callegari*, *Matheus*, *Kelly*, *Claudiosir*;

Ao *Fábio Beck* e ao *Rafael Gomes*, sempre parceiros para o que for preciso, até mesmo para ficar caminhando sem rumo pelo Rio de Janeiro, sem dinheiro, após ter perdido o vôo de volta;

Aos colegas de iniciação científica: *Dieivase*, *Josué*, *Paloma*, *Vivian*, *Luiz*, e também ao *Rafael Dela Pace*, que sempre mostram disposição em ajudar no que for preciso;

Aos professores *Paulo Pureur* e *Jacob*, ao *Jorge* e outros alunos do Laboratório de Resistividade da UFRGS, pela disposição em colaborar com a fabricação do alvo de YBCO;

Ao Marcelo, pela ajuda fundamental na montagem dos equipamentos;

À gurizada do apartamento 4313 e ao pessoal do bloco Canalha's, pelo apoio indireto no sentido de sempre estarem presentes quando do desejo de esfriar a cabeça e esquecer um pouco o trabalho e a física, caso contrário já teria enlouquecido;

À Gabi e à minha família, que sempre aturam meu mau-humor com bastante incentivo.

“E afirmam alguns que ela (a alma) está misturada com o todo. É por isso que, talvez, também Tales pensou que todas as coisas estão cheias de deuses. Parece também que Tales, pelo que se conta, supôs que a alma é algo que se move, se é que disse que a pedra (ímã) tem alma, porque move o ferro.”

(Aristóteles, **DA ALMA**, 5, 411 a 7 - DK 11 A 22)

Resumo

Trabalho Final de Graduação em Física
Curso de Física Bacharelado
Universidade federal de Santa Maria

Filmes Finos Supercondutores de Alta Temperatura Crítica

AUTOR: THIAGO JOSÉ DE ALMEIDA MORI
ORIENTADOR: LUCIO STRAZZABOSCO DORNELES
Data e Local da Defesa: Santa Maria, 11 de dezembro de 2008

As recentes descobertas de novos materiais supercondutores tem despertado um enorme interesse, não só pelo potencial tecnológico, mas também pela contribuição que a compreensão dos mecanismos básicos responsáveis pelo fenômeno da supercondutividade pode trazer ao campo da física básica. Uma maneira de estudar o comportamento dos supercondutores é por meio do crescimento de filmes finos desses materiais. Em particular, a técnica de deposição por desbastamento iônico (sputtering) permite o crescimento destes filmes. Neste trabalho foi realizado um estudo de revisão teórica envolvendo os conceitos fundamentais das teorias que descrevem o fenômeno da supercondutividade para, em um segundo momento, tornar possível o entendimento das características próprias de materiais supercondutores de alta temperatura crítica, em especial cupratos do tipo $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Re = terra rara). Uma vez conhecida a teoria, buscamos na literatura específica da área a definição dos parâmetros envolvidos no crescimento de filmes finos desses compostos pela técnica de desbastamento iônico, procurando a maior quantidade possível de soluções alternativas para os problemas característicos deste tipo de deposição, como o fenômeno do *resputtering* do substrato por partículas altamente energéticas e a influência das propriedades do alvo. O primeiro passo para o domínio da técnica foi dado através da produção do alvo estequiométrico de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ em forma massiva. Apresentamos os resultados de uma análise por difração de raios-X dos alvos produzidos, mostrando que o método de reação em estado sólido é adequado para a fabricação de alvos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Finalmente, propomos os problemas a serem resolvidos na sequência do trabalho com a finalidade de se dominar a técnica e tornar possível o crescimento de filmes finos de HTS's com os equipamentos disponíveis no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos.

Palavras-chave: Supercondutores de Alta Temperatura Crítica; Filmes Finos; Sputtering; $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

Abstract

Undergraduate Final Study on Physics
Curso de Física Bacharelado
Universidade federal de Santa Maria

High Critical Temperature Superconductors Thin Films

AUTHOR: THIAGO JOSÉ DE ALMEIDA MORI
ADVISOR: LUCIO STRAZZABOSCO DORNELES
Date and Local: Santa Maria, December 11th, 2008

The recent discoveries of new superconductors materials have attracted huge interest, not only by their technological potential, but also by their contributing to the understanding of basic mechanisms responsible by the superconductivity phenomenon can bring to the field of the basic physics. One way to study the behavior of superconductors is through the growth of these materials in the shape of thin films. Particularly, the sputtering technique allows these films growth. In this work was carried out a theoretical review about the fundamental concepts of the theories that describe the superconductivity phenomenon to, in a second moment, rich the understand of the characteristics of High Critical Temperature Superconductors (HTS's), especially the cuprates like $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Re = rare earth). Once known the theory, we have looked for, at the literature, the parameters involved in the growth of these compounds in the thin films shape by the technique of sputtering, seeking the largest possible amount of alternative solutions to the this type of deposition characteristic problems, like substrate resputtering by high energy particles and the influence of target properties. The first step to the knowledge of the technique was performed through the production of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ stoichiometric target in bulk form. The results of X-ray diffraction analysis obtained in the produced targets show that the reaction in solid state is adequated to the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ targets production. Finally, we purpose the problems to be solved as a work sequence in order to rich the full understanding of the technique and make possible the growth of HTS's thin films with the equipment available at the Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos.

Key-words: High Critical Temperature Superconductors; Thin Films; Sputtering; $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

Lista de Figuras

2.1	Dados experimentais obtidos por Kammerlingh Onnes, em 1911, mostrando pela primeira vez a transição do estado condutor para o supercondutor	14
2.2	Efeito Meissner, diamagnetismo perfeito abaixo da temperatura crítica	15
2.3	Profundidade de penetração λ na interface entre um material normal com um supercondutor.	18
2.4	(a) Probabilidade de um nível de energia ε ser ocupado no estado fundamental de um gás de Fermi que não possui interações; (b) o estado fundamental BCS difere do estado de Fermi numa região com espessura igual à ordem de grandeza da lacuna de energia E_g	19
2.5	Energias das excitações elementares no estado normal e supercondutor como funções das energias de partícula única relativas ao nível de Fermi.	20
2.6	Interface entre os domínios normal e supercondutor para (a) $\kappa \ll 1$ e (b) para $\kappa \gg 1$	23
2.7	Campos críticos para materiais (a) do tipo I e (b) do tipo II.	24
2.8	Estrutura de vórtices no estado misto de um supercondutor do tipo II	24
2.9	Curvas de magnetização características de materiais supercondutores (a) do tipo I e (b) do tipo II.	25
2.10	Susceptibilidade magnética FC e ZFC para o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ policristalino.	27
2.11	Ciclo de histerese magnética típico de supercondutores do tipo II.	28
3.1	Estrutura cristalina (a) ortorrômbica e (b) tetragonal para diferentes estequiometrias de Y-Ba-Cu-O [2].	30
3.2	Resistividades ao longo dos diferentes eixos cristalográficos e ρ_c^* para uma amostra com deficiência de O [3].	31
3.3	Diagrama de fases do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Temperatura crítica em função da estequiometria do oxigênio (7-x).	32
3.4	Temperatura crítica em função da espessura dos filmes depositados sob mesmas condições [2].	34
3.5	Imagem STM de filmes finos de Y-Ba-Cu-O crescidos sobre substrato de SrTiO_3 [5].	35

3.6	Padrão de difração de raios-X para filmes finos (400nm) de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ depositados sobre MgO em diferentes temperaturas [6].	36
3.7	Resputtering do filme depositado por partículas com alta energia [7].	38
3.8	Geometria do sistema de sputtering e perfil de composição dos filmes nas geometrias (a) fora do eixo e (b) no eixo [8].	39
3.9	Comparação entre magnetron sputtering balanceado e não-balanceado [9].	40
3.10	Difração de raios-X [5].	42
4.1	Diagrama mostrando (a) a decomposição de um grão esférico de BaCO_3 e (b) a formação do produto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ na superfície de grãos em uma mistura de pó [12].	44
4.2	Rampa utilizada para a etapa de sinterização.	44
4.3	Rampa utilizada para a etapa de oxigenação.	45
4.4	Fotos dos alvos fabricados pelo método da reação em estado sólido a partir dos pós A1 (topo à esquerda) e A2 (topo à direita), do bushing e cilindros utilizados para prensagem (embaixo à esquerda) e do difratômetro de raios-X D8 Tools da Bruker (embaixo à direita).	46
4.5	Espectros de difração de raios-X obtidos para os alvos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ produzidos a partir dos pós A1 (centro) e A2 (topo) e para o pó A1 antes da sinterização (neste, nota-se a presença de um pico próximo a 27° correspondente ao porta-amostras de silício [Si(111)]).	47

Sumário

1	Introdução	12
1.1	Objetivos	13
2	Supercondutividade	14
2.1	Revisão Histórica	14
2.2	Características Básicas do Estado Supercondutor	17
2.2.1	Temperatura Crítica	17
2.2.2	Profundidade de Penetração	17
2.2.3	Formação de Pares de Cooper	18
2.2.4	Parâmetro de Ordem	20
2.2.5	Comprimento de Coerência	21
2.3	Supercondutores dos Tipos I e II	22
2.3.1	Campos Críticos	23
2.3.2	Curvas de Magnetização	24
2.4	Aprisionamento de Fluxo em Supercondutores do Tipo II	25
2.4.1	Curvas FC e ZFC e a Irreversibilidade Magnética	26
2.4.2	Histerese Magnética e a Densidade de Corrente Crítica	27
3	Supercondutores de Alta Temperatura Crítica - $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	29
3.1	A Estrutura Anisotrópica do Composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	30
3.2	Estequiometria do Oxigênio	31
3.3	Reatividade Química	32

3.4	Filmes Finos de HTS's	33
3.4.1	Espessura	33
3.4.2	Estrutura Cristalina	34
3.4.3	Deposição por Desbastamento Iônico (Sputtering)	37
3.4.4	Caracterização	41
4	Produção do Material em Forma Massiva	43
4.1	Espectros de Difração de Raios-X	45
5	Conclusões	48
	Referências Bibliográficas	50

1 Introdução

O fenômeno da supercondutividade foi descoberto em 1911 por Heike Kamerlingh Onnes. Ele foi o primeiro a obter a liquefação do gás hélio, que ocorre à aproximadamente 4,2K. Onnes pesquisava as propriedades de diversos materiais quando observou que a resistência elétrica do mercúrio caía inesperadamente a zero em temperaturas extremamente baixas. A supercondutividade se converteria em um dos fenômenos físicos mais fascinantes e desafiadores do século XX.

Um número considerável de aplicações técnicas de supercondutores já foi implementado, outra parte ainda representa “sonhos” para um futuro mais distante. Entre os dispositivos supercondutores que já existem estão equipamentos de Ressonância Magnética Nuclear, magnetômetros SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*), bobinas para geração de campos extremamente altos e ainda um número grande de dispositivos crioeletrônicos. As áreas de aplicação incluem metrologia, instrumentação eletrônica, radioastronomia, neurologia e diagnósticos médicos, rastreamento eletrônico (radar, detecção de anomalias magnéticas), espectroscopia ambiental (atmosférica e espacial), prospecção ambiental e geológica, telecomunicações, processamento de dados e sinais digitais ultra-rápidos.

Em 1986, Bednorz e Müller observaram a supercondutividade em uma nova classe de materiais cerâmicos, os cupratos, nos quais as camadas da estrutura cristalina são dominadas por planos de óxidos de cobre. Estes materiais são supercondutores a temperaturas tão altas quanto 185K, temperatura que pode ser atingida usando nitrogênio líquido, cujo ponto de liquefação é 77K. A descoberta causou grande euforia na comunidade científica motivada pelas potenciais aplicações de filmes finos em um grande número de dispositivos crioeletrônicos e pela possibilidade de usar filmes de HTS's (*High Temperature Superconductors*) para o estudo de novas propriedades físicas destes compostos.

1.1 Objetivos

Mesmo após a descoberta de várias outras classes de supercondutores de alta temperatura crítica, a maior parte dos estudos se concentram nos sistemas ortorrômbicos $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (Re = terra rara), também conhecidos como compostos '123', que são supercondutores a temperaturas da ordem de 90K. Existem várias técnicas que podem ser utilizadas para o crescimento de filmes finos destes materiais, sendo possível crescer filmes tão finos quanto a célula unitária da rede cristalina. Em particular, a técnica de deposição por desbastamento iônico permite o crescimento destes filmes.

O objetivo deste trabalho, além de introduzir brevemente os conceitos fundamentais que caracterizam o fenômeno da supercondutividade, é definir os parâmetros de deposição adequados para a formação da fase supercondutora em filmes finos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ para que torne-se possível o domínio da técnica de deposição por desbastamento iônico deste tipo de material com os equipamentos disponíveis no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos.

2 Supercondutividade

2.1 Revisão Histórica

Experimentos com vários metais (como mercúrio, chumbo ou estanho) mostraram que, abaixo de uma temperatura crítica T_C , a resistência desses condutores desaparece completamente. A ausência de perdas dissipativas pode ser demonstrada por experimentos com correntes persistentes em anéis supercondutores. Uma vez estabelecidas, tais correntes fluem sem nenhuma alteração por vários anos.

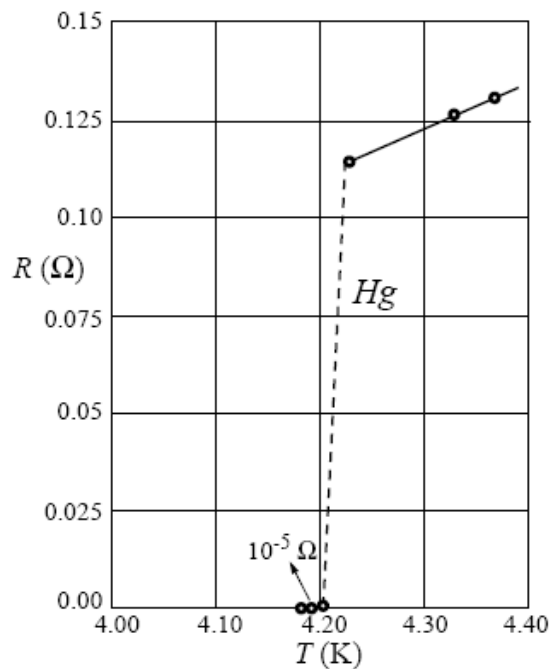


Figura 2.1: Dados experimentais obtidos por Kammerlingh Onnes, em 1911, mostrando pela primeira vez a transição do estado condutor para o supercondutor

Considerando a *condutividade perfeita*, como descrita acima, seria naturalmente esperado que um material no estado supercondutor expulsasse, de seu interior, qualquer campo magnético aplicado (o que pode ser entendido considerando-se a Lei da Indução de Faraday). Em 1933, Meissner e Ochsenfeld descobriram a outra característica fundamental dos metais super-

condutores, o *diamagnetismo perfeito*. O que eles observaram foi que um campo magnético estático em uma amostra inicialmente normal também é expelido para fora quando ela é resfriada abaixo de T_c . Este fenômeno característico dos metais supercondutores é conhecido como *Efeito Meissner* (figura 2.2) e diferencia um supercondutor de um hipotético condutor perfeito.

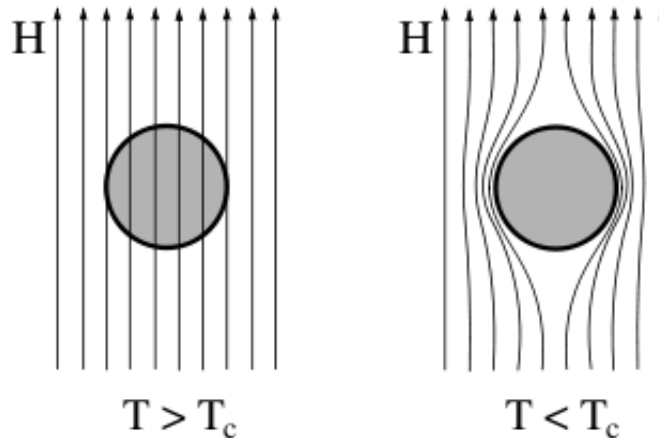


Figura 2.2: Efeito Meissner, diamagnetismo perfeito abaixo da temperatura crítica

A descoberta desses fenômenos fascinou muitos pesquisadores por ser uma grande novidade para a comunidade científica e, obviamente, em virtude das potenciais aplicações práticas. Naturalmente, começaram as buscas por uma teoria que explicasse a supercondutividade. O primeiro fato relevante foi um par de equações propostas pelos irmãos London, em 1935, que governariam o comportamento dos campos elétrico e magnético em escala microscópica. As equações de London introduziram o conceito de *profundidade de penetração* λ (quanto o campo magnético consegue penetrar no interior do supercondutor, próximo à interface com o exterior, até decair de um valor $e^{-1}H_0$, onde H_0 é o valor do campo magnético fora do material).

Um melhor ajuste dos dados experimentais foi obtido por Pippard, que argumentou que no estado supercondutor os elétrons são fortemente correlacionados e a indução magnética varia acentuadamente com a posição em escalas microscópicas e propôs uma generalização não-local das equações de London, considerando os efeitos não locais de um campo elétrico que não é uniforme em todo o espaço sobre uma carga com livre caminho médio l . A *Eletrodinâmica Não-Local de Pippard* introduziu o conceito de *comprimento de coerência* ξ_0 , consequência direta do postulado de um princípio de incerteza associado às medidas de posição e momento dos elétrons supercondutores que, obviamente, possuem sua dinâmica descrita por uma função de onda. Este comprimento estaria associado ao tamanho dos portadores de carga supercondutora e deveria sofrer uma renormalização, assim como a profundidade de penetração, devido ao efeito que a adição de impurezas acarreta ao livre caminho médio.

O próximo passo foi dado pela *Teoria de Ginzburg-Landau (GL)*, em 1950, que se concentrou na idéia da descrição dos portadores de carga por meio da introdução de uma pseudo função de onda complexa como um parâmetro de ordem Ψ dentro da teoria de Landau das transições de fase de segunda ordem. Foi então introduzido outro comprimento de coerência, *o comprimento de coerência GL* ξ_{GL} , dependente da temperatura, que caracteriza o quanto o parâmetro de ordem pode variar sem sofrer uma mudança significativa na energia.

Embora os conceitos da Teoria GL sejam de fundamental importância para o entendimento do comportamento supercondutor observado até mesmo nos recentes supercondutores de alta temperatura crítica (HTS's), a teoria microscópica que conseguiu descrever o comportamento dos supercondutores convencionais (metais puros) foi desenvolvida por Bardeen, Cooper e Schrieffer (BCS), em 1957. A *Teoria BCS* mostrou que os dados experimentais obtidos com medidas de calorimetria e absorção eletromagnética na região de microondas e infravermelho (que mostravam a existência de *gap's* de energia) são perfeitamente previstos se excitações do estado fundamental supercondutor forem produzidas por pares de quasi-partículas. Os pares de elétrons responsáveis pelo transporte de carga supercondutora ficaram conhecidos como *Pares de Cooper*.

No mesmo ano da Teoria BCS, Abrikosov publicou um artigo onde investigava o que aconteceria na Teoria GL se o comprimento de coerência GL fosse muito menor do que a profundidade de penetração do campo (ao contrário do que era observado para os supercondutores do tipo I, conhecidos até então). Ele previu a existência de outro tipo de supercondutores, os do tipo II que, em vez de um ponto de quebra descontínuo entre as fases normal e supercondutora, apresentariam um estado misto, entre dois valores críticos de campo, no qual o diamagnetismo perfeito não existiria. No estado misto, o fluxo magnético penetraria a amostra em quantidades quantizadas (*fluxóides*), através da formação de vórtex e inhomogeneidades em amostras reais acarretariam no aprisionamento deste fluxo no interior do supercondutor.

Finalmente, em 1986, com a descoberta dos HTS's, alguns problemas teóricos surgiram. Primeiro, operações em altas temperaturas inevitavelmente produzem flutuações térmicas que não podem ser ignoradas. Além do mais, a alta temperatura crítica e a baixa velocidade de Fermi decorrentes da baixa densidade de elétrons implica em um comprimento de coerência pequeno, da ordem das dimensões atômicas, permitindo flutuações mais facilmente. Por fim, a anisotropia induzida pelo fraco acoplamento interplanar neste tipo de estruturas reduz a integridade das linhas de vórtex, de modo que ocorre um aprisionamento de fluxo menos efetivo. Apesar destes obstáculos práticos, o desafio intelectual para se entender estes novos materiais tem motivado um enorme volume de pesquisa, e um notável progresso tem sido obtido.

2.2 Características Básicas do Estado Supercondutor

2.2.1 Temperatura Crítica

Em geral, a transição de fase do estado normal para o supercondutor é uma transição de segunda ordem (não se observa calor latente, pois não há descontinuidade na energia livre) que ocorre em uma temperatura chamada de *temperatura crítica* T_C . Esta temperatura é característica de cada material, sendo que não existe uma fórmula para calculá-la, ou seja, só pode ser determinada empiricamente. Para cada temperatura existe um campo magnético crítico H_C que consegue aniquilar o estado supercondutor. Da mesma forma, existe também uma densidade de corrente crítica J_C que é capaz de gerar o campo crítico e conseqüentemente também suprime a supercondutividade. Como H_C e J_C dependem da temperatura, facilmente identifica-se, em um espaço tridimensional constituído pelos eixos T , H e J , a superfície que separa a existência da fase normal da supercondutora.

2.2.2 Profundidade de Penetração

Quando um campo magnético é aplicado sobre um supercondutor é estabelecida, de acordo com a Lei de Faraday, na superfície do material, uma corrente persistente que anula o campo no seu interior. Esta supercorrente flui em uma camada muito fina de espessura λ , chamada de *profundidade de penetração*, prevista pelas equações de London. Consideremos as duas equações que governam os campos elétrico e magnético em escala microscópica:

$$\vec{E} = \frac{\partial}{\partial t}(\Lambda \vec{J}_S) \quad (2.1)$$

$$\vec{B} = -\nabla_x(\Lambda \vec{J}_S) \quad (2.2)$$

onde

$$\Lambda = \mu_0 \lambda^2 = \frac{m}{n_S e^2} \quad (2.3)$$

é um parâmetro fenomenológico. A densidade de elétrons supercondutores n_S varia continuamente de zero em T_C tendendo a um valor limite da ordem de n , a densidade de elétrons de condução, em $T \ll T_C$ (desta maneira, $n + n_S$ é o número total de elétrons livres). A primeira equação é simplesmente a segunda lei de Newton para os elétrons supercondutores, e descreve

a condutividade perfeita (na ausência de campo elétrico, a derivada é nula e, conseqüentemente, a supercorrente permanece constante).

A segunda equação de London (2.2), quando combinada com a Lei de Ampère $\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J}$, resulta em:

$$\nabla^2 \vec{B} = \frac{\vec{B}}{\lambda^2} \quad (2.4)$$

Esta equação diferencial implica que um campo magnético é exponencialmente enfraquecido no interior de uma amostra com profundidade de penetração λ (figura 2.3), o que define o Efeito Meissner. A solução da equação 2.4, para um caso unidimensional, é:

$$B(x) = B_0 e^{-x/\lambda} \quad (2.5)$$

Se B_0 for o campo na interface do supercondutor com o meio externo, fica evidente que o campo em $x = \lambda$ decai e^{-1} de seu valor no exterior do material.

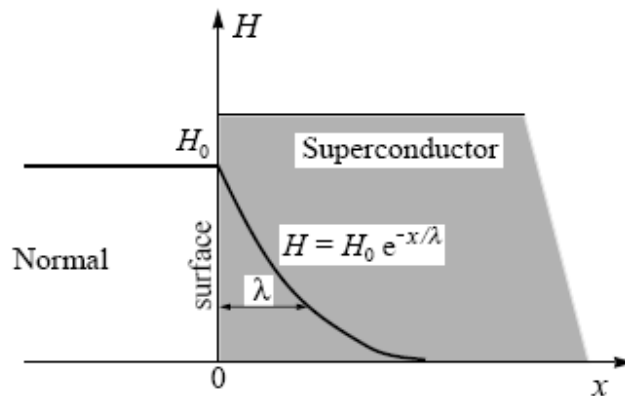


Figura 2.3: Profundidade de penetração λ na interface entre um material normal com um supercondutor.

2.2.3 Formação de Pares de Cooper

A teoria BCS é originária da extraordinária descoberta de Leon Cooper que demonstrou que, quando existe uma interação efetivamente atrativa entre dois elétrons com energias próximas à energia de Fermi, a distribuição de Fermi-Dirac torna-se instável frente à formação de um par ligado de dois elétrons com spins opostos e momentos de mesmo módulo e direção mas sentidos opostos. Isto ocorre, mesmo que a atração entre as partículas seja muito fraca, devido a presença de um “background” formado pelo mar de Fermi ordinário do gás de elétrons livres,

que bloqueia a participação dos elétrons abaixo do nível de Fermi via princípio da exclusão. Os *Pares de Cooper* são os responsáveis pelo transporte de carga em um sistema supercondutor.

Cada par de Cooper tem uma energia de ligação da ordem de $3,5K_B T_C$ para $T = H = 0$, essa energia diminui à medida que a temperatura aumenta, anulando-se em T_C . Assim, Leon Cooper mostrou que elétrons situados em níveis muito perto da energia de Fermi (no estado fundamental) e que se atraem mutuamente podem formar pares de Cooper em estados vazios logo acima de E_F com uma diminuição considerável da energia total do sistema. A figura 2.4 mostra a distribuição do estado fundamental de um supercondutor em comparação com a de um gás de Fermi. Os níveis eletrônicos de cada elétron segue uma distribuição quase contínua, enquanto os níveis do material como um todo não. A densidade de estados no supercondutor possui um intervalo proibido, de largura E_g , semelhante ao que ocorre em semicondutores, onde existe um *gap* de energia entre a banda de valência e a banda de condução. O valor de E_g em uma dada temperatura é igual à energia de ligação do par de Cooper na mesma temperatura. Portanto, uma energia mínima $E_g = 2\Delta(T)$ (onde $\Delta(T)$ é o *gap* de energia entre o estado fundamental e as excitações de quasi-partícula do material) é requerida para quebrar um par, criando duas excitações de quasi-partículas (figura 2.5).

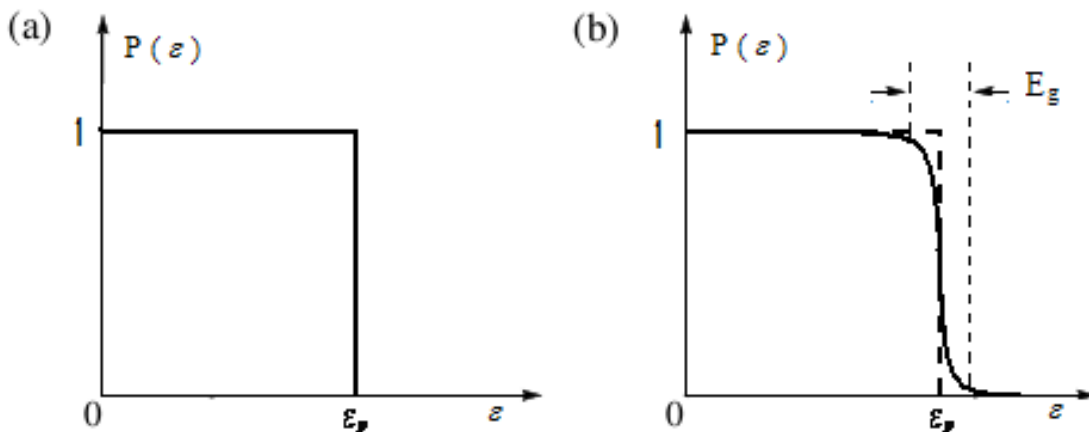


Figura 2.4: (a) Probabilidade de um nível de energia ε ser ocupado no estado fundamental de um gás de Fermi que não possui interações; (b) o estado fundamental BCS difere do estado de Fermi numa região com espessura igual à ordem de grandeza da lacuna de energia E_g .

O mecanismo da interação elétron-elétron permite generalizações. Em princípio pode-se imaginar que outra excitação de caráter bosônico, assim como o fônon, também possa intermediar a atração entre elétrons. Devido a descoberta da supercondutividade em sistemas eletrônicos fortemente correlacionados, como os cupratos de alta temperatura crítica, tem sido proposto que êxcitons, plásmons, mágnons ou outras excitações bosônicas possam estar envolvidos na origem da interação atrativa responsável pela formação de estados ligados de pares de elétrons. Todavia, a interação elétron-fônon continua sendo a única a receber comprovação do ponto de

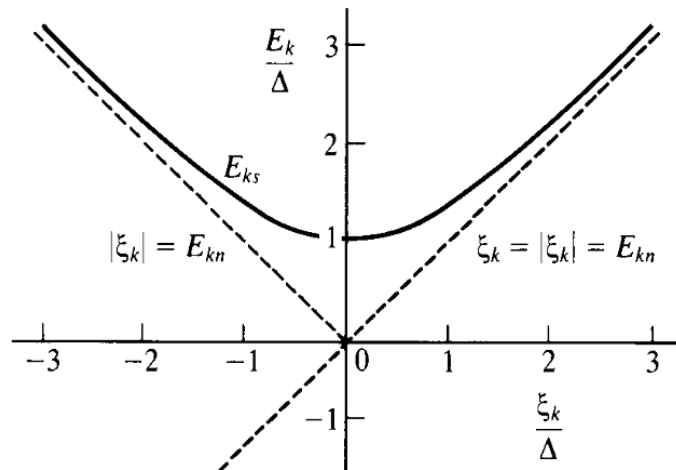


Figura 2.5: Energias das excitações elementares no estado normal e supercondutor como funções das energias de partícula única relativas ao nível de Fermi.

vista experimental.

Uma das evidências mais fortes da importância da interação elétron-fônon no estabelecimento da supercondutividade é o chamado *Efeito de Isótopo*. Para isótopos de diferentes massa de um dado elemento químico, foi observado que a temperatura crítica obedece a uma relação do tipo $M^\alpha T_C = \text{constante}$, onde M é a massa do isótopo e α é da ordem de 0.5. De fato, não parece haver outra razão a não ser a influência das vibrações da rede para justificar a dependência da temperatura crítica com o número de nêutrons no núcleo atômico.

2.2.4 Parâmetro de Ordem

A função de onda do condensado supercondutor é chamada de parâmetro de ordem. Introduzido pela teoria GL, é provavelmente o parâmetro mais importante do estado supercondutor, visto que a fase supercondutora é um estado quântico ocorrendo em escala macroscópica. É normalizado de modo que o quadrado do seu módulo complexo forneça a densidade de pares de Cooper:

$$|\Psi(\vec{r})|^2 = \Psi^*(\vec{r})\Psi(\vec{r}) = \frac{n_S}{2} \quad (2.6)$$

Assim temos:

$$\Psi(\vec{r}) = \left(\frac{n_S}{2}\right)^{1/2} e^{i\theta} \quad (2.7)$$

O parâmetro de ordem possui, entre outras, as seguintes características:

- Na ausência de campo magnético, $\Psi \neq 0$ em $T < T_C$ e $\Psi = 0$ em $T \gg T_C$;
- $\Psi = 0$ fora do supercondutor;
- Na ausência de campo magnético, a fase é a mesma em qualquer lugar dentro do supercondutor em $T < T_C$ e $\theta(\vec{r}) = 0$ em $T \gg T_C$. Em outras palavras, abaixo da temperatura crítica existe coerência de fase em toda a amostra;
- A fase é uma função periódica no espaço real (teorema de Bloch). Assim, o incremento de $2\pi n$, onde $n = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ não altera o parâmetro de ordem.

Se o parâmetro de ordem é conhecido, então temos toda a informação necessária para descrever o condensado supercondutor fazendo-se uso das regras da mecânica quântica aplicadas às duas equações fundamentais da teoria:

$$\frac{1}{2m^*} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - e^* \vec{A} \right) \Psi(\vec{r}) + (\alpha + \beta |\Psi|^2) \Psi(\vec{r}) = 0 \quad (2.8)$$

e

$$\vec{j}_S = -\frac{e^*}{2m^*} \left(\Psi^* \frac{\hbar}{i} \nabla \Psi - \Psi \frac{\hbar}{i} \nabla \Psi^* \right) - \frac{e^*}{m^*} |\Psi|^2 \vec{A} \quad (2.9)$$

onde α e β são parâmetros fenomenológicos. Associado à primeira equação surge o comprimento de coerência ξ_{GL} , já associado à segunda equação surge a profundidade de penetração do campo λ_L . Supondo um supercondutor homogêneo, no qual a variação espacial do parâmetro de ordem se dá através de sua fase e não da amplitude, é possível mostrar que as equações da Teoria GL se resumem nas equações de London. Também mostra-se, em certos limites, que as equações são compatíveis com a teoria microscópica. Para os supercondutores convencionais, $|\Psi(\vec{r})| \propto \Delta$, e assim o parâmetro de ordem pode ser considerado como a função de onda de um único par de Cooper. Entretanto, para os supercondutores não-convencionais (tipo II) esta relação não é verdadeira.

2.2.5 Comprimento de Coerência

A profundidade de penetração λ é um comprimento fundamental que caracteriza um supercondutor. Outro comprimento independente, também importante, é o *comprimento de coerência* ξ . O comprimento de coerência caracteriza a distância na qual $\Psi(\vec{r})$ pode variar sem uma diminuição significativa na energia. Até agora foram introduzidos dois comprimentos de coerência,

ξ_0 proposto pela eletrodinâmica não-local de Pippard (independente da temperatura, intrínseco do material), e o que surge da teoria GL ξ_{GL} que depende da temperatura. Associaremos agora ξ_0 com o tamanho de um par de Cooper, podendo chamar o comprimento GL simplesmente de comprimento de coerência ξ :

$$\xi(T) = \frac{\hbar}{2m\alpha(T)} \quad (2.10)$$

Em um supercondutor convencional muito abaixo de T_C , $\xi(T) \sim \xi_0$, entretanto, próximo de T_C , $\xi(T)$ diverge com $(T_C - T)^{-1/2}$. A razão dos dois comprimentos característicos, definidos acima, é chamado de parâmetro GL:

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} \quad (2.11)$$

Este é um importante parâmetro que caracteriza o material supercondutor. Desde que ambas as quantidades no denominador e numerador divergem com $(T_C - T)^{-1/2}$ próximo de T_C , esta razão adimensional é aproximadamente independente da temperatura e permite a distinção entre supercondutores do tipo I e supercondutores do tipo II.

2.3 Supercondutores dos Tipos I e II

Abrikosov encontrou, a partir da teoria GL, que o ponto de quebra entre o regime de supercondutores do tipo I e tipo II ocorre exatamente em $\kappa = 1/\sqrt{2}$. Materiais com $\kappa > 1/\sqrt{2}$ são do tipo II. Os supercondutores convencionais metálicos são do tipo I e possuem $\kappa \ll 1$, porém, basta a adição de algumas impurezas que eles passam a apresentar $\kappa > 1/\sqrt{2}$ devido à rápida diminuição no comprimento de coerência e comportam-se como supercondutores do tipo II. Materiais não-convencionais do tipo II, como os supercondutores de alta temperatura crítica, possuem $\kappa \gg 1$. A principal diferença entre os dois tipos é que eles respondem diferentemente a um campo magnético. Enquanto materiais do tipo I repelem completamente o fluxo de seu interior para campos menores que H_C , os do tipo II só o fazem para valores de campo menores que um campo crítico inferior H_{C1} . Entre H_{C1} e um campo crítico superior H_{C2} , supercondutores do tipo II repelem o fluxo parcialmente (não apresentam diamagnetismo perfeito). A razão para esta diferença é que a energia de superfície da interface entre uma região normal e outra supercondutora é positiva para o tipo I e negativa para o tipo II, ou seja, é favorável energeticamente para supercondutores do tipo II formar o maior número possível destas interfaces. A figura 2.6 mostra a diferença nas interfaces das fases normal e supercondutora para materiais

(a) do tipo I e (b) do tipo II.

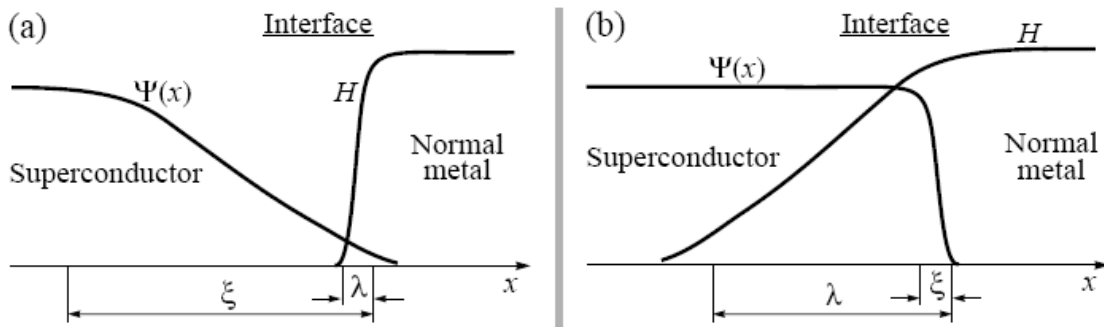


Figura 2.6: Interface entre os domínios normal e supercondutor para (a) $\kappa \ll 1$ e (b) para $\kappa \gg 1$.

2.3.1 Campos Críticos

O efeito Meissner sugere que deve existir um valor de campo magnético aplicado sobre um material no seu estado supercondutor que aniquile com este estado. A variação deste campo crítico H_C termodinâmico para materiais do tipo I é aproximadamente parabólica:

$$H_C(T) \sim H_C(0)[1 - (T/T_C)^2] \quad (2.12)$$

onde $H_C(0)$ é o valor do campo crítico no zero absoluto de temperatura. A figura 2.7 (a) mostra o comportamento de H_C com a temperatura, onde fica claro que próximo de T_C um valor baixo de campo magnético é suficiente para extinguir o estado supercondutor.

Para materiais do tipo II, existem dois campos críticos, um inferior H_{C1} e outro superior H_{C2} . O campo crítico inferior é análogo ao H_C dos materiais do tipo I, isto é, define o valor limite para o qual o composto deixa de apresentar o efeito Meissner. Entre H_{C1} e H_{C2} (figura 2.7 (b)), a condutividade perfeita continua existindo, porém o material permite a entrada de fluxo magnético em seu interior, mas em quantidades quantizadas. O quantum de fluxo é chamado *fluxóide*, e a região entre os valores críticos de campo *estado misto*. Neste estado, uma estrutura triangular de vórtices é formada no supercondutor (figura 2.8), sendo que o centro de cada vórtex “carrega” um fluxóide. Deste modo, certas regiões da amostra são supercondutoras (as cascas dos vórtices) e outras não (os núcleos dos vórtices). Assim, conforme o campo se aproxima do valor crítico superior, o número de vórtices cresce até que forma-se uma estrutura contínua, onde então não existem mais regiões supercondutoras e a amostra deixa de apresentar supercondutividade.

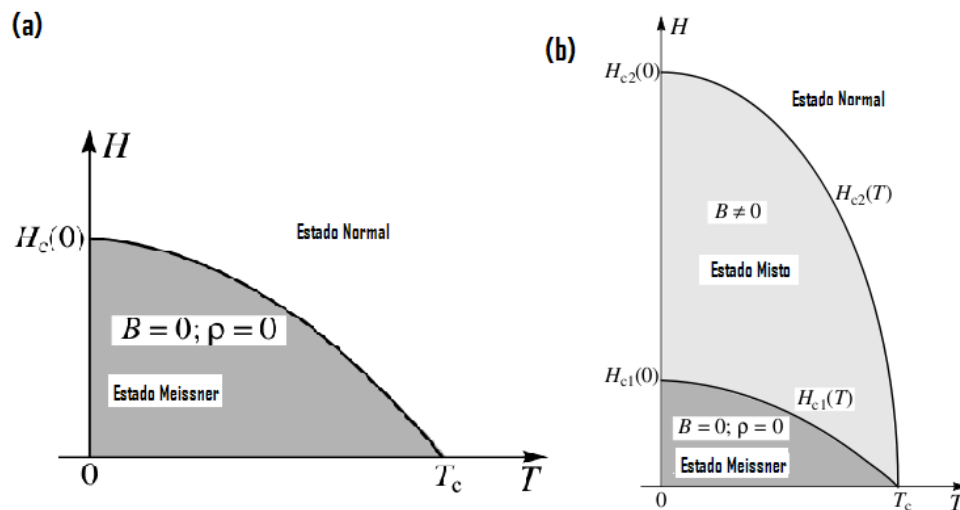


Figura 2.7: Campos críticos para materiais (a) do tipo I e (b) do tipo II.

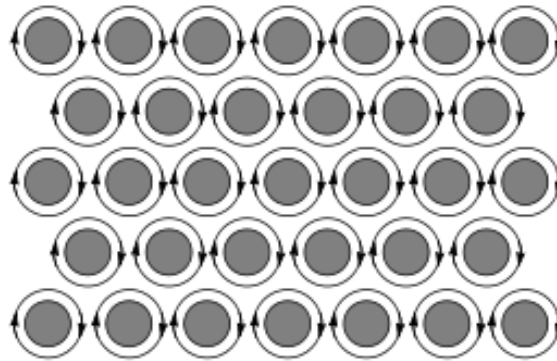


Figura 2.8: Estrutura de vórtices no estado misto de um supercondutor do tipo II

2.3.2 Curvas de Magnetização

A figura 2.9 (a) mostra a magnetização e a indução magnética no interior de uma amostra supercondutora em função do campo aplicado (em unidades S.I.) para um supercondutor do tipo I. Abaixo de H_C , o sentido da magnetização é contrário ao do campo aplicado, pois a susceptibilidade vale -1 , caracterizando o diamagnetismo perfeito; já a indução magnética é nula. No valor do campo crítico, ocorre uma descontinuidade, onde a magnetização cai a zero e a indução sobe de zero até um valor igual ao do campo, a partir do qual passa a variar linearmente com o mesmo.

Para materiais do tipo II, as curvas características estão mostradas na figura 2.9 (b). Até o campo crítico inferior, o comportamento é idêntico ao anterior, porém, quando o campo alcança o valor H_{C1} , a magnetização passa a diminuir suavemente até que se anula em H_{C2} . Conseqüentemente, a indução no interior do material sobe parcialmente de zero em H_{C1} até se igualar ao campo externo em H_{C2} , caracterizando o estado misto.

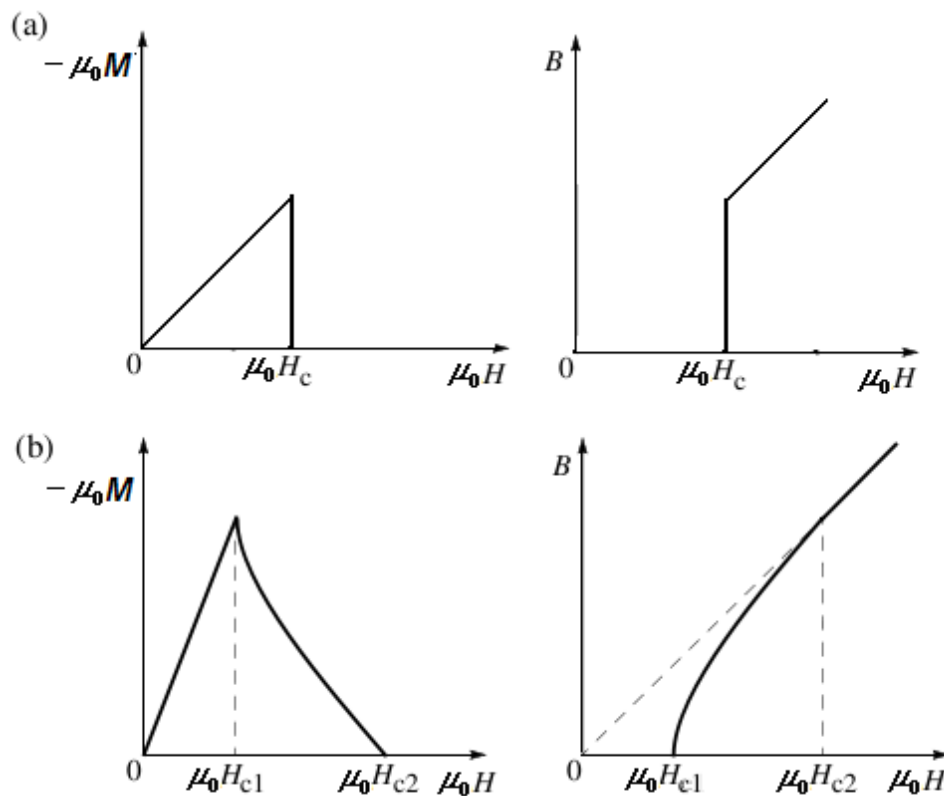


Figura 2.9: Curvas de magnetização características de materiais supercondutores (a) do tipo I e (b) do tipo II.

2.4 Aprisionamento de Fluxo em Supercondutores do Tipo II

Considerando um supercondutor do tipo II no seu estado misto e sujeito à aplicação de uma corrente de transporte (por uma fonte externa) perpendicularmente aos vórtices, espera-se naturalmente a presença de uma força do tipo força de Lorentz que atua movendo os vórtices. Este movimento gera um gradiente de potencial longitudinal no supercondutor, ou seja, surge resistência à corrente de transporte e observa-se perdas dissipativas no material. São vários os mecanismos de dissipação, sendo que os principais são o movimento dos núcleos dos vórtices (que encontram-se na fase normal, pois $\Psi(\vec{r}) = 0$ nestas regiões) através do material e o espalhamento dos elétrons “normais” pela vibração térmica da rede, resultando em perdas por efeito Joule. Sendo assim, supercondutores ideais do tipo II no estado misto não podem transportar corrente sem dissipação. Todavia, a situação muda drasticamente na presença de centros de *pinning* que aprisionam os vórtices.

Esses centros de aprisionamento podem ter origem em defeitos da rede como deslocamentos, fronteiras de grão, precipitados, impurezas, etc. Devido ao *pinning*, os vórtices apenas se moverão se a força de Lorentz for forte o suficiente para vencer o aprisionamento e “arrancar” os vórtices dos centros. Em outras palavras, a força de Lorentz precisa exceder um certo valor

crítico. A densidade de corrente crítica J_C nestes materiais está associada a esse valor.

Uma das forças responsáveis pelo *pinning* é a atração de um fluxóide por um precipitado normal na amostra. Em geral, é admitido que os vórtices são atraídos pelas regiões onde o parâmetro de ordem é naturalmente nulo. É importante notar que não há necessidade da presença de um centro de aprisionamento por vórtex, pois como estes interagem repulsivamente, basta que alguns vórtices sejam aprisionados e toda a rede será imobilizada. O fenômeno do aprisionamento das linhas de fluxo é responsável não só pelas correntes persistentes em supercondutores do tipo II, mas também pelas irreversibilidades observadas nas propriedades magnéticas de alguns HTS's.

2.4.1 Curvas FC e ZFC e a Irreversibilidade Magnética

Medidas de magnetização FC (*Field Cooling*) e ZFC (*Zero Field Cooling*) são rotineiramente utilizadas na caracterização de materiais magnéticos como vidros de spin, por exemplo. Nas medidas FC a amostra a ser analisada é resfriada na presença de um campo magnético aplicado até baixas temperaturas, sendo que a magnetização pode ser analisada durante o resfriamento (FCC) ou durante o aquecimento (FCW). Por sua vez, nas medidas ZFC o material é resfriado na ausência de campo aplicado e a magnetização é analisada durante o aquecimento da amostra. A magnetização ZFC é irreversível, devido ao aprisionamento do fluxo, e dependente da temperatura.

Um fenômeno característico dos cupratos de alta temperatura crítica é a existência de uma temperatura característica, $T_g(H)$, inferior a T_C , acima da qual a magnetização do supercondutor não apresenta os efeitos de irreversibilidades atribuídos ao *pinning*. A figura 2.10 mostra que a temperatura $T_g(H)$ é determinada pelo ponto em que as magnetizações ZFC e FC separam-se. A linha de irreversibilidades, em geral, pode ser descrita por uma lei de potências do tipo

$$H = H_0 \left[\frac{T - T_g}{T_g} \right]^\gamma \quad (2.13)$$

onde, na maioria dos casos, o expoente γ é determinado como sendo próximo de 1,5.

A observação de longas linhas entre T_g e T_C , onde a magnetização comporta-se reversivelmente, tem levado à constatação de que o fenômeno não é simples consequência da ativação térmica dos vórtices através das barreiras do potencial de aprisionamento, mas está relacionado a uma genuína transição de fase envolvendo o sistema de vórtices [1]. Estudos detalhados de resistividade elétrica, magnetização e calor específico têm mostrado que a rede sólida de vórtices

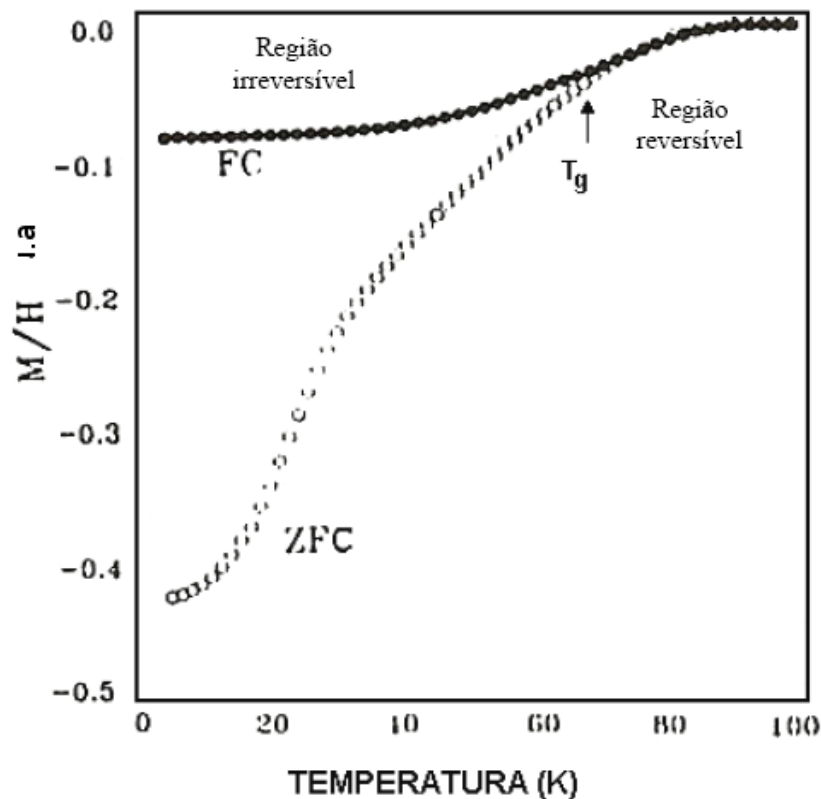


Figura 2.10: Susceptibilidade magnética FC e ZFC para o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ policristalino.

sofre uma fusão e transforma-se em um líquido de vórtices a uma temperatura muito próxima ao limite de irreversibilidade.

2.4.2 Histerese Magnética e a Densidade de Corrente Crítica

Medidas de magnetização a temperatura fixa, mediante a variação do campo aplicado, mostram ciclos de histerese magnética característicos de supercondutores do tipo II. Devido ao fenômeno do aprisionamento, o número de vórtices presente na amostra pode ser diferente daquele previsto pelo equilíbrio termodinâmico. A entrada e saída de fluxóides é então dificultada, originando a histerese na curva de magnetização. Ao se retirar o campo magnético, podem ainda existir vórtices aprisionados no interior da amostra, o que implica em uma remanência de campo nulo. É importante observar que estes vórtices podem, eventualmente, ser forçados a sair do supercondutor devido a processos de ativação térmica, implicando na existência de uma relaxação temporal da remanência. A figura 2.11 apresenta um ciclo de histerese típico de um supercondutor do tipo II, destacando a variação de magnetização para um mesmo campo aplicado (ΔM). Utilizando o modelo de Bean, que leva em conta a magnetização de uma lâmina supercondutora de espessura d na presença de um campo paralelo à sua superfície, e considerando que em

amostras reais a corrente crítica depende do campo aplicado, pode-se obter reproduções fidedignas dos ciclos de histerese experimentais e ainda propor um critério para a determinação da densidade de corrente crítica a partir de medidas de histerese magnética:

$$J_C = \frac{2}{d} \Delta M(H) \quad (2.14)$$

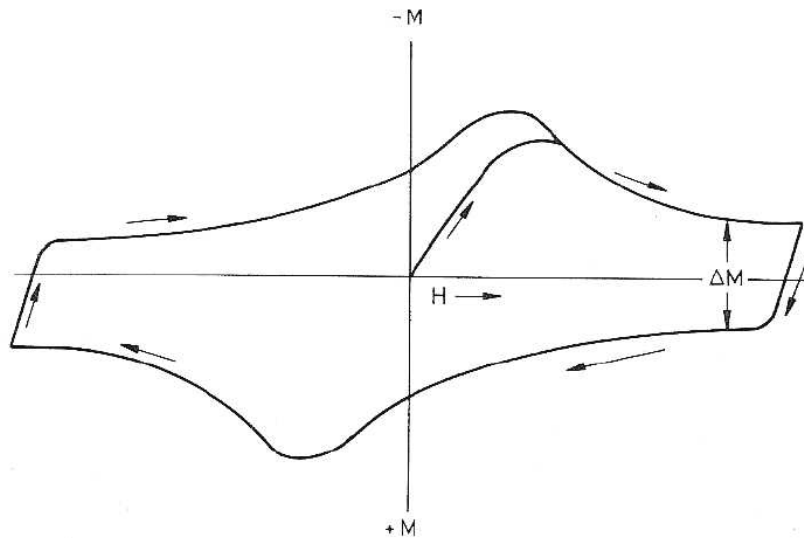


Figura 2.11: Ciclo de histerese magnética típico de supercondutores do tipo II.

3 Supercondutores de Alta Temperatura Crítica - $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

O primeiro óxido supercondutor de alta temperatura crítica foi sintetizado por J. G. Bednorz e K. A. Muller, em 1986. Eles observaram o fenômeno da supercondutividade no composto La-Ba-Cu-O com uma temperatura crítica da ordem de 38K, maior T_C alcançada até então. No ano seguinte, Wu, Chu e colaboradores substituíram, no composto original, o cátion La^{3+} por Y^{3+} e obtiveram supercondutividade com T_C de 92K, acima da temperatura de liquefação do nitrogênio (77K). A partir de então mais e mais compostos HTS's foram descobertos sendo que atualmente temperaturas críticas maiores que 150K já foram observadas.

Várias características fundamentais destacam a diferença entre os HTS's e os supercondutores convencionais. Estes, por serem compostos metálicos, possuem um grande número de portadores de carga, apresentam um comportamento altamente isotrópico, além de comprimentos de coerência que variam entre 100 e 1000Å e profundidades de penetração da ordem de poucos ângstrons (são, portanto, supercondutores do tipo I). Por outro lado, os cupratos supercondutores de alta temperatura crítica apresentam uma forte anisotropia planar devido aos planos de CuO_2 que dominam suas estruturas, baixas densidades de portadores de carga por serem cerâmicos e, inversamente ao que ocorre nos primeiros, possuem $\xi \gg \lambda$, o que lhes classifica como supercondutores do tipo II não-convencionais. Seus comprimentos de coerência são da ordem das dimensões da célula unitária de suas estruturas cristalinas ($\sim \text{Å}$).

Embora novas classes de HTS's tenham sido descobertas após 1986, os materiais supercondutores com temperaturas de transição acima da temperatura de liquefação do nitrogênio estudados com maior frequência são certamente os $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, onde Re representa um terrarara. Estes cupratos, também chamados de compostos '123', possuem uma grande quantidade de estruturas possíveis (com diferentes Re) tendo essencialmente os mesmos parâmetros estruturais e de síntese, porém propriedades eletrônicas diferentes. Dentre eles, o mais conhecido é o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

3.1 A Estrutura Anisotrópica do Composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

O composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ possui uma estrutura de perovskita (figura 3.1) e possui parâmetros de célula unitária da ordem de $3,8\text{\AA}$ nos eixos a e b e $11,7\text{\AA}$ no eixo c . O ordenamento dos sítios de oxigênio resulta na coexistência de camadas bidimensionais de fórmula empírica CuO_2 e cadeias de CuO_3 . Esses planos e cadeias de óxidos de cobre separados por átomos de Y e Ba são responsáveis não só pela forte anisotropia observada tanto no estado normal quanto no supercondutor, mas também pelo próprio estabelecimento do fenômeno da supercondutividade. A anisotropia é evidenciada em propriedades de transporte como a resistividade no estado normal, o campo crítico H_{C2} e a corrente crítica J_C no estado supercondutor. As resistividades ρ_a e ρ_b apresentam um comportamento linear com a temperatura enquanto o comportamento de ρ_c se torna não-metálico quando a relação estequiométrica de oxigênio (alteração no x da fórmula) é reduzida. A figura 3.2 mostra o comportamento das resistividades nas diferentes direções cristalográficas e ainda a variação na forma da curva para ρ_c devido à deficiência de oxigênio. É interessante observar a mudança na ordem de grandeza dos valores para os eixos a e b e para a direção c .

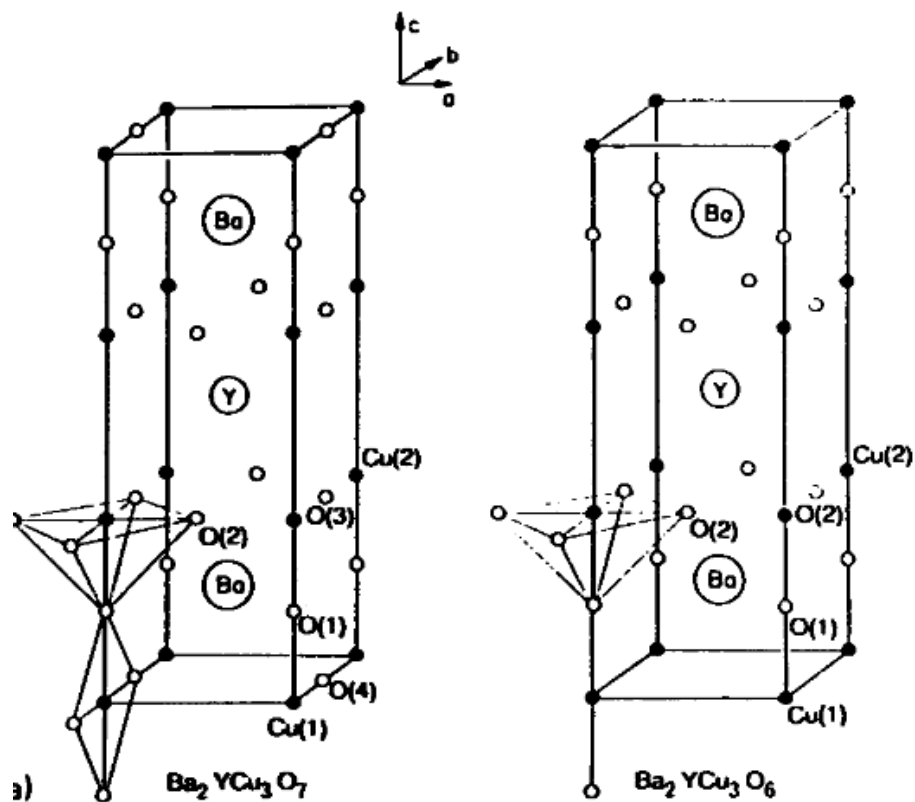


Figura 3.1: Estrutura cristalina (a) ortorrômbica e (b) tetragonal para diferentes estequiometrias de Y-Ba-Cu-O [2].

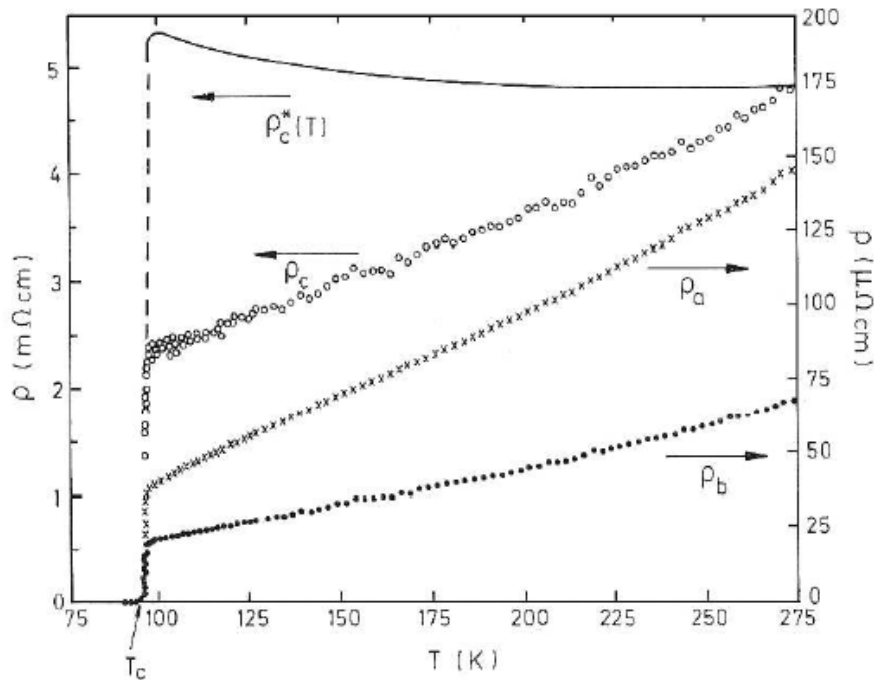


Figura 3.2: Resistividades ao longo dos diferentes eixos cristalográficos e ρ_c^* para uma amostra com deficiência de O [3].

3.2 Estequiometria do Oxigênio

Uma característica marcante do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ é o fato de a estequiometria do oxigênio variar facilmente entre 6 e 7. O efeito que esta variação provoca nas propriedades eletrônicas é notável. Nos extremos observa-se que para $x = 0$ a temperatura crítica do sistema é máxima, já para $x = 1$ o material comporta-se como semicondutor. Quando $0 \leq x \leq 0,4$, a célula unitária é ortorrômbica e o sistema é supercondutor em temperaturas menores que a temperatura crítica. Se a proporção de átomos de oxigênio diminui surgem vacâncias na célula unitária do composto, provocando o rompimento das cadeias de CuO_3 e provocando, para $x > 0,4$, a transição estrutural da fase ortorrômbica para a tetragonal. A fase tetragonal é isolante e antiferromagnética. A figura 3.1 evidencia as diferenças entre as células unitárias tetragonal e ortorrômbica do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. O diagrama de fases do composto é representado na figura 3.3.

A energia de ativação para a difusão dos átomos de oxigênio é estimada como 1,1eV [4] e a energia cinética é baixa a temperatura ambiente, o que proporciona a estabilidade das amostras na estequiometria de oxigênio entre 6 e 7. Como os materiais sinterizados a temperaturas maiores que 900°C possuem $x \sim 0,7$, é necessário a realização de um tratamento térmico, durante a diminuição da temperatura, para valores entre 500°C e 400°C , que é a faixa onde ocorre o preenchimento dos sítios de oxigênio entre as cadeias de CuO_3 . Filmes, pós e cerâmicas porosas

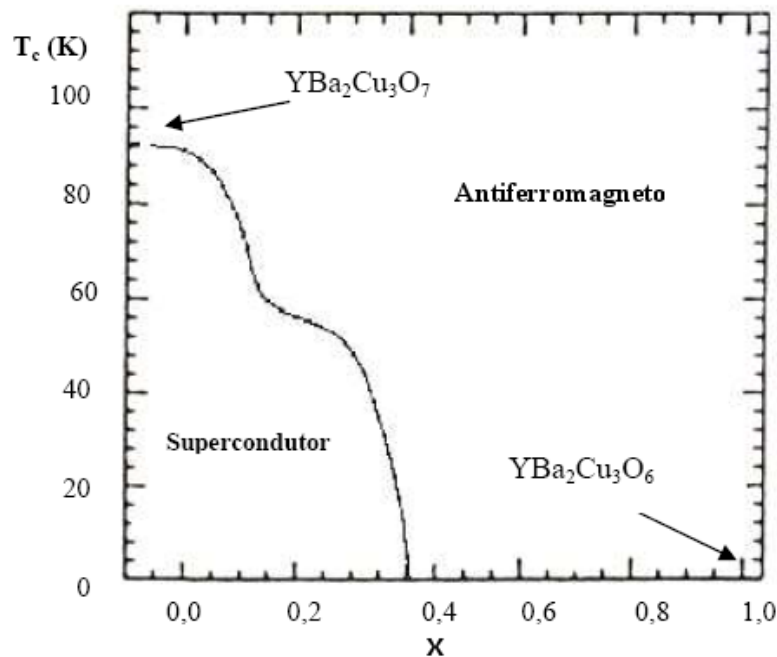


Figura 3.3: Diagrama de fases do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Temperatura crítica em função da estequiometria do oxigênio ($7-x$).

facilmente adquirem o equilíbrio com a estequiometria adequada de oxigênio a estas temperaturas. Por outro lado, amostras muito densas e de tamanhos consideráveis necessitam de longos tempos de tratamento afim de que a difusão dos átomos de oxigênio possa alcançar todas as regiões do material.

3.3 Reatividade Química

Amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ podem ser deterioradas devido à ação da umidade atmosférica e à exposição a CO_2 . A reação com H_2O libera O_2 e tem como produtos principais $\text{Ba}(\text{OH})_2$, CuO e Y_2BaCuO_5 . Por sua vez, a forte estabilidade do BaCO_3 é a responsável pela reação com CO_2 . Ambos os efeitos do contato com umidade ou com CO_2 podem ser revertidos a altas temperaturas. O produto Y_2BaCuO_5 também é conhecido como *fase verde* e não é supercondutor, entretanto, para certas aplicações, pode ser útil devido a facilitar o fenômeno do aprisionamento de fluxo magnético e, conseqüentemente, proporcionar maiores densidades de corrente crítica.

Na faixa de temperaturas utilizadas para a sinterização do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, este composto é reativo com a maior parte dos materiais metálicos ou cerâmicos normalmente utilizados como cadinhos e também com a maioria dos potenciais candidatos a substratos para filmes finos. Os únicos materiais inertes encontrados na literatura são a prata e o ouro, sendo que este último em menor escala. A reatividade com materiais de cadinhos (como alumina) aumenta com a

temperatura e com o tamanho do contato durante a sinterização. Para filmes finos, a reatividade com os substratos é um grave problema devido ao contato nanométrico e às pequenas distâncias de difusão. Esta restrição implica em uma difícil escolha de substratos e sugere que a duração dos processos e as temperaturas utilizadas sejam as menores possíveis.

3.4 Filmes Finos de HTS's

A preparação de filmes finos com as propriedades desejadas da fase '123', incluindo pureza química e estrutural, estabilidade, alta temperatura crítica e alta densidade de corrente crítica, não é trivial. Os problemas principais para a produção de filmes finos supercondutores de Y-Ba-Cu-O são: obter a estequiometria correta ($Y : Ba : Cu = 1 : 2 : 3$), produzir espessuras uniformes ao longo do substrato e obter a estrutura cristalina adequada. A técnica de deposição por desbastamento iônico é uma candidata natural para o crescimento destes supercondutores. Em princípio, ela oferece produção de filmes com estequiometrias próximas à do alvo utilizado e boa uniformidade ao longo de grandes áreas. Uma vez definidos os parâmetros adequados para a deposição de filmes finos com as características desejadas, essa técnica também proporciona elevado grau de reprodutibilidade.

3.4.1 Espessura

A espessura dos filmes influencia as propriedades supercondutoras, principalmente no caso de as características do substrato serem incompatíveis com as do supercondutor. Em filmes muito finos ($< 500nm$), a temperatura crítica e a densidade de corrente crítica J_C são menores do que em filmes mais grossos. A figura 3.4 mostra este comportamento para T_C em filmes de Er-Ba-Cu-O depositados sobre safira para várias espessuras.

Resultados encontrados na literatura indicam que, embora se observe uma queda brusca na resistividade próxima a temperatura crítica, isto não deve ser interpretado como se o material depositado estivesse todo na fase '123' supercondutora. Tais medidas mostram que mesmo filmes com 50% de fase supercondutora apresentam esta queda brusca em T_C , evidenciando a enorme dificuldade em se concluir sobre a pureza de filmes finos de compostos HTS's.

A supercondutividade na fase '123' é fortemente anisotrópica, desta maneira a resistividade é duas ordens de grandeza maior ao longo do plano do filme do que perpendicularmente, visto que filmes finos dos sistemas $ReBa_2Cu_3O_{7-x}$ crescem epitaxialmente na direção do eixo c cristalográfico. Em bons filmes a densidade de corrente crítica paralela ao plano do filme é da

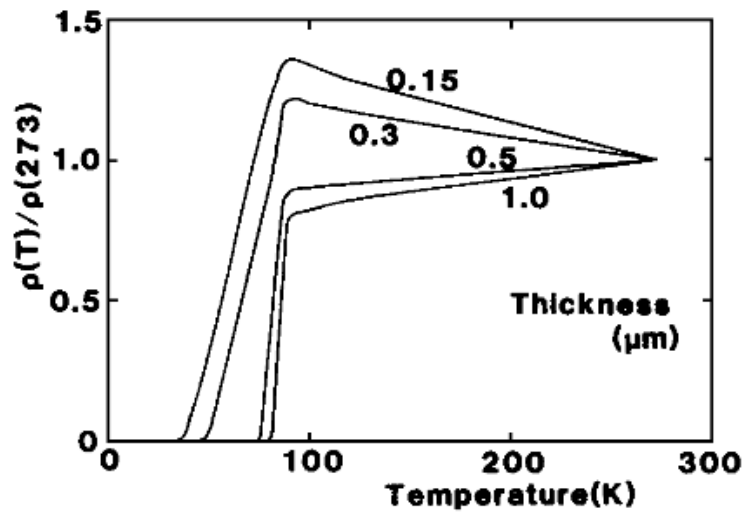


Figura 3.4: Temperatura crítica em função da espessura dos filmes depositados sob mesmas condições [2].

ordem de 10^4A/cm^2 , enquanto o valor para J_C perpendicular ao plano é da ordem de 10^6A/cm^2 . Estas correntes críticas são sustentadas para campos magnéticos de alguns Teslas. É importante enfatizar a ordem de grandeza de J_C para filmes finos que, embora medida na direção do plano, é muito superior aos valores encontrados para materiais na forma *bulk*, pois os filmes são sempre monocristais e normalmente não apresentam defeitos mesoscópicos como poros e fronteiras de grãos que exigem a ocorrência de tunelamento dos pares de Cooper para que a queda na resistência possa ser observada, como geralmente ocorre para amostras em forma massiva.

Como a espessura dos filmes pode ser da ordem de grandeza da espessura da célula unitária dos compostos '123' (o parâmetro de rede na direção c , para o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, é aproximadamente 12\AA , por exemplo), a rugosidade do substrato sempre influencia nas características do filme depositado. Na camada superior, em virtude de os átomos procurarem sempre o arranjo de célula unitária, normalmente se observa a formação de ilhas de material com espessuras múltiplas do parâmetro de rede. Outro fenômeno muito relatado na literatura é o crescimento em forma espiral, como mostra a figura 3.5 (a). A figura 3.5 (b) apresenta uma imagem obtida de um filme com uma qualidade muito superior na superfície, onde a maior parte da rugosidade aparece devido ao preenchimento incompleto da última camada.

3.4.2 Estrutura Cristalina

Para se obter a fase ortorrômbica é necessário um tratamento térmico da amostra, o que pode ser realizado *in situ* ou *ex situ*. Esta formação acontece na superfície do filme na presença de um fluxo de chegada de átomos e íons, exceto a ocupação final do oxigênio, que ocorre durante o resfriamento. A temperatura precisa ser alta o suficiente para que a mobilidade dos

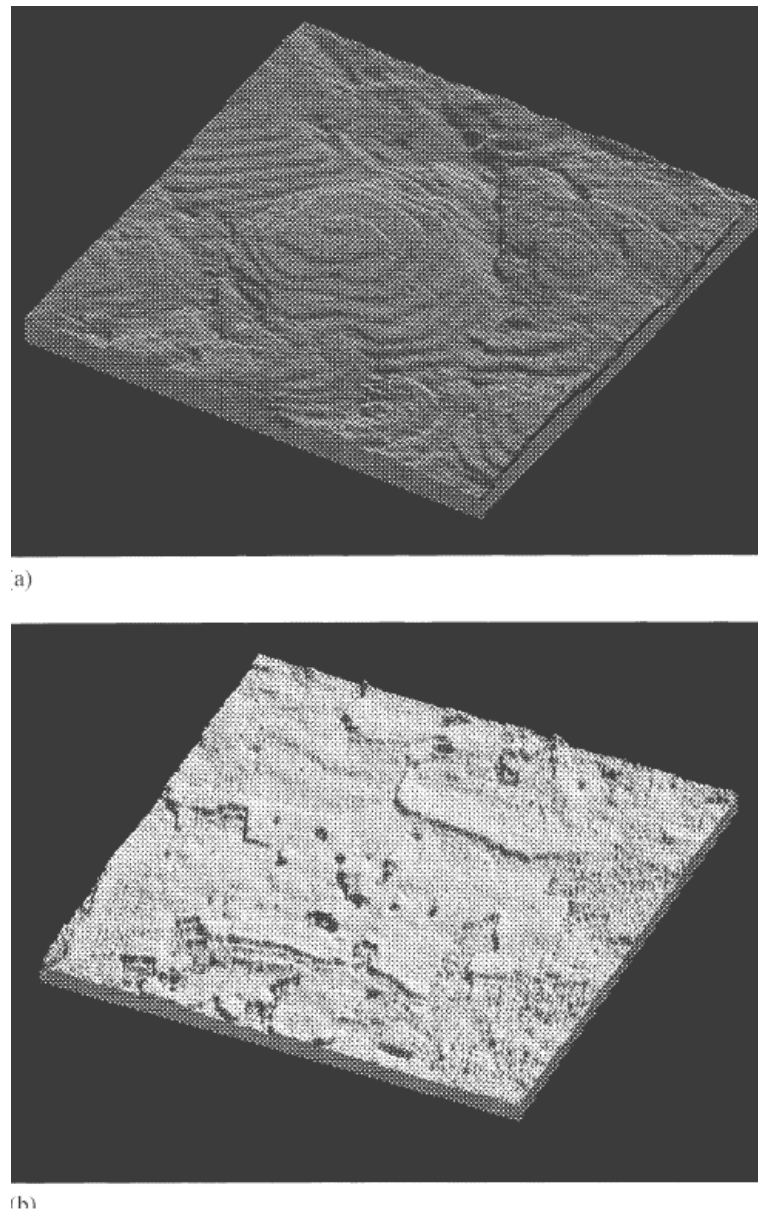


Figura 3.5: Imagem STM de filmes finos de Y-Ba-Cu-O crescidos sobre substrato de SrTiO₃ [5].

átomos seja suficientemente grande para permitir o ordenamento nos seus respectivos sítios na rede pois, se for muito baixa, não há tempo para os átomos se ordenarem. Entretanto, se a temperatura for exageradamente alta, existe a possibilidade de ocorrer uma reação química com o substrato ou re-evaporação, decomposição ou mesmo uma desordem nos sítios guiada pela entropia acarretando também na formação de outras fases. De acordo com Leskelä *et al.* [2], os filmes são amorfos quando a temperatura de crescimento é inferior a 500°C, enquanto a fase ortorrômbica ‘123’ é obtida com temperaturas da ordem de 800°C (para compostos de Y), sendo que encontram-se relatos de observação da transição de fase (muitas vezes T_C 's um pouco menores que o normal, o que sugere que apenas algumas regiões da amostra encontram-se na fase supercondutora) para filmes depositados a temperaturas tão baixas quanto 600°C. Neste

ponto é importante lembrar que a temperatura de transição entre as fases cristalinas também depende da pressão utilizada sobre o sistema, o que contribui para tornar difícil a escolha da temperatura a ser utilizada durante a deposição. A figura 3.6 mostra o padrão de difração de raios-X para filmes depositados sobre MgO em diferentes temperaturas. Para $T_S = 500^\circ\text{C}$, os picos (110) e (103) estão presentes. Entretanto, quando a temperatura de deposição é maior que 600°C , nota-se apenas picos da família (001), evidenciando o crescimento epitaxial na direção do eixo c . Com o aumento da temperatura para $T_S = 700^\circ\text{C}$, os picos (001) se tornam mais intensos, o que sugere uma qualidade estrutural superior.

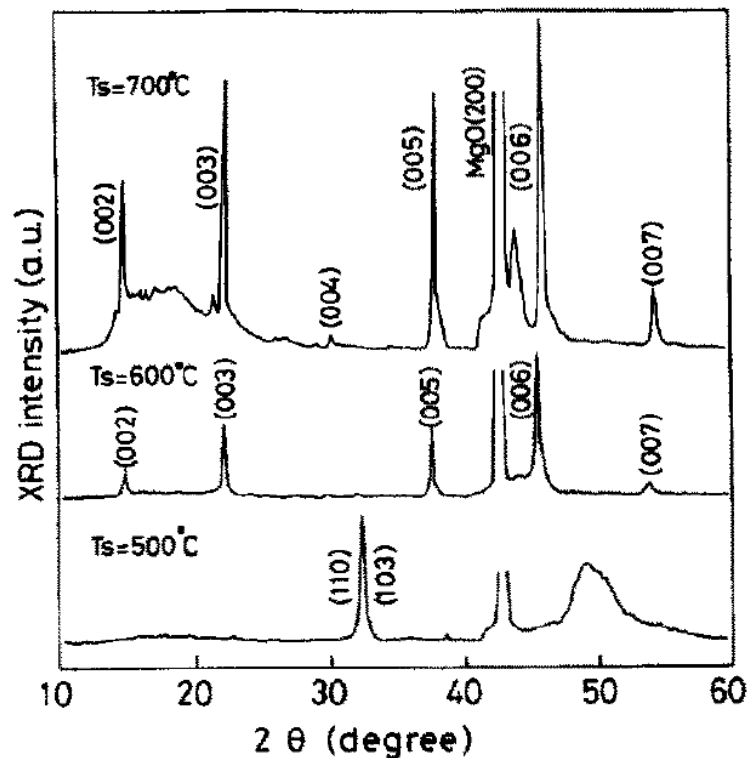


Figura 3.6: Padrão de difração de raios-X para filmes finos (400nm) de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ depositados sobre MgO em diferentes temperaturas [6].

Em poucas palavras, para se obter um bom filme supercondutor, as seguintes condições necessitam ser satisfeitas:

- a deposição precisa ocorrer a uma temperatura próxima da transição da fase tetragonal para ortorrômbica;
- a cristalização dos filmes durante a deposição precisa ser completa;
- a oxidação dos filmes durante a deposição e resfriamento precisa ser suficiente para resultar na estequiometria correta de oxigênio.

Conforme já pode-se ter percebido, outro parâmetro importante para a deposição de filmes finos de HTS de alta qualidade é a escolha do material de que é composto o substrato. As estruturas cristalinas e os coeficientes de expansão térmica do filme e do substrato devem ser compatíveis. O substrato também não pode ser reativo quimicamente com o HTS e sua superfície deve ser polida e estável. Podemos dividir os substratos em duas classes: (a) substratos ‘compatíveis’, nos quais o material HTS pode ser depositado sem a presença de nenhuma camada *buffer* e (b) substratos ‘não compatíveis’, os quais precisam ser cobertos por uma camada *buffer* depositada *a priori* para evitar desencontros estruturais ou interações químicas e interdifusão entre o substrato e o HTS. A deposição em substratos compatíveis é normalmente mais fácil. Bons candidatos para o crescimento de filmes finos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ são LaAlO_3 , SrTiO_3 e MgO .

3.4.3 Deposição por Desbastamento Iônico (Sputtering)

A técnica de deposição por desbastamento iônico, ou *sputtering*, consiste em condensar, sobre substratos, um gás de átomos do material a ser depositado. Este é obtido pelo bombardeamento do alvo do material com íons de Ar^+ originários da aplicação de uma diferença de potencial entre o alvo e o substrato. No chamado *magnetron sputtering*, as colisões são intensificadas pelo confinamento do plasma em uma região próxima ao alvo por meio da utilização de um campo magnético. Essa técnica de deposição permite o crescimento de camadas de dimensões nanométricas. A deposição de filmes finos de óxidos supercondutores se dá normalmente em atmosfera de Ar ou uma mistura de Ar e O_2 .

O Problema do Resputtering

A técnica de crescimento de filmes finos através de desbastamento iônico é conhecida por proporcionar amostras com composições próximas à do alvo, entretanto, no crescimento de filmes finos dos compostos ‘123’, há a necessidade de obter-se grande precisão na relação entre os íons metálicos para que seja observada a fase supercondutora. A diferença na estequiometria entre filme e alvo acontece não só pelo fato de a taxa com que os átomos são arrancados do alvo ser um pouco diferente para Y, Ba e Cu, mas principalmente porque, sob condições normais, ocorre resputtering do filme por partículas com altas energias tais como íons O^- . Estes íons são formados na superfície do alvo e acelerados pelo campo elétrico do canhão. A energia adquirida por eles é alta o suficiente para provocar danos ao filme em crescimento por meio do resputtering de seus constituintes. Outra consequência da diferença nas taxas de sputtering, distribuições angulares e energias com que os íons metálicos são arrancados do alvo é a existência de uma

distância entre alvo e substrato ideal para se obter a deposição dos constituintes na proporção desejada. Esta distância deve ser determinada empiricamente e pode ser muito diferente até mesmo para equipamentos com certo nível de semelhança.

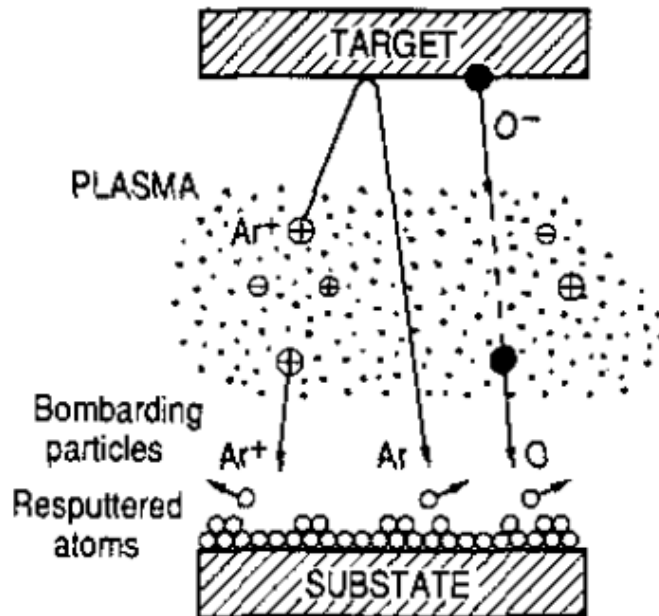


Figura 3.7: Resputtering do filme depositado por partículas com alta energia [7].

Existem algumas maneiras de contornar o problema causado pelas partículas de altas energias, como, por exemplo:

- trabalhar com pressões tão altas quanto for possível, para reduzir a energia cinética dos íons e conseqüentemente diminuir o número de partículas que alcança o filme;
- projetar o sistema de tal maneira que a voltagem e a potência no canhão sejam a menor possível, afim de fornecer menos energia aos íons;
- posicionar o substrato fora do eixo do canhão, de tal maneira que ele não fique face a face com o cátodo e colida apenas com um baixo fluxo de íons.

Eom *et al.* [8] mostraram que posicionando o substrato fora do eixo do alvo é possível produzir filmes com estequiometrias excelentes, e ainda resolveu-se o problema da inhomogeneidade ao longo do filme, como é mostrado na figura 3.8. Quando o substrato foi colocado no eixo do alvo a composição do filme mostrou-se pobre em Ba e Cu devido ao resputtering provocado pelas partículas com alta energia. A composição '123' foi obtida somente em uma pequena

região da amostra. Entretanto, utilizando alta pressão (o que foi possível devido ao posicionamento do substrato muito próximo ao alvo) e geometria fora do eixo, somente uma pequena variação na composição foi encontrada. Em uma deposição típica (40mTorr Ar / 10mTorr O₂) com um alvo de composição Y₁₈Ba₃₃Cu₄₉, a composição do filme medida nas posições extremas variaram de Y₁₉Ba₃₃Cu₄₈ (B1) a Y₁₇Ba₃₃Cu₅₀ (B6), ilustrando a correspondência quase 1:1 entre as composições do alvo e do filme. Segundo os autores, a pequena variação ocorre devido a uma combinação entre bombardeamento de partículas residuais com altas energias e a diferença na distribuição angular das diferentes espécies atômicas. Na posição B1, o feixe de alta energia pode ainda ter algum efeito no sputtering preferencial de Ba e Cu do filme. Aumentando a pressão total de 50mTorr para 200mTorr e a razão Ar/O₂ de 80% para 95%, e reduzindo a potência do canhão rf de 125W para 60W, Eom *et al.* não encontraram nenhuma variação na composição da amostra. Assim, é interessante destacar que a composição do filme, para esta geometria, mostrou ser um tanto independente da razão entre as pressões de Ar e O₂.

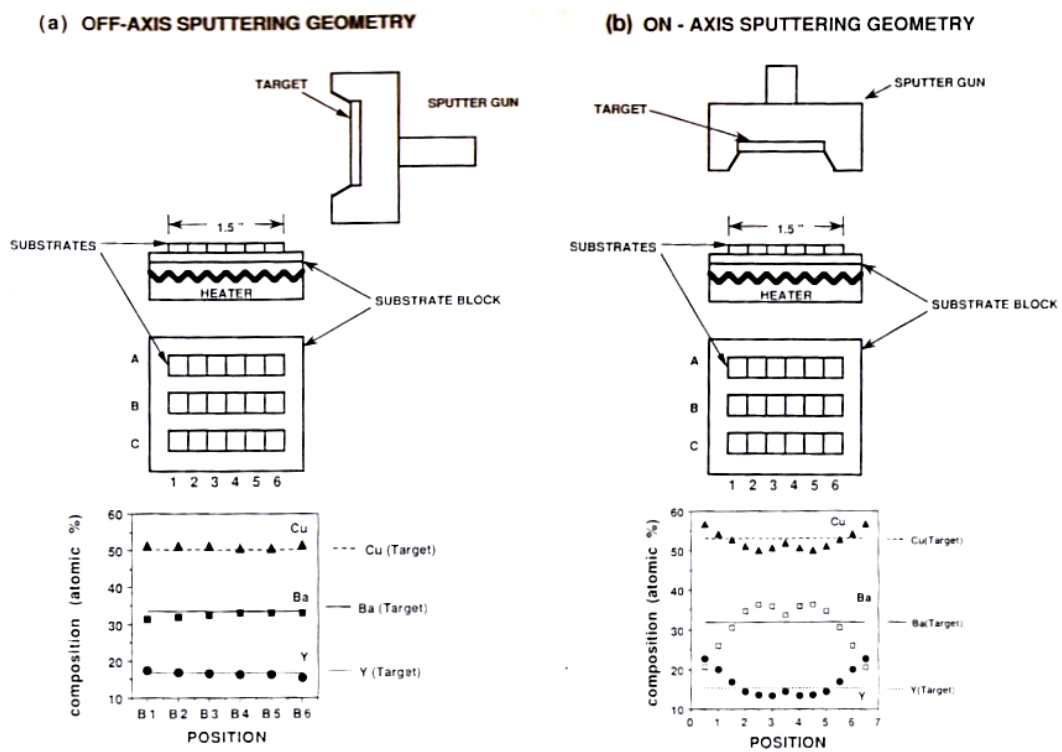


Figura 3.8: Geometria do sistema de sputtering e perfil de composição dos filmes nas geometrias (a) fora do eixo e (b) no eixo [8].

Outra alternativa encontrada por Savvides *et al.* [9] para evitar o problema do resputtering foi crescer os filmes de YBa₂Cu₃O_{7-x} em uma geometria no eixo através de magnetron sputtering não-balanceado. Nesta técnica, usa-se ímãs permanentes para produzir um campo magnético não balanceado para dirigir a região forte do plasma para fora do substrato e amenizar os efeitos das partículas excessivamente energéticas (figura 3.9). Este método tem como grande

vantagem em relação ao sputtering fora do eixo a taxa de deposição de cerca de $300\text{nm}/h$, que é muito superior aos cerca de $30\text{nm}/h$ daquela.

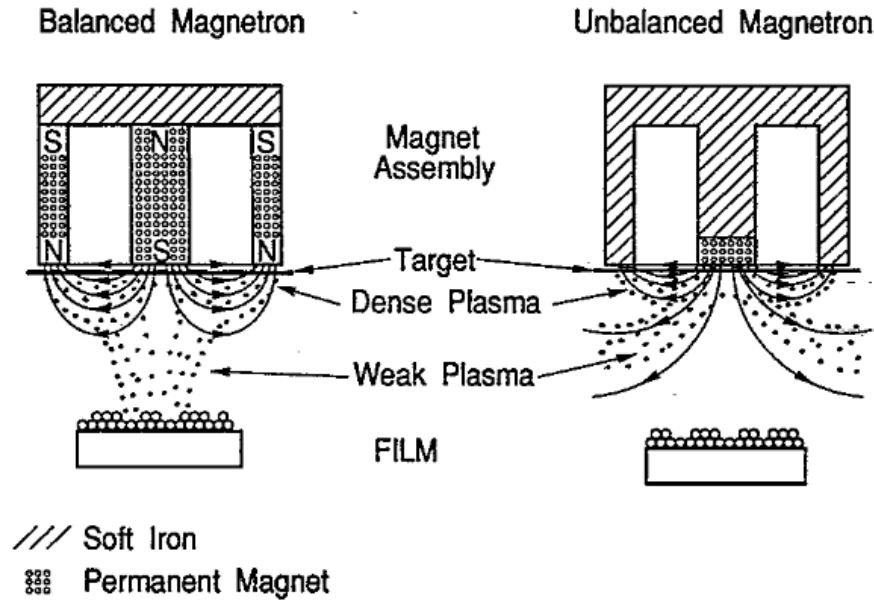


Figura 3.9: Comparação entre magnetron sputtering balanceado e não-balanceado [9].

O Efeito das Propriedades do Alvo de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Com os resultados encontrados na literatura para filmes produzidos em diversas configurações, facilmente conclui-se que a qualidade do alvo do material (na forma *bulk*) a ser depositado é um dos fatores chave na fabricação de filmes finos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ de alta qualidade. Diferentes impurezas no alvo (como fase líquida, fase verde e CuO) desempenham diferentes papéis nas características dos filmes depositados mesmo que o alvo como um todo seja estequiométrico. Por exemplo, a temperatura crítica de filmes finos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ diminui com o aumento de fase líquida ($\text{BaCuO}_2\text{-CuO}$, que é deficiente de Y) no alvo *bulk*. O mesmo comportamento é observado para o aumento de fase verde (Y_2BaCuO_5 , que é rica em Y), entretanto, a fase CuO pode aumentar a T_C dos filmes finos [10].

Outra observação relatada frequentemente na literatura diz respeito às variações composicionais na superfície do alvo em diferentes estágios da sua vida útil, em virtude das diferentes taxas de sputtering dos íons metálicos constituintes do composto. O trabalho reportado em [11], por exemplo, apresenta filmes com composição rica em Y, o que, segundo o autor, é consistente com variações encontradas na composição do alvo utilizado ao longo do seu tempo de vida. Seguindo este caminho, é admitido que a formação de buracos em filmes finos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (fenômeno muito relatado na literatura) pode estar relacionada ao aumento do fluxo de Y pro-

veniente do alvo. Algumas maneiras de aumentar as razões de Ba/Y e Cu/Y e proporcionar uma sobrevida aos alvos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ envolvem a realização de uma rodada de sputtering do material, antes do crescimento do filme, com uma razão de gás na câmara 1/1 de Ar/O₂ ou então a adição de vapor de água ao ambiente do processo. O nível de Y, em filmes resultantes destes tratamentos, é compensado pela formação de BaO e CuO e, desta maneira, os buracos no filme não são mais observados.

3.4.4 Caracterização

As propriedades características de bons filmes finos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ são muito bem conhecidas: rugosidade de superfície $r_{\text{pico-a-pico}} \sim 10 - 20\text{nm}$, rendimento mínimo de canal RBS de $\chi_{\text{min}} \sim 2 - 3\%$, resistividade a 300K $\rho(300\text{K}) \sim 350 - 400\mu\Omega\text{cm}$, $\rho(300\text{K})/\rho(100\text{K}) \sim 3 - 3,3$, temperatura crítica $T_C \sim 87 - 90\text{K}$, largura de transição $\Delta T_C \sim 0,5 - 0,8\text{K}$. É fundamental, para o desenvolvimento e entendimento dos supercondutores de alta temperatura crítica, prosseguir ainda com a caracterização completa das multicamadas ou monocamadas e adquirir conhecimento sobre o mecanismo básico do crescimento. Estruturas HTS tem sido caracterizadas usando análise de difração de raios X, STM, TEM, RBS, e análises *in situ* como LEED e RHEED.

Difração de raios-X é a ferramenta chave para o estudo de estruturas na forma de filmes finos porque é uma técnica não-destrutiva e proporciona informações estruturais. Além disso, evidencia a interdifusão interfacial. A figura 3.4 (topo) mostra uma figura de difração obtida para uma multicamada de $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (Triscone *et. al.* [5]). Esta figura representa um escaneamento de raios-X na geometria $\theta - 2\theta$ sobre as reflexões de um composto ‘123’ nos planos (001) e (002) (o composto cresce epitaxialmente, assim somente reflexões (001) são visíveis). Quando comparado aos filmes puros de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ e $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (parte central e inferior da figura 3.4), a figura de difração tem picos satélites adicionais, estes são a assinatura de uma estrutura modulada. Os picos satélites ocorrem próximos aos picos de Bragg e são relacionados a um comprimento de onda de modulação Λ por:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2(\sin \theta_n - \sin \theta_{n+1})} \quad (3.1)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação e θ_n e θ_{n+1} são as posições de dois picos satélites consecutivos. Usando esta fórmula, é possível verificar se o comprimento Λ encontrado após a deposição é o desejado. Esta análise ainda permite a calibração da taxa de deposição dos filmes finos para cada configuração utilizada.

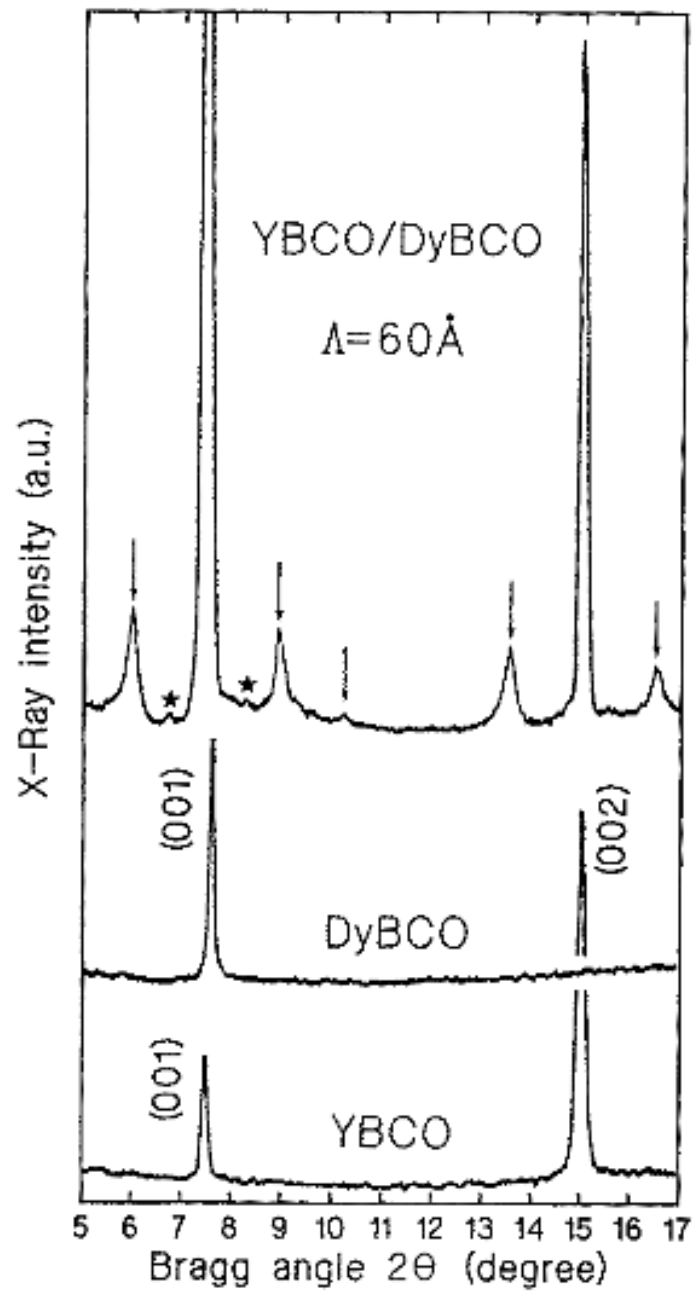


Figura 3.10: Difração de raios-X [5].

4 Produção do Material em Forma Massiva

Foi produzido um alvo estequiométrico do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ em forma massiva pelo método da reação em estado sólido a partir dos pós precursores: Y_2O_3 , BaCO_3 e CuO . Neste processo, os compostos são misturados mecanicamente e então aquecidos a elevadas temperaturas para que se obtenha o produto final.

A mistura dos sais e óxidos precursores é inomogênea em escalas microscópicas. A primeira parte do processo, após a pesagem, consiste na maceração do pó e é muito importante porque é o momento no qual ocorre a homogeneização da mistura e a redução do tamanho dos grãos. Durante a calcinação, que é a etapa seguinte, os sais se decompõem formando óxidos. Enquanto os gases liberados na superfície dos grãos facilmente vão embora, os provenientes das regiões internas só podem ser liberados para a atmosfera por meio da interdifusão através do material, este é um processo extremamente lento e cuja taxa depende do tamanho dos grãos. Desta forma, esta etapa deve durar um longo intervalo de tempo. No caso do alvo em questão, que deveria possuir 2" de diâmetro e cerca de 3mm de espessura (em virtude da dimensão do canhão rf disponível), foi usado cerca de 40g de pó na proporção 15,13% de Y_2O_3 , 52,89% de BaCO_3 e 31,98% de CuO (afim de garantir a razão $\text{Y}:\text{Ba}:\text{Cu}=1:2:3$). Esta é uma quantidade extremamente grande de material, por isso foi realizada calcinação a 940°C durante 4h. Após a retirada da mistura do forno, observou-se que parte do material encontrava-se esverdeado, sugerindo que a fase verde (Y_2BaCuO_5) havia sido formada. Assim, foi retirada a maior parte desta fase contaminante e realizou-se uma segunda calcinação, desta vez a 950°C durante 5h.

Após a segunda calcinação, notou-se que boa parte do material apresentava certa rigidez, mostrando que durante a calcinação já começara o processo de sinterização do produto final. Esta etapa ocorre após a formação dos óxidos, os íons constituintes (Y^{3+} , Ba^{2+} , Cu^{2+} e O^{2-}) sofrem difusão através das vizinhanças dos grãos para formar o composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. A figura 4.1 mostra esquematicamente a decomposição do BaCO_3 e a posterior formação do produto. Neste ponto foi retirada uma amostra do pó calcinado, para posterior análise em difração

de Raios-X (DRX). Esta amostra foi denominada A1.

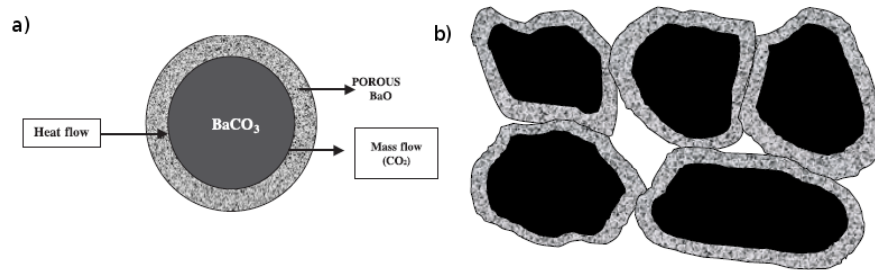


Figura 4.1: Diagrama mostrando (a) a decomposição de um grão esférico de BaCO_3 e (b) a formação do produto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ na superfície de grãos em uma mistura de pó [12].

Após o produto da calcinação ser remacerado até que fosse obtido grãos do menor tamanho possível, o pó foi prensado a 10,5ton sobre uma área de $20,27\text{cm}^2$ por um período de cerca de 10min.

Foi prensado, da mesma forma, um pó de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ obtido comercialmente com o objetivo de se fabricar um segundo alvo (este pó foi denominado A2), e esta amostra é contaminada no mínimo pela fase verde.

O alvos prensados de A1 e A2 foram então submetidos à etapa de sinterização de acordo com a figura 4.2.

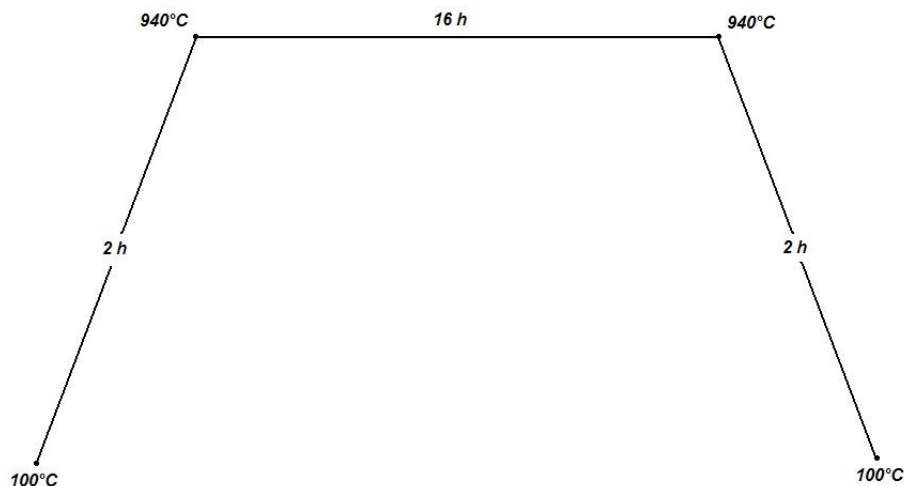


Figura 4.2: Rampa utilizada para a etapa de sinterização.

Como ocorre formação de fase líquida a cerca de 980°C , a sinterização pelo mecanismo de transporte em estado sólido é limitada à faixa de temperaturas de 900°C a 975°C , sendo que existe um determinado intervalo de valores para o qual a redução do tamanho e do número de poros é máxima e a quantidade de material fundido é mínima. Para amostras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ onde deseja-se obter o maior J_C possível, a sinterização deve ocorrer a cerca de 925°C , porém

na faixa de 950°C obtém-se uma densidade maior. Após a sinterização, durante o resfriamento, a amostra passa por uma transição estrutural da fase tetragonal para a ortorrômbica entre 600°C e 750°C . Após estas etapas o sistema apresenta deficiência de oxigênio. Para maximizar a incorporação de oxigênio à estrutura do composto é necessário o processo de oxigenação. A maior taxa de difusão de oxigênio no material ocorre em temperaturas na faixa entre 400°C e 500°C , por isso a taxa de variação de temperatura nesta região, durante a diminuição da temperatura do tratamento, deve ser a menor possível afim de se obter um material com a estequiometria adequada de oxigênio para se tornar supercondutor em temperaturas baixas. A figura 4.3 mostra esquematicamente o tratamento realizado. Fotos dos alvos produzidos, do bushing e cilindros utilizados para prensagem aparecem na figura 4.4.

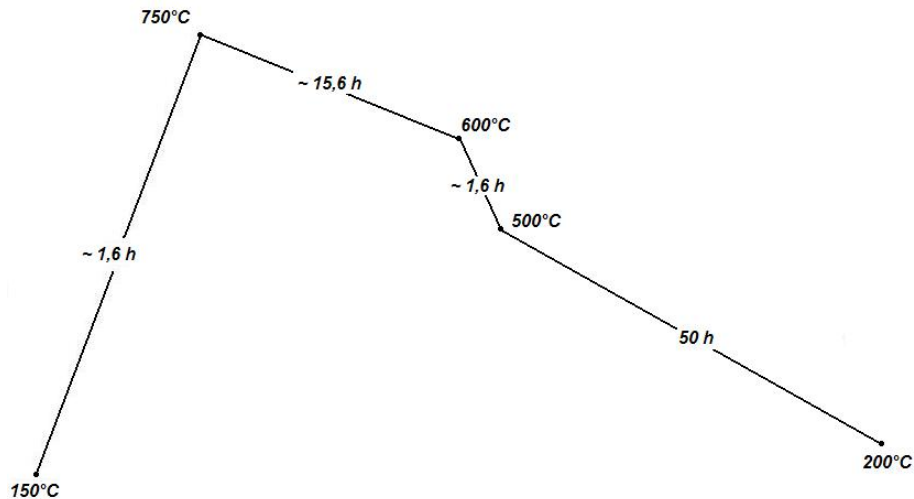


Figura 4.3: Rampa utilizada para a etapa de oxigenação.

4.1 Espectros de Difração de Raios-X

A figura 4.5 mostra espectros de difração de raios-X na geometria de Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$) obtidos com o equipamento D8 Advance da Bruker (foto na figura 4.4). O espectro central apresenta a identificação dos picos correspondentes ao padrão de difração pelos planos cristalinos da fase ortorrômbica do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ com parâmetros de rede $a = 3,886$, $b = 11,680$ e $c = 3,818\text{\AA}$, encontrados para o alvo fabricado com o pó A1. Observam-se ainda alguns poucos picos de intensidades insignificantes, sem identificação, que correspondem à fase verde (Y_2BaCuO_5). Como já havia sido observada a presença desta fase, em uma etapa anterior do processo, e ela havia sido separada manualmente, sem grande precisão, é possível afirmar que o método de reação em estado sólido, com os respectivos tempos de tratamentos térmicos discutidos anteriormente, é adequado para a fabricação de alvos em forma massiva do composto

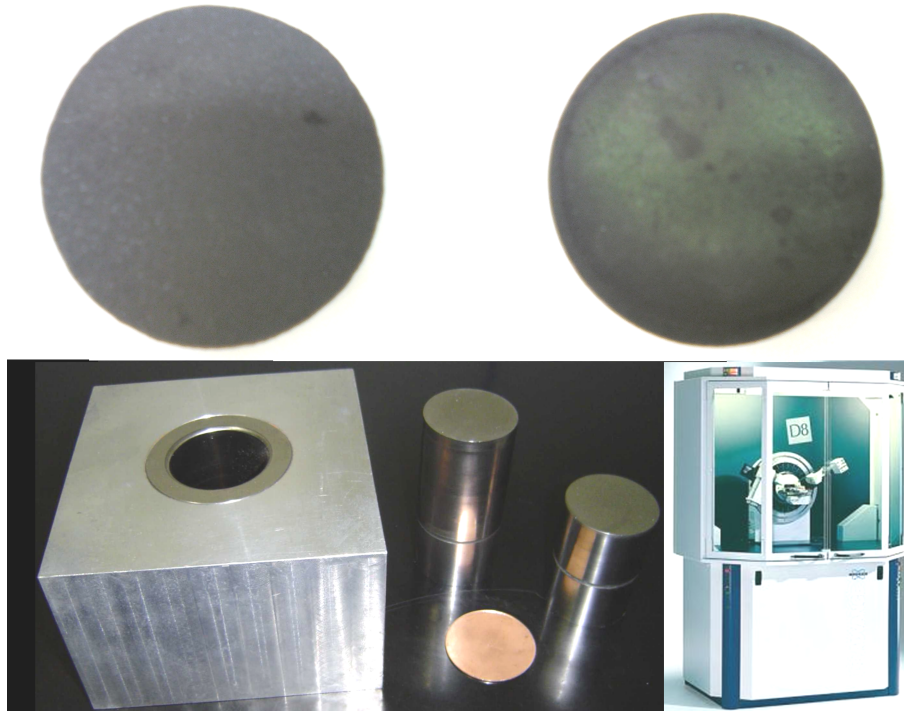


Figura 4.4: Fotos dos alvos fabricados pelo método da reação em estado sólido a partir dos pós A1 (topo à esquerda) e A2 (topo à direita), do bushing e cilindros utilizados para prensagem (embaixo à esquerda) e do difratômetro de raios-X D8 Tools da Bruker (embaixo à direita).

$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ com a estequiometria ideal para o crescimento de filmes finos destes cupratos supercondutores de alta temperatura crítica com elevado grau de pureza.

O topo da figura 4.5 mostra o padrão de difração do alvo produzido com o pó A2, onde percebe-se facilmente uma grande quantidade de picos diferentes ao do primeiro alvo. A maior parte destes picos, de intensidades consideráveis, confirmam a presença de fase verde, entretanto, ainda restam alguns picos referentes à fases não identificadas. Este espectro comprova que o pó de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ comprado comercialmente encontra-se com elevado grau de contaminação e não corresponde à melhor escolha para a fabricação de alvos com a finalidade de se crescer filmes finos na fase supercondutora.

Outra análise interessante pode ser feita pela comparação do espectro do primeiro alvo com o da amostra do pó A1 retirada anteriormente à sinterização (parte inferior da figura 4.5), onde percebe-se uma pior resolução dos picos correspondentes à fase ortorrômbica de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ e a presença de uma quantidade considerável de picos diferentes que correspondem às fases dos pós precursores.

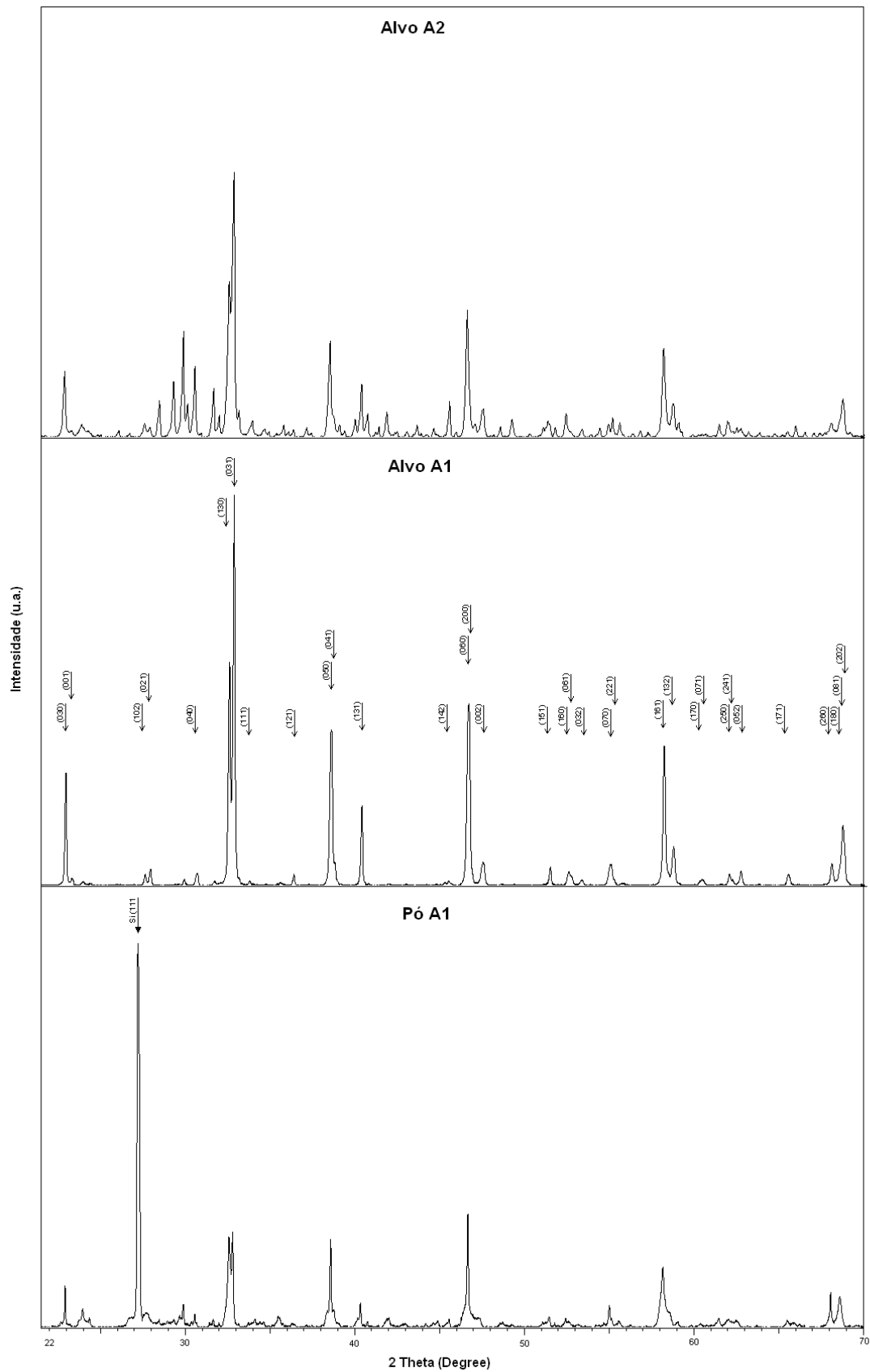


Figura 4.5: Espectros de difração de raios-X obtidos para os alvos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ produzidos a partir dos pós A1 (centro) e A2 (topo) e para o pó A1 antes da sinterização (neste, nota-se a presença de um pico próximo a 27° correspondente ao porta-amostras de silício [Si(111)]).

5 Conclusões

Este trabalho propunha, como objetivos principais, introduzir brevemente os conceitos fundamentais que caracterizam o fenômeno da supercondutividade e definir os parâmetros de deposição adequados para a formação da fase supercondutora em filmes finos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ com a finalidade de alcançar o domínio da técnica de crescimento destes filmes por desbastamento iônico.

A etapa de revisão teórica foi realizada de modo que foi possível filtrar e focar os estudos nos conceitos mais importantes envolvendo as teorias da supercondutividade. Tal etapa serviu satisfatoriamente de base para o entendimento das propriedades características de supercondutores de alta temperatura crítica como os cupratos do tipo $\text{ReBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ que, entre várias propriedades interessantes, apresentam irreversibilidades magnéticas e aprisionamento de fluxo, por exemplo. A supercondutividade nestes materiais é altamente anisotrópica e dependente da estrutura da rede cristalina, de modo que o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ só apresenta a transição de fase normal-supercondutor se x for menor que 0,4 e a célula unitária for ortorrômbica.

A busca, na literatura, pelos parâmetros adequados para a formação da fase supercondutora em filmes finos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, através da técnica de desbastamento iônico, revelou alguns problemas importantes que surgem da necessidade de se obter, com grande precisão, a estequiometria e estrutura corretas do composto. O “resputtering” do substrato por partículas com altas energias tem como possíveis soluções a realização da deposição na geometria fora do eixo (com o substrato posicionado perpendicularmente ao canhão) ou então por meio da utilização de *magnetron sputtering* com campo não-balanceado. Em ambos os casos a composição do filme depende das pressões de Ar e O_2 utilizadas na câmara e da distância entre alvo e substrato, sendo que estes parâmetros podem mudar completamente de um equipamento para outro. Relacionado à obtenção da estrutura cristalina correta, surge o problema de se definir a temperatura adequada do substrato durante a deposição. Esta temperatura é da ordem de $650\text{-}900^\circ\text{C}$, que é a faixa onde ocorre a transição da fase tetragonal para a ortorrômbica, o que também depende da pressão na câmara de deposição.

Outro t3pico importante 3 a influ3ncia das propriedades do alvo sobre a composi3o do filme depositado. Pelo fato de as taxas de *sputtering* dos 3ons met3licos em um material do tipo $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ serem um pouco diferentes, a composi3o do alvo varia com o seu tempo de uso. Duas alternativas para prolongar sua vida 3til s3o desbast3-lo por cerca de 30min, antes da deposi3o do filme, ou adicionar vapor de 3gua ao ambiente durante o crescimento do filme. Para a obten3o de bons filmes, 3 de fundamental import3ncia que o alvo possua elevado grau de pureza quanto a contamina3o por fases como Y_2BaCuO_5 , CuO e fase l3quida, por exemplo. Por meio de uma an3lise por difra3o de raios-X, mostrou-se que o m3todo de rea3o em estado s3lido 3 adequado para a produ3o de alvos com boa qualidade, pois identificou-se, no espectro do alvo produzido por esta t3cnica, os picos referentes 3 difra3o nos planos da estrutura ortorr3mbica do composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ com par3metros de rede bem determinados.

A revis3o te3rica foi conclu3da, foi produzido um alvo de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ com excelente qualidade, foram encontradas na literatura solu3es para problemas como *resputtering* e deterioramento do alvo devido ao seu tempo de uso e foram bem definidas as vari3veis envolvidas no processo. Para a sequ3ncia deste trabalho sugere-se a finaliza3o da montagem do equipamento de deposi3o de 3xidos do LMMM, com as configura3es adequadas para o crescimento de filmes finos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, e a determina3o experimental da temperatura de deposi3o e das press3es de Ar e O_2 adequadas para a obten3o da fase supercondutora nestes filmes.

Referências Bibliográficas

- [1] PUREUR, P. **Supercondutividade e Materiais Supercondutores**. Instituto de Física - UFRGS, Porto Alegre, 2004.
- [2] M. Leskelä, J. K. Truman et al., **J. Vac. Sci. Technol. A** 7, 3147 (1989).
- [3] CYROT, M.; PAVUNA, D. **Introduction to Superconductivity and High-Tc Materials**. Continental Press, World Scientific, Singapore, 1992.
- [4] D. W. Murphy, D. W. Johnson, Jr., S. Jin, R. E. Howard, **Science** 922, 241 (1988).
- [5] J. M. Triscone and O. Fischer, **Rep. Prog. Phys.** 60, 1673 (1997).
- [6] N. Inoue, W. Nishikawa, T. Yamamoto and Y. Yasuoka, **Vacuum** 46, 1381 (1995).
- [7] C. P. Foley, S. W. Filipczuk, N. Savvides et al., **IEEE Trans. Magnet.** 27, 3036 (1991).
- [8] C. B. Eom, J. Z. Sun, B. M. Lairson et al., **Physica C** 171, 354 (1990).
- [9] N. Savvides and A. Katsaros, **Appl. Phys. Lett.** 62, 528 (1992).
- [10] X.Y. Li, N. J. Wu et al., **Physica C** 248, 281 (1995).
- [11] S. K. H. Lam, **Physica C** 370, 79 (2002).
- [12] L. C. Pathak and S. K. Mishra, **Supercond. Sci. Technol.** 18, R67 (2005).
- [13] C. B. Eom, J. Z. Sun, K. Yamamoto et al., **Appl. Phys. Lett.** 55, 595 (1989).
- [14] A. Tsukamoto, E. Tsurukiri, Y. Soutome et al., **Physica C** 392, 1245 (2003).
- [15] P. G. Quigley, R. A. Rao and C. B. Eom **J. Vac. Sci. Technol. A** 15, 2854 (1997).
- [16] C. Blue and P. Boolchand, **Appl. Phys. Lett.** 58, 2036 (1991).
- [17] R. A. Rao, Q. Gan and C. B. Eom, **Appl. Phys. Lett.** 69, 3911 (1996).
- [18] MAROUCHKINE, A. **Room-Temperature Superconductivity**. 1a. ed. Cambridge International Science Publishing, 2004.
- [19] TINKHAM, M. **Introduction to Superconductivity**. 2a. ed. Dover Books on Physics, 2004.