



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
DEPARTAMENTO DE FÍSICA – CCEN
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

PROPRIEDADES SUPERCONDUTORAS DE FILMES FINOS DE Nb DEPOSITADOS POR MAGNETRON SPUTTERING

por

Ana Luiza de Souza Rolim

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em física.

Banca Examinadora:

Prof. José Albino Oliveira de Aguiar (Orientador – UFPE)

Prof. Marcílio Cavalcanti Ferreira (DF – UFPE)

Prof. Eronides Felisberto da Silva Júnior (Co-Orientador – UFPE)

Prof. Flávio Menezes de Aguiar (DF – UFPE)

Prof^a Elisa Maria Baggio-Sairovitch (Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas)

Recife-PE, Brasil
Setembro – 1996

Rolim, Ana Luiza de Souza
Propriedades supercondutoras de filmes finos
de Nb depositados por magnetron sputtering / Ana
Luiza de Souza Rolim. - Recife : O Autor, 1996.
68 folhas : il., fig., tab.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal
de Pernambuco. CCEN. Física, 1996.

Inclui bibliografia e apêndice.

1. Filmes finos. 2. Supercondutividade. 3.
Magnetron sputtering. I. Título.

530.41

CDD (22.ed.) FQ2008-13



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CCEN-DEPARTAMENTO DE FÍSICA
SECRETARIA DE PÓS-GRADUAÇÃO
Cidade Universitária - CEP. 50732-910 - Recife - PE - Brasil
Fone (081) 271.8450 r/217 - FAX (081) 271.0359
Correio Eletrônico: POSGRAD@DF.UFPE.BR

PARECER DA BANCA EXAMINADORA DE DEFESA DE TESE DE MESTRADO

ANA LUIZA VIEIRA DE SOUZA ROLIM

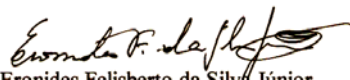
***"PROPRIEDADES SUPERCONDUTORAS DE FILMES FINOS DE Nb
DEPOSITADOS POR MAGNETRON SPUTTERING"***

A Banca Examinadora composta pelos Professores José Albino Oliveira de Aguiar (Presidente e Orientador), José Marcilio Cavalcanti Ferreira, Eronides Felisberto da Silva Júnior (ambos como Co-Orientadores), Flávio Menezes de Aguiar, todos do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco, e Elisa Maria Baggio-Saitovitch do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, consideram a candidata aprovada com grau "A".

Secretaria de Pós-Graduação do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco, em 24 de setembro de 1996.


José Albino Oliveira de Aguiar
Presidente e Orientador


José Marcilio Cavalcanti Ferreira
Co-Orientador


Eronides Felisberto da Silva Júnior
Co-Orientador


Flávio Menezes de Aguiar
Membro


Elisa Maria Baggio-Saitovitch
Membro

RESUMO

Neste trabalho é estudado a deposição de filmes finos metálicos e refratários por *magnetron sputtering* utilizando-se tanto de uma fonte de como rf. Os “pontos ótimos” de trabalho foram determinados em função da pressão na câmara de deposição e da potência das fontes para os seguintes materiais: Nb, Ti, Mo, W e Si, obtendo assim um treinamento na utilização da máquina de deposição ao mesmo tempo que preparando-a para futuros usuários. Especial atenção é dada à deposição e caracterização de filmes finos de Nb com espessura entre 300 Å e 10000 Å. As características supercondutoras destes filmes são analisadas através de medidas de susceptibilidade ac, magnetização dc e da razão de resistência. O diagrama de fase campo magnético – temperatura (H-T), obtido de seqüências de esfriamento a campo nulo (ZFC) e em campo (FC), revela uma forte dependência da linha de irreversibilidade com a espessura do filme. Em filmes mais finos a região de irreversibilidade diminui. Este efeito é atribuído a danos superficiais causados por tensões ou por defeitos.

Palavras-Chaves: 1. Filmes Finos. 2. Supercondutividade. 3. *Magnetron Sputtering*.

ABSTRACT

In this work we have studied the deposition of metals and refractories thin films by magnetron sputtering using dc or rf power. The “best points” of work have been determined as function of pressure in the chamber of deposition and the power from the sources to the following materials: Nb, Ti, Mo, W and Si, and the obtaining a training in the utilization of the system of deposition at the same time preparing it for future users. Especial attention has been paid to the deposition and characterization of thin films of Nb with thickness between 300-10000 Å. The superconducting properties of this films are analyzed through measure of ac susceptibility, dc magnetization and resistance ratio. The magnetic field-temperature (H-T) diagram, obtained from sequence of zero field cooling (ZFC) and field cooling (FC) cycles, reveals a strong dependence of the irreversibility line as function of the film thickness. Thinner films present the irreversibility region decreased. This effect is attributed to the surface damage due to defects or strain.

Keywords: 1. Thin Films. 2. Superconductivity. 3. Magnetron Sputtering.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, agradeço a Deus do meu interior, que através desta tese se auto-expressou na área de pesquisa em materiais supercondutores.

Reverencio a Natureza Divina de todos e agradeço de maneira sincera as seguintes pessoas e entidades:

Ao Prof. José Albino Oliveira de Aguiar, meu orientador e amigo, pela confiança, orientação e compreensão;

A Renan e Jean, meus filhos, pelo carinho e alegria que sempre estão a me proporcionar.

Ao CNPq e ao FINEP pelo apoio financeiro necessário à realização deste projeto.

Ao Prof. José Marcílio C. Ferreira, do Departamento de Física da UFPE, pelas trocas de idéias e discussões.

Ao Prof. Eronides Felisberto da Silva Júnior, do Departamento de Física da UFPE, pela orientação na preparação dos filmes finos utilizados nesta tese.

Ao CEMAR/FAENQUIL de Lorena-SP pelo fornecimento do alvo Nb.

Aos Colegas do Laboratório de Supercondutividade da “Era Atual” e da “Era Antiga”, em especial: Pedro M. L. Palma, Raquel Costa e Alexandre Soares.

Aos grandes amigos, Clécio Gomes dos Santos, Maria Virgínia Barbosa dos Santos e Célia Maria Queiroga Maciel pelo apoio, paciência e compreensão em todas as horas.

Aos amigos distantes, porém sempre presentes, Cândida Inês Schettini Costa e Silva e André Luiz de Oliveira.

Ao amigo Andrés Rosales Rivera, pelo constante apoio na luta do dia a dia.

A um grande amigo, Rogério Wilson Porto, pelo incentivo ainda no 2º grau.

Ao meu pai, Nilton Gomes Rolim, e meus irmãos: André, Nilton Filho, Aluísio, André Luiz e Larissa pelo incentivo a este trabalho.

A João Carlos Cezar de Albuquerque, pelo grandioso trabalho na sala limpa do Departamento de Física da UFPE.

A Blêndio José P. da Silva, por cortar as amostras de maneira precisa, de modo a podermos utiliza-la no SQUID.

A todos que fazem a Oficina Mecânica do Departamento de Física da UFPE pelo apoio na realização de peças usadas no sistema de deposição.

A todas que fazem e fizeram parte da Biblioteca de Departamento de Física da UFPE, pela paciência e pelo apoio.

Enfim a todos que direta ou indiretamente contribuíram para que esta fosse realizada na mais perfeita ordem: MUITO OBRIGADA!

**Dedico carinhosamente àquela que me deu a Luz da Vida,
Minha querida mãe, Conceição.**

INTRODUÇÃO GERAL

Duas propriedades diferenciam um supercondutor de outros materiais. A primeira é a existência de uma temperatura crítica (T_c) abaixo da qual a resistência do material é zero. A segunda é o diamagnetismo perfeito exibido por um supercondutor, tal que em um campo magnético, correntes circulam sobre a sua camada superficial expulsando assim, todo fluxo de seu interior.

Multicamadas são ultimamente usadas como sistemas modelo para estudar problemas relacionados a vórtices em supercondutores cerâmicos de alta temperatura crítica (HTC's), desde que possamos variar as espessuras dos materiais depositados. Consistem geralmente de um filme fino de material supercondutor e um isolante ou de um filme fino de metal normal e um supercondutor. Tendo isto como motivação inicial, nesta tese estudamos a preparação e a caracterização de filmes finos de Nb (supercondutor metálico convencional tipo II). Recentemente, o estudo destes filmes tem recebido maior atenção devido a observação de uma linha de irreversibilidade em supercondutores de alta temperatura crítica. Sendo os filmes de Nb sistemas mais simples do que HTC's, são utilizados como sistemas modelo para o estudo da origem desta observação.

No capítulo 1 temos uma introdução da supercondutividade, onde relacionamos as principais características de um material supercondutor tipo I e II.

No capítulo 2, descrevemos as principais técnicas para deposição de filmes finos, dando ênfase maior aos métodos físicos (evaporação térmica a vácuo *sputtering*).

Em seguida no Capítulo 3, descrevemos os pré-requisitos necessários para a utilização do sistema de deposição (BAE 250T), assim como, a preparação e a caracterização dos filmes finos de Nb obtidos.

No Capítulo 4, apresentamos e analisamos os resultados das medidas da razão de resistência, susceptibilidade ac e magnetização dc.

Finalmente, no Capítulo 5 apresentamos as nossas conclusões e algumas sugestões para trabalhos futuros.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO À SUPERCONDUTIVIDADE	11
2. TIPOS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS	24
2.1 INTRODUÇÃO	25
2.2 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS	27
2.2.1 Métodos Químicos e Eletroquímicos	27
2.2.1.1 Deposição Eletrolítica	27
2.2.1.2 Deposição Eletroquímica Espontânea	27
2.2.1.3 Oxidação Anódica	27
2.2.1.4 Deposição Química a Vapor (CVD)	27
2.2.1.5 Crescimento Fase Líquida Epitaxial (LPE)	28
2.2.2 Métodos Físicos	28
2.2.2.1 Evaporação Térmica a Vácuo	28
2.2.2.2 Sputtering	29
• Sputtering dc	29
• Sputtering rf	32
• Magnetron Sputtering	33
• Magnetron S-gun	34
2.3 VANTAGENS DO SISTEMA SPUTTERING SOBRE OUTRAS TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO	35
3. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS	37
3.1 INTRODUÇÃO	38
3.2 PRÉ-REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA DEPOSIÇÃO NO SISTEMA BAE250T	38
3.3 DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE Nb	42
3.4 MEDIDAS DE CARACTERIZAÇÃO	44
3.4.1 Magnetização dc	45
3.4.2 Susceptibilidade ac	47
3.4.3 Medidas de Resistência	49

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS	54
4.1 INTRODUÇÃO	55
4.2 A RAZÃO DA RESISTÊNCIA	55
4.3 MEDIDAS DE SUSCEPTIBILIDADE AC	57
4.4 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO DC	60
5. CONCLUSÕES	63
5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	64
REFERÊNCIAS	65
APÊNDICE: CARACTERÍSTICAS DO SISTEMA DE SPUTTERING BALZERS BAE250T	68

Capítulo 1

Introdução à Supercondutividade

1 INTRODUÇÃO A SUPERCONDUTIVIDADE

HEIKE KAMERLINGH ONNES, que foi o primeiro a liquefazer o hélio (1908) e assim atingir temperaturas de poucos graus acima do zero absoluto, utilizou a nova técnica para medir a resistência elétrica de vários metais em temperatura do hélio líquido (4.2K). Ele encontrou (1911)⁽¹⁾ que a resistência do mercúrio caía rapidamente para zero quando a temperatura estava abaixo de 4.2K, a chamada temperatura de transição (T_c) do mercúrio, fig. 1. Também descobriu que este fenômeno, denominado por ele como supercondutividade, é destruído quando um campo magnético suficientemente forte é aplicado na amostra. O campo necessário para destruir a supercondutividade, chamado campo crítico (H_c), é aquele além do qual a amostra volta ao estado normal mesmo para temperaturas menores que T_c (temperatura crítica). Este campo que está associado com a energia para produzir o estado supercondutor é conhecido como campo crítico termodinâmico H_c . Na tabela 1 listamos os valores de H_c para alguns materiais supercondutores.

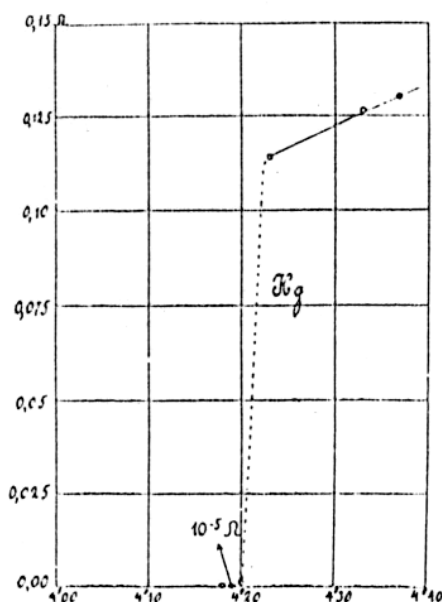


Fig.1 Resistência do mercúrio x temperatura. (Kamerlingh Onnes, 1911)

ELEMENTOS	TEMPERATURA CRÍTICA T_c , K	CAMPO CRÍTICO H_c , Oe
Al	1.20	99
In	3.40	293
Sn	3.72	309
Ta	4.48	830
Pb	7.19	803
Nb	9.46	1980

Tabela 1 - Valores de H_c para vários supercondutores.^(*)

Em 1933, MEISSNER e OCHSENFELD ⁽²⁾ descobriram a real característica do estado supercondutor: O DIAMAGNETISMO PERFEITO, fig.2. Um supercondutor não é simplesmente um metal com resistência zero, pois a resistência nula não implica em diamagnetismo perfeito. Ao contrário do condutor perfeito, um supercondutor tem indução magnética de zero independentemente de como o estado supercondutor é atingido.

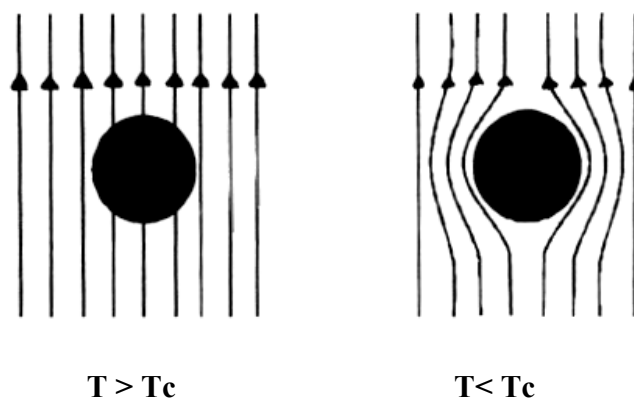


Fig.2 Expulsão de um campo magnético externo fraco do interior do material supercondutor.

Para $T < T_c$, $B = 0$ dentro do supercondutor.

Temos $B = B_a + 4\pi M$ (CGS) onde B_a é o campo magnético aplicado e, M é a magnetização.

^(*) Dados coletados do Handbook of Thin Film Technology, p22-2, Maissel & Glang – McGrawHill.

$B = 0 \Rightarrow B_a = -4\pi M$ logo, $M/B_a = -1/4\pi$. Mas, $\chi \equiv M / B_a$ (susceptibilidade) então $\chi = -1/4\pi$.

Um ano depois, KEELEY e colaboradores ⁽³⁾ descobriram que algumas ligas só voltavam ao estado normal em campos críticos (H_{c2}) bem mais elevados do que os valores do campo crítico termodinâmico H_c , definido anteriormente.

Em 1934, GORTER e CASIMIR ⁽⁴⁾ tentando explicar as propriedades físicas desses materiais, apresentaram o modelo de dois fluidos, no qual assumiram que abaixo de T_c , os elétrons metálicos eram divididos em dois grupos distintos: Uma quantidade (x) permanecia no estado “normal”, enquanto que o restante deles ($1-x$) estariam “condensados” superconduzindo.

FRITZ LONDON e HEINZ LONDON ⁽⁵⁾, em 1935, formularam uma teoria que descreve bem o diamagnetismo perfeito. O modelo de LONDON prever a existência de comprimento de penetração (λ): isto é um comprimento característico de penetração do fluxo magnético estático dentro de um supercondutor.

Em 1950, VITALY GINZBURG e LEV LANDAU ⁽⁶⁾ propuseram uma teoria fenomenológica sobre transição de fase (termodinâmica) que apresenta um parâmetro de ordem complexo (Ψ), capaz de descrever o fluxo de supercorrentes. $|\Psi|^2$ representa a densidade local de elétrons supercondutores:

$\Psi \neq 0$ no estado supercondutor, mas zero no estado normal. Através da minimização da energia livre chegamos as equações de Ginzburg-Landau

$$\alpha\Psi + \beta |\Psi|^2\Psi + (1/2m) (i\hbar\nabla - 2e \vec{A})^2 \Psi = 0 \quad (I.1)$$

$$\vec{J} = \nabla \times \vec{h} = (e/m) [\Psi^* (-i\hbar\nabla - 2e \vec{A}) \Psi + c.c.] \quad (I.2)$$

as quais são acopladas e devem ser resolvidas simultaneamente. Temos que A é o potencial vetor e $\vec{h} = \nabla \times \vec{A}$. A equação (I.1) nos dá o parâmetro de ordem e a (I.2) permite descrever a supercorrente que flui no supercondutor.

A solução das equações (I.1) e (I.2) nos permite obter e/ou determinar as seguintes grandezas e parâmetros:

1. CAMPO CRÍTICO TERMODINÂMICO (H_c):

Tomando a equação (I.1) sem campo magnético e sem variação espacial temos:

$$\alpha\Psi + \beta|\Psi|^2\Psi = 0 \Rightarrow |\Psi_0|^2 = -\alpha/\beta \quad (I.3)$$

Não existe solução exceto para $T < T_c$ onde $\alpha = a(T - T_c)$ é negativo, i.e., a supercondutividade aparece abaixo de T_c .

Assim, $F_s(T,0) = F_n(T,0) + \alpha|\Psi_0|^2 + \beta/2|\Psi_0|^4$ substituindo a equação (I.3) temos:

$$F_s(T,0) - F_n(T,0) = -\alpha^2/2\beta \quad \text{mas,}$$

$$F_s(T,0) - F_n(T,0) = -\frac{1}{2}\mu_0 H_c^2 \quad \text{logo, } \mu_0 H_c^2 = \alpha^2/\beta \quad (I.4)$$

2. COMPRIMENTO DE PENETRAÇÃO(λ):

Da equação (I.2) na situação em que aplicamos um pequeno campo magnético e desprezamos as variações espaciais de Ψ , para obtermos a equação de London $\vec{J} = -1/\lambda^2 \vec{A}$, temos que

$$1/\lambda^2 = (4e^2/m)|\Psi_0|^2\mu_0 \quad (I.5)$$

onde λ é o comprimento de penetração magnética,

e é a carga do elétron e

m a massa do elétron.

3. COMPRIMENTO DE COERÊNCIA(ξ):

Considerando o caso unidimensional sem campo magnético estático obtemos da equação (I.1)

$$(-\hbar^2/4m)\frac{d^2\Psi}{dx^2} + \alpha\Psi + \beta|\Psi|^2\Psi = 0 \quad (I.6)$$

Utilizando a teoria de equações diferenciais ordinárias, temos que a solução desta equação só depende de $x/\xi(T)$, onde:

$$\xi^2(T) = \hbar^2/4m|\alpha| \quad (I.7)$$

ξ é o comprimento de coerência, o qual define a escala de variação espacial do parâmetro de ordem.

4. PARÂMETRO DE GINZBURG - LANDAU (κ)

Na solução das equações (I.1) e (I.2) aparece naturalmente o parâmetro

$$\kappa = \lambda / \xi \quad \text{onde}$$

ξ é o comprimento de coerência;

λ é o comprimento de penetração do campo magnético.

5. DETERMINAÇÃO DO CAMPO CRÍTICO TERMODINÂMICO:

Na equação (I.5) substituímos (I.3) temos que

$$\alpha / \beta = - (m / 4e^2) \lambda^2 \mu_0 \quad (I.8)$$

Da equação (I.7) temos:

$$|\alpha| = \hbar^2 / 2 m \xi^2 \quad (I.9)$$

Substituindo (I.8) e (I.9) em (I.4) obtemos:

$$\mu_0 H_c = \hbar^2 / 2 m \xi^2 (m / 4e^2 \lambda^2 \mu_0) = \hbar^2 / 4e^2 2 \lambda^2 \xi^2 \mu_0 \text{ mas,}$$

$\Phi_0 / 2\pi = \hbar / 2e$ (quantização do fluxo), então:

$$\mu_0^2 H_c^2 = (\Phi_0 / 2\pi)^2 / 2 \xi^2 \lambda^2 \Rightarrow B_c = \Phi_0 / 2\pi \sqrt{2} \xi \lambda \quad (I.10)$$

Em 1957, ALEXEI ABRIKOSOV ⁽⁷⁾ estudando as características de supercondutores na presença de um campo magnético estático verificou a existência de dois tipos de materiais supercondutores: os de tipo I e os de tipo II. Os do tipo I expulsam o campo magnético completamente de seu interior quando o valor do campo fica abaixo de um valor limite H_c denominado campo crítico e os de tipo II só expulsam completamente campos magnéticos com intensidades menores do que H_{c1} . Para campos com intensidade entre H_{c1} e H_{c2} o campo magnético aplicado penetra parcialmente na amostra, fig. 3.

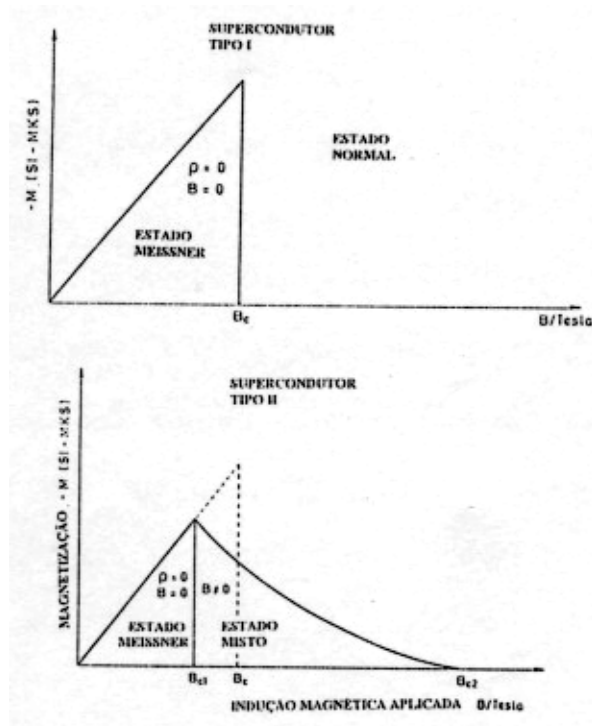


Fig.3 Variação de magnetização como uma função do campo magnético aplicado em um material supercondutor.

Assim temos:

Supercondutor tipo I

Para $H < H_c$ – Estado MEISSNER supercondutor, não há penetração de campo ($B = 0$): ESTADO SUPERCONDUTOR.

Para $H > H_c$ – ESTADO NORMAL.

Supercondutor tipo II

Para $H < H_{c1}$ - Estado MEISSNER supercondutor, não há penetração de campo ($B = 0$): ESTADO SUPERCONDUTOR.

Para $H_{c1} < H < H_{c2}$ – A partir de H_{c1} o campo começa a entrar na amostra até penetrar totalmente a partir de H_{c2} : ESTADO MISTO.

Para $H > H_{c2}$ – ESTADO NORMAL.

ABRIKOSOV ⁽⁷⁾ mostrou que, quando $H_{c1} < H < H_{c2}$, o campo penetra parcialmente na amostra sob forma de pequenos cilindros de fluxo (vórtices). Dentro de cada vórtice o campo é intenso e esta região é normal, fora destes vórtices o campo decai exponencialmente regido pela equação de London e a amostra é supercondutora. fig. 4, fig. 5 e fig. 6.

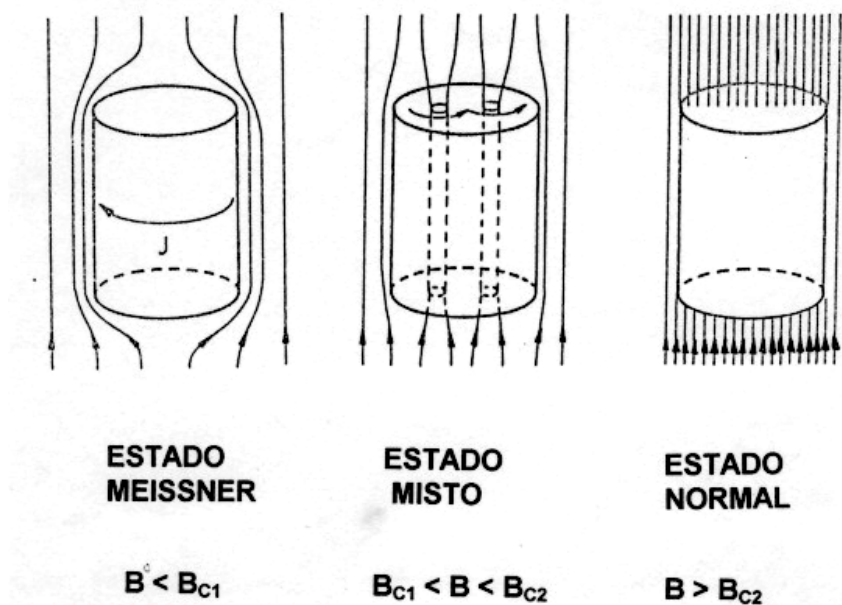


Fig.4 Penetração do fluxo no estado misto.

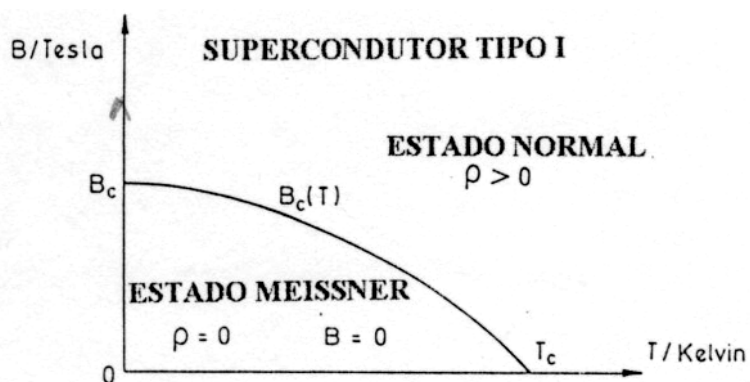


Fig. 5 Diagrama de fase B – T para um material supercondutor tipo I.

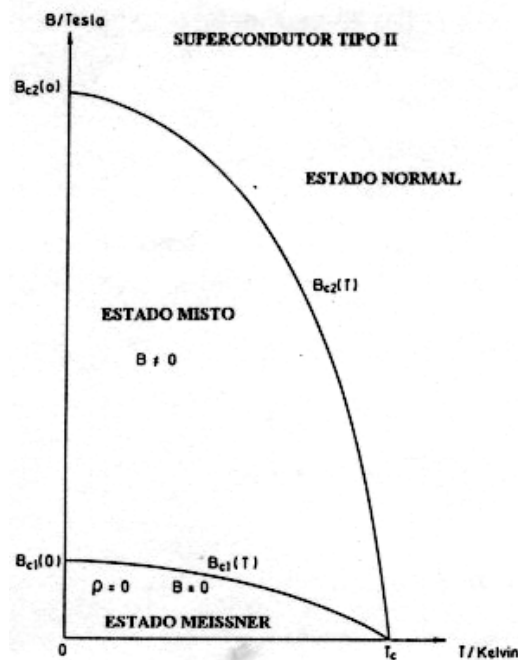


Fig.6 Diagrama da fase B – T para um material supercondutor tipo II convencional.

6. DETERMINAÇÃO DE B_{C1} , B_{C2} E B_{C3}

Na temperatura crítica e a campo magnético nulo, a transição da fase normal para supercondutora é uma transição de segunda ordem. Para supercondutores do tipo I, numa dada temperatura abaixo de T_c , a transição do estado supercondutor para o normal é de primeira ordem em B_c , ao contrário para os supercondutores do tipo II, os quais sofrem transição de fase de segunda ordem em B_{c2} .

O campo crítico mais baixo B_{c1} corresponde ao limite termodinâmico acima do qual é energeticamente favorável para vórtices (pequenos cilindros normais) penetrarem dentro do supercondutor.

Calculando a variação de energia GIBS correspondente a entrada de n vórtices, temos:

$$\Delta G = n U_v - BH$$

$$\text{com } n = B/\Phi_0$$

$$\text{onde } U_v = \Phi_0^2/4\pi\lambda^2\mu_0 \ln \lambda/\xi$$

é a energia magnética do vórtex.

Aqui desprezamos as interações entre os vórtices os quais estão mais afastados perto de B_{c1} . Temos então $\Delta G = B (U_v/\Phi_0 - H)$. A condição para os vórtices penetrarem: $H \geq H_{c1} = U_v / \Phi_0$ logo,

$$B_{c1} = \Phi_0 / 4\pi\lambda^2 \ln \lambda / \xi \quad (I.11)$$

Para transição de segunda ordem, o parâmetro de ordem é pequeno. Tomando a equação (I.1) e limitando a análise para primeira ordem em Ψ , temos

$$1/2m (-i\hbar\nabla - 2eA)^2 \Psi = -\alpha\Psi \quad (I.12)$$

bem conhecida em mecânica quântica, sabendo que o autovalor mais baixo desta equação de SCHRÖDINGER é

$$E_0 = (1/2\hbar) \omega_c \quad (I.13)$$

onde $\omega_c = 2eB/m$ logo

$$E_0 = e\hbar B/m.$$

Temos uma solução não nula para Ψ na equação (I.12) e, portanto há presença do estado supercondutor se $B < B_{c2}$ com

$$e\hbar B_{c2}/m = -\alpha. \quad (I.14)$$

Da equação (I.7) temos: $|\alpha| = \hbar (2m \xi^2)$ igualando a (I.14) e usando quantização do fluxo obtemos: $B_{c2} = \Phi_0 / 2\pi\xi^2$ (I.15)

Da equação (I.10) temos que: $\Phi_0/2\pi = \mu_0 \sqrt{2} H_c \lambda \xi = \sqrt{2} B_c \lambda \xi$ então substituindo em (I.15), temos:

$$B_{c2} = \kappa \sqrt{2} B_c \quad (I.16)$$

Podemos então distinguir duas diferentes situações:

1. Se $\kappa < 1/\sqrt{2}$, temos $B_{c2} < B_c$.

Decrescendo o campo, o estado supercondutor aparece em B_c com a expulsão total do fluxo. SUPERCONDUTOR TIPO I.

2. Se $\kappa > 1/\sqrt{2}$, temos $B_{c2} > B_c$.

O estado supercondutor aparece em (e abaixo de) B_{c2} . Como a expulsão não é completa temos, SUPERCONDUTOR TIPO II.

Usando (I.10), (I.11) e (I.16) temos:

$$B_{c1} B_{c2} = B_c^2 \ln \kappa \quad (I.17)$$

A nossa solução das equações de GINZBURG-LANDAU só é rigorosamente válida para uma amostra infinita. Obtivemos que para campos com valores entre B_c e B_{c2} a supercondutividade aparece dentro do volume da amostra.

Desde que supercondutores reais possuem largura finita, características perto da superfície devem ser consideradas. SAINT-JAMES E DE GENNER ⁽⁸⁾ mostraram que a supercondutividade pode estar numa interface metal-isolante num campo paralelo H_{c3} mais alto por um fator de 1.69 do que H_{c2} . Para campos de valores dentre H_{c2} e H_{c3} existe uma camada supercondutora de espessura $\approx \xi(T)$ na superfície da amostra, enquanto $\Psi \rightarrow 0$ no interior.

Nessa situação, para uma amostra supercondutora semi-infinita (em $x>0$) e com o campo aplicado paralelo à superfície, para acharmos uma solução não nula e calcular o campo crítico, temos que resolver a mesma equação de GINZBURG-LANDAU linearizada com uma restrição adicional: não existe corrente perpendicular a superfície da amostra. A segunda equação de GINZBURG-LANDAU (I.2) origina a supercorrente, assim na superfície da amostra impomos

$$(-i\hbar\nabla - 2e\vec{A})_n \Psi = 0. \quad (I.18)$$

Com esta condição de contorno a solução mais baixa energia da equação de GL linearizada torna-se $E_0 = 0,59(\frac{1}{2}\hbar) \omega_c$ onde $\omega_c = 2eB/m$. Conseqüentemente, o campo crítico no qual a supercondutividade aparece é

$$B_{c3} = 1/0,59 B_{c2} = 1,69 B_{c2} \quad (I.19)$$

A existência de B_{c3} na geometria anteriormente mencionada tem uma conseqüência direta sobre a interpretação de vários experimentos. Quando o campo magnético é paralelo ao comprimento da amostra, medidas de resistividade darão B_{c3} : a resistividade é zero abaixo daquele campo. A supercorrente (J_s) é dada pela seguinte equação:

$$J_s = e\hbar/i2m^*(\Psi^*\nabla\Psi - \Psi\nabla\Psi^*) - e^{*2}/m^*c |\Psi|^2 \vec{A} \quad (I.20)$$

Onde m^* e e^* são respectivamente massa e carga efetivas das partículas responsáveis pela supercondutividade. Essa supercorrente passa dentro da camada supercondutora perto da superfície, fig. 7.

Ainda em 1957, JOHN BARDEEN, LEON COOPER e ROBERT SCHRIFER ⁽⁹⁾ propuseram uma completa teoria microscópica de supercondutividade (teoria **BCS**). Esta teoria propõe que, em certas condições, a atração entre elétrons mediante uma sucessão de troca de fônons, pode ser superior à repulsão Coulombiana que eles exercem entre si. Estes elétrons

fracamente ligados formam pares – os pares de Cooper – que se propagam pela rede sem serem espalhados, assim são os responsáveis pela supercondutividade.

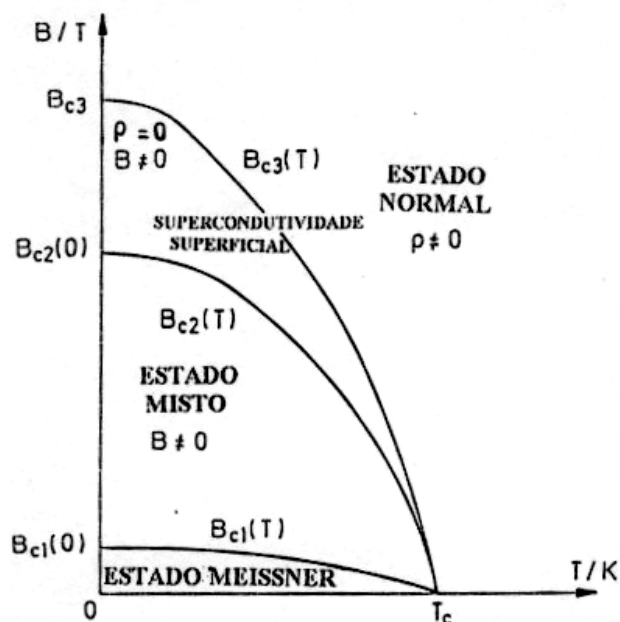


Fig.7 Diagrama de fase B – T de um supercondutor tipo II.

MATHIAS, GEBALLE e COMPTON ⁽¹⁰⁾, em 1963, desenvolveram ligas e compostos supercondutores que suportavam grandes campos magnéticos, e aumentaram a temperatura crítica (T_c). Os trabalhos de MATHIAS levaram, em 1973, ao desenvolvimento do material Nb_3Ge , com uma temperatura crítica de 23K observada por GAVALER ⁽¹¹⁾. Este foi o recorde de alta temperatura crítica em supercondutividade que permaneceu até 1986, quando foi descoberto, por GEORG BEDNORZ e KLAUS ALEX MÜLLER ⁽¹²⁾, um óxido de aspecto cerâmico, constituído por lantânio, bário, cobre e oxigênio, com $T_c = 35K$. O qual abriu caminho para todos os trabalhos subseqüentes em supercondutores de alta temperatura. Por esta descoberta, BEDNORZ e MÜLLER receberam o prêmio nobel de física em 1987.

Ainda em 1986, em Tokyo, foram descobertos novos supercondutores substituindo Ba por Sr no composto La - Ba - Cu - O obtendo $T_c \cong 40K$ ⁽¹³⁾.

Um ano depois, grupo de pesquisadores em Alabama e Houston, coordenados por K. WU e PAUL CHU ⁽¹⁴⁾, descobriram cerâmicas $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ com $T_c = 92K$, o primeiro material supercondutor para temperaturas maiores que a do nitrogênio líquido. Outros elementos como

Nb, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Tm, Yb e Lu foram testados no lugar do Y e observou-se Tc's semelhantes ao do Y123.

Em 1988, foram descobertos novos HTC supercondutores de Bi ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCuO}_{8-\delta}$)^(15, 16) e Ta($\text{Ta}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_3\text{O}_{10}$)⁽¹⁷⁾ com Tc = 110K e 115K respectivamente.

Mais recentemente houve a descoberta de supercondutividade em compostos baseados em carbono, o fulereno K_xC_{60} ⁽¹⁸⁾. Bem como no sistema Hg - Ba - Ca - Cu - O com Tc acima de 130K⁽¹⁹⁾. E em 1994, L. GAO et al⁽²⁰⁾ obtiveram Tc = 164K para o composto $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ a 30 GPa.

Capítulo 2

Tipos de Deposição De filmes finos

2 TIPOS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS

2.1 INTRODUÇÃO

A física de filmes finos é um ramo importante de pesquisa de propriedades físicas e elétricas da matéria.

No desenvolvimento destas pesquisas nesta área observou-se que, quando um filme fino entra em contato com outra superfície ocorre influência nas propriedades físicas internas e interação dos materiais, as quais diferem profundamente do material em volume. Diminuindo a distância entre as superfícies, sua interação mútua pode resultar no surgimento de algum fenômeno completamente novo. Além disso, a redução de uma dimensão do material para a ordem de várias camadas atômicas cria um sistema intermediário entre macrosistemas e sistemas moleculares, assim nos fornece um método de investigação da natureza microfísica de vários processos.

Estas são algumas das razões porque filmes finos têm atraído a atenção de físicos, e o porquê da criação de um ramo completo da física devotado para filmes finos.

O limite dentro do qual o filme é considerado ‘fino’ é determinado pela espessura sobre a qual a característica a ser estudada aparece, mas isto difere para os fenômenos físicos desejados.

A preparação de filmes finos por métodos de deposição à vácuo, (por *sputtering* e evaporação à vácuo), é uma outra subdivisão da física de filmes finos que teve sua origem no meio do século XIX, mas não experimentou de imediato grande desenvolvimento. Ambos fenômenos foram observados durante o estudo de outros processos físicos (*sputtering* no estudo de descarga gasosa por GROVE, evaporação no estudo de fontes luminosas com filamentos de carbono, por EDISON e FLEMING).

A primeira observação de deposição de metais por *sputtering* do cátodo de uma descarga luminosa (*glow discharge*) foi feita por GROVE ⁽²¹⁾ em 1852. Porém, só mais tarde, entre 1925 e 1928, VON HIPPEL ⁽²²⁾ e BLECHSCHMIDT ^(23,24) estudaram detalhes interessantes de *glow discharge sputtering* tais como: observações espectroscópicas do átomo neutro depositado por *sputtering* e medidas de distribuição da velocidade dos íons bombardeados.

A primeira idéia de juntar dados significantes sobre a eficiência do *sputtering* como função da energia de bombardeamento dos íons foi feita por GUENTHERSCHULZE and MAYER ^(25,26), entre 1930 e 1931.

Em 1933, ROBERTSON e CLAPP ⁽²⁷⁾ observaram, pela primeira vez, que havia remoção de material das paredes de um tubo de vidro, se este era sujeito a uma descarga de alta frequência excitada através de eletrodos externos. Investigando este trabalho, em 1938, HAY⁽²⁸⁾ reconheceu que o material era removido devido ao *sputtering*, mas não sabia o porquê disto só ocorrer em frequências suficientemente alta.

Em 1940, PENNING e MOUBIS ⁽²⁹⁾ propuseram o uso de campos magnéticos para reter os elétrons aumentando, assim, a densidade dos plasmas e conseqüentemente melhorando a eficiência do processo *sputtering*.

Dois anos mais tarde, FETZ ⁽³⁰⁾ achou que a eficiência do *sputtering* aumenta para íons com incidência oblíqua. Maiores evidências de que a remoção de material através de *sputtering* estava associada à camada mais externa carregada negativamente sobre a superfície do isolante, em um eletrodo de alta frequência, foram fornecidas por LODGE e STEWART ⁽³¹⁾ em 1948.

WEHNER ⁽³²⁾, em 1954, mostrou que átomos tendem a ser depositados por *sputtering* preferencialmente numa direção oblíqua quando a superfície do alvo está sendo bombardeada com íons de baixa energia. Um ano depois, WEHNER ⁽³³⁾ descobriu um fenômeno melhor relacionado ao *sputtering* de cristais simples, i.e. que os átomos depositados por *sputtering* são preferencialmente lançados (expulsos) ao longo da direção do plano que contém o maior número de átomo por unidade de área (*close-packed*).

Em 1957 LEVITTSKII ⁽³⁴⁾ estudou experimentalmente *sputtering* numa descarga de alta frequência contendo eletrodos metálicos internos à câmara de deposição, os quais até então só tinham sido instalados externamente.

ALMEN e BRUCE ^(35, 36), em 1961, obtiveram uma correlação direta entre eficiência do *sputtering* e o número de íons que são implantados no alvo e concluíram que materiais com alta eficiência de *sputtering* ou íons que dão altas eficiências do *sputtering* sempre têm baixa eficiência de adesão nos substratos e vice-versa.

Em 1962 ANDERSON et al. ⁽³⁷⁾, seguindo uma sugestão dada anteriormente por WEHNER ⁽³⁸⁾, sugeriram a utilização do método rf para deposição por *sputtering* com filmes de materiais isolantes.

PANIN ⁽³⁹⁾, em 1962, DATZ e SNOEK ⁽⁴⁰⁾, em 1964, analisaram a energia e a distribuição angular de íons secundários, refletidos ou depositados por *sputtering* da superfície metálica sob bombardeamento oblíquo.

2.2 MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DE FILMES FINOS

Filmes de vários materiais podem ser depositados por diferentes métodos. Estes podem ser divididos essencialmente em dois grupos principais:

- a. Métodos químicos (incluindo eletroquímicos) e
- b. Métodos físicos.

A seleção do método de deposição é baseada no material a ser depositado, a espessura desejada, a característica do substrato, e as propriedades elétricas e mecânicas desejadas. Daremos mais atenção aos métodos físicos, pois eles resultam na formação de filmes muito puros e bem definidos. Na prática são aplicáveis para todos os materiais e para uma grande variação de espessura.

2.2.1 Métodos Químicos e Eletroquímicos

2.2.1.1 Deposição eletrolítica

É um processo eletroquímico com a presença de um campo elétrico aplicado externamente, onde o metal em solução é depositado sobre substratos metálicos. Desta forma, os filmes podem ser contaminados por impurezas contidas no eletrodo.

2.2.1.2 Deposição eletroquímica espontânea

O metal é depositado da solução por processo eletroquímico sem a presença de um campo aplicado externamente. Em alguns casos, a deposição precisa ser estimulada por catálise.

2.2.1.3 Oxidação anódica

É um processo de absorção de oxigênio pelo metal escolhido para a deposição. É usada principalmente na formação de filmes de óxidos de certos metais, incluindo Al, Ta, Nb, Ti e Zr.

2.2.1.4 Deposição química a vapor (CVD)

É o processo pelo qual o filme é depositado a partir dos vapores do metal, oriundos da reação química espontânea ou por aquecimento nas vizinhanças do substrato. É um método largamente usado em tecnologia semicondutora para a preparação de filmes finos monocristalinos de alta pureza. São muitas vezes depositados sobre um substrato do mesmo material, processo

chamado homoepitaxial. Quando depositados sobre material diferente, o processo é chamado heteroepitaxial.

2.2.1.5 Crescimento fase líquida epitaxial (LPE)

É um método de deposição de filmes epitaxiais semicondutores baseados sobre cristalização de materiais semidissolvidos num metal apropriado (metais com baixo ponto de fusão são geralmente usados: Sm, In, Pb, Bi, Ga). Podem ser preparados filmes monocristalinos com baixo número de defeitos.

A maioria dos métodos químicos de preparação de filmes finos só são aplicáveis a um pequeno grupo de materiais. Alguns métodos são excelentes e são freqüentemente usados em tecnologia semicondutora.

2.2.2 Métodos Físicos

2.2.2.1 Evaporação térmica a vácuo

É o método laboratorial mais usado para preparação de filmes finos.

Consiste em vários estágios físicos:

- (1) Transformação do material a ser depositado por evaporação ou sublimação para o estado gasoso;
- (2) Transferência de átomos (ou moléculas) da fonte de evaporação para o substrato em pressão gasosa reduzida;
- (3) Deposição destas partículas sobre o substrato;
- (4) Rearranjo ou modificações de seus ligamentos com a superfície do substrato.

Muitos metais como alumínio, ouro, cobre, cromo e níquel são rapidamente depositados por evaporação térmica. As ligas são complicadas de evaporar devido às diferenças dos seus constituintes, podendo ocasionar um desbalanço na sua composição.

2.2.2.2 SPUTTERING

É um fenômeno físico envolvendo a aceleração de íons, usualmente Ar^+ , através de um gradiente de potencial, e o bombardeamento destes íons num alvo ou cátodo. Através da transferência de momento, átomos da superfície do alvo torna-se voláteis e são transportados sob a forma de vapor para o substrato (local onde o filme cresce através de deposição). As camadas depositadas crescem sobre o substrato influenciadas pelo seu material e sua temperatura e pelo gás utilizado na deposição.

O átomo como um todo é eletricamente neutro e gases são, portanto extremamente maus condutores de eletricidade, isto pode ser modificado alterando o balanço das cargas positivas e negativas nos átomos, ionizando assim um átomo.

O íon argônio é formado quando um elétron altamente energético entra no orbital de um átomo de argônio. Dois elétrons (o que entrou e outro retirado bruscamente do átomo) são expulsos deixando o átomo excitado. O íon resultante é agora carregado positivamente e será atraído por alguma superfície carregada negativamente. Quando os íons colidem com o alvo, retiram deste o elétron que necessitam para se estabilizar e retornam ao processo como átomos neutros.

O gás argônio é escolhido para agir como o meio para *sputtering*, porque é um gás inerte, abundante e tem um baixo potencial de ionização. A sua natureza inerte inibe a formação de óxidos na superfície alvo. Podemos substituir o gás nobre, bombardeando o alvo de metal puro por espécies reativas como íons de nitrogênio ou de oxigênio permitindo a formação direta de nitretos e óxidos.

Os tipos de sistemas de *sputtering* usados para deposição em microeletrônica incluem: *sputtering* dc, *sputtering* rf, *magnetron sputtering* e *S-gun*.

a. SPUTTERING DC:

Materiais condutores podem ser *sputtered* em um sistema no qual a energia de ionização é fornecida por uma fonte de potência dc. O material a ser depositado é chamado alvo e forma o cátodo do sistema. O ânodo é espaçado entre 1 e 12 cm do alvo e conectado ao terminal positivo

de uma alta voltagem dc, com o terminal negativo conectado ao alvo. Os substratos são colocados sobre o ânodo, ou sobre um aquecedor de substrato contornado pelo ânodo. A câmara é bombeada para uma condição de alto vácuo (10^{-3} mbar - 10^{-7} mbar), e então preenchida com argônio de ultra alta pureza à pressão de deposição por *sputtering* desejada. Uma descarga incandescente (*glow discharge*) do gás é estabelecida entre o ânodo e o alvo. Os íons positivos do gás são acelerados em direção do alvo e eles o alcançam sempre com a mesma velocidade. Sob o bombardeamento dos íons, o material removido do alvo (principalmente na forma de átomos neutros e em parte também na forma de íons) se condensam sobre áreas vizinhas e conseqüentemente sobre os substratos localizados sobre o ânodo, formando um filme.

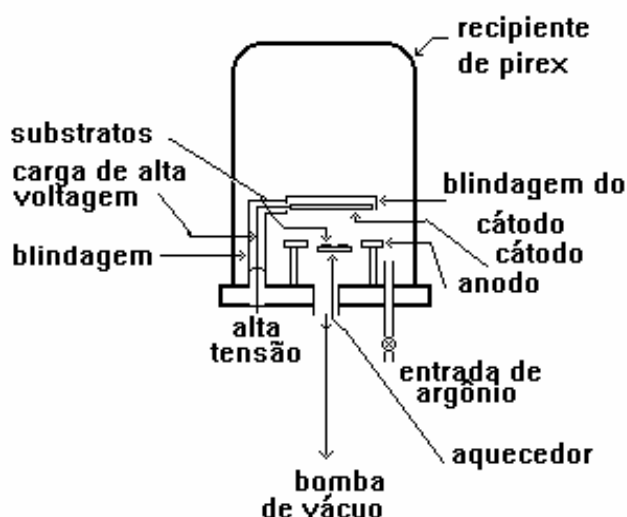


Fig.8 Sistema de *Sputtering* dc.

A quantidade do material depositado por *sputtering* por unidade de tempo, Q , é, inversamente proporcional à pressão gasosa p e a distância entre o ânodo e o cátodo, d sob condições de preparação constantes.

$$Q = KV i / pd \quad (\text{II.1})$$

onde K é a constante de proporcionalidade;

V é a voltagem de trabalho;

i é a corrente de descarga.

Com um crescimento na pressão ou na distância existe um decréscimo correspondente no número de partículas que atingem o substrato por causa das colisões com outras partículas.

A taxa de *sputtering* cresce com a massa atômica de íons chocando-se sobre o cátodo e varia com o material *sputtered*.

A eficiência de *sputtering* é dada pelo coeficiente de *sputtering*, S:

$$S = N_a / N_i = 10^5 \Delta w / i t A \text{ (átomos / íons)} \quad (\text{II.2})$$

onde N_a é o número de átomos *sputtered*;

N_i é o número de íons chocando-se sobre o cátodo;

Δw é o decréscimo de massa do alvo;

$i[A]$ é a corrente iônica;

$t[s]$ é a duração de bombardeamento;

A é a massa atômica do metal *sputtered*.

Como uma consequência da pressão relativamente alta no sistema, a superfície do substrato é também bombardeada por moléculas do gás somadas as partículas *sputtered*. As moléculas gasosas, além disso, são também embutidas no filme durante seu crescimento. Por isso, não é possível se obter filmes de extrema pureza, necessária à muitos propósitos. Isto é uma das principais razões porque o *sputtering* foi trocado por um tempo pela evaporação; a técnica foi considerada ‘suja’ também.

Desde 1960, sobretudo, a técnica de *sputtering* voltou a ser bastante utilizada. Isto foi possível após o desenvolvimento de várias modificações no processo de deposição (por exemplo a diminuição da pressão) que tornaram possível a deposição de filmes de alta pureza e com estrutura definida.

b. SPUTTERING RF:

Materiais isolantes e condutores podem também ser depositados por um processo chamado *sputtering* rf. A geometria do sistema é essencialmente a mesma que para um sistema de *sputtering* dc. Um campo rf é aplicado entre o ânodo e cátodo. Para confinar a descarga na área do alvo, bobinas são localizadas ao redor da campânula de vidro (bell jar) para criar um campo magnético axial. Se o alvo é um isolante, os sistemas de *sputtering* rf operam como segue: Desde que os elétrons e os íons criados na descarga têm massas muito diferentes, mais elétrons se chocam no alvo durante o meio ciclo quando o alvo é positivo do que íons positivos quando o alvo é negativo. Quando o íon de argônio chega no alvo e, verifica a não existência de elétrons livres para serem doados, retira o elétron que necessita para a sua neutralização, resultando numa carga positiva sobre a superfície alvo. Esta carga cresce ao ponto que os íons bombardeantes (positivos) são repelidos e o processo *sputtering* é interrompido. A fim de fazer o processo continuar, a polaridade do alvo deve ser invertida para atrair bastante elétrons da descarga eliminando a carga superficial. A fim de atrair elétrons e não repelir os íons, a frequência deve ser alta o bastante para inverter a polaridade antes que a direção de deslocamento dos íons seja afetada.

Sputtering rf ocorre de uma maneira similar ao caso dc. Se um condutor é o alvo, deve ser capacitivamente acoplado ao cátodo, assim uma voltagem dc pode ser estabelecida. A eficiência total sobre um sistema *sputtering* rf para depositar um condutor é mais baixa do que a de um sistema *sputtering* dc.

A taxa de *sputtering* é diretamente proporcional a corrente da descarga. Altas correntes de descarga só podem ser ativadas em pressões suficientemente altas. Por outro lado, o uso de pressão muito alta causa a diminuição do livre caminho médio de partículas, e isto leva a redução no número de partículas chocando-se sobre o substrato por causa das colisões mais frequentes com as moléculas gasosas. O período de oclusão do gás no filme também cresce com a pressão mais alta. Esforços têm sido feitos para se abaixar a pressão de trabalho mantendo-se a mesma densidade de corrente, resultando em sistemas que empregam vários meios para intensificar o efeito de ionização com simultâneo decréscimo na pressão de trabalho.

c. MAGNETRON SPUTTERING:

Usando-se campos magnéticos para reforçar a descarga luminosa melhora-se significativamente a taxa de deposição de um sistema de *sputtering* dc, da seguinte forma: O campo magnético é alinhado perpendicularmente ao alvo de modo que os elétrons permaneçam numa região próxima a superfície do alvo. Estes elétrons são forçados a moverem-se em torno das linhas do campo magnético. Um átomo entrando nesta nuvem de elétrons têm uma maior probabilidade de tornar-se ionizado, devido a alta concentração destes. Aumentando assim, a taxa de remoção do material do alvo e consequentemente a taxa de deposição sobre o substrato.

Magnetron sputtering rf pode ser usado para deposição de SiO_2 . No convencional *sputtering* rf, o bombardeamento de elétrons e íons positivos nos substratos causam degradação do filme depositado e aquecimento dos substratos. A adição de um forte campo magnético paralelo ao substrato protege-os do bombardeamento de partículas carregadas e, permite uma taxa de deposição mais elevada (fig.9 e 10).

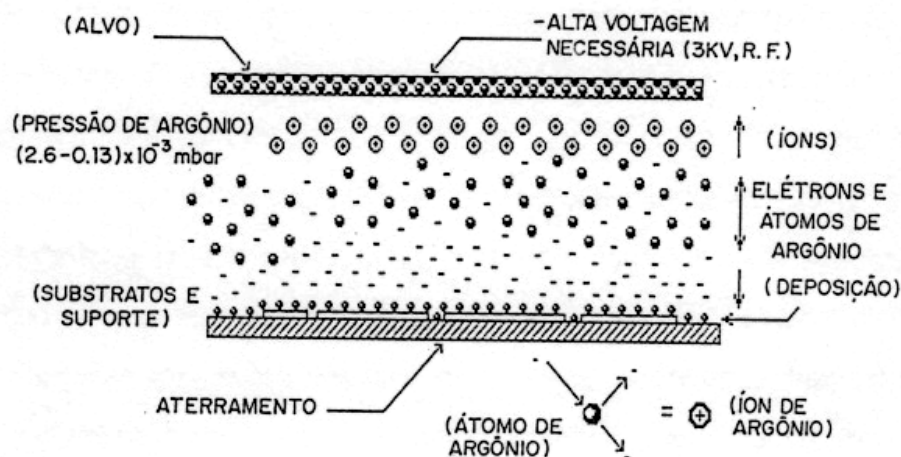


Fig.9 *Sputtering* rf convencional

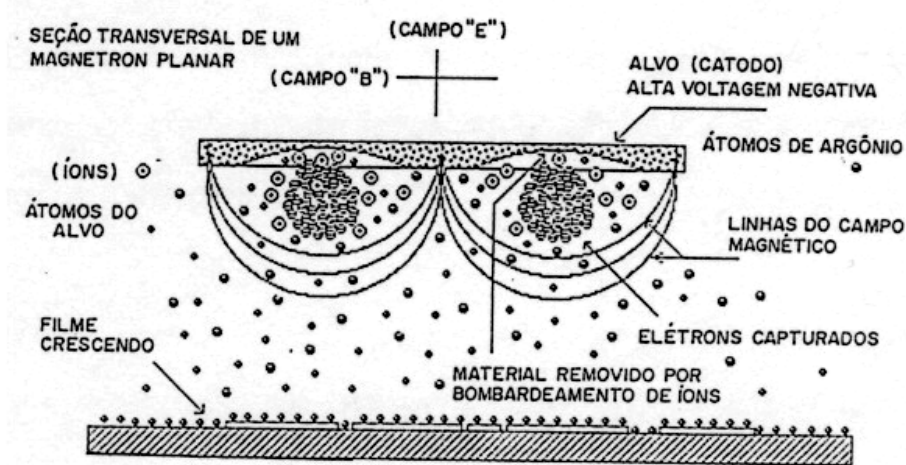


Fig.10 Magnetron Sputtering rf

d. MAGNETRON S - GUN:

O *sputter gun* são *magnetrons* circulares inventados por CLARKE ⁽²¹⁾. Como em outros *magnetrons*, uma região de plasma intenso é formado perto do cátodo devido à configuração do campo $\vec{E} \times \vec{B}$. Em comum com outros *magnetrons* estas fontes são dispositivos de alta corrente e baixa voltagem operando em pressões relativamente baixas enquanto fontes de diodo convencional tendem a ser fontes de alta voltagem - baixa corrente operando em pressões mais altas. Para maximizar taxas de deposição dos filmes em *sputtering* de diodo convencional, o cátodo é localizado junto aos substratos que estão sobre o ânodo, e um potencial máximo é aplicado ao cátodo. Sobretudo, bombardeamento dos substratos ocorrerá devido ao fluxo de elétrons, e pode resultar em degradação térmica dos substratos. *Magnetrons* têm altas taxas de erosão do cátodo e *yield* úteis taxas de deposição dos filmes com suporte de substratos em planetários ou outro sistema de suporte móvel. Os *magnetrons* circulares têm provado ser muito útil para uma variedade de requisitos deposição de filmes.

O *s - gun* e *sputter gun*, *magnetrons* circulares, fornecem capacidade de deposição *sputter* flexível para uma larga variedade de materiais de filmes. Para outros *magnetrons* estas fontes também permitem deposição prática do filme sobre substratos sensíveis.

2.3 VANTAGENS DO SISTEMA *SPUTTERING* SOBRE OUTRAS TÉCNICAS DE DEPOSIÇÃO

Sputtering oferece vantagens sobre muitas outras técnicas de deposição se são importantes algumas das seguintes características ou tipos de filmes:

- a) filmes de multicomponentes (ligas, compostos, etc);
- b) metais refratários;
- c) filmes dielétricos;
- d) boa adesão;
- e) baixa temperatura epitaxial;
- f) uniformidade de espessura sobre largas áreas planares.

Comparando com evaporação à vácuo não existe perigo de contaminação do filme pela fonte de evaporação (recipiente ou suporte do material a ser evaporado). É possível *sputter* substâncias que tem alto ponto de fusão e são evaporadas com dificuldade, e mesmo várias ligas e compostos sem destruir a razão estequiométrica de seus componentes.

O processo de formação de filmes tem muitas características em comum com condensação de filmes evaporados. Existe, é claro, uma diferença substancial entre *sputtering* e evaporação causada pela diferença na energia das partículas, a qual está na região de décimos de eV para as evaporadas enquanto a energia média do processo do *sputtered* é da ordem de vários eV(frequentemente dezenas de eV). Uma consequência prática disso é a melhor adesão ao substrato para filmes *sputtered* do que para aqueles evaporados a vácuo.

Através de um arranjo apropriado do espaço de descarga e particularmente a utilização de um campo magnético de configuração apropriada, é possível alcançar a formação de filmes de largas áreas e de espessura muito uniforme.

A eficiência de *sputtering* ou taxas de deposição correspondendo a diferentes metais, ligas ou mesmo isolantes não são muito diferentes. A compatibilidade e aplicabilidade para vários materiais torna *sputtering* um método atraente para deposição de multicamadas.

O controle da espessura do filme torna-se relativamente simples. Determinamos a taxa de deposição delineando um filme de espessura fácil de medir, e depois disso, com o mesmo arranjo

geométrico e sob as mesmas condições de operação (pressão gasosa, corrente do alvo e voltagem) torna-se fácil ajustar o tempo de deposição para atingir a espessura desejada.

Existe uma simplificação na limpeza de substratos porque podemos limpá-los com *sputter* por bombardeamento de íons antes da deposição do filme.

Na tabela 2 fazemos uma comparação de diversas propriedades de filmes depositados por *sputtering* com aquelas de filmes depositados por evaporação térmica.

PROPRIEDADES DE DEPOSIÇÃO	SPUTTERING	EVAPORAÇÃO
Capacidade de deposição de ligas	Excelente	Ruim
Capacidade de deposição de isolantes	Boa	Ruim
Tamanho do grão	Pequeno – médio	Médio
Cobertura	Limpo (claro)	Sujo
Uniformidade da espessura	Excelente	Bom
adesão	excelente	bom

Tabela 2 - Comparação entre filmes depositados por *sputtering* e por evaporação a vácuo.

Capítulo 3

Preparação e caracterização De filmes finos

3 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS

3.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo descreveremos os processos para a preparação e as técnicas empregadas na caracterização dos filmes finos utilizados no nosso estudo.

Primeiramente descreveremos a instalação do sistema de deposição utilizado (BAE 250T – detalhes no apêndice), desde a sua energização até a limpeza interna da câmara de deposição com reagentes químicos. Logo após, mostramos um estudo para a caracterização inicial do sistema BAE 250T estudando a variação da taxa de deposição de alguns materiais como função da pressão e da potência da fonte dc ou rf. Estes dados foram levantados para os seguintes materiais: Nb, W, Mo, Ti e Si, figs. 11-14. Através destes gráficos podemos determinar em que pressão e em que potência conseguiremos a taxa de deposição desejada utilizando fontes rf ou dc, obtendo-se assim o ponto ótimo de trabalho do material escolhido.

Como ponto de partida para estudos posteriores de supercondutores não convencionais, utilizamos na preparação dos filmes finos um material supercondutor convencional tipo II, o Nb. Apresentaremos neste capítulo como foram preparados estes filmes.

Finalmente, descrevemos as medidas de caracterização para um filme fino supercondutor: magnetização dc, susceptibilidade ac e resistividade superficial.

3.2 PRÉ-REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A DEPOSIÇÃO NO SISTEMA BAE250T

Para iniciar o processo de deposição deve-se realizar vários passos:

A primeira coisa a ser feita é a verificação das ligações dos sistemas de refrigeração de água (descrito em anexo) e de alimentação de gases. Só depois então, devemos ligar a máquina, armando a chave de segurança e observando se o vácuo vai para ordem de 10^{-6} mbar em 5 minutos, se isso não acontecer deve-se verificar se há algum vazamento no sistema de vácuo.

Para diminuirmos ao máximo a quantidade de impurezas nos substratos e no sistema BAE 250T durante o processo de deposição, bem como possíveis reações com os materiais do substrato e do alvo, utilizamos processos de limpeza que não comprometam a eficiência do

sistema de vácuo. Para isso, optamos por um processo de limpeza com reagentes químicos para os alvos, os substratos e a própria câmara de deposição, os quais estão descritos abaixo.

LIMPEZA DOS ALVOS:

1. Mergulhar no METANOL por 2 minutos;
2. Lavar com água deionizada de 1 a 2 minutos;
3. Mergulhar no ACETONA por 2 minutos;
4. Lavar com água deionizada de 1 a 2 minutos;
5. Mergulhar no HF a 3% por 2 minutos;
6. Lavar com água deionizada de 1 a 2 minutos;
7. Secar com Nitrogênio gás.

LIMPEZA DOS SUBSTRATOS (Vidro):

1. Mergulhar no METANOL por 2 minutos;
2. Lavar com água deionizada de 1 a 2 minutos;
3. Mergulhar no ACETONA por 2 minutos;
4. Lavar com água deionizada de 1 a 2 minutos;

A câmara de deposição deve ser limpa com solução de $\text{HF} \leq 3\%$ até que seja removido todo o excesso de material depositado. Se a máquina foi utilizada anteriormente com outro tipo de material diferente do que se vai utilizar e a câmara de deposição não foi limpa com reagentes químicos, depositamos uma camada do material a ser usado na atual deposição, antes de colocarmos os substratos. Depois que instalamos os substratos, fazemos um *glow discharge* durante alguns minutos para garantir a limpeza não só da câmara mais também dos substratos.

Antes de abrir o obturador devemos fazer um *sputtering etching* para limpar a superfície do alvo durante alguns minutos. Calibramos o sistema na pressão e na potência desejada para a fonte de tensão escolhida, e depois iniciamos a deposição propriamente dita.

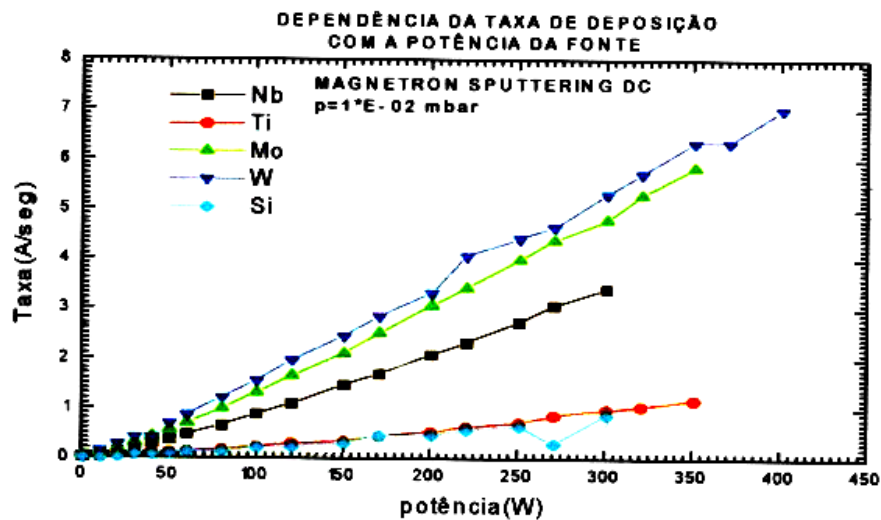


Fig. 11 Variação da taxa de deposição com a potência numa pressão fixa para *magnetron sputtering* dc.

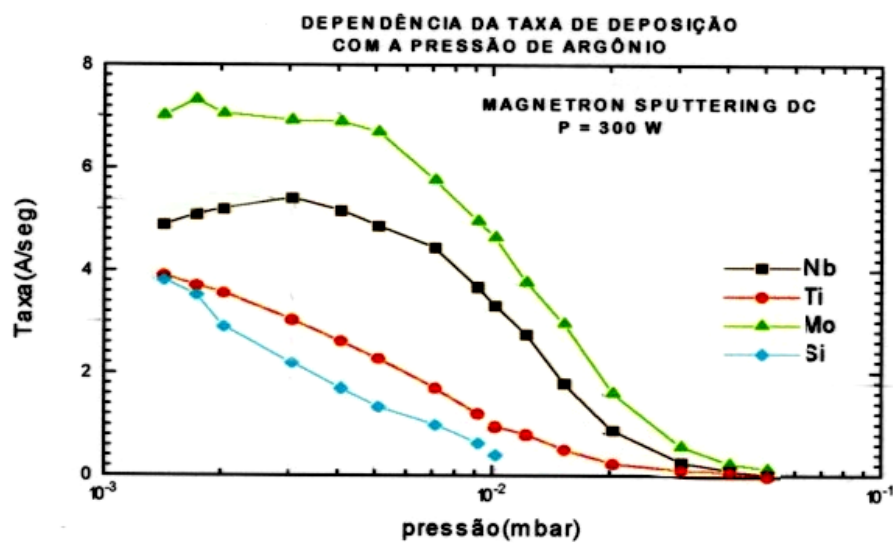


Fig. 12 Variação da taxa de deposição com a pressão numa potência fixa para *magnetron sputtering* dc.

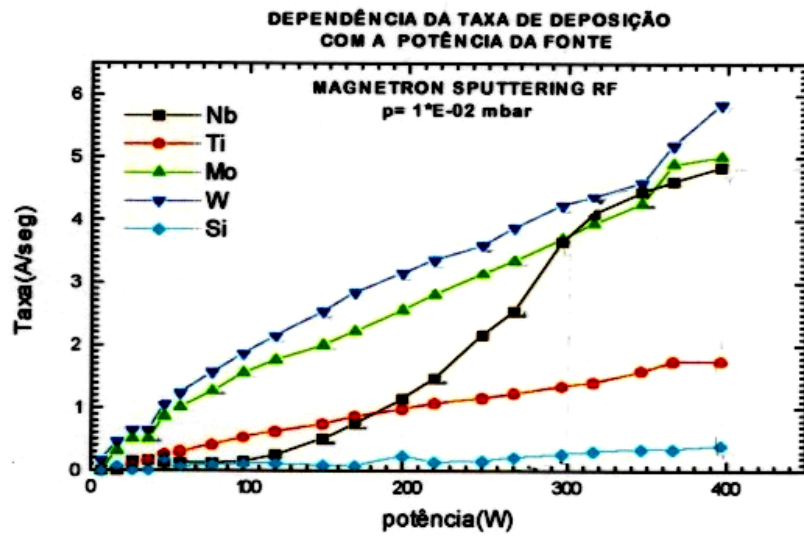


Fig.13 Variação da taxa de deposição com a potência numa pressão fixa para *magnetron sputtering rf*.

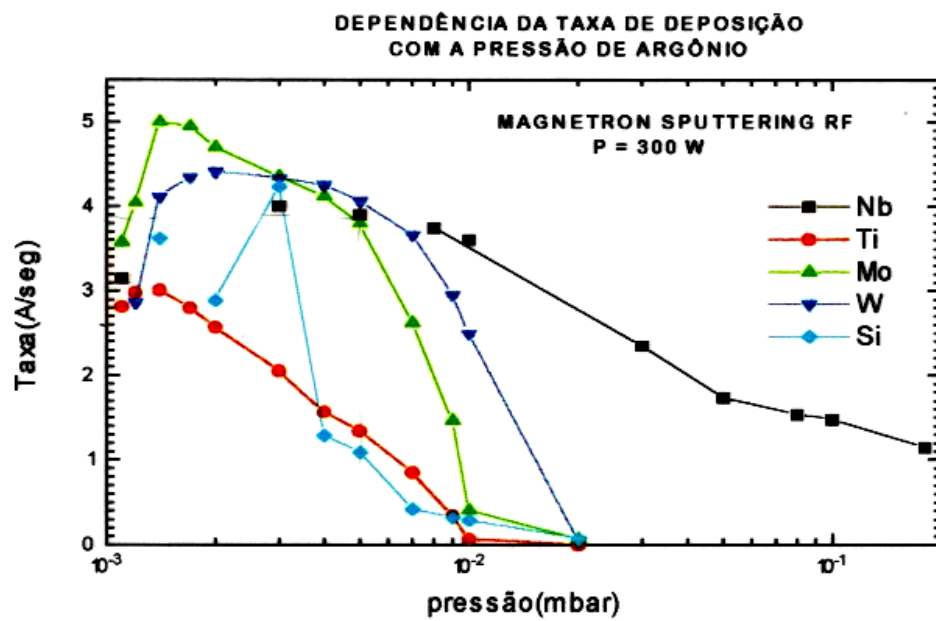


Fig. 14 Variação da taxa de deposição com a pressão numa potência fixa para *magnetron sputtering rf*.

3.3 DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE Nb

Para a deposição dos filmes de Nb que foram usados no nosso trabalho, utilizamos os resultados da caracterização do sistema BAE 250T mostrados nas figs. 11-14, para escolher os parâmetros mais adequados para a deposição por *sputtering* dc ou rf.

O alvo de Nb^(*) utilizado foi obtido a partir de um lingote de nióbio refinado após 6(seis) fusões por feixe eletrônico. A análise composicional tanto do lingote como do alvo revelou tratar-se de um material com baixo teor de impurezas intersticiais (C, N e O) e um teor moderado de tântalo, cerca de 2000 ppm introduzido a partir da matéria-prima disponível (Nb₂O₅ alto teor de Ta).

A composição típica do alvo de Nb que utilizamos para a preparação dos filmes finos:

ELEMENTO	TEOR (ppm)
Nb	Balanço
C	<15
O	<25
N	<20
Fé	<1
Si	<50
Ta	<2000

Os filmes de Nb foram depositados por *magnetron sputtering* em substratos dielétricos (lâminulas de vidro) em uma atmosfera de argônio. Para isto, após preparar o sistema de deposição, abre-se o obturador, quando for atingida uma tensão necessária à formação do plasma para a potência e pressão escolhidas. Inicia-se a deposição, monitorando o medidor de espessura, até que seja alcançada a espessura desejada e então fecha-se novamente o obturador e desliga-se a entrada do gás e a fonte de tensão.

(*) ALVO FORNECIDO PELO DEMAR/FAENQUIL – LORENA/SP.

Inicialmente fizemos filmes com várias espessuras nas mesmas condições de trabalho mudando apenas o tipo da fonte de potência (rf ou dc). A qualidade dos filmes finos foi analisada através das medidas de resistência. Estas medidas nos levaram a concluir (ver capítulo 4) que os filmes fabricados utilizando a fonte de potência rf tinham melhores características supercondutoras que os fabricados com a fonte de potência dc. Preparamos então uma segunda série de filmes utilizando apenas a fonte de potência rf.

Para a preparação dos novos filmes finos foi realizada a seguinte sequência:

- 1) *GLOW DISCHARGE* durante 5 minutos em pressão de argônio de 5×10^{-2} mbar.
- 2) *SPUTTER ETCHING* durante 10 minutos em pressão de argônio de 1×10^{-2} mbar numa potência rf de 100 W.
- 3) *DEPOSIÇÃO DE MAGNETRON SPUTTERING RF* em pressão de argônio de 5×10^{-3} mbar, numa potência rf de 200 w, dando uma taxa de deposição de aproximadamente 2 Å/seg.

Utilizando a sequência acima foram fabricados filmes com as seguintes espessuras: 500 Å, 1000 Å, 1500 Å e 10000 Å. Os filmes foram cortados em diferentes tamanhos (2x1 mm e 3x1 mm). As massas dos filmes foram calculadas a partir da densidade do nióbio e do volume dos mesmos. Os resultados obtidos foram:

i. Para as amostras de $V = 2\text{mm} \times 1\text{mm} \times d$

$$500 \text{ Å} \Rightarrow m = 0,86 \text{ µg};$$

$$1000 \text{ Å} \Rightarrow m = 1,71 \text{ µg};$$

$$1500 \text{ Å} \Rightarrow m = 2,57 \text{ µg};$$

$$5000 \text{ Å} \Rightarrow m = 8,57 \text{ µg};$$

$$10000 \text{ Å} \Rightarrow m = 17,14 \text{ µg}.$$

ii. Para as amostras de $V = 3\text{mm} \times 1\text{mm} \times d$

$$500 \text{ \AA} \Rightarrow m = 1,29 \text{ }\mu\text{g};$$

$$1000 \text{ \AA} \Rightarrow m = 2,57 \text{ }\mu\text{g};$$

$$1500 \text{ \AA} \Rightarrow m = 3,86 \text{ }\mu\text{g};$$

$$5000 \text{ \AA} \Rightarrow m = 12,86 \text{ }\mu\text{g};$$

$$10000 \text{ \AA} \Rightarrow m = 27,71 \text{ }\mu\text{g}.$$

Durante a caracterização dos filmes preparados surgiu a necessidade de verificarmos a espessura de alguns deles, para isso utilizamos um método químico. O procedimento utilizado está descrito logo abaixo.

VERIFICAÇÃO DE ESPESSURA ATRAVÉS DE SOLUÇÃO QUÍMICA:

É bastante conhecido da literatura^(*) que a taxa de etching do Nb é de 25 Å/seg quando imerso numa solução de 6.25 ml de ácido nítrico mais 18.75 ml de ácido clorídrico mais 1.75 de ácido fluorídrico. Para filmes de 2000 Å e 5000 Å obtem-se que necessitamos de um tempo de 1 min e 20 s e 3 min e 33 s respectivamente, para dissolve-los nesta solução.

Realizando os ensaios, confirmamos na prática as espessuras dos filmes preparados e, portanto a calibração do medidor de espessura da BAE 250T.

3.4 MEDIDAS DE CARACTERIZAÇÃO

Os filmes foram caracterizados por medidas de resistividade superficial, magnetização dc e susceptibilidade ac. As medidas de resistividade foram feitas utilizando-se o método das quatro pontas. A caracterização magnética (susceptibilidade ac e magnetização dc) foi feita com a ajuda de um magnetômetro SQUID comercial (modelo MPMS-5S da Quantum design).

Uma breve descrição destas técnicas é dada a seguir.

^(*) (INTEGRATED CIRCUIT FABRICATION TECHNOLOGY. – David J. Elliott – McGrawHill – 1982)

3.4.1 MAGNETIZAÇÃO DC

O magnetrômetro SQUID quando medindo magnetização dc usa uma bobina de detecção para medir a mudança do fluxo magnético devido à presença de uma amostra magnetizada. Se a amostra não tem um momento magnético permanente, deve-se aplicar um campo magnético estático. Como ilustrado na figura 15. Aqui o campo magnético aplicado dc (H_{dc}) magnetiza a amostra com o momento magnético (m).

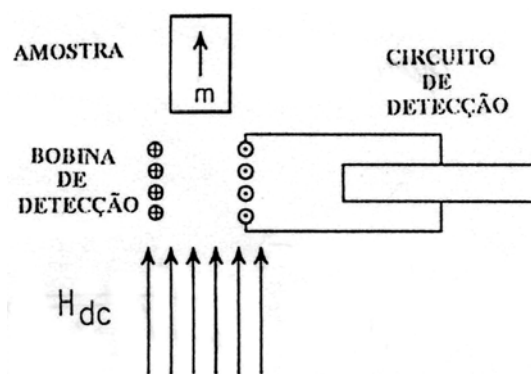


Fig.15 Circuito experimental de um magnetrômetro dc.

Não existirá uma saída no circuito de detecção da fig. 15 até existir uma mudança de fluxo magnético com a bobina de detecção (lei de Faraday). O fluxo da amostra acoplado à bobina de detecção é variado movendo a amostra. A amostra é simplesmente passada através da bobina de detecção.

Quando calibrada a saída do SQUID origina o valor do momento magnético para a amostra. Conhecendo-se o volume da amostra (V), a magnetização pode ser determinada.

$$M = m / V \quad (\text{III.1})$$

O campo aplicado pode agora ser variado e o processo de medida repetido. Permitindo-nos desta forma gerar curvas de magnetização medidas como pontos discretos.

A susceptibilidade estática ou dc é determinada dividindo-se a magnetização pelo campo aplicado.

$$X_{dc} = M / H_{dc} \quad (\text{III.2})$$

(*) Nos sabemos que

$$\chi = \frac{\chi_{\text{exp}}}{(1 - N\chi_{\text{exp}})} \rightarrow \text{Para uma elipsóide ou no estado misto de um supercondutor.}$$

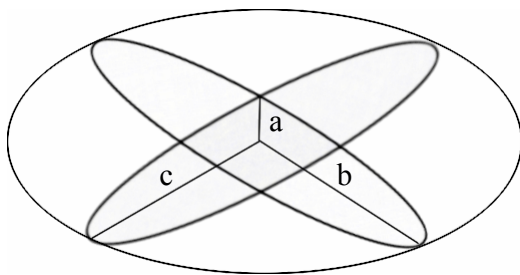
N é o fator de desmagnetização, presente na amostra, principalmente num filme.

Para filmes, podendo aproximar N como:

Esferóide oblato

$$Na \cong \frac{r^2}{r^2 - 1} \left(1 - \sqrt{\frac{1}{r^2 - 1}} \frac{1}{\sin\left(\frac{\sqrt{r^2 - 1}}{r}\right)} \right)$$

$$Nb = Nc = \frac{1 - Na}{2}$$



$$a \neq b = c$$

$$c / a = r$$

Utilizamos duas seqüências para fazermos as medidas de magnetização: ZFC (esfriando a campo zero) e FC (esfriando a campo aplicado). Para materiais supercondutores observamos que existe uma diferença entre a magnetização ZFC e FC e que sempre a magnetização ZFC é maior do que FC, isto acontece porque a magnetização ZFC é caracterizada por exclusão de fluxo da amostra, ou seja, não permitindo a entrada de campo em toda a amostra o que chamamos de BLINDAGEM DIAMAGNÉTICA; já a magnetização FC é caracterizada por expulsão de fluxo do material supercondutor apenas, mas não de defeitos ou impurezas de materiais não diamagnéticos, e é um fenômeno chamado EFEITO MEISSNER, ver capítulo 1. Em ambos os casos, o fluxo está ausente da porção supercondutora. Portanto, toda a amostra pode excluir mais fluxo quando ZFC do que expulsar quando FC. A diferença entre as quantidades de fluxo excluído e a quantidade de fluxo expulso é o fluxo preso na amostra.

3.4.2 SUSCEPTIBILIDADE AC

Como no magnetômetro dc descrito acima, o susceptômetro ac utiliza uma bobina de detecção para medir mudanças no fluxo magnético devido à amostra. A principal diferença consiste em como a variação do fluxo é ativada.

Num susceptômetro ac a amostra é geralmente colocada no centro de uma bobina de detecção e exposta a um campo magnético ac ($\vec{h}_{ac}$). O momento magnético segue a campo aplicado como mostra a fig. 16 em dois intervalos diferentes num ciclo de campo.

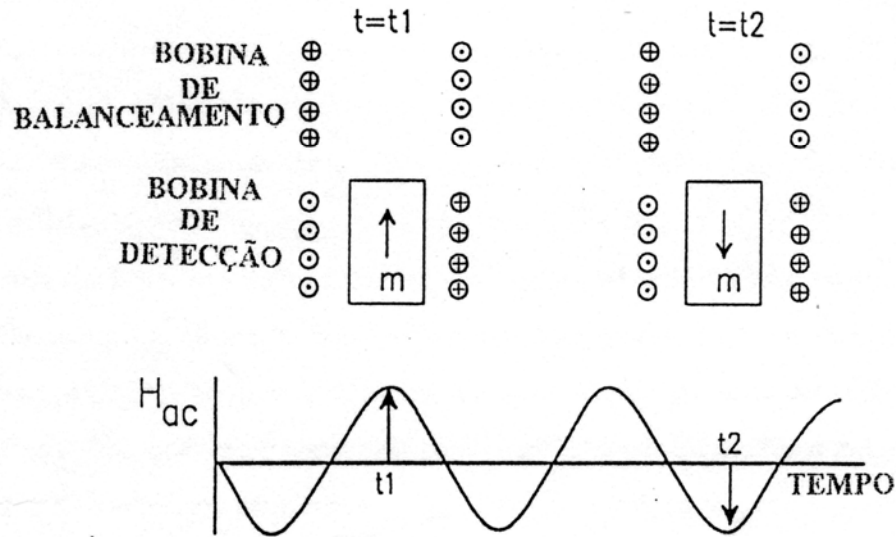


Fig.16 Circuito usado num susceptômetro ac. Note que o momento da amostra varia com o tempo numa medida ac.

O circuito de detecção, que é composto essencialmente por uma bobina, é balanceado com outra bobina enrolada em sentido oposto para anular a mudança do fluxo relativo a $\vec{h}_{ac}$. Resultado assim que a mudança detectada em fluxo é devido apenas à mudança de momento da amostra é necessário para produzir um sinal de saída. O movimento da amostra, que é muitas vezes incorporado no susceptômetro ac, é usado para aumentar a precisão e resolução da medida.

A saída no circuito de detecção é proporcional à mudança do momento ($\Delta \vec{m}$) quando exposto a $\vec{h}_{ac}$ e não ao seu próprio momento. Quando calibrado e escalado pela amplitude do campo, a susceptibilidade ac é obtida por

$$\chi_{ac} = M / h_{ac} \quad (\text{III.3})$$

$$\text{Onde } M = \Delta \vec{m} / V \quad (\text{III.4})$$

Observamos então que esta é uma medida de susceptibilidade diferencial $\chi_{ac} = dM/dH$.

A distinção entre a medida dc e ac deve ser enfatizada. Na medida dc, o momento magnético da mostra não muda com o tempo, isto é, é uma medida magnética estática. Na medida

ac, o momento da amostra tem uma dependência temporal em resposta ao campo ac aplicado, permitindo que a dinâmica do sistema seja estudada.

Uma das maiores aplicações para um susceptômetro ac é de determinação da susceptibilidade em baixo campo magnético. Medidas podem ser executadas em amplitudes de campo ac extremamente baixas ($\ll 10$ Oe).

Desde que a resposta da amostra ao campo aplicado ac é medida, a dinâmica do sistema pode ser estudada através da susceptibilidade complexa ($\chi' + i \chi''$). A componente real χ' representa a componente da susceptibilidade que está em fase com o campo aplicado ac, enquanto χ'' está fora de fase. χ'' está relacionada a perda de energia que ocorre ou, em outras palavras, a energia absorvida do campo ac pela amostra.

3.4.3 MEDIDAS DE RESISTÊNCIA

Para medir propriedades elétricas de filmes finos tem sido empregadas várias técnicas, sendo algumas, adaptações de métodos bem conhecidos utilizados em materiais volumétricos.

Para muitos filmes de metais condutores e semicondutores, é comum colocar todos os eletrodos sobre a superfície do filme. Tais medidas empregam quatro terminais – dois para passar correntes e dois para medir voltagem.

Medidas independentes de voltagem e de corrente fornecem a resistência do filme através da lei de Ohm, e a resistividade se as dimensões do filme são conhecidas.

Uma maneira muito comum de expressar valores de resistividade de filmes finos é em termos da resistência superficial (*sheet*) com unidades envolvidas, considere o filme de comprimento 1, largura w , e espessura d , como na fig. 17.

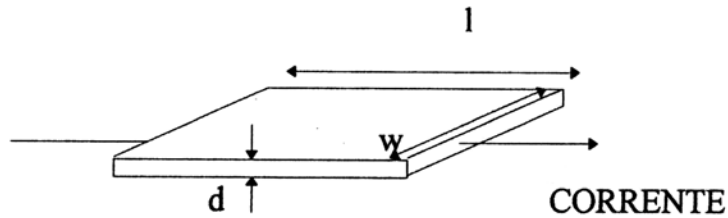


Fig.17 Filme fino condutor com comprimento l , largura w e espessura d .

Se a resistividade do filme é ρ , a resistência do filme é:

$$R = \rho l / wd.$$

No caso especial de um filme quadrado ($l = w$), $R = R_s = \rho/d$ ohms Onde R_s é independente das outras dimensões do filme, exceto da espessura.

Um método conveniente para medir a resistência superficial do filme é o método das quatro pontas tipo metálicas.

Através da análise eletostática^(*), temos que:

$$R_s = K V/I, \quad (\text{III.5})$$

Onde K é uma constante dependente da configuração e do espaçamento entre os contatos.

Se o filme tem extensão muito maior que a ponta de prova e o espaçamento entre os contatos é também muito maior que a espessura do filme,

$$K = \pi / \ln 2 = 4.53 \quad (\text{III.6})$$

^(*) THE MATERIALS SCIENCE OF THIN FILMS(Milton Ohring – Academic Press – 1992).

Utilizando o método das quatro pontas com uma fonte de corrente (LAKE SHORE CRIOTRONICS 120) variando de 1 a 100 mA medimos os valores da tensão através de um nanovoltímetro (MULTÍMETRO DIGITAL MODELO 7205 da Sistron Donner) em temperatura ambiente e também submersos em nitrogênio líquido. Os contatos foram feitos com fio de cobre muito fino soldado com In. Fig. 18.

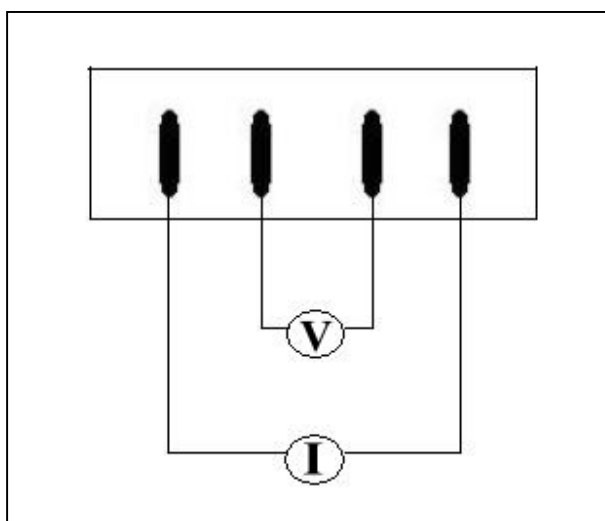


Fig.18 Circuito utilizado para o método das quatro pontas.

CONDUÇÃO EM METAIS

Regra de Mathiessen

Podemos aprender muita coisa sobre condução elétrica em metais através da regra de Mathiessen. É válido tanto para materiais volumétricos quanto para filmes finos.

De acordo com esta regra, vários processos de espalhamento de elétrons contribuem independentemente e adicionalmente sobre a resistividade total (ρ_T) de um metal, i. e.,

$$\rho_T = \rho_{Th} + \rho_I + \rho_D \quad (\text{III.7})$$

onde, ρ_{Th} é a resistividade térmica devido ao espalhamento de elétrons com as vibrações da rede (fônons); cresce linearmente com a temperatura;

ρ_I é a resistividade devido a átomos de impurezas modificam localmente o potencial periódico da rede;

ρ_D é a resistividade devido a defeitos tais como vacâncias e vizinhança do grão, também modificam localmente o potencial periódico da rede.

ρ_I e ρ_D são independentes da temperatura, como mostra a figura 19.

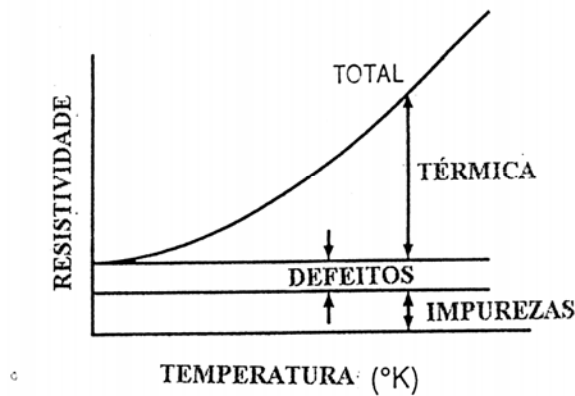


Fig.19 Dependência esquemática da resistividade elétrica como uma função da temperatura para um metal.

Como uma aplicação da regra de Mathiessen^(*), consideremos o problema da contribuição de impurezas e defeitos para resistividade de filmes finos metálicos. Uma medida destas propriedades é a RRR (razão de resistividade residual) definida por

$$RRR = \rho_T(300K) / \rho_T(4.2K)$$

Que podemos determinar experimentalmente medindo a resistividade nas duas temperaturas indicadas. Para filmes metálicos ‘puros’ a 300°K, $\rho_{Th} \gg \rho_I + \rho_D$. Em 4.2°K a rede está congelada e conseqüentemente o espalhamento térmico é bastante reduzido comparado com o espalhamento devido as impurezas e defeitos, i. e.,

$$\rho_I + \rho_D > \rho_{Th}$$

^(*) THE MATERIALS SCIENCE OF THIN FILMS (Milton Ohring – Academic Press – 1992).

Então, uma boa aproximação para RRR é;

$$RRR \approx \rho_{Th}(300K) / \rho_I + \rho_D(4.2K)$$

Portanto o filme de maior pureza e com menor quantidade de defeitos apresenta maior RRR.

Determinação de razões de resistividade dos alvos metálicos utilizados na deposição de filmes finos, bem como dos filmes obtidos, tem sido um caminho útil para determinação da qualidade dos mesmos. O valor de RRR é apenas um meio prático para determinar a pureza destes filmes.

Os resultados da razão de resistividade obtidos para os filmes fabricados serão descritos e analisados no capítulo seguinte.

Capítulo 4

Resultados Experimentais

4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados das medidas de resistência dc, susceptibilidade magnética ac e magnetização dc dos filmes finos de Nb.

A caracterização dos filmes foi determinada através de medidas da resistência superficial⁽⁴²⁾ e da temperatura de transição diamagnética obtidas por medidas de susceptibilidade ac. Foram também realizadas medidas de magnetização dc para campos estáticos aplicados variando entre 10 e 2000G. Estas medidas foram feitas usando ciclos ZFC (quando a amostra é esfriada em campo magnético nulo) e FC (quando esfria-se a amostra com o campo magnético aplicado). Os filmes utilizados foram fabricados nas mesmas condições de *sputtering*, i. e. mesmas potência da fonte, pressão de argônio e taxa de deposição. Obtivemos filmes com espessuras variando de 300 Å a 10000 Å.

Através dos resultados das medidas de susceptibilidade ac analisamos a dependência da temperatura de transição supercondutora com a espessura do filme.

As medidas de magnetização dc foram utilizadas na obtenção da temperatura de irreversibilidade – temperatura acima da qual a magnetização é reversível e abaixo da mesma é irreversível. Analisamos a dependência desta temperatura com o campo magnético aplicado em filmes de 1.000 Å e 10.000 Å de espessura, obtendo assim a linha de irreversibilidade.

4.2 RAZÃO DE RESISTÊNCIA (RR)

A qualidade dos filmes finos supercondutores pode ser determinada através da razão de resistência RR (Ver Cap. 3). De acordo com KODAMA e colaboradores⁽⁴²⁾ a qualidade dos filmes finos de Nb depositados por *sputtering* rf é melhor para menores valores de RR. Isto é, filmes com menor RR apresentam a transição supercondutora em temperaturas mais alta. A razão de resistência é definida como sendo

$$RR = R_n / R_{amb} \quad (IV.1)$$

Onde R_n é a resistência superficial medida em temperatura de nitrogênio líquido (77K) e, R_{amb} é a resistência superficial medida em temperatura ambiente.

KODAMA e colaboradores ⁽⁴²⁾ concluem que para valores de RR de aproximadamente 0,25 tem-se os filmes de mais alta qualidade e que para filmes com valores de RR maiores que 0,75, não se observa transição supercondutora em temperatura maiores do que 4,2K. Na tabela 3, são apresentados os valores da resistência e temperatura de transição supercondutora para filmes de Nb depositados por *sputtering* rf segundo KODAMA e colaboradores ⁽⁴²⁾.

	ESPESSURA (Å)	QUARTZO	SICÍCIO
R_{amb} (Ω)	100	194.13	595.0
	300	50.36	59.32
R_N (Ω)	100	133.16	590.2
	300	26.19	31.85
κ	100	0.69	0.99
	300	0.52	0.54
T_{c0} (K)	100	5.82	<4.2 ou Nenhuma
	300	7.97	7.76

Tabela 3: Valores medidos de resistência de filmes de Nb em temperatura ambiente R_{amb} e em temperatura de nitrogênio líquido R_N , $\kappa = R_N / R_R$, e a temperatura transição T_{c0} para dois tipos de substratos e espessuras de 100 e 300 Å⁽¹⁾.

Para análise da qualidade dos filmes finos de Nb fabricados por *magnetron sputtering* com fontes de potência dc ou rf realizamos medidas de resistência elétrica (ver Cap. 3) e determinamos as respectivas RR. Os valores de RR obtidos encontram-se na Tabela 4.

ESPESSURA (Å)	FONTE DE POTÊNCIA	RR
300	DC	0,99
1000	DC	1,05
1000	RF	0,73
2000	RF	0,48
10000	RF	0,42

Tabela 4 Razão de resistência RR (eq. IV. 1) para filmes Nb depositados por *magnetron sputtering* rf ou dc em substratos de vidro.

Utilizando o critério de KODAMA e colaboradores ⁽⁴²⁾, verificamos que os filmes fabricados utilizando a fonte de potência rf apresentam melhores características supercondutoras.

Assim, foram fabricados novos filmes de Nb *magnetron sputtering* rf com as seguintes espessuras: 500 Å, 1000 Å, 1500 Å, 5000 Å e 10000 Å. Os resultados apresentados a seguir, dizem respeito apenas aos filmes de 1000 Å e 10000 Å.

4.3 MEDIDAS DE SUSCEPTIBILIDADE AC

Apresentamos a dependência da componente real da susceptibilidade ac com temperatura nas figuras 20 e 21, onde foram utilizados os seguintes parâmetros: $H_{\text{aplicado}} = 0$ e $h_{\text{ac}} = 0.1$ G numa frequência de 20 Hz e 31 Hz; e também $h_{\text{ac}} = 0.5$ G em 31Hz.

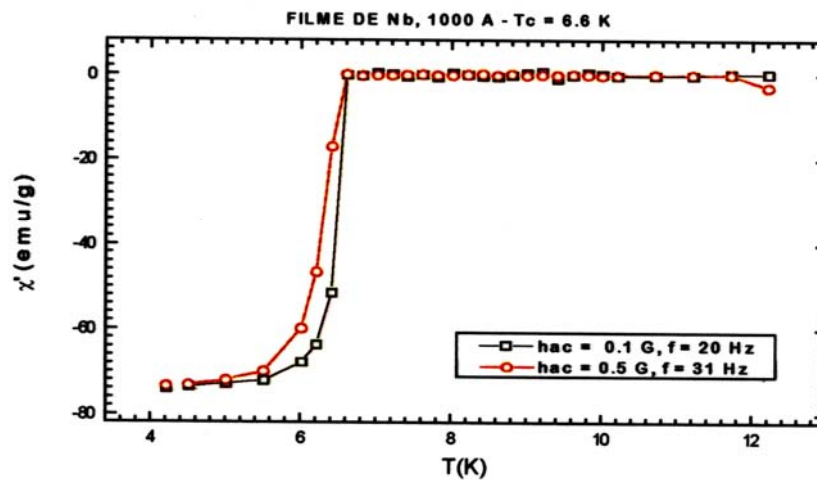


Fig. 20 Susceptibilidade ac em função da temperatura para o filme de 1000 Å.

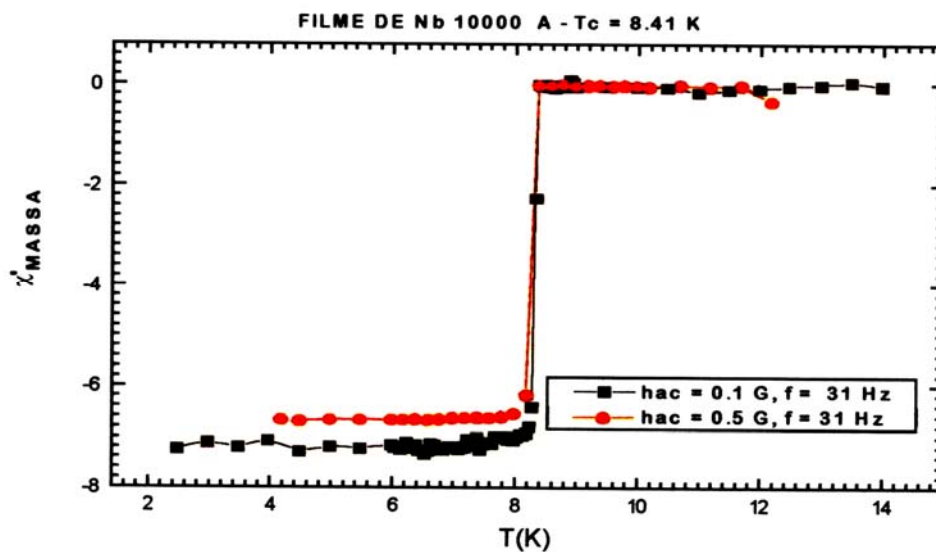


Fig. 21 Susceptibilidade ac em função da temperatura para o filme de 10000 Å.

Na figura 20 observamos que ao aumentarmos a amplitude do campo magnético ac, h_{ac} , de 0,1G a 0,5G, a largura de transição aumenta. Na figura 21 podemos observar que quando a amplitude do campo magnético ac, h_{ac} , aumenta de 0,1 G para 0,5 G numa mesma frequência de 31 Hz, a amplitude de χ' diminui e a largura de transição aumenta. Estas características são típicas de supercondutores granulares. Resultados análogos foram obtidos por AKSENOV e colaboradores⁽⁴⁸⁾ em cerâmicas supercondutoras $Yb_2Cu_3O_7$.

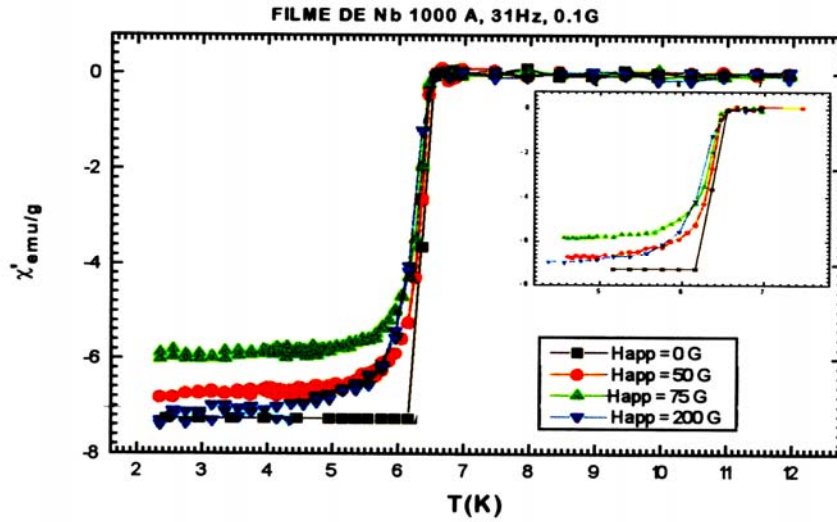


Fig. 22 Susceptibilidade magnética para diversos campos para o filme de 1000 Å com $h_{ac} = 0,1$ G e $f = 31$ Hz.

Na figura 22, apresentamos a dependência de χ' com o campo magnético estático aplicado. Verificamos χ' diminuir de intensidade e, ao mesmo tempo a largura da transição aumenta com o aumento do campo aplicado. Note-se que para o campo de 200 G, este comportamento só é observado até ~ 6.2 K abaixo desta temperatura χ' tem comportamento diferente do observado para os outros campos.

Na figura 23 apresentamos a dependência da temperatura de transição diamagnética, T_c , com a espessura dos filmes. T_c foi determinada através de medidas de susceptibilidade ac em campo magnético estático nulo e campo ac de 0,5 G a uma frequência de 31 Hz. Os filmes foram fabricados por *magnetron sputtering* rf, com espessuras variando de 500 Å a 10000 Å. O filme mais espesso (10000 Å) possui $T_c = 8.41$ K e o mais fino (500 Å) $T_c = 6.21$ K. A linha pontilhada representa um ajuste dos dados experimentais com uma função exponencial decrescente cujo argumento é o inverso da espessura.

A diminuição em T_c pode ser explicada qualitativamente pelos efeitos de proximidade^(45,46) entre o supercondutor e uma camada superficial de metal normal, como observado por PARK e GEBALLE⁽⁴⁵⁾ e MINHAJ e colaboradores⁽⁴⁶⁾ para filmes com espessura maior que o comprimento de coerência. A camada não supercondutora pode ser uma interface oxidada metálica NbO_x ($x \approx 1$) formada através da reação de Nb com O_2 absorvido durante a preparação do filme.

Também a existência de impurezas ou mesmo, a reação do Nb com o material do substrato pode resultar numa camada de metal normal.

É importante salientar que T_c é sensível também a outros efeitos tais como: pequenas quantidades de oxigênio dissolvido ⁽⁴³⁾, a compressão ⁽⁴⁴⁾, a taxa de deposição ⁽⁴⁵⁾ e a temperatura dos substratos⁽⁴³⁾.

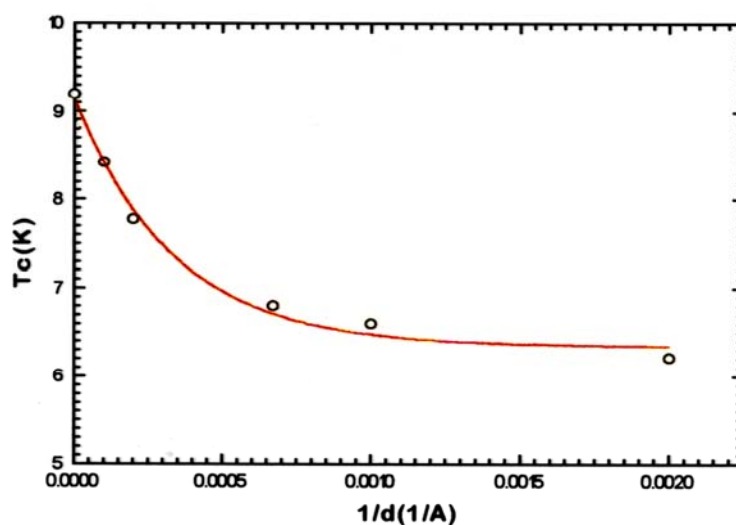


Fig. 23 Dependência de T_c com o inverso da espessura.

4.4 MEDIDAS DE MAGNETIZAÇÃO (DC)

Através de medidas de magnetização obtidas utilizando-se ciclos FC e ZFC (ver Cap. 3) observamos que os nossos filmes apresentam irreversibilidade. Na figura 24 é mostrado um resultado típico deste tipo de medida obtido para um dos nossos primeiros filmes finos (depositados por *magnetron sputtering* dc) com espessura de 1024 Å. Resultado semelhante foi obtido em um filme de 10018 Å de espessura (rf).

Fazendo a diferença entre as medidas de magnetização ZFC e FC obtivemos os valores da temperatura de irreversibilidade (T_I), temperatura abaixo da qual observa-se um comportamento irreversível para a magnetização (fig. 24). Definimos T_I como sendo aquela na qual esta diferença é menor que o desvio padrão médio das medidas.

Nas figuras 25 e 26 apresentamos a dependência da temperatura de irreversibilidade reduzida ($t = T_I(H) / T_c(0)$) com o campo estático aplicado, para filmes de 1024 Å e 10018 Å, respectivamente. Observamos que a linha de irreversibilidade apresenta um comportamento típico de ALMEIDA-THOULESS ⁽⁴⁹⁾, i.e, podemos escrever: $H = A (1-t)^n$ onde A e n são parâmetros ajustáveis. Através do ajuste de curva obtivemos $n \approx 3,89$ para o filme 1024 Å e $n \approx 1,30$ para filme de 10018 Å, comportamento semelhante foi observado para filmes mais recentes, onde obtivemos $n \approx 2,4$ para o filme fino de 1000 Å de espessura.

Estes resultados nos mostram que existe uma maior região de reversibilidade para os filmes mais finos. Muitos modelos teóricos são consistentes com estes resultados ⁽⁵⁰⁾, mas, precisamos obter mais dados experimentais para podermos fazer comparação quantitativa. Acreditamos que este comportamento pode ser atribuído a efeitos de superfície causados por defeitos e/ou pressão induzida em filmes mais finos. Isto está de acordo com os resultados obtidos por KONCZYKOSKI e colaboradores ⁽⁵¹⁾ em cristais de $YBa_2Cu_3O_7$. Estes autores mostram que o bombardeando da superfície dos cristais com um feixe de elétrons leva uma diminuição da irreversibilidade das amostras.

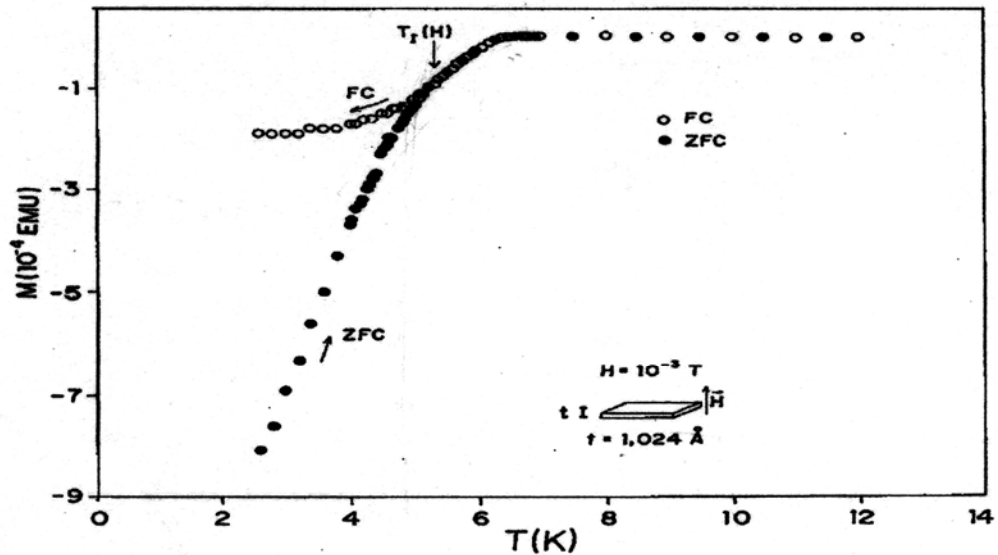


Fig. 24 Magnetização dc em função da temperatura – $H_{dc} = 10$ G para o filme de 1024 Å.

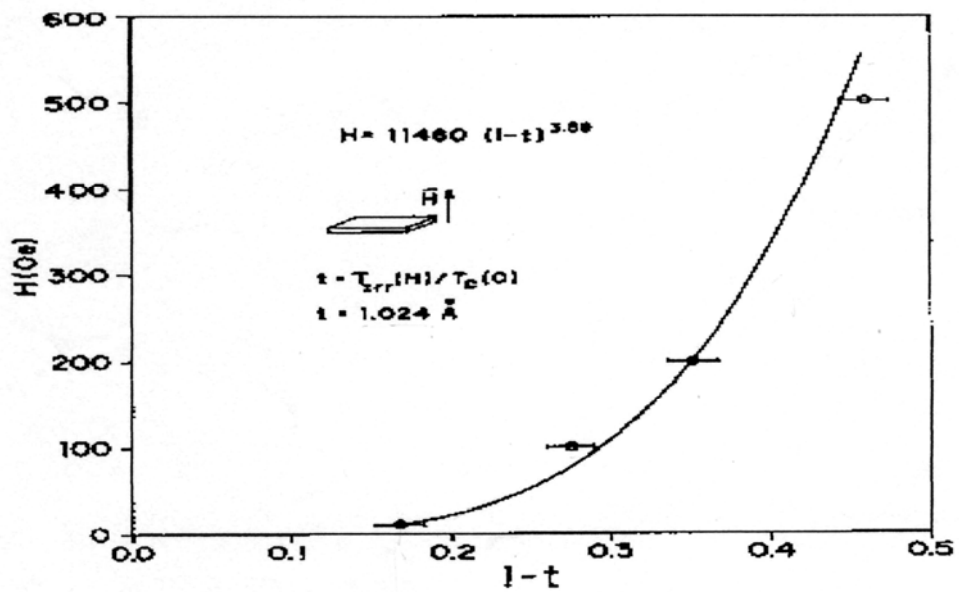


Fig. 25 Linha de irreversibilidade para um filme de Nb 1024 Å como uma função da temperatura reduzida $t = T_I/T_c$. A linha contínua é um ajuste para os dados usando a função $H = A(1-t)^n$.

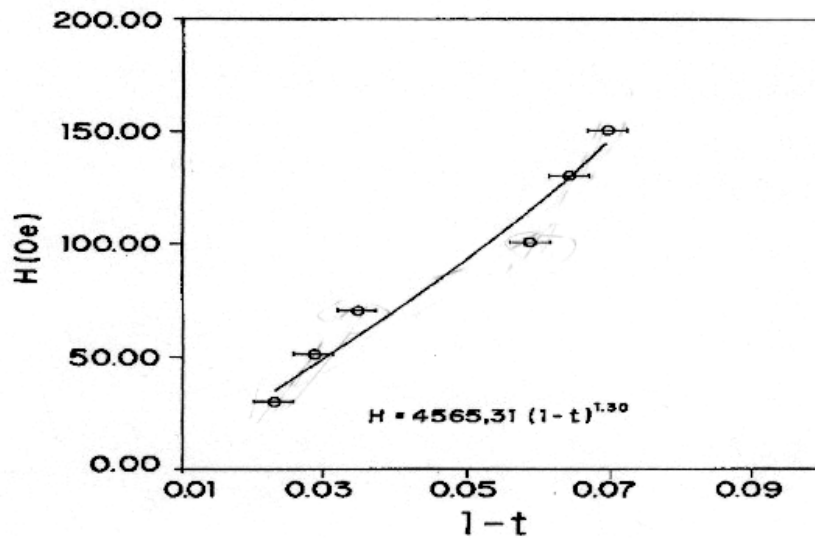


Fig. 26 Linha de irreversibilidade para um filme de Nb 10018 Å como uma função da temperatura reduzida $t = T_I/T_c$. A linha contínua é um ajuste para os dados usando a função $H = A(1-t)^n$.

Capítulo 5

Conclusão

5 CONCLUSÃO

Através da razão de resistência para os filmes finos de Nb concluímos que os filmes fabricados por *magnetron sputtering* utilizando uma fonte de potência rf possuem melhores características supercondutoras do que os fabricados utilizando uma fonte de potência dc.

Comparando os resultados da componente real da susceptibilidade magnética ac para filmes com diferentes espessuras podemos concluir que, a granularidade aumenta com a diminuição da espessura do filme, i. e., observamos características típicas de supercondutores granulares mais acentuadas em filmes mais finos.

A temperatura de transição diamagnética apresenta um decaimento exponencial com o inverso da espessura dos filmes. Os filmes mais espessos possuem valores de T_c mais altos. Concluimos que esta diminuição, pode ser atribuída aos efeitos de proximidade.

Foi observado um decréscimo da irreversibilidade com a diminuição da espessura dos filmes finos de Nb desta forma existe uma região de reversibilidade maior para de menores espessuras. Atribuímos este comportamento a *pinning* superficiais.

5.2 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS:

Diante dos nossos resultados e conclusões sugerimos algumas modificações necessárias para dar continuidade a este trabalho de pesquisa.

Como tentativa de aumentar a temperatura de transição diamagnética, sugerimos:

- A utilização de um alvo de alta pureza e de outros substratos;
- Variação da temperatura dos substratos durante o processo de deposição.

Na tentativa de observar efeitos bidimensionais (interessante por poder simular supercondutores de alta T_c), sugerimos a fabricação de filmes com espessuras muito menores do que o comprimento de penetração ($\lambda_{\text{volumétrico}} = 345\text{\AA}$) e de coerência ($\xi_{\text{volumétrico}} = 395\text{\AA}$)

Além disso devemos fazer uma análise estrutural dos filmes substratos dielétricos e refratários.

REFERÊNCIAS

- [1] H. KARMERLINGH ONNES, Leiden Comm., 122b, 124c (1911);
Suppl. 35 (1913).
- [2] W. MEISSNER and R. OCHSENFELD, Naturwissenschaften, 21, 787 (1933).
- [3] KEELEY, T. C., MENDELSSOHN, K. and MOORE, J. R., Nature 134, 773 (1934).
- [4] GORTER, C. J. and CASIMIR, H. B. G., Physica 1,305 (1934).
- [5] LONDON, F. and H., Proc. Roy. Soc. A149, 71(1935).
- [6] GINZBURG, V. L. and LANDAU, L. D. Zh. Eksp. Teor. Fiz. 20, 1064 (1950)
- [7] ABRIKOSOV, A. and LANDAU, L. D. Zh. Eksp. Teor. Fiz. 20, 1064 (1950)
- [8] BARDEEN, J., COOPER, L.N. SCHRIEFFER, J. R. Phys. Rev. 108, 1175 (1957).
- [9] MATHIAS, B. T., GEBALLE, T. H. and COMPTON, U. B., Rev. Mod. Phys. 35, 1-22
(1963)
- [10] GAVALER J. R., Appl. Phys. Lett. 23, 480 (1973)
- [11] BEDNORZ, J. G. and MULLER, K. A., Z. Phys. B64, 189 (1986)
- [12] UCHIDA, S. et al. Jpn. J. Appl. Phys. 26, L1 (1987)
- [13] WU, M. K. et al, Phys. Rev. Lett. 58, 908 (1987)
- [14] MAEDA, H. et al, J. Appl. Phys. Lett. 4, L209 (1988)
- [15] CHU, C. W. et al, Phys. Rev. Lett. 60, 941 (1988)
- [16] SHENG, Z. et al , Phys. Rev. Lett. 60. 937 (1988)
- [17] HEBARD, A. F. et al, Nature 350, 600 (1991)
- [18] SCHILLING, A., CANTONI M., GUO J. D. and OTI H. R. , Nature 363, 56 (1993)
- [19] SCHILLING, A., CANTONI M., GUO J. D. and OTT H. R., Nature 363, 56 (1993).
- [20] GAO L., XUE Y. Y., CHEN F., XIONG Q., MENG R. L., RAMIREZ D., CHU C. W.,
EGGERT J. H., and MAO H. K., Phys. Rev B 50, 4260 (1994).
- [21] GROVE, W. R., PHIL. TRANS. ROY. SOC. LONDON, 142, 87 (1852).
- [22] HIPPEL V., A. ANN. PHYSIK, 81, 999 (1926).
- [23] BLECHSCHMIDT., E., ANN. PHYSIK, 81, 999 (1926).
- [24] BLECHSCHMIDT, E. and V. HIPPEL, A., ANN, PHYSIK, 86, 1006 (1928).
- [25] GUENTHERSCHULZE, A., and MEYER, K., Z. PHYSIK, 62, 607 (1930).
- [26] GUENTHERSCHULZE, A., and MEYER, K., Z. PHYSIK, 71, 279 (1931).
- [27] ROBERTSON, J. K., CLAPP C. W., NATURE, 132, 479 (1933).
- [28] HAY, R. H., Can. J. Res., A16, 191 (1938).

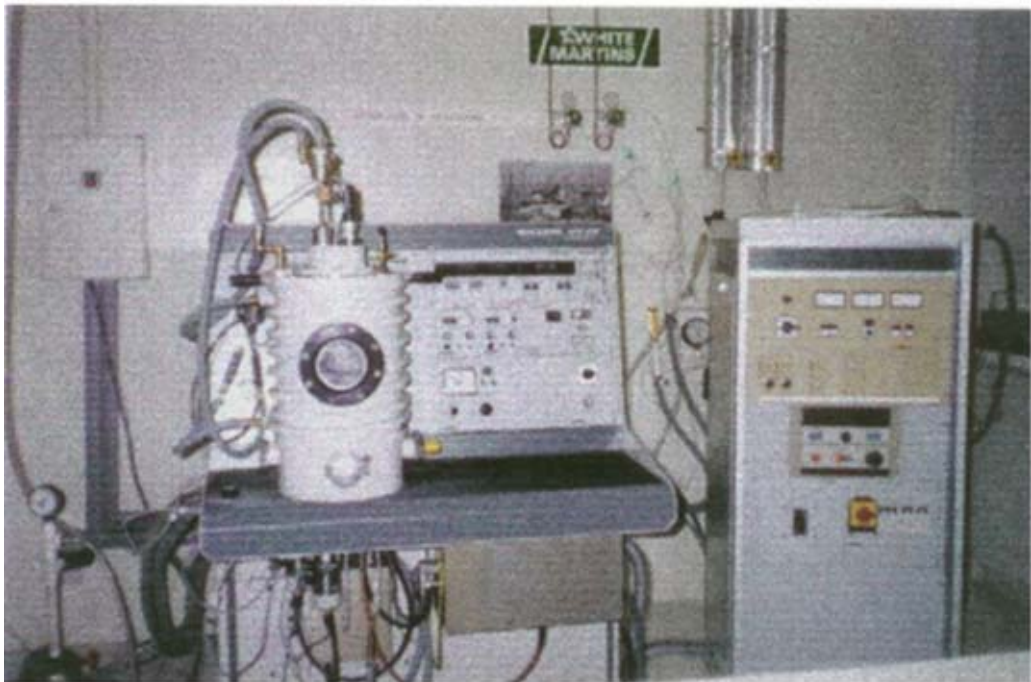
- [29] PENNING, F. M., e MOUBIS J. H. A., KONINKL. NED. AKAD. WETEMSCHAP. PROC., 43, 41 (1940).
- [30] FETZ, H., Z. PHYSIK, 119, 590 (1942).
- [31] LODGE, J. I., e STEWART R. W., Can. J. Res., A26, 205 (1948).
- [32] WEHNER, G. K., J. APPL. PHYS., 25, 270 (1954).
- [33] WEHNER, G. K., J. APPL. PHYS., 26, 1056, (1955).
- [34] LEVITTSKII, S. N., Soviet Phys. Tech. Phys. English Transl., 27, 913 (1957).
- [35] ALMEN, O., and BRUCE, G., NUCL. INTR. METHODS, 11, 279 (1961).
- [36] ALMEN, O., and BRUCE, G., NUCL. INTR. METHODS, 11, 257 (1961).
- [37] ANDERSON, G. S., MAYER, W. N., e WEHNER, G. K., J. Appl. Phys., 33, 2991 (1962).
- [38] WHENER, G. K., Advan. Eletron. Phys. 7, 239 (1955).
- [39] PANIN, B. SOVIET. PHYS. JETP ENGLISH TRANSL., 15, 215 (1962).
- [40] DATZ, S., C. SNOOK. PHYS. REV., 134, A347 (1964).
- [41] P. J. CLARKE, U. S. PATENT 3, 616, 450 (1971).
- [42] KODAMA JUN-ICHI, ITOH MINEO, and HIRAI HEIHACHIRO, J. Appl. Phys. 54, 4050 (1983).
- [43] RAIRDEN J. R. and NEUGEBAUER C. A., Proc. IEEE, 52, 1234 (1964).
- [44] DeSORBO W., Phys. Rev. 135, A1190 (1964).
- [45] PARKS S. I. and GERABALLET. H., Physica 135B, 108 (1985).
- [46] MINHAJ M. S. M., MEEPALA S., CHEN J. T. and WENGER L. E., Phys. Rev. B49, 15235 (1994).
- [47] EBISAWA H., HUKUYAMA H. and MAEKAWA S., J. Phys. Soc. Jpn. 54, 2257 (1985).
- [48] AKSENOV V. L. and SERGEENKOV S. A., Physica C 165, 18 (1988).
- [49] De ALMEIDA, J. R. L. and THOULESS D. J., J. Phys. A11, 983 (1978).
- [50] CIVALLE L., et al., Phys. Rev. B43, 5425 (1991).
- [51] KONCZYKOWSKI et al., Phys. Rev. B43, 13707 (1991).

APÊNDICE

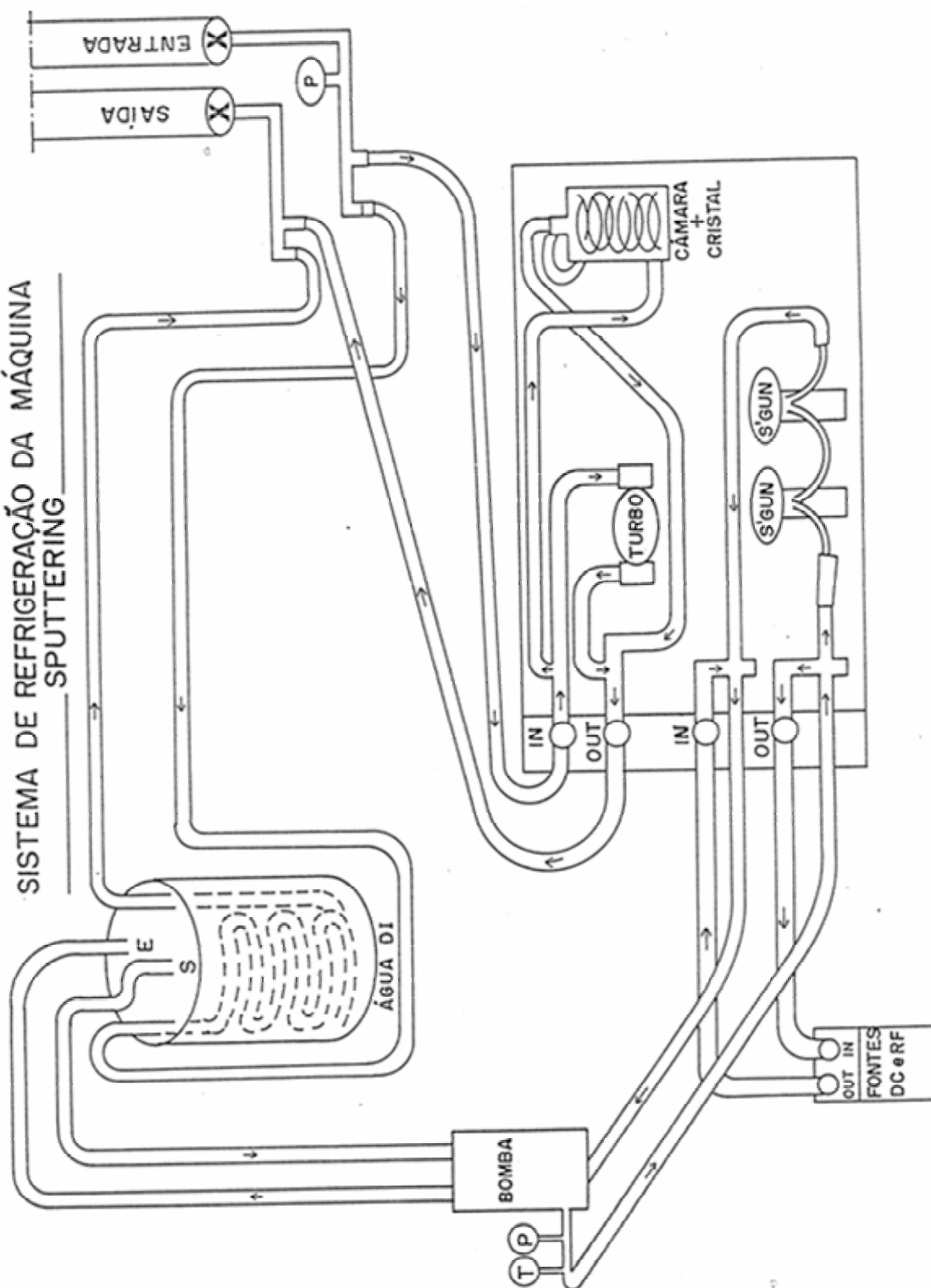
CARACTERÍSTICAS DO SISTEMA DE SPUTTERING BALZERS BAE250T

SISTEMA DE *SPUTTERING* DA BALZERS

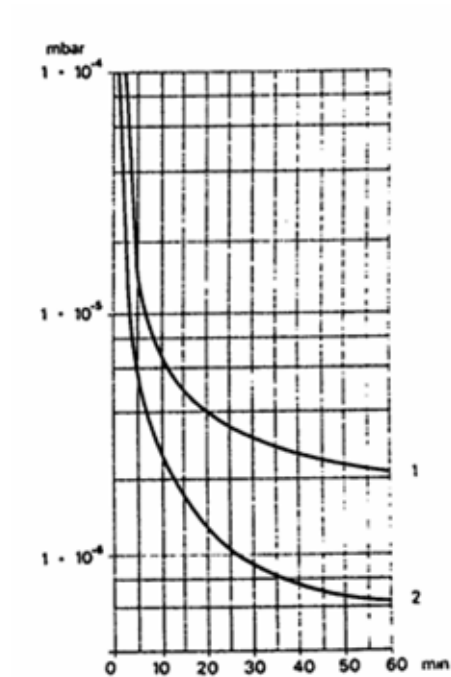
BAE – 250T



SISTEMA DE REFRIGERAÇÃO DA MÁQUINA
SPUTTERING



CURVA DO TEMPO DE EVACUAÇÃO DA BAE 250T COM TPH170 E DUO 008 B



1. Condições normais de funcionamento:

Com acessórios instalados no sistema, tomando a média da contaminação resultante devido a operação do sistema.

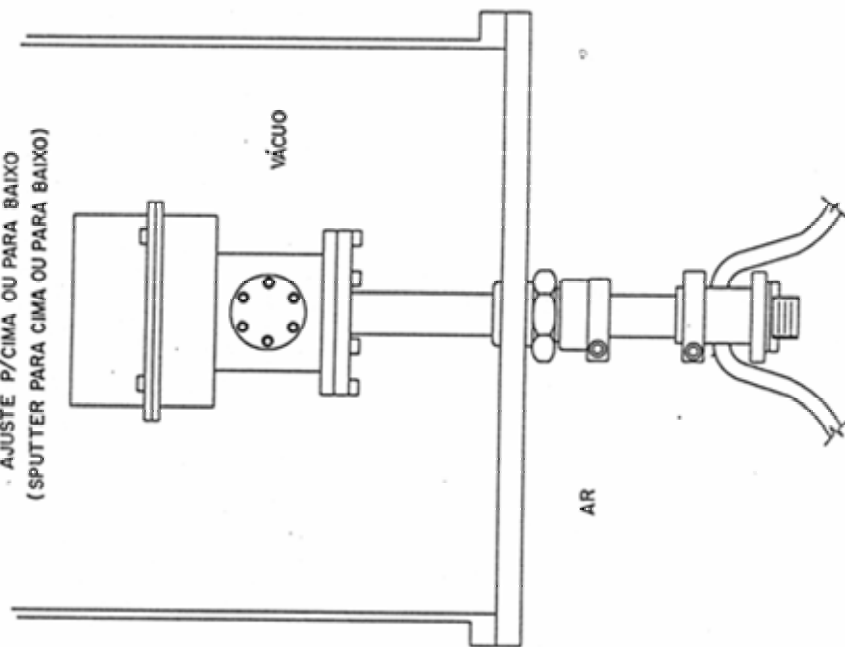
2. Condições ideais de evacuação:

Sistema sem instalações. Curva tomada depois de 48 horas de tempo de evacuação e subsequente *venting* com nitrogênio seco.

INSTALAÇÕES TÍPICAS

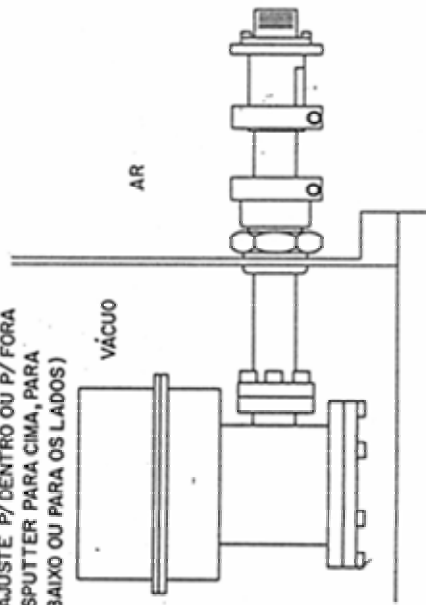
VERTICAL

AJUSTE P/CIMA OU PARA BAIXO
(SPUTTER PARA CIMA OU PARA BAIXO)

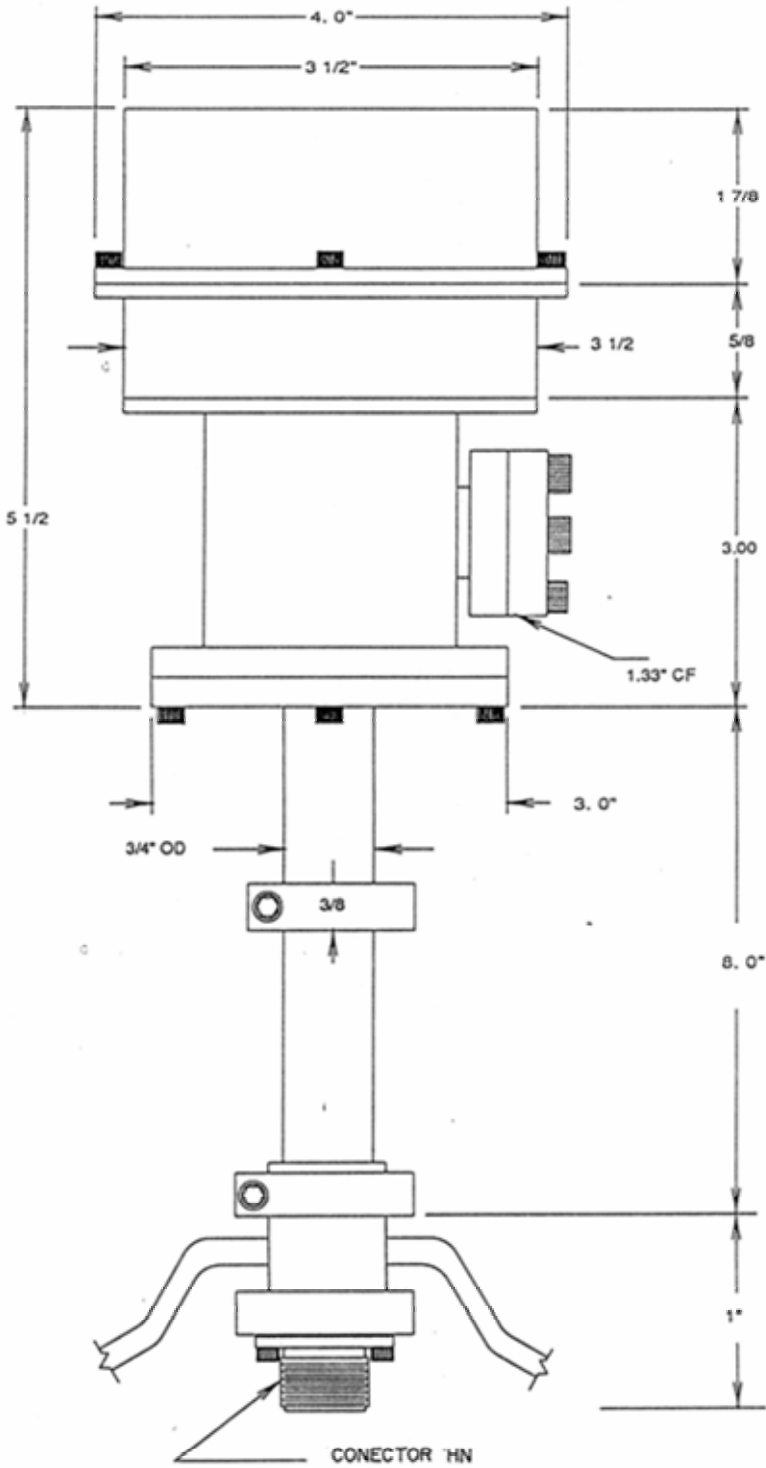


HORIZONTAL

AJUSTE P/DENTRO OU P/ FORA
(SPUTTER PARA CIMA, PARA
BAIXO OU PARA OS LADOS)



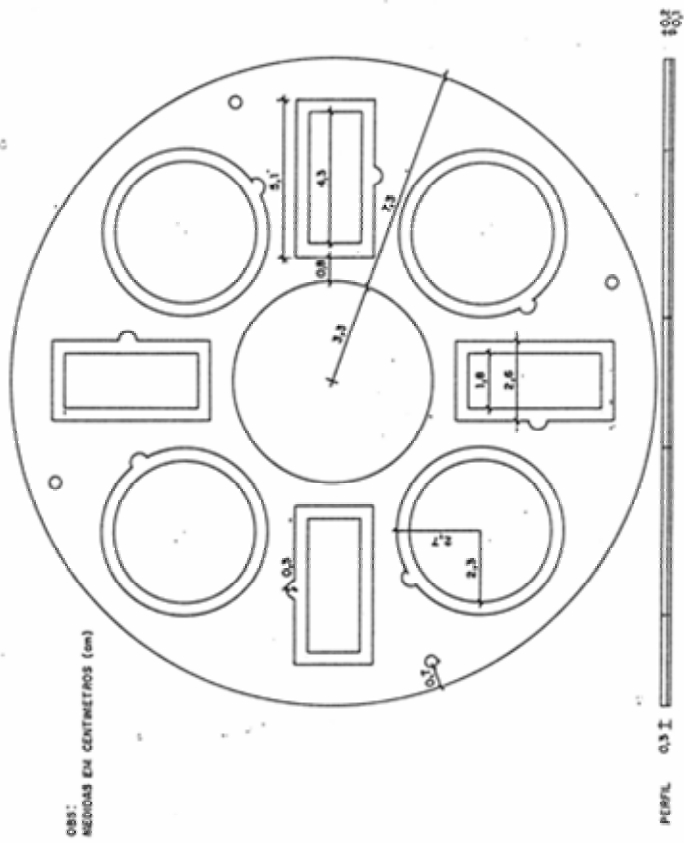
DIMENSÕES



MAGNETOS CIRCULARES



SUPORTE PARA SUBSTRATOS



OBS: MEDIDAS EM CENTIMETROS (cm)