

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

Leonélio Cichetto Júnior

**DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA PARA OBTENÇÃO DE
FILMES FINOS SUPERCONDUTORES DE ALTA
TEMPERATURA CRÍTICA (HTS) POR DEPOSIÇÃO POR LASER
PULSADO (PLD)**

**São Carlos
2013**

DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA PARA OBTENÇÃO DE
FILMES FINOS SUPERCONDUTORES DE ALTA
TEMPERATURA CRÍTICA (HTS) POR DEPOSIÇÃO POR LASER
PULSADO (PLD)

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**“DESENVOLVIMENTO DE SISTEMA PARA OBTENÇÃO DE
FILMES FINOS SUPERCONDUTORES DE ALTA
TEMPERATURA CRÍTICA (HTS) POR DEPOSIÇÃO POR LASER
PULSADO (PLD)”**

Orientando: Leonélio Cichetto Júnior

Orientador: Prof. Dr. Fernando M. Araújo-Moreira

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFSCar como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de **Doutor em Física** (área de concentração: Física da Matéria Condensada).

São Carlos

2013

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

C568ds Cichetto Júnior, Leonélio.
Desenvolvimento de sistema para obtenção de filmes finos supercondutores de alta temperatura crítica (HTS) por deposição por laser pulsado (PLD) / Leonélio Cichetto Júnior. -- São Carlos : UFSCar, 2014.
151 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2013.

1. Supercondutividade. 2. Deposição de laser pulsado. 3. Filmes finos. 4. Perovskita. I. Título.


CDD: 537.623 (20^a)

Leonélio Cichetto Junior

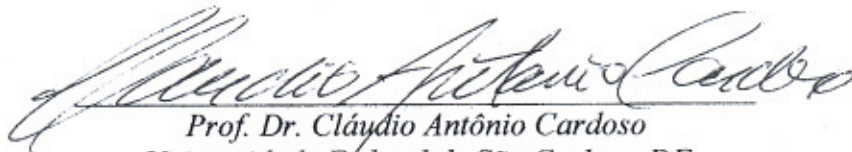
Tese de doutorado submetida à Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal de São Carlos, como requisito parcial para a obtenção do título de doutor em ciências.

Aprovado em: 11 de Dezembro de 2013

BANCA EXAMINADORA



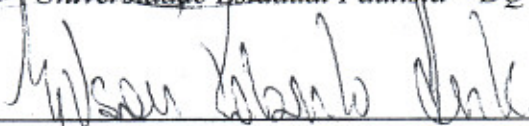
Prof. Dr. Fernando Manuel Araújo Moreira (Orientador)
Universidade Federal de São Carlos - DF



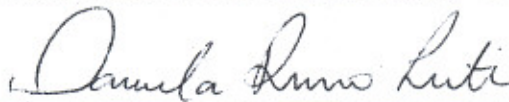
Prof. Dr. Cláudio Antônio Cardoso
Universidade Federal de São Carlos - DF



Prof. Dr. Elson Longo da Silva
Universidade Estadual Paulista - DQ



Prof. Dr. Edson Roberto Leite
Universidade Federal de São Carlos - DQ



Profa. Dra. Daniela Russo Leite
FATEC - Araçatuba

Dedicatória

Dedico este trabalho aos donos da minha vida.
A minha esposa Patrícia e ao meu filho Thales, minha vitória viva.
Aos meus amados pais e heróis, Leonélio e Cleidinei, meus exemplos de vida.

Muito obrigado Papai e Mamãe por todo esforço que sempre fizeram para que eu me recuperasse e continuasse meus estudos.

Muito obrigado Paty por ter feito com que eu acreditasse que era capaz de vencer todos os obstáculos que apareceram em nossas vidas e por sempre caminhar ao meu lado.

Muito obrigado Thales, meu filho tão amado, por existir em minha vida.

Agradecimentos

Durante o tempo em que passei pela pós graduação em física, que foram pouco mais de 6 anos, conheci e convivi com vários professores e de todos estes tive a sorte e o imenso prazer em conhecer o professor Dr. Fernando M. Araújo Moreira, meu orientador.

Nem sempre temos a oportunidade de agradecer publicamente as pessoas que são importantes em nossas formações e por isto quero deixar aqui meus agradecimentos a esta pessoa que muito admiro.

Caro professor e amigo Dr. Fernando M. Araújo Moreira sou eternamente grato pela oportunidade que me deu desde o momento em que me aceitou como seu aluno de mestrado e também de doutorado e por ter acreditado e confiado em meu trabalho. Quero também agradecer por tudo que me ensinou e por todas às vezes em que me ajudou. Sua maneira de “*ser*” como professor, orientador, pesquisador e principalmente como pessoa é digna de ser seguida por todos.

É por suas atitudes exemplares, em todos os sentidos, que serei sempre seu eterno seguidor. Quero, um dia, ter um pouco de seu conhecimento e da sua humildade.

Te desejo profundamente muita saúde, pois isto é o que temos de mais importante e acredito que este é o mais grandioso sentimento que podemos ter pelo próximo.

Muito obrigado por tudo Dr. Fernando M. Araújo Moreira.

..... do seu eterno aluno e amigo, Leonélio.

Aos professores e pesquisadores:

Ao Prof. Dr. Elson Longo que sempre me recebeu com toda atenção, respeito e paciência e que sem sua principal e imensa ajuda financeira este projeto nunca teria sido construído e finalizado.

A Prof. Dr^a. Encarnacion A. M. Gonzalez do Observatório do Valongo (UFRJ), essa professora e amiga exemplar, pela ajuda e o apoio que sempre me deu.

Ao Prof. Dr. Claudio Cardoso, que também tenho muito respeito e admiração, pela ajuda que sempre me deu com seu imenso conhecimento e paciência.

Ao Prof. Dr. Paulo Daniel Emmel, pela ajuda que me deu, com seu infinito conhecimento e sua exemplar didática, no doutorado, mestrado e na graduação.

Ao Prof. Dr. César Constantino, pelas aulas de eletrodinâmica e pelas conversas descontraídas onde sempre muito aprendi sobre física.

Ao Prof. Dr. Paulo Sergio Pizani pela atenção e ajuda em sanar todas as dúvidas que sempre tive.

Ao Prof. Dr. André Perrin, diretor de pesquisa CNRS do Institut des Sciences Chimiques de Rennes, University of Rennes 1 (França), que com seu imenso conhecimento, pode dar dicas valiosas na montagem do PLD e pelo curso oferecido em filmes finos.

Ao Dr. Subash Pai da empresa Excel Instruments (Mumbai – Índia), que mesmo não o conhecendo pessoalmente me ajudou muito na montagem do PLD com seu incomensurável conhecimento nesta área.

Ao Prof. Dr. Mario Cilense do IQ – UNESP por toda a ajuda e atenção que nos deu durante o início da montagem do PLD.

Aos amigos:

Aos grandes amigos que estiveram ao meu lado durante minha passagem pela UFRJ (Astronomia) e que a eles muito devo.

Ao Prof. Dr. Carlos Magno Silva da Conceição hoje professor da UFF, meu eterno companheiro e verdadeiro amigo que sempre esteve ao meu lado, nos momentos mais difíceis que passei e também nos mais felizes e que a ele muito devo.

A Sergio Pilling, Diana Pilling, Sandro Linhares de Oliveira Gomes, Wailã de Souza Cruz, Alessandro Ciapina, Alberto Silva Betzler, Carlos André Moraes de Siqueira (Panda), BA, Bruno, Flávia Requeijo, Luciana Rios, Prof. Dr. Sergei Puliaev (Observatório Nacional), Elias (Valongo), D. Iara Pilling, Sr. Paulo Guapyassu e Marcelo Piling.

Aos meus grandes amigos da UFSCar que muito aprendi com todos eles:

Alexandre Cacheffo, Cecilia Stari, pela paciência que tiveram e pela enorme ajuda que sempre me deram.

Ao Elmer Saavedra, Paulo Wilmar, Ricky Burgos Gavelán, Guilherme Caselato (Quebra – Quebra), Daniel Akamatsu, Nicolau (Lalau), Otávio (Marreco), Thiago Toledo, Adriano Alvares, Thiago Morano, Olavo Amorim, Jaldair, Davi, Javier Muñoz, Rafael Salla (Vó), André Silva, Thalita Tieme, Tania, Adelson, Paulo Lavoie, Jaime Zanin, Luciano Fabrício (Lulu), Danilo, Squio, James, Gaúcho, Daniel (Pinel).

Aos amigos do LIEC.

Dani, Luma, Rori, Ricas, Tati, Luiz Gorup e Madá.

A Valeria Longo pela imensa ajuda.

A Rose (LIEC-UNESP) por toda dedicação pela importação dos equipamentos.

Ao Zizo de empresa Import Now pela amizade e por toda atenção que deu na importação rápida dos produtos.

Também aos grandes amigos;

Cesar Eduardo Buda, Luiz Ângelo Galina, Paulo Rossano Rossdeutscher e Mauro Bautitz.

A todos os meus familiares.

Cichetto, Gregório e Quiles.

Ao meu tio Leonel Cichetto que muito me ajudou no início desta minha jornada.

Quero deixar também aqui meus agradecimentos especiais ao meu sogro Valnir Adriano Quiles (em memória) que nos deixou repentinamente. Este homem que muito me ajudou e que muita falta me faz. Sua maneira amável e feliz de ser como Pai e Avô nos deixa muitas saudades. Muito obrigado *Seu Valnir*.

Agradeço também as agencias de fomento CNPq, CAPES e FAPESP, pois sem a ajuda financeira das mesmas este projeto não seria realizado.

Resumo

Neste trabalho de doutoramento foi realizado o projeto de instrumentação de um sistema de deposição por laser pulsado – PLD (Pulse Laser Deposition), através da FAPESP/CEPID/CMDMC, para fabricação de filmes finos utilizando como fonte de energia externa um excimer laser pulsado de 248nm.

O projeto de instrumentação apresentado neste trabalho é pioneiro no Brasil, com estas características e finalidade, dedicado à deposição de filmes finos supercondutores de alta temperatura crítica pela técnica de PLD.

Filmes finos de YBCO ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) foram escolhidos para deposição, calibração e testes do sistema montado bem como na aprendizagem da técnica de deposição de filmes finos supercondutores.

O contexto deste trabalho é constituído de uma introdução histórica da técnica de deposição por ablação a laser, comparação de técnicas de deposição de filmes por métodos físicos, uma revisão breve da teoria de supercondutividade e da teoria de crescimento de filmes finos. Na parte experimental estão descritos, em detalhes, toda a montagem do sistema de deposição por PLD, análises de todos os parâmetros que dizem respeito a esta técnica e fabricação dos alvos utilizados nas deposições. Por fim estão descritos os resultados das técnicas de caracterizações utilizadas e aplicadas para estudo dos filmes finos depositados pela técnica de PLD.

Para análise dos filmes finos supercondutores foram utilizadas as técnicas de difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura (MEV – EDX) e medidas magnéticas de suscetibilidade DC.

Por ser pioneiro, este trabalho possibilita ao Grupo de Materiais e Dispositivos (GMD – DF/UFSCar) bem como ao CMDMC a se engajarem em novas pesquisas, não apenas em materiais supercondutores, mas também na fabricação de dispositivos a base de filmes finos como sensores, heteroestruturas de multi componentes, memórias RAM, eletrodos, polímeros, filmes finos biocompatíveis, efeito GMR, grafeno, entre outros, que podem ser fabricados de maneira precisa e controlada pela técnica de PLD.

Abstract

In this PhD work, the building of a PLD (Pulse Laser Deposition) system was accomplished with resources provided by FAPESP / CEPID / CMDMC, for the purpose of depositing thin films using an 248 nm pulsed excimer laser as external power source.

The project presented here demonstrates that this work has the distinction of being a pioneer in Brazil in which says respect to superconducting thin film deposition trough PLD technique.

Deposition of YBCO ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) thin films was the process chosen by us to calibrate and test the assembled system, as well as to learn the details of superconducting thin films deposition.

The context of this work consists in a historical introduction to the laser deposition technique, comparison of techniques for thin film deposition trough physical methods and a brief review of the superconductivity theory and the theory of thin film growth. In the experimental part, we describe the assembly of the PLD system in detail, as well as we describe the analysis of the principal parameters that say respect to the technique and the fabrication of the targets utilized in the deposition. Finally, we describe the results of the characterization techniques applied to the study of thin films deposited by PLD.

X ray diffraction(XRD), scanning electron microscopy (SEM) and DC magnetic susceptibility measurements were used to analyze the superconducting thin films.

Due to it pioneer condition, this work enables the Group of Materials and Devices (GMD - DF / UFSCar) as well as the CMDMC to engage in new research, not only in superconducting materials, but also in the fabrication of devices based on thin films, such as sensors, multi-components heterostructures, RAM memories, electrodes, polymers, biocompatible thin films, the GMR effect, graphene, among others, that can be fabricated precisely and controllably by the PLD technique.

Lista de Figuras

Figura 1 - Montagem esquemática de um sistema típico de sputtering.....	28
Figura 2 - Esquema de engrenagens do sistema de electron beam evaporation ¹⁶	31
Figura 3 - Esquema de montagem de um sistema MBE ¹⁷	34
Figura 4 - Diagrama esquemático do LMBE ²⁹	36
Figura 5 - Diagrama esquemático da montagem de um sistema de PLD.....	37
Figura 6 - Ilustração de uma montagem da câmara de vácuo utilizada no PLD. Na figura estão representadas as distâncias: Z distância entre o flange de entrada do heater e a superfície do substrato, S distância entre substrato e o alvo e T distância entre o flange de entrada do carrossel e a superfície do alvo. Também está indicado o ângulo θ entre a normal ao alvo e o feixe de incidência do laser.....	44
Figura 7 - Fixador de alvos do tipo carrossel para 6 alvos com flange de 8” ⁴⁰	45
Figura 8 - Aquecedor (heater) de 2” com flange de 8”. O que se observa neste tipo de aquecedor é um disco na parte superior que serve como blindagem que pode ser utilizado, por exemplo, durante a pré ablação do alvo ⁴⁰	47
Figura 9 - Esquema representando os modos diferentes de crescimento de filmes finos. Cada coluna representa um modo de crescimento e cada linha uma camada de deposição ⁴⁵	51
Figura 10 - Um diagrama de processos atômicos na nucleação de aglomerados tridimensionais de átomos do filme depositado sob a superfície do substrato ⁴⁹	52
Figura 11 - Energia de desadsorção atômica como função do número de camadas adsorvidas em três sistemas, Au em KCl, Xe em grafite e K em W. Cada sistema representa um modo diferente de crescimento ⁴⁶	53
Figura 12 - Modelo de nucleação heterogenia. Para uma nucleação mais fácil, resultando em uma boa aderência, o ângulo de contato, θ , deve ser pequeno ⁵⁰	53
Figura 13 - Imagem de HRTEM da interface de YBCO/STO na direção $\langle 100 \rangle$ do substrato ⁶⁸	59
Figura 14 - Representação esquemática de uma interface coerente entre um filme de YBCO e o substrato (a) e em (b) uma interface semi-coerente para o mesmo caso ³⁷	59
Figura 15 - Distribuição do tamanho de partículas ultrafinas de Fe feito sobre pressões de 0,1, 1,3, 13,3 e 200 kPa ⁷²	63
Figura 16 - Sinais iônicos da chama de ablação gerada por alvos de YBCO em diferentes pressões de oxigênio: (a) pressão de 20 mTorr, a escala horizontal vale 5 μ s/div; a escala	

vertical equivale a 1V/div, (b) 40 mTorr, a escala horizontal vale 5 μ s/div; a escala vertical equivale a 0,2V/div e em (c) 100 mTorr, a escala horizontal vale 5 μ s/div; a escala vertical equivale a 0,01 V/div ⁷³	65
Figura 17 - Taxa de deposição para o YBCO em um laser de 308nm e 3,3 J/cm ² . A diminuição na taxa de deposição ocorre em quase todos os materiais e é mais frequentemente observada com uma diminuição no tamanho e na luminosidade da chama de ablação. As duas curvas são referentes ao mesmo alvo, mas em diferentes ambientes ⁷⁷ , vácuo e oxigênio.....	67
Figura 18 - Conjunto de curvas de exposição para 6 alvos diferentes de YBCO ilustrando que a taxa de decaimento é independente da microestrutura dos alvos. A legenda se refere as densidades do alvos ⁷⁸	68
Figura 19 - Interação esquemática do laser com o alvo. (a) A irradiação do feixe do laser (com energia $h\nu$) atingindo o alvo inicialmente, (b) derretimento da superfície do alvo, (c) a vaporização do líquido e em (d) em seguida, ele é ionizado para formar o plasma, que é ejetado a partir da superfície do alvo.....	70
Figura 20 - Estágios da expansão da pluma em um ambiente de gás de fundo: a) movimento vertical da linha periférica da pluma b) movimento de um ponto na fronteira mais distante na direção z c) regiões com aumento de pressão em partes frontais da pluma d) onde de choque na parte frontal da pluma ⁸⁴	73
Figura 21 - Representação esquemática da distribuição angular da chama de ablação.	74
Figura 22 - Comprimento característico de London.....	78
Figura 23 - Distribuição espacial do parâmetro de ordem Ψ e o campo magnético H no limite de superfície normal/supercondutor ⁹⁰	79
Figura 24 – Dependência das características de supercondutores em bulk com o valor do parâmetro κ de Ginzburg-Landau. H_C e H_{ci} ($i = 1 - 3$) são explicados no texto e denotam os campos críticos para comportamentos em diferentes regiões dos supercondutores ⁹²	82
Figura 25 - Diagrama de fases de um supercondutor do tipo II mostrando a região onde o campo magnético aplicado é blindado do interior da amostra (Estado Meissner). A região onde há vórtices dentro da amostra (Estado Misto). A região onde há supercondutividade apenas numa camada na superfície da amostra (Supercondutividade superficial) e a região onde não há supercondutividade (Estado Normal).....	83
Figura 26 – (a) Campo magnético B(r) e o parâmetro de ordem ψ de uma linha de fluxo isolada, calculada a partir da teoria de Ginzburg-Landau para $\kappa = 2, 5$ e 20; (b) Rede de linha de fluxo triangular ⁹³	85

Figura 27 - Topologia do parâmetro de ordem ψ estado de multivórtice (esquerda) e de vórtice gigante (direita) com vorticidade 3. Em ambas as figuras as dimensões são $8\xi \times 8\xi$.	87
Figura 28 - Estrutura da Perovskita. As esferas azuis são de átomos de Oxigênio, verde são cátions menores e as laranjas são cátions maiores.	89
Figura 29 - Planos de CuO_2 separados por reservatórios de carga.	90
Figura 30 - A estrutura do YBCO. No centro o átomo de Y e os átomos de Cu nos quatro cantos. Quatro átomos de O desempenham diferentes papéis na cela unitária, dependendo de suas posições, e também, existem dois papéis diferentes desempenhados pelos átomos de Cu. As distinções O1, O2, O3, O4 e Cu1 e Cu2 identifica cada tipo de átomo.	92
Figura 31 - Imagem ilustrativa da mesa ótica vista lateralmente com as respectivas dimensões.	96
Figura 32 - Imagem lateral da mesa mostrando os suportes soldados na parte inferior da chapa de aço e as caixas de areia na parte superior de cada pé da mesa.	97
Figura 33 - Vista superficial da mesa representando os orifícios de fixação e o espaço reservado para o laser.	97
Figura 34 - Imagem do Excimer Laser COMPex Pro 201F.	98
Figura 35 - Teclado externo onde são inseridos todos os comandos do laser.	99
Figura 36 – Central de gases construída na parte externa ao laboratório.	100
Figura 37 - Representação esquemática indicando as ligações dos gases que alimentam o laser, bem como, as linhas de conexão e os reguladores nas saídas dos cilindros e próximo a entrada no laser (círculos laranja com detalhes vermelhos).	100
Figura 38 – Duto do sistema de exaustão do laser.	102
Figura 39 - Gráfico indicando a refletância versus comprimento de onda para o tipo de espelho utilizado. As linhas S e P se referem ao tipo de polarização <i>s</i> ou <i>p</i> .	103
Figura 40 – Espelho específico para 248 nm de 2 polegadas e 9,65 mm de espessura.	103
Figura 41 - Suportes de fixação dos espelhos com ajuste fino XYZ.	104
Figura 42 - Suporte da lente de distância focal de 30 cm com ajuste finos em XYZ já acoplada a flange de entrada da câmara de deposição.	105
Figura 43 - Transmitância (%) em comparação com o comprimento de onda do laser.	105
Figura 44 - Câmara de deposição de 12” da Kurt Lesker modelo SP – 1200S.	107
Figura 45 - Esquema da mesa de sustentação da câmara de deposição com as respectivas medidas.	108

Figura 46 - (a) Mass flow MKS. (b) Montagem dos controladores juntamente com as válvulas inseridas para se evitar o vazamento dos gases para dentro da câmara quando a mesma está em alto vácuo.	109
Figura 47 – Esquema de ligação dos gases que são admitidos no interior da câmara com indicação dos <i>mass flow</i> e o controlador.	109
Figura 48 - Gráfico de desempenho da bomba turbo. Os números 1, 2 e 3 referem-se respectivamente ao bombeamento com ambientes de N, He e H ₂	111
Figura 49 – Suporte com plataforma. Na imagem ainda se observa a bomba turbo e o anel anti vibração.	113
Figura 50 – Esquema da montagem completa do sistema de deposição do PLD. Na figura estão representados todos os dispositivos que fazem parte do sistema de vácuo e também suas respectivas ligações.	115
Figura 51 - Carrossel com dois motores de passo, suporte para seis alvos de 1 polegada. Na parte frontal do carrossel (à direita) é possível ver a placa de blindagem.	116
Figura 52 - Heater de 2 polegadas de diâmetro com tampa protetora e presilhas.	117
Figura 53 - Vista lateral da montagem do heater no suporte de movimentação. Flange de 6 polegadas com 6 entradas de uma polegada cada utilizada para a montagem e fixação do heater.	118
Figura 54 – Fish spine (isolante cerâmico) de alumina.	118
Figura 55 – Imagens da montagem final do sistema de PLD.	119
Figura 56 - DRX do pó após o processo de calcinação para amostra de Y ₁ Ba ₂ Cu ₃ O ₇	121
Figura 57 - Imagem da amostra final, alvo pronto, colada no suporte do carrossel.	121
Figura 58 – Representação do ciclo de preparação das amostras utilizadas como alvo.	122
Figura 59 - Suportes com presilhas com indicação das espessuras na parte superior onde se fixa o substrato.	123
Figura 60 - Substrato de STO fixado na parte superior do suporte.	123
Figura 61 - Suportes com o mesmo diâmetro da placa já existente no heater com hastes e presilhas soldadas. Cada suporte tem espessura diferente que variaram de 0,6 mm a 0,8 mm.	124
Figura 62 - Suporte com as mesmas dimensões da placa já existente no heater com substrato fixado pela presilha.	125
Figura 63 - Tamanhos de spots diferentes de acordo com a distância da lente convergente em relação ao alvo. Na parte inferior de cada imagem de spot está indicada a distância, em cm, da lente até o alvo dentro da câmara. Todas as imagens estão na mesma escala para	

efeito de comparação. A medida de 7mm representa o tamanho vertical do primeiro spot.	125
Figura 64 - Rampa (geral) utilizada durante a deposição.	128
Figura 65 - Difratoograma de raio-X para filme de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crescido em substrato de STO. Os picos (003) e (006) coincidem com os picos do substrato (100) e (200).	129
Figura 66 – Difratoograma de raios-X de um filme fino de YBCO depositado em substrato de STO (100).	130
Figura 67 - Imagem obtida por MEV do filme 19 com aumento de 2000 X mostrando a presença de <i>droplets</i> com tamanhos médios de 5 μm . Este filme foi depositado com temperatura de 750°C pressão de $1,9 \times 10^{-1}$ mbar com distância entre alvo substrato de 5 cm.	131
Figura 68 - Imagem obtida por MEV do filme 24 com aumento de 2000 X mostra a presença de <i>droplets</i> com tamanho médio de 1 μm . Filme depositado com temperatura de 760°C pressão de $2,1 \times 10^{-1}$ mbar com distância entre alvo substrato de 6,5 cm.	132
Figura 69 - Imagem obtida por MEV do filme 2 com aumento de 2000 X. A imagem mostra a presença de <i>droplets</i> com tamanho médio de 6 μm . Filme depositado com temperatura de 860°C pressão de $1,6 \times 10^{-1}$ mbar com distância entre alvo substrato de 4,6 cm.	132
Figura 70 - Imagem do Filme 27 depositado em temperatura de 700°C com distância alvo substrato de 6,5 cm e pressão de 2×10^{-1} mbar.	134
Figura 71 - Os mais comuns espécimes morfológicamente observados em deposição de filmes finos de YBCO por PLD. (a) <i>droplet</i> , (b) partículas <i>outgrowth</i> , (c) needles orientados no eixo <i>a</i> , (d) vales devido à rugosidade na superfície do filme. Todos os marcadores presentes nas figuras são de 1 μm de comprimento ¹¹⁶	135
Figura 72 - Imagem obtida por MEV com aumento de 60.000 X para o filme 24, depositado com pressão de $2,1 \times 10^{-1}$ mbar com fluxo de oxigênio de 88 SCCM, temperatura de 760°C e distância entre o alvo e o substrato de 6,5 cm.	136
Figura 73 - Imagem obtida por MEV com aumento de 60.000 X para o filme 26 depositado com pressão de $7,4 \times 10^{-2}$ mbar com fluxo de oxigênio de 23 SCCM, temperatura de 770°C e distância entre o alvo e o substrato de 6,5 cm.	136
Figura 74 - Imagem obtida por MEV com aumento de 60.000 X para o filme 19 apresentando uma espessura de aproximadamente 220nm.	137
Figura 75 - Imagem obtida por MEV com aumento de 60.000 X para o filme 24 apresentando uma espessura de aproximadamente 650nm.	138

Figura 76 - Magnetização x temperatura para uma amostra de YBCO apresentando uma temperatura crítica próxima de 90K. 140

Lista de Tabelas

Tabela 1 - parâmetros otimizados para uma deposição típica de filmes de YBCO por sputtering.	28
Tabela 2 - Comprimentos de onda atingidos com os respectivos gases utilizados	41
Tabela 3 - Mistura Excimer utilizada para o tipo de laser pulsado utilizado neste trabalho, o comprimento de onda para esta mistura é de 248nm.....	42
Tabela 4– Algumas dimensões do YBCO.....	93
Tabela 5 – Parâmetros atingidos pelo laser pulsado.....	98
Tabela 6 - Especificações da câmara de vácuo. As medidas das portas estão em polegadas, geralmente utilizadas nos padrões de medidas americanos. CF é o tipo de conexão com o O-ring. CF (<i>ConFlat</i>) que utiliza uma junta de vedação de cobre e existe uma espécie de “faca” que comprime a junta de cobre vedando a porta de tal maneira a atingir vácuos da ordem de 10^{-13} torr.	106
Tabela 7 – Reagentes com as respectivas purezas utilizados na fabricação dos alvos....	120
Tabela 8 - Principais parâmetros utilizados na deposição dos filmes apresentados neste trabalho.	128
Tabela 9 – Resultado da medida de EDX realizada na superfície lisa do filme 24.....	134
Tabela 10 – Parâmetros otimizados em relação aos resultados dos filmes depositados.	139

Sumário

1. Introdução.....	21
2. Técnicas de Deposição de Filmes Finos	25
2.1. Processos Físicos.	27
2.1.1. Dc/Rf Diode Sputtering	27
2.1.3. Ion Beam Sputtering	29
2.1.4. Electron Beam Evaporation.....	30
2.1.5. Molecular Beam Epitaxy	32
2.1.6. Epitaxia por Laser de Feixe Molecular.....	35
3. A técnica de Deposição por Laser Pulsado	37
3.1. Excimer Laser	40
3.2. Mistura dos gases.....	42
3.3. Câmara do sistema de deposição.	42
3.4. Suporte dos alvos	44
3.5. Aquecedor.....	46
3.6. Ótica.....	47
3.7. Sistema de vácuo	48
4. Teoria de crescimento de filmes finos.....	50
4.1. Nucleação e crescimento de filmes finos.....	51
4.2. Filmes finos supercondutores	55
4.3. Substratos.....	57
4.4. Tratamento pós deposição	60
4.5. Ambiente de gás.....	61
4.6. Distância alvo substrato	66
4.7. Taxa de repetição	66
4.8. Interação Laser-Alvo	68
4.9. Interação entre a chama de ablação e o laser	70

4.10.	Expansão da chama de ablação	72
4.11.	Orientação da Chama de Ablação	74
5.	Teoria da Supercondutividade.....	76
5.1.	Equações de London	76
5.2.	Teoria de Ginzburg-Landau	78
5.3.	Supercondutores do Tipo I e Tipo II.....	81
5.4.	Quantização do Fluxo	84
5.5.	Estado de vórtices	84
5.6.	Supercondutividade Mesoscópica.....	86
6.	A estrutura dos supercondutores de alta temperatura crítica	89
6.1.	A estrutura do $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$	91
7.	Motivação deste trabalho.....	95
8.	Atividades Experimentais e Resultados	96
8.1.	Mesa Ótica	96
8.2.	Laser.....	98
8.3.	Gases do Laser	99
8.4.	Sistema de exaustão do laser	101
8.5.	Sistema ótico.....	102
8.6.	O sistema de deposição.....	106
8.6.1.	A câmara de vácuo	106
8.6.2.	Mesa de sustentação da Câmara de Deposição.	107
8.6.3.	Sistema de Gases da Câmara de Deposição	108
8.6.4.	Bombas Turbo e Mecânica	110
8.6.5.	Medidores de vácuo.....	113
8.6.6.	Carrossel.....	115
8.6.7.	O aquecedor.....	116
8.7.	Preparação dos alvos.....	120

8.8. Fabricação dos filmes finos	122
8.9. A preparação dos filmes de YBCO.....	128
9. Caracterizações.....	131
9.1. Medidas realizadas por MEV – EDX	131
9.2. Medidas de espessuras	137
10. Medidas Magnéticas.....	140
11. Discussão e Conclusões	142
12. Bibliografia.....	144

1. Introdução

A ideia de depositar filmes finos utilizando um laser vem desde a década de 1960 com os trabalhos de Smith e Turner¹ em 1965 que utilizaram um laser de rubi para se tentar depositar filmes finos semicondutores. Devido à potência do pico do laser ser insuficiente e também de pulsos longos do mesmo e a não coerência da evaporação estes trabalhos não foram convincentes.

Com o passar do tempo tentaram utilizar outros tipos de lasers tais como CO₂ e de Nd, mas não obtiveram muito sucesso como, por exemplo, na conservação da estequiometria dos alvos que é de fundamental importância para deposição de um filme fino. No caso dos lasers de CO₂ com comprimento de onda de 10,6 μm tornou-se possível à evaporação de muitos materiais que não absorvem a luz visível. Por causa da maior profundidade de absorção para os fótons de comprimento de onda de 10,6 μm uma camada de líquido era formada pela irradiação do laser e que era espessa e podia causar efeitos indesejáveis tais como jatos de partículas de tamanho micrométrico e às vezes desvios na coerência da evaporação. Na época a qualidade dos filmes era bem inferior quando comparada com os filmes depositados com as técnicas existentes hoje. A técnica de deposição de filmes PLD (*Pulsed Laser Deposition ou Deposição por Laser Pulsado*), também conhecida como Laser Ablation (Ablação a Laser), permaneceu em pesquisa e desenvolvimento por muitos anos, na verdade, por algumas décadas.

Com o passar dos anos o progresso na tecnologia dos lasers fez com que os mesmos adquirissem alta potência, curta duração de pulsos, melhor estabilidade e baixo custo fazendo assim com que as pesquisas na técnica de PLD, ou o que seria chamada mais tarde de PLD, aumentassem.

Durantes a década de 1970 dois grandes desenvolvimentos deram uma nova dimensão a técnica de deposição com laser. O primeiro foi à presença de uma eletrônica confiável que fez com que os lasers pudessem gerar curtos pulsos com picos de alta potência que podiam atingir 10⁸ W/cm².

O segundo avanço técnico significativo foi o desenvolvimento da alta eficiência do gerador de segundo harmônico para fornecer uma radiação de curto comprimento de onda. Conseqüentemente a profundidade de absorção é reduzida e os “salpicos” (geralmente indicados como *splashing* na literatura) nos filmes depositados são

reduzidos. Além disso, um volume menor aquecido no alvo favorece uma evaporação coerente.

Juntos, estes dois desenvolvimentos aumentaram a quantidade de materiais utilizados na técnica que seria mais tarde conhecida como PLD e, também, ajudaram a melhorar a qualidade dos filmes. O que aconteceu nestes anos é que outras técnicas bem estabelecidas de crescimento de filmes finos eram utilizadas no lugar da técnica PLD fazendo com que esta técnica permanecesse desconhecida pela maioria dos pesquisadores que trabalhavam com filmes finos.

Já na década de 1980, com a acessibilidade e a melhoria na qualidade dos lasers, muitos grupos de pesquisa se juntaram para aperfeiçoar a técnica de ablação a laser e, pela primeira vez, cresceram filmes finos semicondutores e também heteroestruturas por esta técnica com qualidade comparável aos filmes crescidos por outras técnicas já existentes na época como MBE (Molecular Beam Epitaxy).

O sucesso do crescimento *in-situ* de filmes supercondutores de alta temperatura crítica fabricados por PLD aconteceu no final dos anos de 1980. A partir de 1987, surgiu o grande interesse para este campo de pesquisa, nesta época o número de pesquisadores nesta área passou de algumas dezenas para centenas de grupos por todo mundo. A versatilidade experimental e acessibilidade da técnica tornou possível a pesquisa de uma nova fronteira a ciência dos materiais. Nos últimos anos a técnica de PLD vem se tornando muito atraente pelo seu baixo custo e pela imensa versatilidade que permite variar os parâmetros sobre um vasto leque de possibilidades tais como, densidade do fluxo do plasma, grau de ionização, energia de ionização, temperatura do substrato e a disposição geométrica dos equipamentos dentro da câmara de deposição.

Como é de amplo conhecimento, mesmo para pesquisadores que não são da área de supercondutividade, as primeiras notícias sobre os supercondutores de alta temperatura crítica (HTS) foram anunciadas em 1986 em um congresso em Boston da *Materials Research Society*. Poucos anos depois, pôde-se utilizar *flashes* de luz de laser para gerar um “*spray*” atômico para produzir filmes finos HTS com espessuras de alguns nanômetros. Esta é a técnica de deposição PLD e oferece muitas aplicações em circuitos integrados e opto eletrônicos para micromecanismos, implantes médicos, películas para recobrimento além de servir de base para o estudo de física básica de diversos fenômenos físicos.

Em 1987 em um encontro da American Physical Society em New York foi incluída uma sessão especial sobre os HTS e a sala onde fora realizada esta sessão ficou

pequena para acomodar o número de ouvintes. Toda a sessão foi televisionada e transmitida para e multidão que estava fora da sala, mais tarde ficou conhecida como “Woodstock da física”. O que se escuta falar hoje em dia é que os palestrantes foram aplaudidos como “Rock Stars” e que as discussões continuaram até altas horas da madrugada. Posteriores encontros como este estimularam consideravelmente a pesquisa dos HTS a partir de filmes finos compostos de multicomponentes óxidos, que consistem de oxigênio e combinação de cátions, como Ítrio, Bário e o Cobre. Naquela época os esforços já pareciam muito promissores.

Os pesquisadores que trabalhavam com supercondutores já vinham tentando fabricar filmes finos utilizando laser para explorar a possibilidade de estudar suas propriedades por terem qualidades superiores, ou diferentes, de outros tipos de materiais em bulk, pois já se sabia que a espessura do filme podia realmente afetar o comportamento supercondutor do mesmo. Trabalhos posteriores² mostraram que a temperatura de transição supercondutora oscila com a espessura do filme.

Logo após estes excitantes encontros um pesquisador na área de supercondutividade chamado T. Venkatesan decidiu usar um laser pulsado para evaporar amostras de YBCO com estequiometria 123³, ($Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$), para depositar filmes em uma superfície, substrato, e ver se os filmes obtidos possuíam as mesmas composições e estequiometrias das amostras originais (alvos).

Vale a pena mencionar que nestes processos convencionais de evaporação, em uma dada temperatura, faz-se a evaporação dos elementos que estão presentes no alvo em taxas diferentes. No caso do composto YBCO imaginava-se que o Bário iria evaporar mais rapidamente que o Cobre e o Ítrio seria o mais difícil de se evaporar levando assim a obter um filme resultante diferente da composição do alvo. No entanto, Venkatesan raciocinou que usando um excimer laser deveria gerar uma evaporação de não equilíbrio, pois apenas uma fina camada superficial sobre o alvo é penetrada em um tempo de algumas dezenas de nanosegundos, já que o laser utilizado seria pulsado.

Poucos dias depois Venkatesan e seus alunos Xindi Wu e Dirk Dijkamp³ usaram um laser pulsado para evaporar um alvo de YBCO que foi depositado em um substrato de carbono para análise da composição. Surpreendentemente o processo de PLD reproduzira a composição exata do alvo para todos os cátions no filme.

Embora a evaporação a laser já havia sido utilizada anteriormente para fazer uma variedade de filmes a natureza do não equilíbrio do curto pulso de aquecimento do laser não tinha sido totalmente explorada ou compreendida. O trabalho de Venkatesan e de

seus colegas serviu como uma primeira demonstração de que a composição de filmes finos de multicomponentes é preservada por meio do aquecimento da superfície (não equilíbrio) gerado por um laser ultravioleta pulsado. Esta descoberta gerou uma nova maneira de fabricação de filmes finos de multicomponentes. Hoje a técnica de PLD é uma das mais utilizadas para se crescer filmes finos em processos de materiais com multicomponentes.

2. Técnicas de Deposição de Filmes Finos

No século passado foram desenvolvidas várias técnicas de deposição de filmes finos e estas mudaram radicalmente a indústria eletrônica e conseqüentemente nosso modo de vida. Alguma forma de tecnologia de filmes finos, na maioria de vezes, está presente nos dispositivos da tecnologia moderna.

Logo após a descoberta de Bednorz e Müller⁴ dos HTS, a preparação e a investigação dos filmes finos supercondutores de alta temperatura crítica se tornaram de interesse por muitos grupos de pesquisa. É bem conhecido que foi desenvolvido um vasto número de técnicas para a deposição de filmes finos e aplicadas com sucesso muito antes da descoberta da supercondutividade de alto T_c . Contudo a deposição dos filmes finos de HTS encontraram alguns problemas causados por estes materiais. Muitos deles são materiais de multicomponentes e complexos com fatores complicados para serem controlados na composição do filme e estes fatores tem uma significativa influência nas propriedades físicas do filme. Conseqüentemente, cada processo de deposição é afetado por alguns problemas e cada processo tem suas vantagens e desvantagens.

Baseado nas condições de preparação, as técnicas de deposição de filmes podem se dividir basicamente em duas maneiras que são:

- Processos Químicos.
- Processos Físicos.

Nas técnicas que envolvem processos químicos, como por exemplo Deposição Química de Vapor (CVD), um material sólido é depositado a partir de um vapor por uma reação química que ocorre sobre ou na vizinhança de um substrato que pode ser descrita esquematicamente pela reação.



As características específicas destes processos permitem obter filmes uniformes, aderentes, com baixa porosidade, mesmo em substratos de formas complexas. As velocidades de deposição são controláveis pelas atividades dos reagentes, temperatura do substrato e pressão total. Como desvantagem pode-se citar que nestes processos existe um grande número de variáveis envolvidas, como no caso do CVD, que requer um elevado número de testes para obter os parâmetros corretos de crescimento dos filmes finos.

Nos processos físicos o alvo, que é o material que será depositado, é transformado em vapor por um processo físico térmico ou colisão, e então, este vapor é

direcionado para um substrato em um ambiente de alto vácuo ou plasma gasoso em baixa pressão, onde se condensam formando uma película (filme) do material.

Estes processos possuem a vantagem de depositarem filmes em temperaturas mais baixas como em alguns processos químicos, como por exemplo o CVD, assim pode-se depositar praticamente quase qualquer material. Além disso, temperaturas mais altas implicam na inclusão de impurezas e defeitos de interface.

Tipicamente, os processos físicos são utilizados para produção de filmes que variam de nanômetros a micrometros de espessura. As taxas de deposição para estas técnicas variam na faixa de 1 a 100 Å/s.

A seguir são listadas algumas das principais técnicas de orientação e crescimento de filmes utilizadas na fabricação dos supercondutores cerâmicos de alta temperatura crítica, como o YBCO, separadas de acordo com a força motriz que induz essa orientação.

Nas técnicas de orientação induzidas pelo substrato, devemos salientar as que produzem filmes finos de elevada qualidade estrutural, boa aderência e com propriedades supercondutoras equivalentes às dos monocristais.

As técnicas abaixo descritas aplicam-se de acordo com as possíveis utilizações do material fabricado.

- Processos físicos:
 - Sputtering
 - Dc/rf Diode sputtering
 - Magnetron sputtering.
 - Ion bean sputtering.
 - Evaporação
 - Eletron Bean Evaporation
 - Molecular Bean Epitaxy
 - Pulsed Laser Deposition
 - Laser Molecular Bean Epitaxy
 - Thermal Plasma Flash Evaporation
- Processos químicos:
 - Metal-organic Deposition Method
 - Chemical Vapor Deposition Method
 - Metal-organic Chemical Deposition Method
 - Combustion Chemical Vapor Deposition Method

- Dip Coating
- Sol-gel Method
- Liquid Phase Epitaxy

Como este trabalho trata de uma técnica de deposição de filmes finos por processo físico, a seguir, serão descritas, sucintamente algumas das principais técnicas desta área para efeito de comparação com a técnica de PLD que será detalhada no capítulo 3.

2.1. Processos Físicos.

2.1.1. Dc/Rf Diode Sputtering

A técnica de sputtering (pulverização) é uma das técnicas de deposição mais utilizadas atualmente para crescimento de filmes finos de HTS, principalmente devido à simplicidade do processo físico envolvido e suas peculiaridades, versatilidade e flexibilidade para alterações e personalizações.

A técnica de sputtering pode suportar altas pressões de gases proporcionando ainda uma taxa de crescimento controlável. Nesta técnica os alvos podem ser utilizados em atmosfera de oxigênio, por isto é que o sputtering torna-se atrativo para crescer filmes finos óxidos supercondutores que necessitem de altas taxas de pressão parcial de oxigênio.

Entre todos os equipamentos de sputtering o tipo mais simples é o sistema de diodo dc, mostrado na Figura 1, o sistema é composto por um par de diodos planos onde um dos eletrodos é um catodo e o outro um anodo. A superfície do catodo é o alvo, que neste caso, é o material que será depositado e o substrato é colocado no anodo. A câmara do sputtering é preenchida com um gás, geralmente argônio a 0,1 Torr ($\sim 0,13$ mbar). A descarga luminescente é mantida sob a aplicação de uma voltagem dc entre os eletrodos. Os íons de Ar^+ gerados pela descarga são acelerados e bombardeiam o alvo resultando na deposição do filme fino no substrato. Na Tabela 1 abaixo são mostrados alguns exemplos de parâmetros otimizados para uma deposição típica de filmes de YBCO por sputtering⁵.

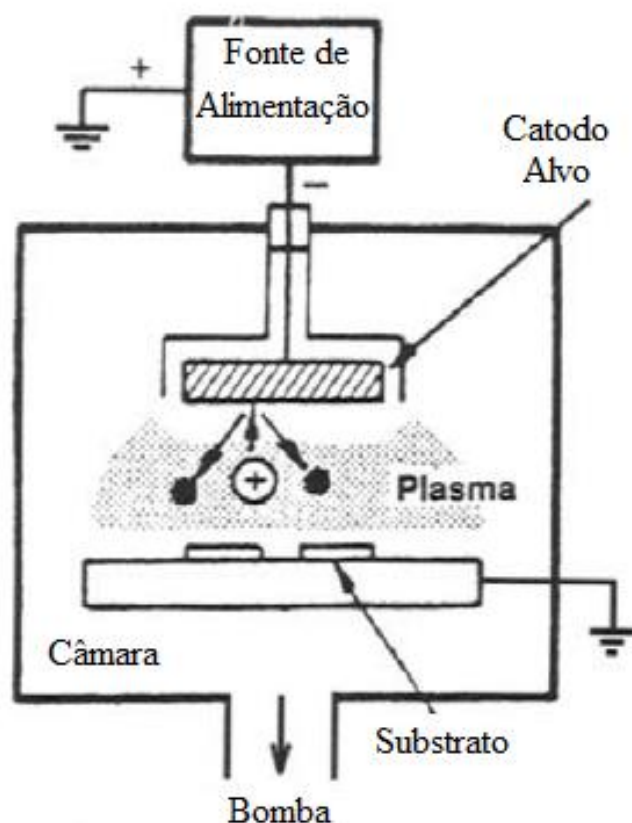


Figura 1 - Montagem esquemática de um sistema típico de sputtering.

No sistema dc se os alvos são isolantes a descarga de pulverização não pode ser sustentada, pois a acumulação de carga do material do alvo sem condutividade irá levar a zero a diferença de potencial entre o anodo e o catodo que neste caso faz com que se torne impossível que ocorra a descarga de pulverização. Para se manter esta descarga com um alvo isolante uma voltagem rf é fornecida ao alvo. Este sistema é chamado de rf-diode sputtering.

Alvo	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x} - 1 polegada.
Substrato	(100) MgO
Pressão do gás de sputtering	3 Torr de Ar e 0,5 Torr de O ₂
Temperatura do substrato	923 – 973 K
Taxa de pulverização	2 nm/min
Distância entre alvo e substrato	16 mm
Espessura típica dos filmes	500 – 1000 nm
Resistencia do filme a temperatura ambiente	10 Ω

Tabela 1 - parâmetros otimizados para uma deposição típica de filmes de YBCO por sputtering.

2.1.2. Magnetron Sputtering

No sistema Magnetron Sputtering, um campo magnético pode mover os elétrons para perto da superfície do alvo, e então, os mesmos podem ser acelerados pela aplicação de uma diferença de potencial para ionizar o gás de argônio para aumentar a densidade do plasma e também aumentar, eficazmente, a taxa de pulverização catódica na superfície do alvo. A finalidade da utilização de um campo magnético em um sistema de pulverização é utilizado para se fazer um uso mais eficiente dos elétrons e produzir uma ionização mais eficiente. Devido à baixa pressão utilizada, as partículas pulverizadas que atravessam o espaço entre o alvo e o substrato encontram poucas colisões, o que resulta em uma taxa de eficiência de deposição mais elevada do que os sistemas de deposição de pressão mais elevadas⁶.

No sentido de larga produção, o sistema sputtering se mostra um método muito eficiente, mas a questão mais agravante deste método é um efeito chamado de íons negativos⁷. Este efeito, algumas vezes, provoca vários problemas graves, tais como uma grande diferença na composição entre o alvo e o filme depositado, interdifusão com o substrato e a deterioração na cristalinidade do filme crescido.

Investigações desta técnica indicam que as propriedades dos filmes são muito sensíveis aos parâmetros do processo de deposição tal como os modos rf ou dc⁸, composição do gás, reativo ou não reativo⁹, configurações entre o substrato e o alvo¹⁰ e outros parâmetros como potência¹¹, temperatura do substrato¹⁰ e pressão do gás durante a deposição¹².

A escolha de se utilizar a voltagem rf ou dc que é aplicada ao catodo de pulverização está ligada, na maioria das vezes, ao estado de condutividade exigida ao experimento em questão. Como uma regra geral, a voltagem dc é mais apropriada quando se deseja uma pulverização mais precisa da estequiometria do alvo que é o caso dos filmes finos de HTS. Neste caso a pressão de oxigênio é extremamente importante.

2.1.3. Ion Beam Sputtering

A técnica de deposição Ion Beam Sputtering (IBSD) foi uma das primeiras técnicas a ser utilizada para deposição de filmes supercondutores, principalmente pelo fato do processo ser bem compreendido bem como também uma montagem relativamente fácil¹³.

O princípio da técnica IBSD é baseado no feixe de íons de argônio bombardeando o alvo. Geralmente os íons de argônio são gerados em um canhão de

Kaufman¹⁴ e são acelerados diretamente em direção ao alvo para bombardear sua superfície que está orientada a um ângulo de 45° em relação ao feixe de íons. O substrato é colocado à frente do alvo de maneira que as partículas que escapam (são ejetadas) do alvo causado pelo bombardeamento são diretamente depositadas através do processo de reação com o gás. No caso de crescimento de filmes finos HTS o gás utilizado é o oxigênio que é injetado próximo a superfície do substrato. A reação entre o gás e as partículas que são ejetadas do alvo é auxiliada pelo aquecimento do substrato para assegurar a formação da estrutura e as propriedades desejadas no filme.

Algumas vantagens em se utilizar a técnica IBSD são:

1 – O feixe de íons e a energia são determinados pela estrutura da fonte de íons e as condições de operação, neste caso, estes dois parâmetros podem ser considerados independentes do potencial do alvo e do substrato. Portanto, é possível um controle um tanto mais preciso das condições de pulverização.

2 – Selecionando um potencial para o alvo o bombardeamento no substrato por elétrons secundários e por íons secundários podem ser evitados. Desta forma pode-se evitar o aumento da temperatura do substrato e danos causados no crescimento do filme.

3 – A taxa de deposição do filme é menor comparada com a técnica de pulverização por plasma. Portanto, através de uma pulverização periódica de diferentes tipos de alvos podem ser fabricados filmes finos de multicamadas.

2.1.4. Electron Beam Evaporation

A base da técnica Electron Beam Evaporation (Evaporação Aquecida por Feixe de Elétrons) assemelha-se a um evaporador térmico com base em aquecimento por resistência elétrica. Esta técnica é dividida em três seções: o canhão de elétrons, as lentes de deflexão magnética, e o evaporador contendo o aquecedor. O feixe formado no canhão de elétrons atravessa as lentes magnéticas, e é focado na amostra. A técnica utilizando o feixe de elétrons como aquecedor diferencia-se dos métodos com resistências elétricas de duas formas: a energia de aquecimento é provida ao topo da amostra pela energia cinética do feixe de elétrons, enquanto esta é mantida em uma cavidade ou forno resfriado por água; o aquecimento por feixe de elétrons permite alcançar temperaturas limitadas, apenas pela radiação e condução de calor do forno. Amostras contidas em um forno resfriado a água não significa, necessariamente, que reagirão com o forno, mas que se obterá um recipiente quase homogêneo.

O sucesso na deposição de filmes finos utilizando aquecimento por feixe de elétrons é muito mais dependente da tecnologia atual do que o método por sputtering. A quantidade de amostra necessária para a deposição feita com feixe de elétrons é pouco maior que 1cm^3 e também a seleção e o controle das condições de crescimento são de extrema importância para que o filme seja depositado corretamente.

A taxa de deposição é altamente influenciada pelas características do canhão de elétrons e pela volatilidade do material¹⁵. Para fundir materiais, essa taxa aumenta conforme aumenta-se a densidade de potência (W/m^2) (diminuindo o tamanho do spot do feixe) durante a liquefação, até o limite de dissipação de potência. Com materiais semifundidos e sublimando, que não conseguem absorver toda a potência do feixe, a potência e a taxa de crescimento podem ser incrementadas aumentando-se a área de spot do feixe.

A Figura 2 demonstra um esquema deste sistema de cilindros acoplados¹⁶. Ele inclui três câmaras interconectadas de alto-vácuo – uma para o recozimento das fitas de Ni, uma para a deposição por feixe de elétrons das camadas e outra para a deposição dos filmes precursores de $\text{Y-Ba}_2\text{F}_2\text{-Cu}$.

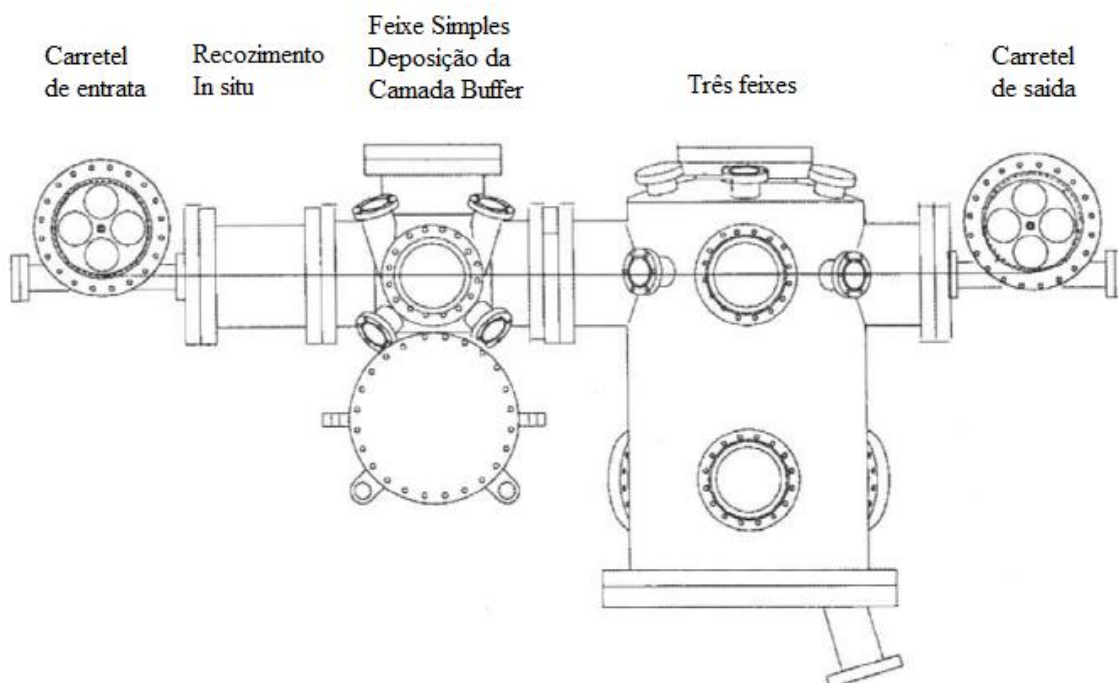


Figura 2 - Esquema de engrenagens do sistema de electron beam evaporation¹⁶.

Quatro pontos devem ser observados para a deposição correta de filmes finos através do método de evaporação por feixe de elétrons:

- (1) Utilizar amostras com a maior área por unidade de volume possível. Não são recomendadas tentativas de evaporação com materiais pulverizados ou granulados.
- (2) Utilizar o maior volume possível do forno, considerando-se o formato disponível da amostra e o filme desejado.
- (3) Utilizar a maior área de spot possível, mas manter dentro da taxa de deposição desejada.
- (4) Aumentar a área de spot caso o aumento da potência do feixe esteja crescendo os filmes desproporcionalmente ou com poros.

2.1.5. Molecular Beam Epitaxy

A técnica MBE possui uma característica distinta frente as outras técnicas apresentadas aqui, uma vez a pressão de base extremamente baixa que possibilita aplicar uma análise utilizando o *Reflection High Energy Electron Diffraction* (RHEED - Difração por Elétrons Refletidos de Alta Energia) durante o crescimento de um filme de camada única. Os componentes individuais que formam o filme são evaporados de diferentes amostras. As fontes de evaporação podem ser realizadas pelo método de aquecimento por feixe de elétrons, ou pelo método convencional de aquecimento por resistência elétrica. Na maioria dos casos, oxigênio ou ozônio ativos são aplicados ao substrato para compensar a baixa pressão de gás reativo. A Figura 3 apresenta um esboço de um sistema MBE modificado¹⁷. O sistema é equipado com um canhão RHEED ligado a um sistema de gravação de vídeo, e com um tubo de sublimação feito de titânio, que tem se mostrado muito efetivo em aprisionar oxigênio e hidrogênio.

Com o advento do MBE, filmes finos complexos podem ser produzidos pela técnica de multicamadas. Nesta técnica, os componentes individuais, ou compostos adequados desses componentes, são depositados separadamente e em sequência para formar uma estrutura de finas camadas que constituem a composição homogênea desejada por difusão após o recozimento. Para que ocorra a completa interdifusão durante o recozimento, formando assim, a fase supercondutora, é necessário que a espessura do filme seja suficientemente pequena para cada camada, e que a temperatura seja suficientemente alta (acima de 800°C). Para prevenir que difusões indesejadas vindas do substrato ocorram em consequência da alta temperatura de recozimento, toda a estrutura do sistema de multicamadas do supercondutor é separada do substrato por uma camada *buffer* resistente à difusão, como o Ag¹⁸ ou ZrO₂¹⁹. Baixas taxas de deposição são essenciais para garantir a

formação de um filme homogêneo e sem defeitos. Após o recozimento, as proporções de espessura para cada componente individual do filme determina sua composição estequiométrica.

Um grande número de tentativas utilizando esta técnica foi feito com o intuito de se preparar um filme óxido supercondutor com temperatura crítica elevada. Contudo, supercondutores óxidos são cerâmicas que possuem estrutura de camadas e grandes celas com inúmeras espécies de cátions, o que torna o crescimento de um filme com camadas planas mais difícil do que os de compostos III/V. Suas propriedades supercondutoras são regidas pela quantidade e ordenação/disposição de átomos de oxigênio em sua estrutura. No entanto, a presença de oxigênio na câmara de MBE é prejudicial ao processo. Além disso, alguns desses materiais possuem elementos como o ítrio, que possui alto ponto de fusão e baixa pressão quando vaporizado. Isto oferece novos desafios para as células de efusão utilizadas em MBE. Consequentemente, há de se enfrentar vários problemas técnicos adicionais quando se utiliza uma câmara normal de MBE para preparar filmes finos óxidos com altos T_c .

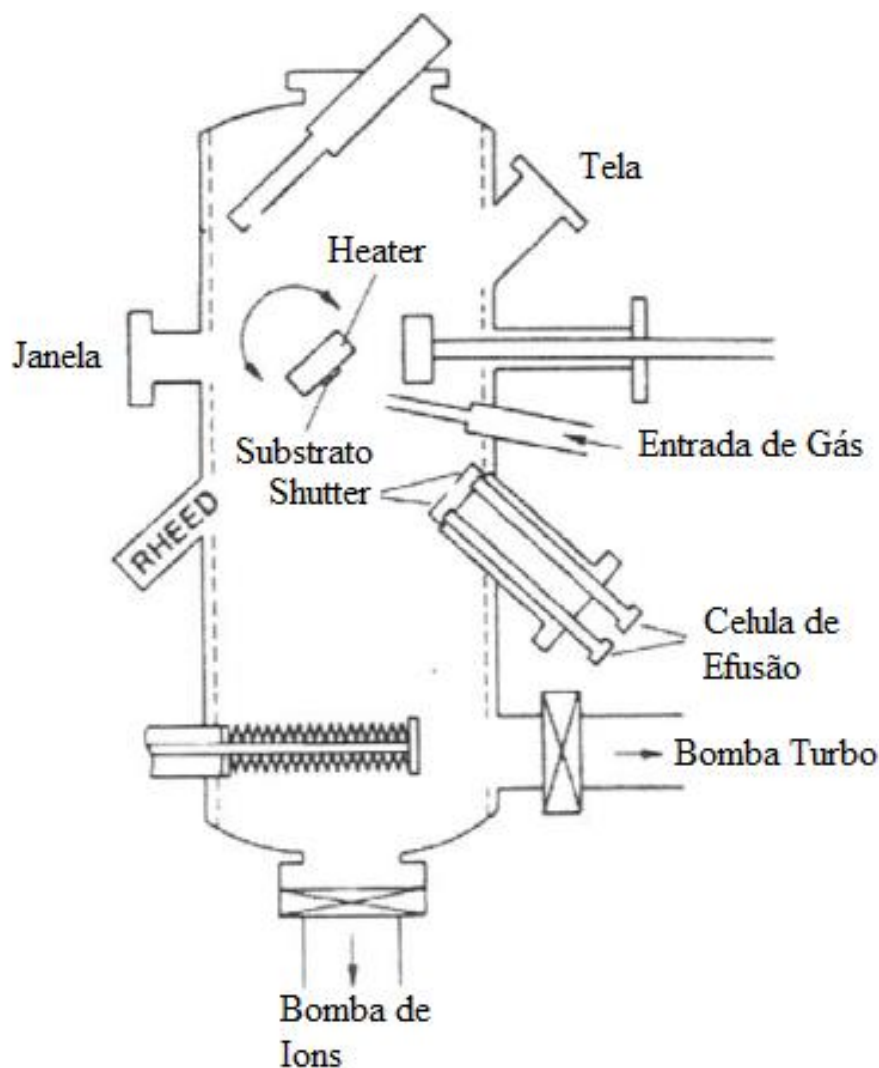


Figura 3 - Esquema de montagem de um sistema MBE¹⁷.

Após os trabalhos pioneiros de Webb²⁰ e Kwo²¹, que fizeram grandes progressos no estudo da epitaxia por MBE em filmes finos com altas temperaturas críticas, Kwo e outros parceiros²² utilizaram oxigênio atômico junto a canhões de feixes de elétrons, conseguindo obter filmes finos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ de alta qualidade. O uso de ozônio puro (O_3) utilizado em um trabalho apresentado por Berkley²³ como agente oxidante foi bem sucedido em alcançar a completa efusão da célula de evaporação, e crescimento *in situ* de supercondutores óxidos a pressão suficientemente pequena. Kawai²⁴ desenvolveu uma técnica de epitaxia por laser molecular para crescer filmes supercondutores de bismuto (Bi). Wang²⁵ foi bem sucedido em usar cadinhos de Y_2O_3 para evaporar ítrio na preparação de filmes de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$.

A possibilidade de utilizar MBE para crescer precisamente filmes com camadas atômicas controladas, sem nenhuma macropartícula, é o que torna o MBE uma

ferramenta tão poderosa para investigar problemas na formação de interface, na nucleação, e no modo de crescimento do filme. O MBE se mostrou viável, também, para a deposição de filmes de multicamadas de espessura de apenas algumas celas unitárias.

2.1.6. Epitáxia por Laser de Feixe Molecular

Esta técnica se assemelha muito com a técnica de PLD com um RHEED e injeção de oxigênio molecular acoplados na câmara de deposição. A Figura 4 apresenta um diagrama esquemático de um sistema de laser-MBE controlado por computador. Um sistema de laser-MBE similar utilizando ozônio ou outros oxidantes foi implementado por Kawai²⁶ e Gupta²⁷. O trabalho de ambos é voltado para o crescimento de vários filmes finos epitaxiais de cupratos supercondutores.

O sistema RHEED é utilizado *in situ* para monitorar o crescimento do filme e o desenvolvimento de sua espessura. Um feixe de elétrons de 20 keV é disparado na superfície do substrato, com um ângulo incidente entre 1,5° e 2,5°. Este ângulo incidente é determinado pelo feixe direto, e pela imagem refletida na tela de fósforo. Para que o sistema RHEED opere de maneira ideal durante o crescimento do filme, a pressão na câmara deve ser mantida abaixo de 10^{-4} Torr ($\sim 1,3 \times 10^{-4}$ mbar). Para manter tal pressão base, e ao mesmo tempo satisfazer a atividade de oxigênio necessária para a estabilidade cinética e termodinâmica da fase de alto T_c ²⁸, o uso de uma bomba diferencial e uma fonte de oxigênio atômico é essencial. Para conseguir que todo material ablacionado com cada pulso do laser seja oxidado, um spray adicional contínuo de oxigênio molecular é fornecido através de um pequeno tubo (5mm de diâmetro), posicionado a uma distância menor que 1cm na frente do substrato. O uso combinado de oxigênio atômico e molecular resulta em uma pressão total na câmara em torno de 10^{-3} Torr. Este valor de pressão não diminui o desempenho do sistema RHEED.

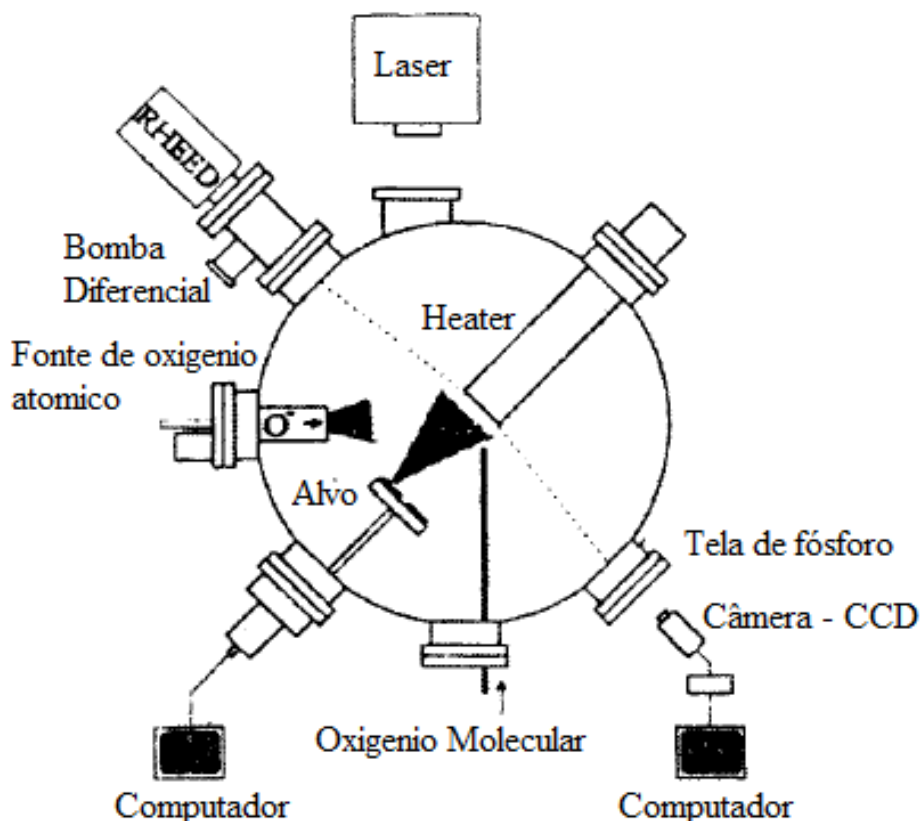


Figura 4 - Diagrama esquemático do LMBE ²⁹.

Como um modelo para o crescimento epitaxial de filmes, o substrato e suas condições superficiais são extremamente importantes para a determinação da estrutura e da morfologia da superfície do filme depositado, principalmente nos estágios iniciais de crescimento. Para conseguir o crescimento epitaxial camada por camada, é imprescindível que o substrato tenha uma superfície atômica suave em uma grande área, e que a incompatibilidade entre a rede do substrato e o filme depositado seja a menor possível.

Os parâmetros mais importantes para o crescimento de filmes de alta qualidade a base de cobre são a pressão parcial do oxigênio, a potência do oxigênio, a temperatura do substrato (T_s), e a taxa de crescimento. No geral, a temperatura do substrato deve ser alta o suficiente para garantir a mobilidade atômica adequada na superfície do filme em crescimento e os requisitos cinéticos para a estabilidade da fase de alto T_c , sob a condição experimental do ambiente de oxigênio. No entanto, a temperatura do substrato deve ser baixa o suficiente para que não haja difusão entre camadas do filme e camadas do substrato durante a deposição ²⁹.

3. A técnica de Deposição por Laser Pulsado

Conceitualmente e experimentalmente a técnica PLD é provavelmente a mais simples dentre todas as outras técnicas de crescimento de filmes finos. A Figura 5 mostra um diagrama esquemático da montagem experimental do sistema de deposição da técnica de PLD.

A ideia básica do funcionamento da técnica de PLD é entender que este processo transporta elementos de um local para o outro através do fornecimento de energia aos elementos de uma fonte, que neste caso é o alvo, fazendo com que sejam transportados até a superfície e ser revestida (substrato). O ideal, neste caso, é que tal processo seja capaz de revestir a superfície com um filme puro e de composição e estequiometria corretas.

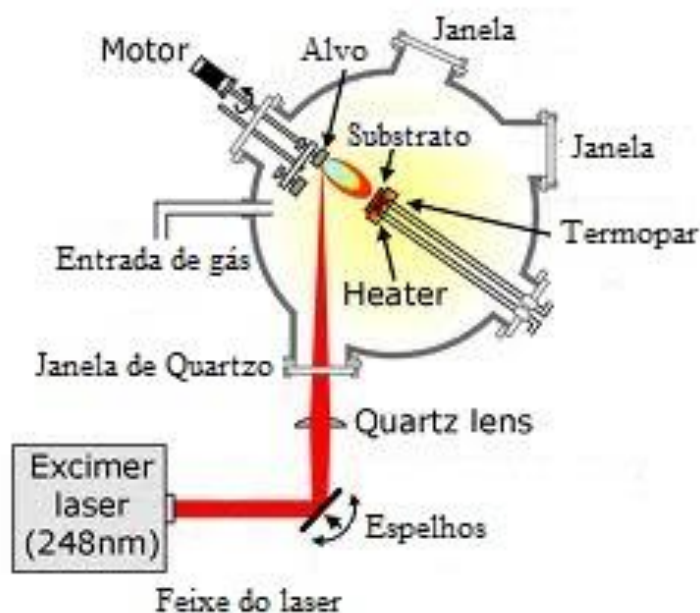


Figura 5 - Diagrama esquemático da montagem de um sistema de PLD.

O sistema consiste de uma câmara de vácuo que pode permanecer em alto vácuo (HV), mas também, se necessário, em ultra alto vácuo (UHV) durante a deposição. Dentro da câmara de vácuo estão presentes vários dispositivos como, fixador para os alvos (carrossel), que é o material que será depositado, e o aquecedor (heater) onde é fixado o substrato que serve como suporte para o crescimento do filme. Quanto ao carrossel, além de fixar o alvo, permite rotacioná-lo durante a deposição fazendo com que o feixe de laser incida em posições distintas para que ablaçione o mesmo igualmente. Já o aquecedor

mantem o substrato aquecido na temperatura desejada, no caso da maioria do crescimento de filmes supercondutores, entre 710°C a 820°C. Ainda na câmara, estão ligados outros dispositivos como sensores de vácuo e as bombas turbo e mecânica. Um laser pulsado (*Excimer Laser*) de alta potência é utilizado como uma fonte de energia externa para evaporar o alvo e conseqüentemente, através da chama de ablação (plasma)*, transportar o material e depositar o filme fino. Um conjunto ótico é utilizado para focar o feixe do laser na superfície do alvo. Este conjunto ótico também nos dá a possibilidade de orientar o feixe do laser em uma posição exata na superfície do alvo, isto é feito através dos espelhos, específicos para o comprimento de onda do laser, dispostos a 45° um em relação ao outro e que estão posicionados na saída do laser.

A técnica de PLD é baseada em um processo físico decorrente do impacto de um laser pulsado de alta potência em um alvo sólido fazendo com que partículas ionizadas (plasma) sejam expelidas deste material. Por causa do curto comprimento de onda, os fótons do feixe do laser interagem somente com os elétrons livres do alvo. Uma subsequente interação elétron-fônon leva a um súbito aumento de temperatura local e, conseqüentemente, a uma vaporização da superfície e sub-superfície (dependendo da energia do feixe do laser) e o material é removido.

Este processo de ablação pode ser explicado por diversos modelos³⁰: (i) ondas de choque causadas pela rápida evaporação da superfície, (ii) explosões na superfície causada pelo rápido resfriamento induzido na superfície, (iii) formação de uma camada de Knudsen devido a colisão dos átomos ejetados e (iv) sobre aquecimento da superfície devido a pressão de recuo do material evaporado.

O fato da fonte de energia externa ser desacoplada do sistema de vácuo faz com que a técnica de PLD seja flexível e facilmente adaptável a diferentes modos operacionais sem ser restringida pela presença de uma fonte de evaporação interna, como no caso de outras técnicas de deposição de filmes finos. O crescimento dos filmes podem ser realizados em um ambiente contendo alguns tipos de gases com ou sem a excitação do plasma. Isto também pode ser realizado em conjunto com outros tipos de fontes de evaporação que seria um sistema híbrido.

Outra vantagem da fonte externa estar desacoplada ao sistema de vácuo permite, que desta forma, filmes complexos de multi camadas, sejam fabricados de maneira simples dentro de um sistema simples, movendo os alvos para dentro e para fora

* Este termo é encontrado na literatura como *plume*, do inglês, que pode ser traduzido como pluma. Isto se deve ao formato do mesmo ter a forma (fisicamente) de uma pluma.

da região onde se foca o laser. E ainda, usando espelhos, pode-se mudar a direção do feixe do laser, e assim, depositar filmes em varias outras câmaras de deposição usando apenas um laser.

Na técnica de PLD, durante o crescimento do filme, muitos parâmetros experimentais podem ser mudados, e desta forma, ter uma forte influência nas propriedades dos filmes depositados. Primeiro, os parâmetros do laser como fluência, comprimento de onda, duração do pulso e taxa de repetição podem ser mudados. Segundo, as condições de deposição, incluindo a distância do substrato ao alvo, temperatura do substrato, pressão do gás de fundo, também podem ser modificados facilmente a qual todas influenciam drasticamente no crescimento do filme.

Em contraste com a simplicidade do equipamento em si, a interação do alvo com o laser é muito complexa, ou seja, os fenômenos físicos que envolvem este tipo de interação são muito complexos. A descrição teórica que descrevem estes fenômenos são multidisciplinares e combinam ambos processos de equilíbrio e fora do equilíbrio. Os mecanismos que produzem a ablação dependem das características do laser bem como das propriedades óticas, termodinâmicas e morfológicas do alvo. Quando a radiação do laser é absorvida por uma superfície sólida a energia eletromagnética é convertida primeiro em excitação eletrônica e posteriormente em térmica, química e até mesmo em energia mecânica por causa da evaporação, ablação, excitação e formação do plasma. A chama de ablação consiste de espécimes energéticos incluindo átomos, moléculas, elétrons, íons, aglomerados, partículas sólidas micrométricas e glóbulos fundidos. O livre caminho médio destes espécimes energéticos dentro da chama de ablação é muito curto. Como resultado, imediatamente após a irradiação do laser a chama de ablação rapidamente se expande no vácuo a partir da superfície do alvo e forma um “jato”, que na verdade, é um fluxo com características hidrodinâmicas.

Este processo nos permite ter muitas vantagens como também desvantagens, As vantagens são, a flexibilidade, rápida resposta, evaporantes energéticos, evaporação congruente, fidelidade na mesma estequiometria do filme em comparação a do alvo. As desvantagens são a presença de micro partículas, mas que até certo ponto, podem ser reduzidas, e a distribuição angular da pluma muito estreita o que torna a produção em grande escala uma tarefa muito difícil.

Com a escolha do laser apropriado a técnica de PLD permite crescer quase qualquer tipo de filme fino. Quanto à presença de micro partículas no filme, em muitos casos, pode ser resolvido utilizando-se alvos extremamente densos e de superfícies lisas³¹:

³². Entretanto, a ablação de micro partículas originadas do processo de rápido aquecimento e resfriamento do alvo, que é devido ao laser pulsado, não pode ser completamente evitado. Na literatura estes mecanismos são chamados de “*sputtering hidrodinâmico*” ³³ ou “*aquecimento de sub-superfície*” ³⁴. Estas micro partículas podem apenas ser evitadas de atingir o substrato, por exemplo, utilizando a assim chamada geometria “*off-axis*” ³⁵ durante o crescimento de filmes finos de HTC ou utilizando os recursos de ablação a laser, como por exemplo, a utilização de uma técnica de um feixe duplo de ablação ³⁶.

A técnica de PLD também é extremamente versátil na preparação de filmes finos de multi camadas. Uma das vantagens do PLD em comparação com outras técnicas de deposição é o baixo custo, por exemplo, quando comparado com MBE (Capítulo 2.1.5) o PLD pode fabricar filmes finos tão bons quanto esta técnica a um custo de 10 vezes menor ou mais. A técnica MBE é famosa por crescer excelentes filmes semicondutores, mas deve-se notar que, para os materiais semicondutores, a composição do filme é controlada pela química de superfície do substrato, em vez das proporções de fluxo dos cátions. O controle da composição de materiais complexos, com mais do que dois cátions fica difícil para MBE e MOCVD (*Metal-organic Chemical Vapor Deposition*) se a química da superfície é ausente. Embora a técnica MOCVD seja hábil em revestir grandes áreas de forma eficiente, ela é limitada a semicondutores e materiais relacionados. Estudos realizados na estrutura e comportamento elétrico em filmes finos de YBCO depositados por PLD mostram que os resultados são superiores em qualidade, quando são comparados com filmes depositados por outras técnicas de deposição³⁷. A taxa de deposição permite atingir, em alguns casos, 0,1 nm por pulso³⁸.

A seguir são descritos e especificados os parâmetros e principais componentes que fazem parte de um sistema PLD.

3.1. Excimer Laser

Em geral, a região de comprimento de onda para crescimento de filmes finos supercondutores por PLD está entre 200nm e 400nm. Muitos materiais utilizados para deposição exibem uma forte absorção nesta região do espectro. O coeficiente de absorção tende a aumentar à medida que se aproxima da região de comprimento de ondas curtas, e as profundidades de penetração nos alvos são correspondentemente reduzidas. Uma forte absorção de curtos comprimentos de onda também resulta em uma diminuição na fluência do limiar de ablação. Dentro da região de 200nm a 400nm, existem algumas fontes de lasers comercialmente disponíveis capazes de produzir facilmente altas

densidades de energia (fluências), maiores que $1\text{J}/\text{cm}^2$, em áreas relativamente grandes (10mm^2 ou maiores) que são necessárias para o trabalho de deposição por laser pulsado.

Muitos trabalhos realizados com PLD se centram em torno de excimer lasers de $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ como fontes de deposição, onde estes tipos de lasers são sistemas de estado sólido.

O excimer é um sistema de laser a gás e o termo *Excimer* é uma abreviação para “*excited dimer*” ou dímero excitado que é uma lembrança das moléculas diatômicas excitadas que foram originalmente utilizadas nos primeiros lasers a gás. Um dímero (formado de duas partes) é uma molécula composta por duas unidades similares ou monômeros unidos.

Ao contrário dos lasers como o $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$ os lasers com mistura de gases emitem suas radiações diretamente no UV. Lasers excimers que utilizam misturas de gases (geralmente indicada como mistura excimer) empregando altas energias como de $1\text{J}/\text{pulso}$ também são comercialmente disponíveis. Estes tipos de lasers podem alcançar pulsos com taxas de repetição com algumas centenas de hertz com energias de $500\text{mJ}/\text{pulso}$, e por este motivo, eles são escolhidos como fontes para trabalhos em PLD. Dependendo do comprimento de onda que se deseja alcançar na saída do laser, tipos diferentes de gases são utilizados, como por exemplo, o Fluoreto de Criptônio que se obtém um $\lambda = 248\text{nm}$. A Tabela 2 abaixo mostra os comprimentos de onda alcançados para diferentes tipos de gases utilizados em excimer lasers.

Excimer	Comprimento de onda (nm)
F_2	157
ArF	193
KrCl	222
KrF	248
XeCl	308
XeF	351

Tabela 2 - Comprimentos de onda atingidos com os respectivos gases utilizados

Um feixe de laser com homogeneidade e uniformidade é necessário para a deposição de filmes finos de boa qualidade, pois feixes de laser que não possuem estas propriedades podem resultar em filmes finos que não seguem a estequiometria correta bem como indesejáveis formações de gotículas nos mesmos. Neste momento, é muito importante a análise da forma do *spot* que atinge o alvo e também a fluência utilizada e, por isto, é de extrema importância um planejamento detalhado como, por exemplo, a

distância do laser em relação à câmara de deposição observando sempre o caminho ótico do feixe do laser em comparação a equação dos focos conjugados.

3.2. Mistura dos gases.

A mistura dos gases para os Excimer lasers é composta por três componentes: os gases raros (Xe, Kr), halogênios (HCl ou F₂) e Ne. O volume total do recipiente do laser é em torno de 40 a 60 litros dependendo do tamanho do laser e da energia de saída desejada. A pressão de operação está em torno de 3000 mbar. A pureza dos gases típicos utilizados são apresentados na Tabela 3 abaixo para o excimer laser que opera com KrF que é o caso do laser utilizado na fabricação dos filmes estudados nesta tese de doutoramento.

KrF Excimer	Pureza (%)	Pressão (mbar)	Volume (l)
5% F ₂ em He	99,9	70	5
Kr	99,999	150	7.5
Ne	99,99	2750	112.5
Total		2950	125.0

Tabela 3 - Mistura Excimer utilizada para o tipo de laser pulsado utilizado neste trabalho, o comprimento de onda para esta mistura é de 248nm.

No início da utilização da técnica de PLD os gases eram conectados separadamente ao laser, mas, recentemente, já se encontra a mistura prévia dos gases conhecida como *mistura premix*. Este é tipo de mistura é utilizada no sistema montado neste trabalho.

A mistura premix é colocada em um único cilindro de gás e é confeccionada de acordo com a especificação do laser e do comprimento de onda que se deseja trabalhar. A vantagem de se utilizar a mistura premix é a redução no custo da instalação da linha de gases que se conecta ao laser.

3.3. Câmara do sistema de deposição.

A câmara de deposição é uma das partes mais cruciais na técnica PLD. Ela deve contar com janelas (flanges de fixação) que são indispensáveis como, saída para a bomba turbo (vácuo secundário), bomba de vácuo primário (bomba mecânica), sensores de pressão (vácuo), carrossel, aquecedor, janelas para uma melhor visualização interna,

válvula de quebra de vácuo, janela para entrada do feixe do laser, entradas de gases e uma escotilha para manipulação dos alvos e substrato. Existem muitas possibilidades para a escolha do formato da câmara, como por exemplo, cilíndrica, em forma de cruz e esférica.

Antes de se configurar a câmara deve-se levar em conta o fato de que após cada deposição os alvos e o substrato devem ser trocados. Então uma especial atenção deve ser dada e disposição, na configuração, destes dois dispositivos, tanto para o suporte dos alvos bem como para o suporte do substrato, mantendo-os de fácil acesso.

Quando os substratos são aquecidos à câmara também pode se aquecer e em algumas montagens, dependendo do tamanho da câmara, deve-se utilizar o resfriamento de todo o conjunto com circulação de água. Os componentes que fazem parte da câmara devem ser bem distribuídos lembrando que o aquecimento devido ao heater vai se distribuir em todas as partes. Para uma câmara de 12 polegadas de diâmetro e levando em conta uma potência de 300W emitida pelo heater não há necessidade de ser resfriada com água, mas em uma câmara de 6 polegadas de diâmetro com a mesma potência fornecida pelo heater já há necessidade de resfriamento.

Na Figura 6 abaixo algumas dimensões estão indicadas: sendo L a distância da porta de entrada do laser, a distância da flange de fixação do carrossel até a superfície do alvo T (plano focal do feixe do laser), a distância entre o alvo e o substrato S, distância entre a superfície do substrato até a flange de sustentação do conjunto do heater Z e finalmente o ângulo θ entre o feixe do laser e a normal do alvo. Na maioria das montagens as distâncias T+S+Z são fixas.

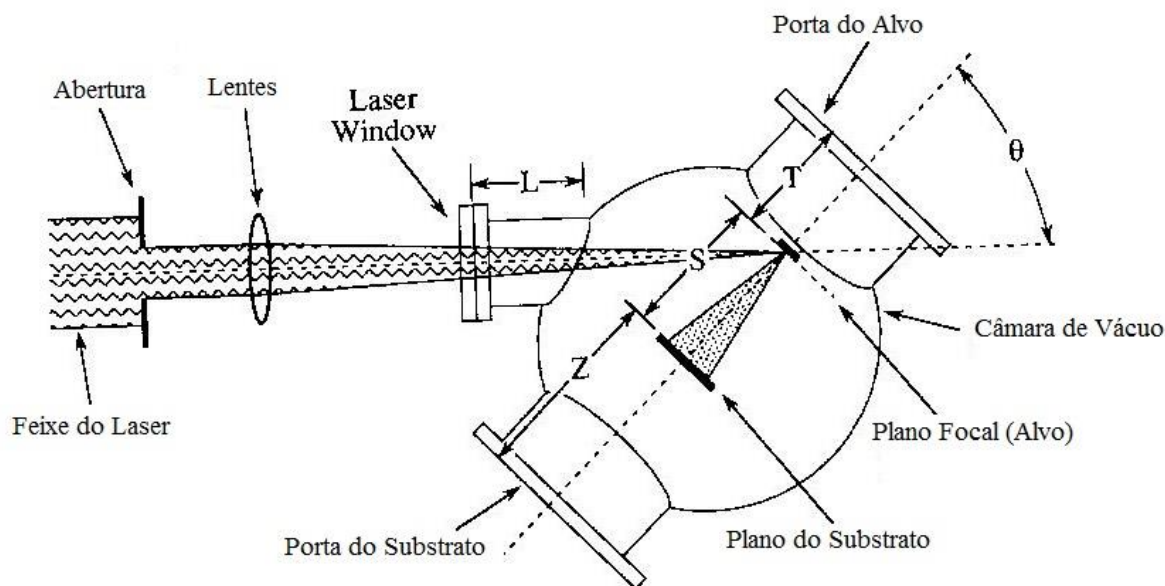


Figura 6 - Ilustração de uma montagem da câmara de vácuo utilizada no PLD. Na figura estão representadas as distâncias: Z distância entre o flange de entrada do heater e a superfície do substrato, S distância entre substrato e o alvo e T distância entre o flange de entrada do carrossel e a superfície do alvo. Também está indicado o ângulo θ entre a normal ao alvo e o feixe de incidência do laser.

A otimização do parâmetro S depende, entre outras coisas, da densidade de energia do feixe do laser, pressão na câmara e morfologia do alvo. Se a distância S puder ser variada no sistema uma otimização na deposição vai ser obtida. Na maior parte da literatura, para filmes supercondutores, S está entre 4 e 6 cm mas esta pode variar entre 3 a 15 cm. Em alguns casos esta distância pode ser de 20 cm para aumentar a área que se deseja cobrir no substrato.

O ângulo entre a normal do alvo e o feixe do laser obviamente deve ser escolhido de forma que nenhum dos outros dispositivos fique no caminho ótico do feixe. Este ângulo deve estar perto de 45° .

3.4. Suporte dos alvos

No sistema de PLD deposições bem sucedidas podem ser realizadas por alvos que sejam pós prensados, discos sinterizados, materiais moldados, monocristais e folhas de metal. No caso do PLD a diferença entre os alvos está na natureza de erosão dos mesmos e na geração de partículas. Uma boa regra em todos os casos é que para se obter bons filmes sempre é necessário de uma boa homogeneidade dos alvos.

Para se obter uma erosão uniforme no alvo é comum rotacionar o mesmo durante as deposições fazendo assim com que o feixe do laser atinja uniformemente sua superfície.

Os alvos geralmente são fixados em suportes por cola epóxi ou por grampos e também é utilizada tinta prata para fixar os mesmos.

O fixador de alvos mais versátil e prático é o sistema de carrossel^{39; 40}. Neste sistema vários alvos podem ser fixados ao mesmo tempo. Quando se possui um sistema de carrossel instalado na câmara de vácuo pode-se crescer filmes de multicamadas facilmente, pois os alvos podem ter estequiometria diferentes ou podem ser de materiais diferentes. Na Figura 7 é mostrado um carrossel para se dispor 6 alvos diferentes de 1 polegada cada.



Figura 7 - Fixador de alvos do tipo carrossel para 6 alvos com flange de 8”⁴⁰.

O carrossel pode girar, rotacionar, o alvo que está sendo ablação durante a deposição bem como movimenta-lo para frente ou para trás na direção do substrato. Geralmente um carrossel possui uma superfície metálica que serve como blindagem protegendo os alvos durante a ablação e permitindo que apenas um alvo seja atingido pelo feixe do laser durante o processo de crescimento do filme.

Ainda existe a possibilidade, através de um software, de conectar o sistema do carrossel ao laser permitindo que os dois trabalhem em sincronia, ou seja, os disparos do laser são acionados de acordo com a posição pré-selecionada de cada alvo. Pode-se escolher qual alvo será ablacionado pelo laser em cada momento bem como a frequência do laser e também como se deseja rotacionar o alvo, fazendo até mesmo com que o alvo se movimente de forma que o feixe do laser ablacione a superfície do alvo em um movimento de espiral.

3.5. Aquecedor

Como na maioria das técnicas de deposição de filmes finos o substrato é mantido, fixado, localizado e orientado em relação ao alvo e isto também é de extrema importância na técnica de PLD. O substrato deve ser aquecido para se obter uma perfeita adesão e epitaxia durante a deposição e para isto é fixado em um aquecedor (heater) mostrado na Figura 8. O que se encontra na literatura, quando se diz respeito ao crescimento de filmes finos em geral⁴¹ é que, indiferente da origem da morfologia do filme, um ponto importante é a temperatura na qual o filme cresce ser um parâmetro fundamental que governa a microestrutura do filme. Para a maioria dos materiais supercondutores depositados por PLD a temperatura deve ficar em torno de 780°C e assim deve ser mantida com um erro de $\pm 5^\circ\text{C}$. Muitas vezes esta temperatura, além de ser controlada por um termopar interno ao aquecedor, também pode ser controlada por um pirômetro externo para se ter uma precisão maior na leitura da mesma.

Como o material que é ejetado do alvo toma a direção normal ao mesmo, o substrato, que é fixado ao aquecedor, deve ser posicionado em direção diametralmente oposta ao carrossel, ou seja, ao alvo. A distância S (Figura 6) entre o alvo e o substrato, como já citado anteriormente, depende de muitos fatores, mas principalmente da energia que é incidida no alvo, pois desta maneira pode-se calibrar esta distância de acordo com a forma da chama de ablação que é ejetada do alvo. Quando se atinge o alvo com um feixe muito energético esta distância pode ser aumentada. A taxa de deposição pode ser controlada fazendo S variável. Por exemplo, para se reduzir a taxa de deposição, pode-se aumentar S em vez de reduzir a energia do feixe.

Este parâmetro é muito importante, pois estudos teóricos⁴² mostram que enquanto o crescimento do filme é epitaxial para todas as energias de colisão dos átomos do feixe com o substrato a morfologia do filme muda conforme a energia destas colisões. Por exemplo, para energias pequenas o crescimento é tipo ilha (ver capítulo 4) enquanto

que para energias grandes o crescimento é do tipo camada por camada (ver capítulo 4). A conclusão é que mudando a energia do fluxo atômico têm-se um efeito similar a aumentar a temperatura do substrato, isto é, produz estruturas mais densas e homogêneas.



Figura 8 - Aquecedor (heater) de 2" com flange de 8". O que se observa neste tipo de aquecedor é um disco na parte superior que serve como blindagem que pode ser utilizado, por exemplo, durante a pré ablação do alvo⁴⁰.

Os aquecedores se diferenciam basicamente em quatro maneiras que são: (a) o material utilizado na construção do aquecedor, (b) o tipo de resistência que é utilizada, (c) se o aquecedor é ou não compatível com a utilização do oxigênio e (d) a máxima temperatura alcançada.

3.6. Ótica

Entre a saída do laser e a janela de entrada do feixe do laser na câmara elementos óticos (lentes e espelhos) são colocados no sentido de orientar e focar o feixe na superfície do alvo dentro da câmara. É indispensável que todo o sistema ótico que une o laser ao interior da câmara esteja sempre extremamente limpo, pois sujeira nas lentes, bem como marcar de dedos, diminuem a potência do laser que chega ao alvo podendo também espalhar o feixe facilmente. A ótica utilizada em sistemas que utilizam UV são sempre muito sensíveis além de componentes muito caros.

Na técnica de PLD um dos parâmetros de deposição que controla a estequiometria do filme e a qualidade cristalográfica é a densidade de energia do laser (geralmente dada em Joules/cm^2) que incide no alvo. Esta densidade de energia deve ser superior a um valor de limiar mínimo, a fim de se obter um filme com a mesma estequiometria do alvo e para isto acontecer deve-se utilizar lentes para focar o feixe do laser no alvo a fim de se alcançar a densidade de energia necessária para a ablação acontecer de maneira coerente.

Os espelhos são adicionados ao sistema ótico para direcionarem o feixe do laser na posição exata no alvo dentro a câmara. Em algumas montagens espelhos também são utilizados para dividir o feixe e assim direciona-lo para outras câmaras de deposição. Uma das vantagens de se ter uma fonte externa como o laser é que se pode montar várias câmaras de deposição utilizando apenas um laser e ainda fazer deposições que utilizam a combinação de dois feixes de laser ao mesmo tempo. Os espelhos utilizados no PLD são espelhos dielétricos para 45° e são otimizados para um determinado comprimento de onda em uma região muito estreita.

3.7. Sistema de vácuo

Uma das vantagens do PLD, quando comparado com outras técnicas de deposição de filmes, principalmente quando comparada a MBE, é que necessita de um sistema de vácuo não tão sofisticado para montagem completa do sistema.

Quando se escolhe o tipo de bombas de vácuo para o PLD vale a pena considerar alguns pontos. Como na maioria das técnicas de deposição é importante manter o sistema livre de partículas bem como deixar o ambiente livre de óleo o que seria desastroso. Dependendo da natureza do tipo de gás que será bombeado como por exemplo oxigênio, bombas resistentes a corrosão devem ser empregadas para garantir a eficiência e a vida útil do sistema. Para se depositar materiais óxidos e outras estruturas complexas altas pressões de gases podem ser exigidas necessitando assim o uso de altas vazões de gás e bombas capazes de operar em altas pressões. O que é de costume utilizar em um sistema de PLD é uma bomba turbomolecular acoplada a uma bomba mecânica. A bomba mecânica, além de ser empregada para se fazer o vácuo primário na câmara, também trabalha em série com a bomba turbo. É evidente que o óleo utilizado na bomba mecânica deve ser do tipo que não reage com a presença de oxigênio, que geralmente é usado como ambiente de fundo durante o crescimento de filmes finos HTC.

Para se construir um bom sistema também é necessário um sistema de fluxo de gás bem esquematizado e o uso de sensores de vácuo para se permitir um controle meticuloso pois o fluxo de gás durante e após a deposição é de extrema importância. Em alguns sistemas de PLD o fluxo de gás é controlado por válvulas agulhas simples já em sistemas mais sofisticados são empregados controladores de fluxo de massa.

Para a escolha dos medidores de vácuo que fazem parte do sistema vale a pena considerar o fato de que no PLD vários materiais podem ser depositados com pressões na região de 500 mtorr a pressões menores que 0,1 mtorr. É possível utilizar um único medidor específico para medir todas estas faixas de pressões, mas em muitos casos são utilizados sensores para cada região de pressão. Se um medidor de ionização for utilizado é prudente que se use um de cátodo frio isso irá evitar a falha do medidor devido à queima de um filamento quando um gás é injetado na câmara. Os medidores geralmente empregados são do tipo Pirani e Penning.

A qualidade do vácuo é de extrema importância para a determinação da taxa de deposição pois em um ambiente com a presença de gases não tão puros podem colidir com o filme e desta forma podem ser incorporados a sua estrutura dependendo da probabilidade de aderência do mesmo. Para minimizar a impregnação de partículas no filme deve-se encontrar um equilíbrio entre a pressão na câmara e a taxa de deposição. As impurezas mais comuns são H_2O , CO e CO_2 que possuem uma certa probabilidade de aderência. Um exemplo que serve para ilustrar este efeito é um trabalho que mostra uma certa quantidade de N incorporada em filmes de Ti durante a deposição de Ti na presença de gás de N_2 ⁴³. Neste trabalho é encontrado que o filme depositado contém menos N se a pressão diminui ou se a taxa de deposição aumenta. Neste caso, para se obter bons filmes, a melhor relação pressão/taxa de deposição deve ser menor que 10^{-7} torr/Å.s⁻¹.

4. Teoria de crescimento de filmes finos

Considerando a teoria geral da nucleação e crescimento de filmes e como esta teoria se aplica a técnica de PLD, é conveniente separar esta discussão em três modos. (i) – o crescimento de ilhas tri-dimensionais (Volmer-Weber). (ii) – crescimento bidimensional de monocamadas (Frank-van der Merwe). (iii) – crescimento bidimensional de monocamadas acompanhado pela nucleação e crescimento tridimensional de ilhas (Stranski-Krastinov). A teoria convencional de nucleação e crescimento de filmes, como por exemplo o trabalho abordado por Greene⁴⁴, afirma que a seleção de um destes modos de crescimento pelo sistema substrato – filme dependem: (a) da termodinâmica relativa a superfície (filme e substrato) e (b) da energia de interface entre o filme e o substrato.

O crescimento de Volmer-Weber (também designado como crescimento 3-D) resulta na formação e no crescimento de ilhas isoladas. Isto ocorre quando a energia de aderência dos átomos do filme é maior que a aderência de ligação entre os átomos do filme e do substrato. Este modo de crescimento pode resultar em um filme epitaxial que tem uma superfície áspera ou filmes policristalinos que contém espaços vazios. No caso do chamado “camada por camada” (Frank-Van der Merwe), ou crescimento 2-D, o crescimento consiste na deposição de uma monocamada de cada vez e isto resulta em um filme epitaxial muito liso ou plano. Este crescimento de camada por camada ocorre quando a energia de aderência entre os átomos do filme e do substrato é maior que a energia de aderência do filme, mas isto diminui com cada nova camada do filme que é depositada. E por fim o crescimento misto (Stranski-Krastanov) consiste no crescimento de ilhas após a primeira monocamada, após a formação de uma ou duas monocamadas atômicas com crescimento 2-D, o crescimento passa a ser do tipo 3-D. Isto ocorre quando a diminuição monótona na energia de ligação com cada camada sucessiva é energeticamente substituída por algum fator, como energia de deformação devido à incompatibilidade de rede e a formação de ilhas torna-se mais favorável. Estes modos de crescimento estão esquematizados na Figura 9 abaixo.

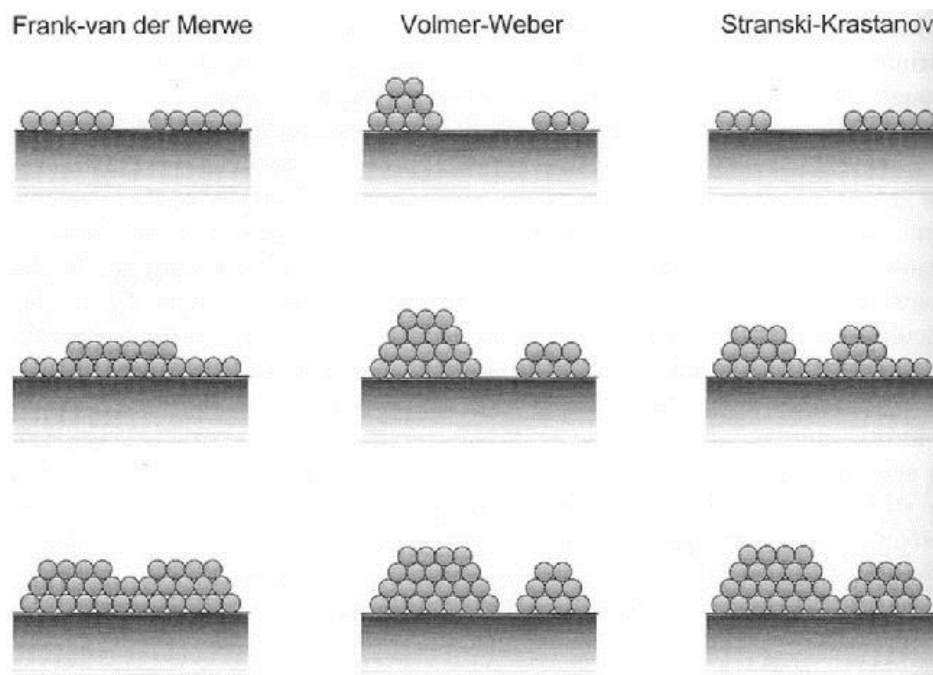


Figura 9 - Esquema representando os modos diferentes de crescimento de filmes finos. Cada coluna representa um modo de crescimento e cada linha uma camada de deposição⁴⁵.

4.1. Nucleação e crescimento de filmes finos

Nos momentos iniciais do crescimento a nucleação, em um substrato, estabelece a primeira camada determinando a adesão dos filmes, o tamanho de grão e os defeitos. No crescimento subsequente, pode ocorrer nucleação secundária, com o aparecimento de novos grãos e de estruturas com defeitos.

Na Figura 10, estão representados modos primários de nucleação e crescimento de um filme sobre um substrato^{46; 47}. No crescimento do tipo Volmer-Weber, há uma nucleação de pequenos aglomerados (*clusters*) diretamente na superfície do substrato. Os núcleos, separados ao início, vão crescendo e coalescendo (aglutinando) originando, depois, um filme contínuo. Este tipo de crescimento é frequente em filmes metálicos depositados sobre substratos isolantes ou em substratos contaminados. Um exemplo típico deste tipo é o do crescimento do ouro sobre cloreto de potássio, Au/KCl. Exemplos típicos de crescimento Frank van der Merwe são o crescimento de cádmio sobre tungstênio⁴⁸.

Exemplos de crescimentos do tipo Stranski-Krastanov são os que ocorrem frequentemente com filmes metálicos depositados sobre metais como o de In sobre Si (100), Cu sobre Ag (111) ou sobre Mo (100) e InAs sobre GaAs (100)^{46; 47}.

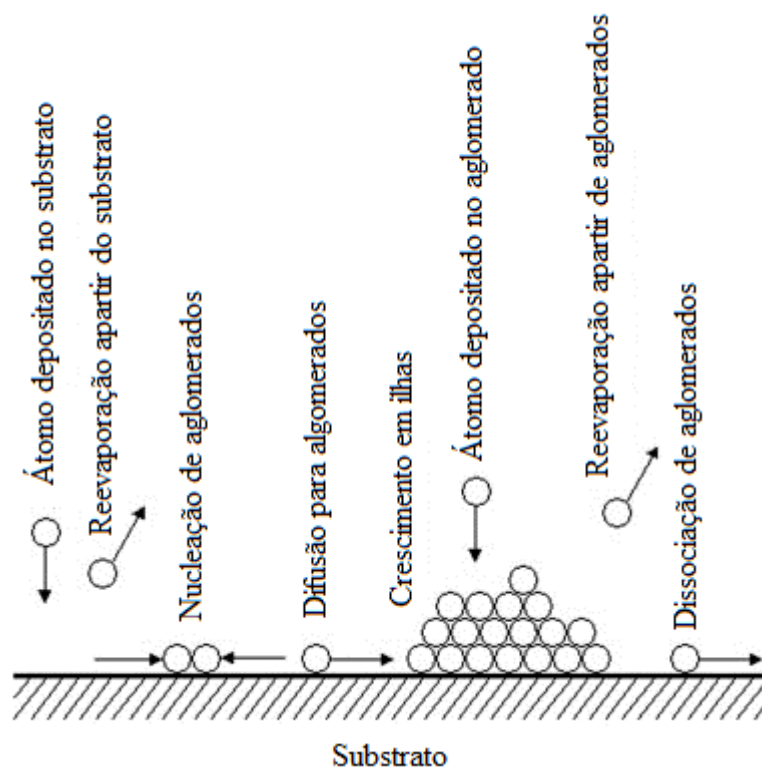


Figura 10 - Um diagrama de processos atômicos na nucleação de aglomerados tridimensionais de átomos do filme depositado sob a superfície do substrato⁴⁹.

Na Figura 11, representa-se a energia de desadsorção normalizada, como função do número de camadas depositadas, para os três tipos de crescimento. No crescimento Volmer-Weber (3-D), a energia de desadsorção da primeira camada é baixa, significando que os átomos estão ligados ao substrato por ligações fracas. A energia de desadsorção aumenta nas camadas seguintes, o que significa que os átomos estão mais fortemente ligados entre si do que ao substrato. No crescimento Frank van der Merwe (2-D), a energia de desadsorção de um átomo do filme ligado ao substrato é maior do que a energia de desadsorção de um átomo do filme depositado sobre outro átomo do filme, o que se traduz numa forte ligação da primeira camada ao substrato.

No modo de crescimento Stranski-Krastanov, nos estágios iniciais da deposição, a energia de desadsorção de um átomo do filme condensado sobre o substrato é maior que a energia de desadsorção de um átomo do filme condensado sobre outro átomo, o que dá origem ao crescimento 2-D. No entanto, as monocamadas formadas poderão estar tensionadas devido à influência do substrato. Ao fim de poucas camadas depositadas, com a diminuição desta tensão, o balanço de energias inverte-se, mudando o tipo de crescimento e dando origem à formação de ilhas (3-D).

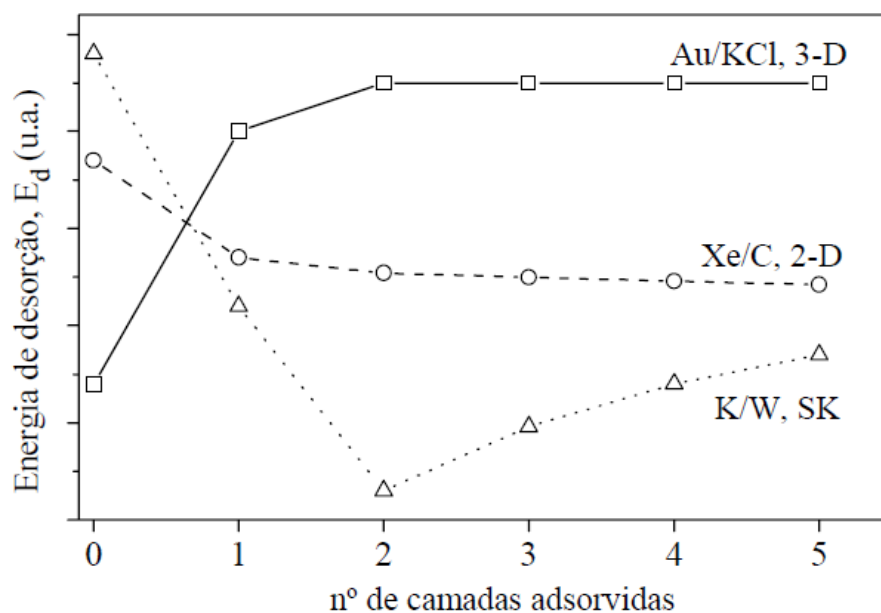


Figura 11 - Energia de desadsorção atômica como função do número de camadas adsorvidas em três sistemas, Au em KCl, Xe em grafite e K em W. Cada sistema representa um modo diferente de crescimento⁴⁶.

A formulação matemática do modelo de nucleação heterogênea envolve o pressuposto que, no estágio inicial da nucleação, se forma um agregado de átomos, sobre o sólido de suporte, com a forma de uma calota esférica (Figura 12). Na evolução deste núcleo, ocorre um balanço entre as energias que promovem o seu crescimento e as energias que o impedem de crescer⁵⁰.

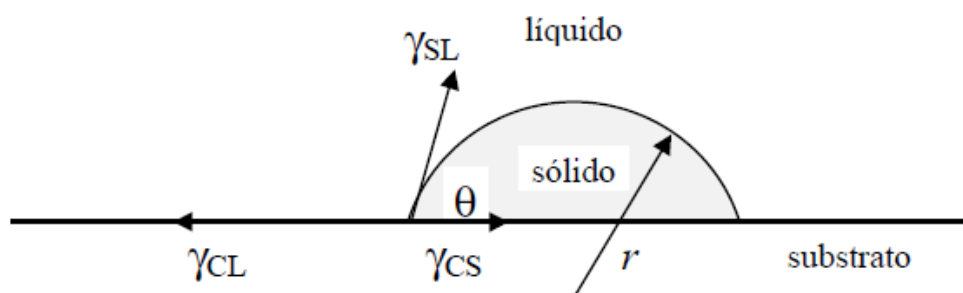


Figura 12 - Modelo de nucleação heterogênea. Para uma nucleação mais fácil, resultando em uma boa aderência, o ângulo de contato, θ , deve ser pequeno⁵⁰.

Na Figura 12, γ_{SL} , γ_{CL} e γ_{CS} representam as energias interfaciais sólido-líquido, substrato-líquido e substrato-sólido respectivamente.

A variação de energia livre que ocorre quando se forma o cristal, ΔG_f é dada por:

$$\Delta G_f = \frac{2\pi r^3}{3} \left(1 - \frac{3}{2} \cos \theta + \frac{1}{2} \cos^3 \theta\right) |\Delta H| \frac{(T_m - T)}{T} + \pi r^2 (1 - \cos^2 \theta) (\gamma_{CL} - \gamma_{CS}) - 2\pi r^2 (1 - \cos \theta) \gamma_{SL} \quad (01)$$

em que ΔH representa o calor latente de mudança de fase e T_m a temperatura de fusão. A diferença $(T_m - T)$ representa o sobreaquecimento.

As energias interfaciais estão em equilíbrio, o que é descrito pela equação

$$\gamma_{CL} = \gamma_{CS} + \gamma_{SL} \cos \theta \quad (02).$$

Pelo que a expressão da energia livre, Equação (01), pode ser escrita da seguinte forma:

$$\Delta G_f = \left(1 - \frac{3}{2} \cos \theta + \frac{1}{2} \cos^3 \theta\right) \left[\frac{2\pi r^3}{3} |\Delta H| \frac{(T_m - T)}{T} - 2\pi r^2 \gamma_{SL} \right] \quad (03)$$

Nos momentos iniciais de crescimento do núcleo, ocorre um aumento da energia livre até o núcleo atingir uma dimensão crítica, r^* . A partir desta dimensão, a energia livre diminui e o núcleo torna-se estável. O cálculo de r^* é efetuado pela condição $d\Delta G_f/dr = 0$, obtendo-se

$$r^* = \frac{2\gamma_{SL} T_m}{|\Delta H| (T_m - T)} \quad (04)$$

Da análise desta equação conclui-se que o aumento da temperatura de um substrato, T , leva a um aumento do raio crítico, r^* do núcleo, aumentando a barreira à nucleação. Deste modo, existe uma relação entre a densidade de núcleos estáveis, N_c , e a temperatura do substrato, estabelecida primeiro na teoria de Walton-Rhodin⁵¹ e, posteriormente, generalizada por Venables⁴⁷, que é dada pela seguinte relação⁵²:

$$N_c = A n_0 \left(\frac{R_{dep}}{n_0 v} \right)^p \exp \frac{E}{k_B T} \quad (05).$$

Os parâmetros p e E (energia de ativação da nucleação) dependem do regime de condensação (completo ou incompleto) e do tipo de núcleos (2D ou 3D) e as expressões completas podem ser revistas nas referências citadas. Um regime de condensação incompleto ocorre a temperaturas elevadas ou a baixas velocidades de deposição, quando a velocidade de desadsorção controla a densidade dos átomos

adsorvidos, excedendo a velocidade de captura para o crescimento do núcleo. Quando a desadsorção não é significativa diz-se que o regime de condensação é completo.

As outras grandezas da Equação (05) são:

A = grandeza adimensional dependente da cobertura do substrato.

n_o = densidade de locais onde ocorre adsorção (m^{-2}).

ν = frequência de vibração do átomo adsorvido à superfície ($\approx 10^{12} \text{s}^{-1}$).

R_{dep} = velocidade de deposição (átomos $\text{m}^{-2} \text{s}^{-1}$).

k_B = constante de Boltzmann.

De acordo com esta equação é de se esperar que, numa deposição, o número de grãos formados seja uma função exponencial da temperatura. Para temperaturas elevadas, irão se formar menos grãos e de maiores dimensões. De igual modo, a velocidade de deposição, R_{dep} , tem bastante influência: as menores velocidades formam um menor número de grãos de maiores dimensões.

O que ainda pode-se concluir é que quando se tem uma alta temperatura do substrato é permitido um rearranjo das partículas que estão se formando na superfície, mas quando a temperatura é baixa isto é inibido.

4.2. Filmes finos supercondutores

Filmes finos são a base de incontáveis dispositivos óticos e eletrônicos e se mostram como um papel muito importante em muitos campos como a física do estado sólido, ciência dos materiais e engenharia. Como já foi dito anteriormente na introdução, a descoberta dos supercondutores de alta temperatura crítica (HTS) que se iniciou em 1986 com a observação da supercondutividade acima de 30K nas perovskitas oxidas $\text{La}_{2-x}(\text{Ba},\text{Sr})_x\text{CuO}_4$ por Bednorz e Muller ⁴. Mais tarde Wu entre outros⁵³ observaram a transição supercondutora do YBCO em 93K e este foi o primeiro sistema supercondutor a apresentar supercondutividade a uma temperatura acima do ponto de ebulição do nitrogênio líquido (77K). O nitrogênio líquido, em comparação com o Hélio líquido, é muito mais barato e conveniente de se trabalhar e por isto a fabricação de dispositivos baseados nos HTS tornou-se possível. Desde então vários outros supercondutores foram descobertos com altas temperaturas de transição. Entretanto o crescimento epitaxial de filmes finos dos compostos HTC foram mudando, pois estes materiais exibem propriedades características que necessitam condições diferentes de crescimento. Com isto novas técnicas de crescimento foram utilizadas para depositar estes tipos de filmes. Algumas das dificuldades associadas com a fabricação dos filmes finos HTC estão

relacionadas com a estequiometria correta do material desejado, como também a quantidade de oxigênio bem como o alinhamento cristalográfico nos filmes. A maior parte dos compostos HTC são compostos de no mínimo quatro elementos que devem ser depositados dentro de uma pequena tolerância no sentido de se obter bons filmes com propriedades supercondutoras. Muitos dos elementos são altamente reativos que conduz a incorporação de impurezas químicas indesejáveis ao filme. Cada tipo de HTC contém uma quantidade específica de oxigênio que determina as propriedades normais e supercondutoras do filme. Mas, a presença de oxigênio é incompatível com muitas técnicas tradicionais de crescimentos de filmes especialmente se o aquecimento do substrato for necessário para produção de filmes que são supercondutores sem os submeter a qualquer tratamento térmico adicional.

O grande progresso que foi feito referente ao crescimento de filmes finos supercondutores durante a década de 1990 permitiu solucionar varias questões associadas ao crescimento epitaxial destes materiais e agora, na última década, excelentes filmes são fabricados, principalmente por PLD.

Existe uma forte motivação a que se refere à síntese de filmes finos, não somente pelo fato dos mesmos terem propriedade superiores aos mesmos materiais em bulk, mas também por permitirem muitas outras aplicações eletrônicas.

Uma definição que se deve lembrar é que filmes finos ou espessos não estão baseados na espessura do filme. Filmes são caracterizados mais corretamente pelo tipo de material e pelo método de deposição. Técnicas de deposição de filmes finos consistem na deposição e no transporte de átomos e moléculas enquanto que em filmes espessos a técnica consiste na deposição e transporte de aglomerados ou partículas. Todas as técnicas de deposição como vapor, química, física e eletrodeposição podem ser caracterizadas como técnicas de deposição de filmes finos enquanto que outras técnicas como pirolise de spray ou spray de plasma podem ser ditas como técnicas de deposição de filmes espessos.

Logo após os primeiros relatos de filmes finos HTS, como já dito anteriormente, em 1987^{54; 55} surgiram em alguns meses relatos de filmes finos HTS com altos valores de T_c e de correntes críticas (J_c), e em pouco tempo depois vários grupos começaram a depositar filmes finos HTS^{3; 56; 57; 58; 59}. Dentre os pesquisadores mais influentes nesta época pode-se citar os trabalhos realizados por Venkatesan e Gupta, como pode-se perceber nas referências citadas acima.

Algumas técnicas de crescimento empregadas nos HTC exigem um recozimento a altas temperaturas após o crescimento (*ex-situ*) enquanto que algumas

técnicas crescem o filme na estrutura correta cristalina (*in-situ*). Na preparação de filmes por recozimento *ex-situ* os elementos metálicos são depositados aproximadamente na composição correta como uma camada amorfa. Se estes são depositados em substratos adequados um subsequente recozimento em ar ou em oxigênio (850°C – 900°C para o YBCO) resulta em um filme que se cristaliza pelo mecanismo de reação por estado sólido formando assim uma camada policristalina^{60; 61; 62}. Dependendo do substrato os filmes podem ser texturados com um alinhamento da orientação em uma direção particular. No caso do crescimento *ex-situ* o filme é depositado na forma cristalina e embora seja necessário um recozimento a baixa temperatura para se alcançar a estequiometria correta de oxigênio este recozimento não é necessário para arranjar a rede após o crescimento. O crescimento *in-situ* tem várias vantagens, por exemplo, as baixas temperaturas envolvidas durante o crescimento minimiza a contaminação. Além disso, desta forma os filmes de monocristais podem ser crescidos com grandes melhoras nas propriedades físicas e as superfícies podem ser mais lisas e homogêneas.

4.3. Substratos

Para o desenvolvimento de filmes finos de HTS confiáveis e de boa qualidade a escolha do substrato adequado é de primordial importância. Os requisitos básicos para a escolha do substrato apropriado pode ser sumarizados da seguinte maneira:

- Compatibilidade da rede cristalina entre o substrato e o filme HTS^{63; 64; 65}.
- Dilatação térmica similar entre o substrato e o filme.
- Não interação química entre a interface do substrato e do filme.
- Superfície devidamente polida, estável e razoavelmente resistente do substrato.
- O substrato não deve ser reativo em ambientes ricos em oxigênio.

Dependendo da aplicação do filme alguns requisitos são impostos aos substratos. Por exemplo, para aplicações em micro-ondas às propriedades dielétricas, qualidade da superfície e tamanho disponível do substrato são relevantes. Geralmente podemos distinguir entre duas classes de substratos: a) substratos compatíveis em que os materiais HTS podem ser depositados sem haver necessidade de uma camada *buffer* e b) substratos não compatíveis os quais devem ser recobertos previamente com uma camada *buffer* epitaxial para se depositar os filmes de HTS devido a grande incompatibilidade da rede e/ou interações químicas entre o substrato e o material HTS ou devido à perda de orientação do plano. No caso da deposição em que existe compatibilidade entre o substrato

e o filme são, geralmente, feitas de um modo fácil. Para o YBCO os candidatos mais utilizados são LaAlO_3 (aluminato de lantânio), SrTiO_3 (titanato de estrôncio - STO), MgO (óxido de magnésio) e Al_2O_3 (safira – óxido de alumínio). Porém, existem alguns casos onde é depositado uma camada *buffer* mesmo em substratos compatíveis como é o caso de camadas de CeO_2 depositadas em substratos de LaAlO_3 em que se reduz a probabilidade de crescimento no eixo *a*.

Duas abordagens são consideradas para a escolha da camada de *buffer*. Por exemplo, para o YBCO, uma aproximação é o material escolhido ter propriedade química e estrutural similar ao deste composto. Um dos poucos candidatos com estas propriedades para tal camada *buffer* é o $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (PBCO)^{66 67}.

Este tipo de casamento entre substrato e filme, através da camada *buffer*, pode fornecer, como em um trabalho realizado por Gao⁶⁷, correntes críticas J_c (a 77K) de $4 \times 10^5 \text{ A/cm}^2$ que é significativamente maior quando comparados com filmes diretamente crescidos em substratos de Al_2O_3 que alcançam valores de $8 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$.

Com respeito à epitaxia, em um sentido ideal, significa que não há descontinuidade da rede cristalina e nem na interface, mas é bem conhecido que o crescimento epitaxial, até mesmo em materiais simples, não é obtido de maneira simples e direta. A realização do crescimento epitaxial em filmes de YBCO é muito desafiante devido a sua complexa estrutura a estequiometria de oxigênio e a reatividade química com o número de potenciais substratos. Entretanto, o crescimento de filmes de YBCO em vários substratos, tendo incompatibilidade com a rede de 2% a 10%, já foi obtido por um grande número de grupos que trabalham neste campo dos HTS.

No caso de redes compatíveis com o substrato às linhas atômicas seguem de uma maneira continua do substrato para o material que constitui o filme. A Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM, *High Resolution Transmission Electron Microscopy*) é um modo de obtenção de imagens do Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) que permite a obtenção de imagem da estrutura cristalográfica de uma amostra em uma escala atômica. Uma imagem de HRTEM, Figura 13, mostra o resultado de um filme de YBCO crescido epitaxialmente em um substrato de SrTiO_3 (100).

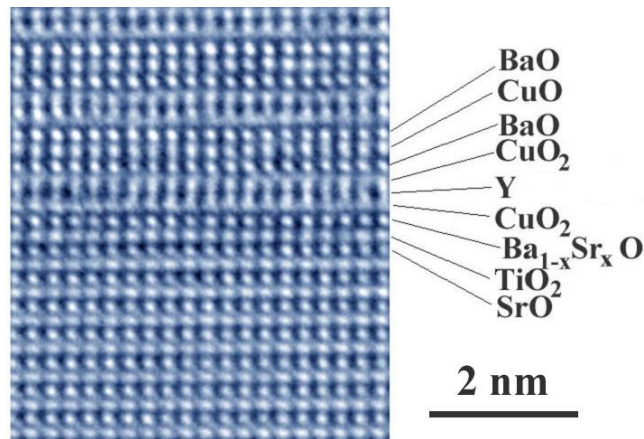


Figura 13 - Imagem de HRTEM da interface de YBCO/STO na direção $\langle 100 \rangle$ do substrato⁶⁸.

No caso de filmes finos de YBCO crescidos em substratos que não são compatíveis com a rede tal como MgO ou YSZ uma interface semi-coerente pode ser formada entre o substrato e o filme. Neste mecanismo, a energia interfacial diminui com o aumento na densidade de sítios coincidentes. Um aumento na ocupação do sítio deve resultar em uma diminuição da tensão do filme. Isto está apresentado em um trabalho de Prakash e Bunshah⁶⁹ que apresentaram um estudo com base no alargamento das linhas de raios-X no modelo de interface semi-coerente apresentado na Figura 14 abaixo.

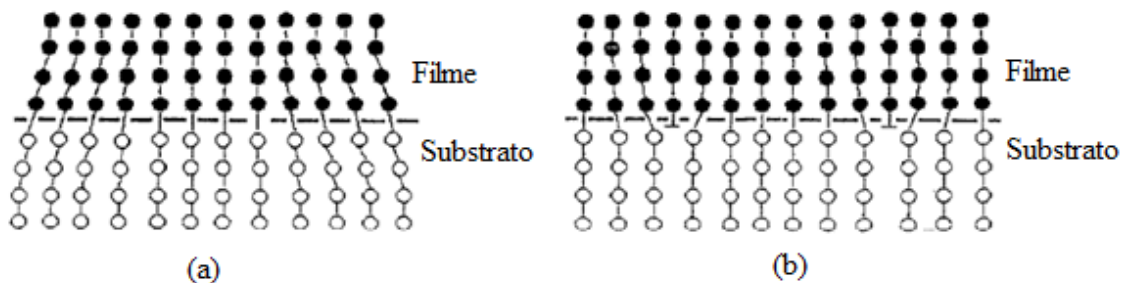


Figura 14 - Representação esquemática de uma interface coerente entre um filme de YBCO e o substrato (a) e em (b) uma interface semi-coerente para o mesmo caso³⁷.

Um modelo geométrico, apresentado neste trabalho, quantifica a eficiência da harmonização de duas redes dada pela seguinte relação:

$$f = \frac{2|\sum_s^{1/2} a_s - \sum_f^{1/2} a_f|}{\sum_s^{1/2} a_s + \sum_f^{1/2} a_f} \quad (06)$$

onde f é o coeficiente de desajustamento, a_s e a_f são as constantes de rede do substrato e do filme respectivamente e \sum é o coincidente de densidade recíproca que é definido como o próximo volume da cela unitária coincidente dividido pelo volume da cela unitária atual de

cada rede (dividido pelo volume efetivo da célula unitária de cada estrutura). Para uma dada orientação do plano é considerado que ela seja estável se f é muito pequeno (comparado com Σ) e Σ não seja tão grande. O conceito de domínio epitaxial é muito proveitoso na explicação do crescimento epitaxial de filmes finos de YBCO em substratos de grande incompatibilidade de rede. De acordo com este conceito o domínio individual de um filme pode ser epitaxial se a seguinte equação for satisfeita:

$$m \times a_{filme} = n \times a_{substrato} \quad (07)$$

onde m e n são o número de celas unitárias do filme e do substrato respectivamente e a_{filme} e $a_{substrato}$ são as constantes de rede do filme e do substrato.

A seguir é apresentado na tabela os principais substratos utilizados como suporte no crescimento de filmes finos supercondutores com sua características.

Substrato	Estrutura	Constante de rede (Å)			Constante Dielétrica ϵ	Perda $\tan\delta$ a 300K
		A	b	c		
LaAlO ₃	Romboedrica	5,364	5,364	13,11	21	4×10^{-4}
SrTiO ₃	Cubica	3,963	3,963	3,963	>300	3×10^{-2}
SrLaAlO ₄	Tetragonal	3,755	3,755	12,62	17	$1,5 \times 10^{-5}$
MgO	Cubica	4,213	4,213	4,213	10	9×10^{-4}
Al ₂ O ₃	Hexagonal	5,57	5,57	8,64	9,5	$2,2 \times 10^{-5}$

4.4. Tratamento pós deposição

No caso de tratamento após ou durante a deposição de filmes HTS, simples ou de multicamadas, é necessário fazer este tratamento da camada ou das multicamadas durante o qual se atinge a quantidade correta de oxigenação para um supercondutor deste tipo. É também nesta etapa do tratamento em que a transição de fase de tetragonal para ortorrômbica acontece.

Vários processos de tratamento foram desenvolvidos para filmes de HTS e também para técnicas diferentes de deposição.

Basicamente são encontrados quatro tipos diferentes destes processos que podem ser resumidos da seguinte maneira:

- No processo padrão de pós-tratamento *in-situ* é realizado de maneira onde a câmara é levemente ventilada, no sentido de sobreaquecer o filme, até aproximadamente a pressão atmosférica com oxigênio após a deposição do filme. Ao mesmo tempo a amostra é vagorosamente resfriada até a temperatura ambiente.
- Além do pós tratamento térmico, tipicamente a temperaturas maiores que 450°C, ainda é realizado por algumas horas o tratamento em fluxo de oxigênio a pressão atmosférica.
- Outro processo envolve um pós recozimento em um forno de micro-ondas a uma pressão reduzida de oxigênio, geralmente em um plasma de oxigênio a uma pressão de 50-200 Pa, a temperatura do substrato em torno de 100 a 250°C e a potência do micro-ondas é aplicada entre 200 – 400W por um tempo de 10 a 60 min.
- Por último um processo *in-situ* utilizando oxigênio ativado ⁷⁰, onde por exemplo, logo após a deposição da última camada a mistura de gás (se houver) é alterada para oxigênio puro, mas a pressão, neste caso, é mantida baixa (tipicamente é uma pressão comparada e que se utiliza para deposição do YBCO) e o filme é lentamente resfriado a uma temperatura ligeiramente acima de temperatura de transição de fase de tetragonal para ortorrômbica (por exemplo $T_{TO} \approx 435^{\circ}\text{C}$ a 10Pa) e mantido assim por um tempo entre 15 a 30 min. Durante este tempo o oxigênio ativado é fornecido ao filme por um plasma RF (13,56MHz) nas vizinhanças do substrato e finalmente o substrato é lentamente resfriado até a temperatura ambiente com um fornecimento contínuo de oxigênio ativado. Para a modificação do teor de oxigênio existentes nos filmes este processo também pode ser *ex-situ*. Neste caso o filme é aquecido até a temperatura de transição de fase na pressão de oxigênio correspondente e o tratamento é feito como descrito acima.

4.5. Ambiente de gás

O ambiente de gás tem um papel crítico na microestrutura e na qualidade dos filmes finos. A presença do gás na câmara atenua o espalhamento e termaliza a chama de ablação, mudando assim os importantes parâmetros de crescimento tal como a distribuição espacial e a energia cinética dos espécimes depositados no substrato.

A presença do gás também tem um papel significativo na mudança da química da chama de ablação e desta forma pode afetar tremendamente o crescimento do filme. Em um trabalho realizado por Geohegan⁷¹ o autor resumiu os efeitos do gás de

fundo como sendo: *(i)* – o aumento da fluorescência de todos os espécimes devido a ampliação da colisão frontal e subsequentes colisões, *(ii)* – nitidez no contorno da chama de ablação indicando este choque frontal, *(iii)* – retardamento da chama de ablação relativo a propagação da mesma no vácuo resultando em um confinamento espacial.

A utilização de um ambiente com gás na deposição por laser pulsado pode ser caracterizada como ativo ou passivo. No caso de ser passivo o uso de um ambiente com gás é para, principalmente, compensar alguma perda de elementos constituintes tais como oxigênio ou nitrogênio em cerâmicas. Por exemplo, cerâmicas oxidadas depositadas tendem a ficarem com deficiência de oxigênio quando são depositadas no vácuo. No processo de deposição de filmes finos de óxidos supercondutores necessita-se tipicamente de uma pressão de fundo na câmara entre 10 – 300 mtorr de oxigênio durante a deposição. Quando um gás é admitido durante a deposição o tamanho típico das partículas mudam à medida que a pressão do gás ambiente varia.

De fato, talvez não tenha sido realizado ainda o que poderia ser uma tremenda aplicação em potencial derivados da utilização de um ambiente de gás ativo durante o uso do PLD onde gases inertes ou reativos podem ser introduzidos para formarem partículas com tamanho ou composição desejada. Por exemplo, incorporando um ambiente de gás durante a deposição partículas ultrafinas podem ser fabricadas com diâmetros da ordem de alguns nm até algumas dezenas de nm. A Figura 15 mostra a distribuição do tamanho de partículas de um pó ultrafino de Fe feito em 200kPa (2 atm), 13,3 kPa (100 torr), 1,3 kPa (10 torr) e 0,1 kPa (em torno de 1 torr). A diminuição da pressão do gás ambiente resulta na diminuição do tamanho e na distribuição mais estreita das partículas.

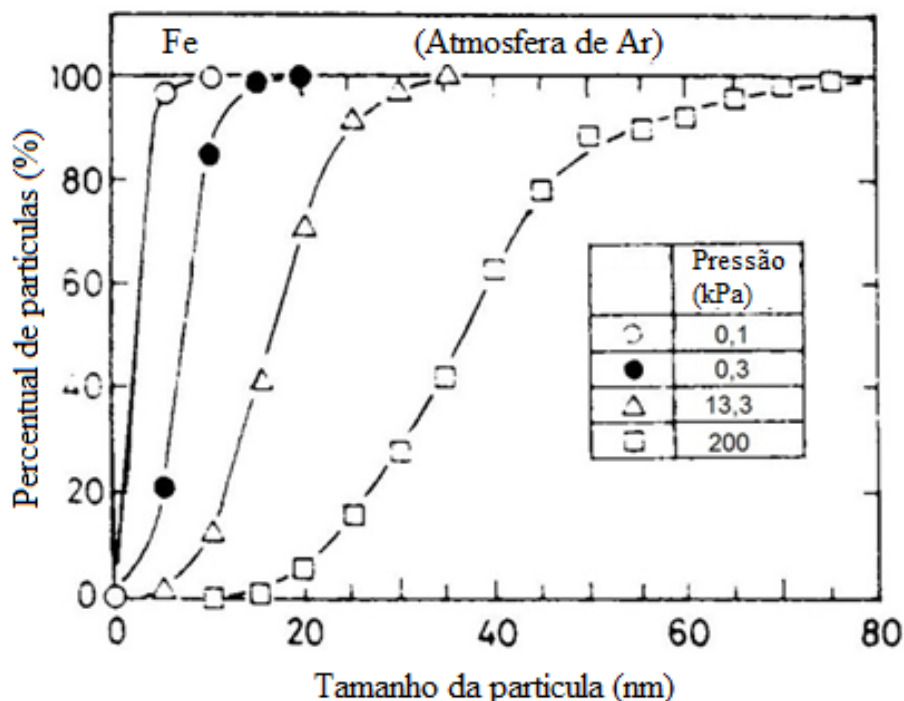


Figura 15 - Distribuição do tamanho de partículas ultrafinas de Fe feito sobre pressões de 0,1, 1,3, 13,3 e 200 kPa ⁷².

A origem e formação de partículas e os mecanismos pelos quais um elemento específico é enriquecido são claramente diferentes no processo de PLD quando são comparados com processos realizados no vácuo e em um ambiente de gás inerte. O efeito da presença de um ambiente de pressão de um gás inerte na natureza das partículas está provavelmente relacionado com o aumento das colisões entre as espécies de partículas ejetadas e o ambiente do gás com o aumento da pressão do gás ambiente. Com uma pressão da ordem de 1 mtorr o percurso livre médio é de aproximadamente de 5cm. O livre caminho médio das partículas ejetadas se torna de 0,05 cm a uma pressão mais elevada em torno de 100 mtorr. Quando um experimento por deposição por PLD é realizado no vácuo praticamente não há colisões entre as partículas ejetadas antes delas atingirem o substrato. Portanto, as partículas são predominantemente formadas a partir de gotículas de líquido solidificadas que são expelidas do alvo pelo recuo de pressão. Ao mesmo tempo espécimes de vapor são depositados com um fundo uniforme no filme. Quando a pressão ambiente do gás aumenta os espécimes de vapor podem sofrer colisões suficientes para que ocorra a nucleação e o crescimento destas partículas de vapor antes que elas cheguem ao substrato. O fato de que o tamanho das partículas aumentem à medida que se aumenta a pressão ambiente do gás sugere fortemente que as partículas ultrafinas são formadas a partir das espécies de vapor em vez de gotículas de líquido. Visto que o mecanismo de crescimento é

por difusão, o tempo de permanência das partículas no vapor controla o tamanho das partículas. O grande tempo de permanência, como é o caso da pressão do gás ambiente elevada, que é o caso de ocorrência de maiores partículas. A comparação da distribuição de partículas ultrafinas em locais de deposição diferentes revelam que as partículas coletadas a grandes distâncias entre o alvo e o substrato são maiores do que aquelas coletadas próximas a zona de irradiação do laser⁷².

Quando as partículas são formadas de espécimes de vapor, assumindo que o coeficiente de aderência de cada espécie é o mesmo, a composição da partícula deve ser idêntica para a concentração de espécime de vapor na chama de ablação.

Witanachchi⁷³ investigou a dinâmica da chama de ablação durante o crescimento de filmes de YBCO comparando sua forma em ambientes de alto vácuo e em ambientes com a presença de gás analisando assim o regime de colisão. O estudo foi realizado em diferentes pressões de oxigênio a uma distância entre o alvo e o substrato de 7,5 cm e estão representados na Figura 16. Um pico único no sinal iônico na pressão de 20 mTorr indica uma distribuição estreita de velocidades (Figura 16 - a). Em uma pressão de oxigênio em torno de 40 mTorr um segundo pico é formado e a intensidade da componente rápida (primeiro pico) diminui (Figura 16 - b). Em altas pressões a componente lenta torna-se dominante e a componente rápida desaparece completamente acima de 100 mTorr como mostrado na Figura 16 - c. Assim, a ampliação da chama de ablação deve ser controlada pelas colisões no gás e a deposição de filmes de YBCO devem ser realizadas entre pressões de 100 a 500 mTorr de oxigênio.

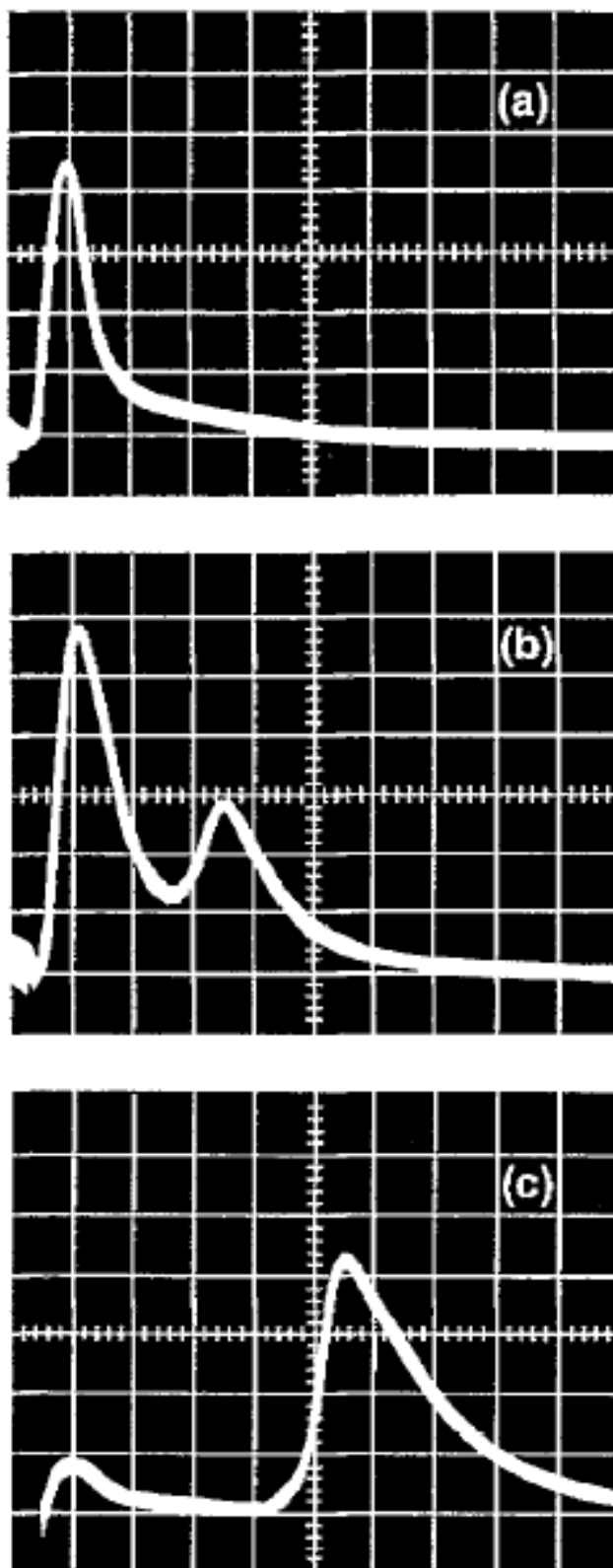


Figura 16 - Sinais iônicos da chama de ablação gerada por alvos de YBCO em diferentes pressões de oxigênio: (a) pressão de 20 mTorr, a escala horizontal vale $5\mu\text{s}/\text{div}$; a escala vertical equivale a $1\text{V}/\text{div}$, (b) 40 mTorr, a escala horizontal vale $5\mu\text{s}/\text{div}$; a escala vertical equivale a $0,2\text{V}/\text{div}$ e em (c) 100 mTorr, a escala horizontal vale $5\mu\text{s}/\text{div}$; a escala vertical equivale a $0,01\text{ V}/\text{div}$ ⁷³.

4.6. Distância alvo substrato

Quando um filme é depositado no vácuo o efeito da distância do alvo até o substrato reflete-se principalmente na propagação angular do fluxo ejetado. Em geral a trajetória das partículas são mais divergentes quando um feixe de laser desfocado é utilizado em oposição quando emerge como um jato colimado quando é atingido por um feixe focalizado. Portanto, quando um experimento em PLD é realizado em um vácuo pobre, com ambiente contendo um gás, ou com uma distância grande entre o alvo e o substrato em que pode ocorrer a união de algumas partículas a aparição de partículas nitidamente diferentes pode aparecer dependendo da posição do substrato.

Devido ao aumento das colisões entre a chama de ablação produzida pelo laser e o gás de fundo a dimensão da mesma diminui com o aumento da pressão do gás de fundo. Deyer et al⁷⁴ mostraram que E/P_o é um parâmetro de escala do alcance (distância, extensão) da chama de ablação, onde E é a energia do pulso do laser e P_o é a pressão do gás de fundo. O comprimento da chama de ablação $L \propto (E/P_o)^{1/3\gamma}$ onde γ é a razão dos calores específicos contidos na pluma. Para uma pressão de 35 mtorr e uma fluência do laser de 4J/cm^2 , o alcance L da chama de ablação para um alvo típico de YBCO corresponde a aproximadamente 5,5 cm. Quando a distância entre o alvo e o substrato é muito menor do que L não há uma diferença acentuada no tamanho e na densidade das partículas. Com a distância entre o alvo e o substrato é aumentada a proporção de partículas menores diminui e algumas partículas grandes aparecem indicando uma fusão durante o percurso.

Para a maioria dos filmes HTS a distância entre o alvo e o substrato fica entorno de 4 a 6 cm. Se considerarmos a distância do alvo ao substrato com sendo D e o tamanho da chama de ablação visível com sendo L existe uma relação entre L e D para um melhor crescimento do filme, no caso de filmes finos de YBCO. Por exemplo, para a relação D/L os filmes de YBCO que atingem melhores T_C e oxigenação são os que possuem esta relação como sendo próximo de 1.1⁷⁵.

4.7. Taxa de repetição

A taxa de deposição para filmes feitos no PLD variam conforme a composição do alvo, tipo de substrato utilizado e também como se deseja crescer o filme. Geralmente esta taxa fica entorno de 4 Hz para filmes de YBCO. Na Figura 17⁷⁶ está representada a plotagem da taxa de deposição por exposição para um laser de 308nm com $3,5\text{J/cm}^2$. A taxa de crescimento inicial, no vácuo, é de cerca de $0,9\text{Å/disparo}$, mas, após a

uma exposição de 1000 disparos, cai por um fator de 4 e é ainda acompanhada por uma diminuição acentuada no tamanho da chama de ablação. A taxa de deposição no oxigênio é menor devido ao espalhamento das colisões e a ampliação da chama de ablação pela presença do gás de fundo, no entanto a queda da taxa de deposição é proporcional. Esta tendência descendente na taxa está relacionada diretamente a redução na quantidade de material no alvo sendo vaporizado⁷⁷.

Quando se utiliza altas fluências no laser a taxa de deposição cai mais gradualmente e satura em um nível mais elevado⁷⁸. O que se observa também é que as propriedades do alvo tem pequena influência neste comportamento. A Figura 18 mostra o resultado da avaliação de uma série de alvos onde seis deles foram expostos em um laser de 308nm a 4,4J/cm². Os materiais foram fornecidos por empresas diferentes e também feitos por fabricação caseira e com densidades diferentes e também com técnicas diferentes de preparação. Embora diferenças mínimas são aparentes o comportamento de cada alvo é essencialmente o mesmo.

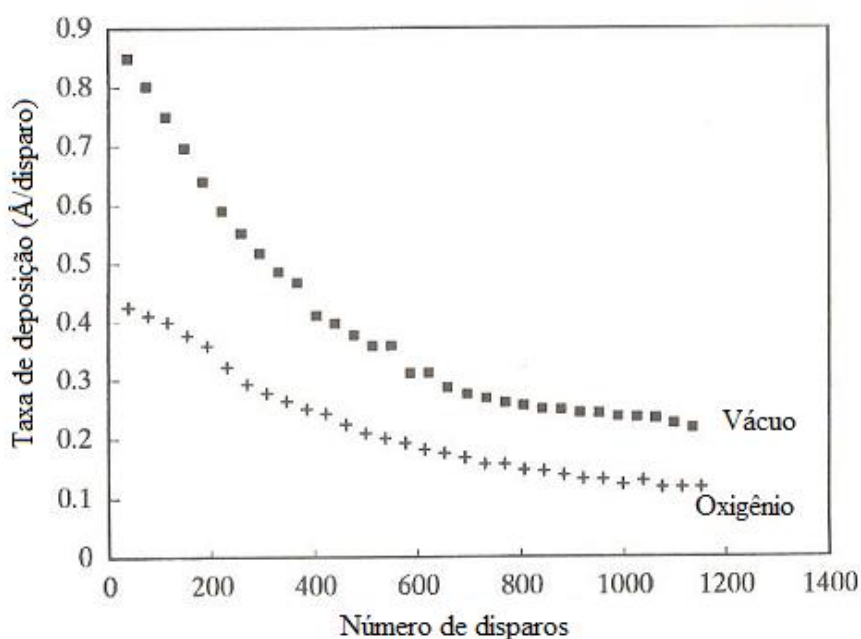


Figura 17 - Taxa de deposição para o YBCO em um laser de 308nm e 3,3 J/cm². A diminuição na taxa de deposição ocorre em quase todos os materiais e é mais frequentemente observada com uma diminuição no tamanho e na luminosidade da chama de ablação. As duas curvas são referentes ao mesmo alvo, mas em diferentes ambientes⁷⁷, vácuo e oxigênio.

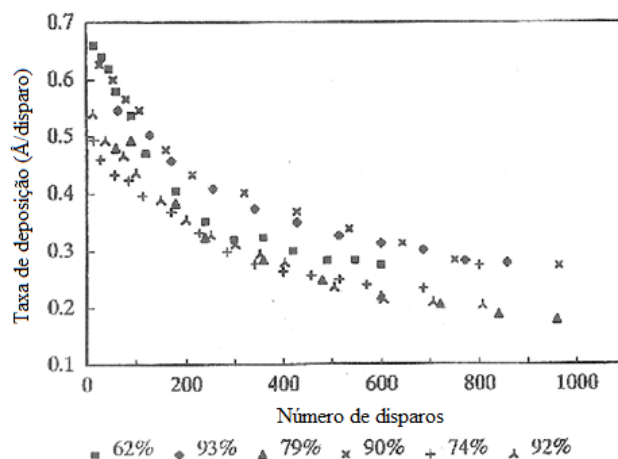


Figura 18 - Conjunto de curvas de exposição para 6 alvos diferentes de YBCO ilustrando que a taxa de decaimento é independente da microestrutura dos alvos. A legenda se refere as densidades do alvos ⁷⁸.

O mecanismo para a dependência de exposição com a taxa de vaporização do laser se dividem em varias categorias. O aprisionamento de material vaporizado é provável, mas isso é difícil de ser provado.

4.8. Interação Laser-Alvo

O PLD é frequentemente descrito por três processos que consistem de vaporização do material do alvo, transporte pelo vapor da chama de ablação e o crescimento do filme no substrato. Estes três passos são repetidos milhares de vezes em uma deposição típica de um filme fino supercondutor.

Raramente o laser remove partes significantes do alvo, o que acontece no mesmo é que camada por camada é ablacionada de maneira consistente. Quando o laser atinge a superfície do alvo o altera tanto fisicamente quanto quimicamente. Mudanças morfológicas assumem formas de estruturas periódicas tais como ondulações, cumes e uma característica mais intrigante de todas, os chamados cones. Além disso, a exposição do material do alvo ao laser resulta tipicamente na modificação da superfície o que pode ocasionar em uma composição muito diferente da original.

Um estudo onde se aborda uma análise unidimensional de uma equação de fluxo de calor dos autores Singh e Narayan ⁷⁹ fornece um modelo quantitativo de um rápido ciclo térmico induzido em um sólido por um laser pulsado. Esta mesma análise foi estendida por Singh ⁸⁰ onde os efeitos de resfriamento evaporativos foram estudados na superfície do alvo ablacionado na técnica de PLD. Os detalhes do ciclo térmico apresentados pelos autores dependem: da fluência do laser, comprimento de onda do pulso,

coeficiente de absorção ótica, propriedades térmicas do sólido tais como capacidade térmica e condutividade térmica. Um sumario breve e qualitativo de pontos relevantes para as modificações na superfície são as seguintes:

- A temperatura máxima alcançada no sólido e a profundidade de derretimento aumentam com a fluência do laser.
- O pulso térmico penetra mais profundamente em sólidos com baixos coeficientes de absorção e alta condutividade térmica.
- Curtos comprimentos de pulsos produzem altas fusões e altas velocidades de solidificação.

A interação entre o feixe do laser e o alvo pode ser descrita pelo termo pulverização. Na pulverização da superfície do alvo a temperatura é tipicamente acima do ponto de ebulição do material ablacionado. Este processo térmico de pulverização pode ser resumido de forma esquemática como está descrito na Figura 19. A radiação do laser é absorvida na superfície do alvo onde a energia dos fótons causam o aquecimento da mesma. O aumento da temperatura da superfície, que pode exceder facilmente o ponto de fusão das cerâmicas ($\sim 1.500^{\circ}\text{C}$), depende da profundidade de penetração ótica do material, da condutividade térmica do alvo e a taxa com que os fótons são fornecidos. A medida que o pulso do laser continua a irradiar a camada superficial do alvo é evaporada. O que acontece é uma evaporação congruente, em que todos os componentes do material são eficazmente liberados simultaneamente. Uma vez que a energia do laser pulsado é fornecida em um pequeno volume e em um curto espaço de tempo, perto de 20 ns, isso garante que o material ejetado tenha a mesma estequiometria do material do alvo, fazendo com que o filme depositado no substrato tenha também a mesma estequiometria do alvo.

Os efeitos térmicos da irradiação do material por um laser pulsado em alguns nanosegundos são determinados pelos parâmetros do laser (densidade da potência temporal $I(t)$, duração do pulso t_p , comprimento de onda, etc), propriedades óticas (refletividade R e coeficiente de absorção α), propriedades térmicas do material (condutividade térmica K , calor latente por unidade de volume L_v , calor específico por unidade de volume C_v e temperatura de ablação T_v). A difusividade térmica $D = K/C_v$, define o comprimento de difusão térmica $(2Dt_p)^{1/2}$ que determina a propagação do perfil de temperatura durante os pulsos do laser. A temperatura no alvo $T(x,t)$ durante a irradiação do laser é controlada pela equação do fluxo de calor dado por ⁸¹:

$$C_v(T) \frac{\partial T(x, t)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left[K(T) \frac{\partial T(x, t)}{\partial x} \right] + (1 - R) I_o(x, t) \alpha e^{-\alpha x} \quad (08),$$

com condições de contorno apropriadas que levam em conta a formação e o movimento da interface sólido líquido ou líquido vapor. Nesta equação x se refere à direção perpendicular ao plano do alvo e t se refere ao tempo de interação de duração do pulso do laser. O segundo termo no lado direito da equação é denominado como termo de geração de calor devido à absorção da incidência do feixe do laser no alvo. Se a superfície do material é altamente absorvente ($\alpha \geq 10^6 \text{ cm}^{-1}$) com respeito ao feixe do laser incidente o termo de produção de calor pode ser removido da equação.

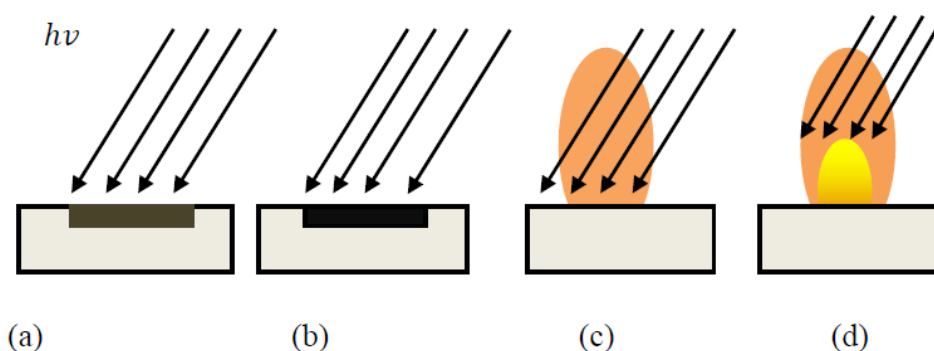


Figura 19 - Interação esquemática do laser com o alvo. (a) A irradiação do feixe do laser (com energia $h\nu$) atingindo o alvo inicialmente, (b) derretimento da superfície do alvo, (c) a vaporização do líquido e em (d) em seguida, ele é ionizado para formar o plasma, que é ejetado a partir da superfície do alvo.

Ou seja, resumidamente, a interação do laser com o alvo depende das propriedades do laser tais como duração do pulso, intensidade, comprimento de onda e as propriedades do alvo tais como, energia de vaporização, profundidade de absorção, calor específico e condutividade térmica. O material ablaçado devido a interação do laser com o alvo produz um plasma com espécimes de altas energias que já denominamos como chama de ablação.

4.9. Interação entre a chama de ablação e o laser

O aquecimento do alvo pelo feixe de alta intensidade do laser provoca a excitação eletrônica dos elétrons do mesmo, a ablação e esfoliação da superfície e a formação do plasma. O plasma pode ser determinado como um gás quase neutro. Ele é formado quando o conteúdo de partículas, tais como elétrons, íons, átomos neutros,

moléculas, partículas fundidas, partículas grandes de vapor atingem um valor crítico na superfície do alvo. Por causa da colisão entre estas partículas pode-se ver a chama de ablação luminescer. O fluxo de íons e elétrons como função da temperatura podem ser previstos pelas equações de Richardson e Langmuir-Saha ⁸². Ambas estas equações mostram um aumento exponencial na fração de espécimes ionizadas com a temperatura. O mecanismo físico que envolve a absorção e reflexão da energia do laser pelo material evaporado foram identificados como de temperaturas muito altas. A penetração e absorção do feixe do laser através da chama de ablação depende da densidade de elétrons, temperatura bem como do comprimento de onda do laser utilizado. Para penetração (ou reflexão) do feixe do laser incidente a frequência da chama de ablação (ν_p) deve ser menor que a frequência do laser.

Em um equilíbrio térmico local, o grau de ionização do plasma como função da densidade, temperatura, e energia de ionização é determinado pela equação Saha-Eggert que pode ser derivada da distribuição de Boltzman ².

$$\frac{n_e n_i}{n_n} = \left(\frac{Q_e Q_i}{Q_n} \right)^{3/2} \left(\frac{m_e m_i}{m_e + m_i} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{\Psi_i}{k_B T}\right) \quad (09),$$

onde n_e , n_i e n_n são as densidades de elétrons, íons e neutros, Q_e , Q_i e Q_n representam as funções de partição internas dos elétrons, íons e nêutrons, Ψ_i é o potencial de ionização do átomo neutro.

O grau de ionização depende dos parâmetros do laser (tais como comprimento de onda, fluência e duração do pulso) e também das propriedades do material que é feito o alvo. A equação de Saha-Eggert é válida para um plasma fracamente ionizado para o qual as blindagens coulombianas das cargas, íons e elétrons podem ser negligenciados. Esta condição pode ser alcançada quando o comprimento de Debye for suficientemente grande.

Geralmente a expansão do plasma é baseada em elementos evaporantes do alvo, mas às vezes, esta situação pode ocorrer de maneira diferente. Por causa da formação do plasma na parte da frente do alvo, o feixe do laser pode ser parcialmente absorvido antes de atingir o alvo e isto é conhecido com “blindagem do plasma”. A absorção da luz no plasma pode ser determinada por mecanismos que são inversos a radiação

bremsstrahlung* que é a fotoionização de átomos excitados dada pelos coeficientes de absorção para dois mecanismos que são:

$$\alpha_{e-\alpha} = 2.90 \times 10^{19} n_e n_0 T_e^{3/2} G_{e-\alpha} / \nu^3 \quad (10)$$

e

$$\alpha_{e-i} = 3.427 \times 10^6 n_e^2 G_{e-i} / \left((T_h^{1/2}) \nu^3 \right) \quad (11)$$

onde $\alpha_{e-\alpha}$ é o coeficiente de absorção para o elétron-átomo, α_{e-i} é o coeficiente de absorção para o elétron-íon e T_e e T_h são as temperaturas dos elétrons e heavy-body, $G_{e-\alpha}$ e G_{e-i} são os fatores Gaunt dos elétrons-átomos e elétrons-íons, e ν é a frequência do pulso do laser.

Durante o processo de ablação de metais, a energia fotônica da radiação do laser é combinada com o bulk do alvo. Esta situação provoca a ejeção de partículas macroscópicas e pode causar efeitos que prejudicam a formação dos filmes finos durante o crescimento³¹.

4.10. Expansão da chama de ablação

A chama de ablação se expande livremente e adiabaticamente no vácuo. A direção em que o plasma emerge do alvo é sempre perpendicular ao mesmo. Durante a expansão do plasma a energia térmica de ionização são convertidas em energia cinética dos espécies ablacionados⁸³. Na presença de um gás de fundo durante a expansão da chama de ablação a temperatura do ambiente dentro da câmara diminui. Neste caso a densidade da chama de ablação também é reduzida e é inversamente proporcional ao cubo da distância do alvo. Esta diminuição na densidade causa uma diminuição na taxa de colisão das partículas com a chama de ablação e o resultado é um movimento no sentido direto em direção ao substrato devido à energia cinética das partículas.

Como já dito anteriormente, no caso da técnica de PLD, é extremamente importante a utilização de um gás de fundo durante o processo de crescimento de filmes pois isto fornece uma otimização nos parâmetros experimentais. A dinâmica de expansão da chama de ablação depende altamente da pressão do gás de fundo.

A expansão da chama de ablação na presença de um gás de fundo se inicia com o movimento de partículas vindas do alvo e formam uma nuvem de partículas como um disco (Figura 20). Esta nuvem posteriormente aumenta devido à distribuição de velocidades na mesma (Posição 1). Quando a pressão de nuvem é igual à pressão do gás de

* *Bremsstrahlung* é a radiação produzida quando cargas elétricas sofrem aceleração.

fundo, o plasma se expande excessivamente (posição 2). Após esta expansão excessiva o seu tamanho torna-se menor e neste momento a pressão do plasma excede a pressão do gás de fundo (posição 3). Esta situação causa novamente uma expansão da chama de ablação que tem a mesma velocidade que o gás de fundo na frente de choque e, por último, para a expansão (posição 4) ⁸⁴. Consequentemente o gás de fundo na câmara diminui o tamanho do plasma, que resulta na formação de ondas de choque e faz com que o seu confinamento pare o movimento. Expansão na atmosfera de gás de fundo depende da energia total do plasma e a pressão do gás ambiente. Para determinar a expansão do plasma na presença de um gás de fundo geralmente são empregados alguns modelos conhecidos na literatura como “*drag force model*” e “*blast wave*” ⁸⁵. No caso de baixas pressões o *drag force model* descreve bem a expansão do plasma. Neste modelo, o espécime ejetado experimenta uma força viscosa proporcional à sua velocidade v através do gás de fundo.

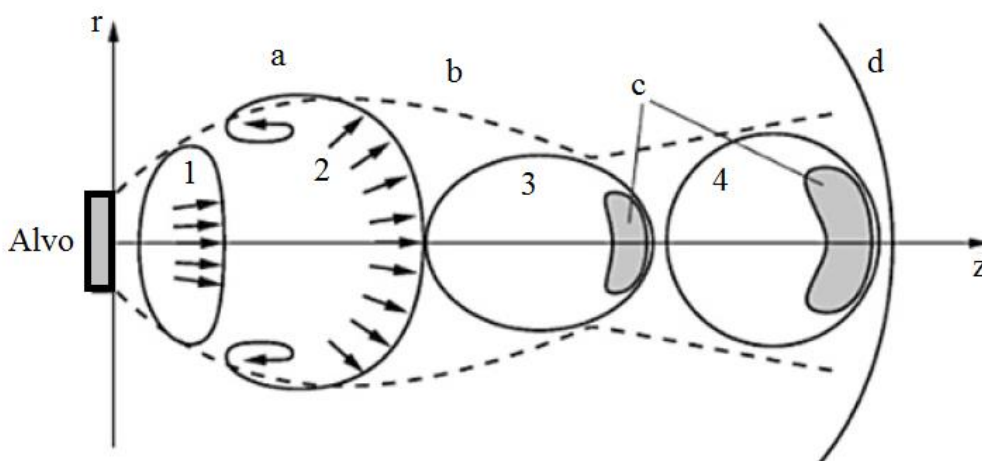


Figura 20 - Estágios da expansão da pluma em um ambiente de gás de fundo: a) movimento vertical da linha periférica da pluma b) movimento de um ponto na fronteira mais distante na direção z c) regiões com aumento de pressão em partes frontais da pluma d) onda de choque na parte frontal da pluma ⁸⁴.

Já no caso em que se trata com ambientes com altas pressões de gás de fundo, o mecanismo de expansão pode ser descrito pelo *blast wave model*. Neste caso, quando o plasma se expande, comporta-se como um êmbolo como se estivesse pressionado, espremido, e acelera as moléculas do gás. Devido a este efeito as moléculas de gás atingem velocidades supersônicas com a formação de ondas de choque ⁸⁶. A formação de ondas de choque é causada pela libertação súbita de energia. Neste modelo, a propagação das ondas de choque são descritas através do gás de fundo.

No caso do PLD ambos estes mecanismos são combinados para explicar a expansão do plasma. No início da expansão o modelo *drag force* é aplicado em baixas temperaturas, em seguida começa a retardar o plasma, a fim de formar uma frente de choque através do gás de fundo de modo que se expande de acordo com o modelo *blast wave*.

4.11. Orientação da Chama de Ablação

Quando a chama de ablação é gerada no alvo e vai em direção ao substrato deve-se levar em conta a inclinação da mesma. Pelo fato dos alvos reais não serem perfeitamente planos quando o feixe do laser atinge a superfície do mesmo o perfil da intensidade pode ser distorcido e inclinado. O tamanho do spot do laser, topografia da superfície do alvo, duração do pulso do laser e o comprimento de onda podem afetar a orientação do plasma. Quando a dimensão do spot do laser são muito menores que a distância entre o alvo e o substrato a distribuição angular da pluma é determinada pela lei dos cossenos ⁸⁷.

A distribuição angular máxima de íons é alcançada quando a chama de ablação toma exatamente a direção normal ao alvo. A concentração máxima de íons ao longo da normal do alvo na forma de um feixe colimado é geralmente aproximada por uma função do tipo $\cos^n\theta$, ver Figura 21 abaixo.

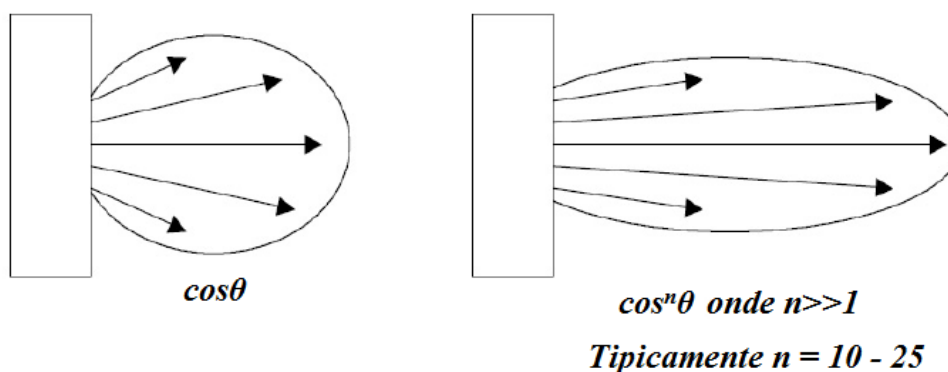


Figura 21 - Representação esquemática da distribuição angular da chama de ablação.

Portanto a orientação total pode ser expressa como na equação abaixo, e geralmente, esta equação pode ser aplicada a todas as partículas do plasma ⁸⁸.

$$\cos\theta + \cos^n\theta \quad (12)$$

Para se atingir altas taxas de deposição é ideal que a chama de ablação permaneça com uma distribuição angular dada como na equação (12) além de que quando se obtém um plasma com esta configuração se diminui a contaminação na câmara de deposição.

No caso de filmes finos de YBCO com fluências e pressões típicas de deposição para se atingir um formato ideal da chama de ablação o coeficiente n está em torno de 20.

5. Teoria da Supercondutividade

O entendimento teórico do fenômeno associado com a supercondutividade pode ser explicado de algumas maneiras. Resultados muito importantes podem ser descritos pelas equações fenomenológicas: A equação de London (1935) e as equações de Ginzburg-Landau (1950). E por fim a bem sucedida teórica microscópica da supercondutividade dada por Bardeen, Cooper e Schrieffer (Teoria BCS – 1950). Pelo fato deste trabalho tratar de um estudo experimental e não ser o foco do mesmo estas teorias serão tratadas aqui de maneira sucinta e estão descritas a seguir.

5.1. Equações de London

Os supercondutores basicamente apresentam três características: a condutividade perfeita, a exclusão total do campo magnético em seu interior e uma descontinuidade no calor específico do material (considerando o supercondutor na temperatura de transição T_c).

Com o objetivo de formular um modelo capaz de contemplar as características de um supercondutor (pelo menos tudo aquilo que se conhecia na época), os irmãos London, F. London e H. London, inicialmente fizeram uma proposta considerando um condutor perfeito. Considerando um tratamento clássico, o desenvolvimento teórico se deu da seguinte forma. Os portadores de carga submetidos apenas ao efeito de um campo elétrico \vec{E} e fazendo uso da segunda lei de Newton podemos escrever a seguinte relação:

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{E} \quad (13),$$

onde m é a massa dos portadores de carga, e é a carga dos portadores, v é a velocidade e \vec{E} é o campo elétrico aplicado. Note que a derivada total significa a variação da quantidade em um dado elemento de volume que se move junto com o líquido. Esta derivada é ligada a derivada parcial, que descreve a variação de um dado ponto no espaço pela seguinte relação:

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \quad (14).$$

Uma vez que as velocidades reais v no metal são pequenas comparadas as velocidades de Fermi podemos trocar a derivada parcial pela derivada total. Agora, introduzindo a definição de densidade de corrente $\mathbf{j} = nev$ onde n é a densidade dos

portadores de carga e e é a carga destes portadores, podemos reescrever a equação (13) para a densidade de corrente da seguinte maneira:

$$\frac{\partial \vec{j}}{\partial t} = \frac{ne^2}{m} \vec{E} \quad (15).$$

Esta é conhecida como a primeira equação de London.

Agora, usando, das equações de Maxwell:

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \quad (16)$$

e aplicando na equação (15) obtemos:

$$\frac{\partial}{\partial t} \left[\vec{\nabla} \times \vec{j} + \frac{ne^2}{mc} \vec{H} \right] = 0 \quad (17).$$

Este resultado é verdadeiro para qualquer condutor perfeito, o qual significa que o campo \vec{H} e a densidade de corrente \vec{j} se conservam temporalmente. Por isto, o campo que penetra na amostra no estado normal seria bloqueado no seu interior quando a mesma passa para a fase supercondutora. Isto não acontece na realidade, pois a quantidade que está ao quadrado dentro dos colchetes não é conservada, mas é sempre igual à zero, o que nos dá:

$$\vec{\nabla} \times \vec{j} = -\frac{ne^2}{mc} \vec{H} \quad (18).$$

Esta equação indica que as supercorrentes (\vec{j}) fluem sem dissipação na superfície do material e blindam completamente o interior da amostra de um campo magnético externo. Além disto, a relação acima prevê que qualquer fluxo magnético inicialmente passando pelo interior da amostra será completamente expelido do seu interior quando a mesma está no estado supercondutor.

A combinação desta equação (18) com a equação de Maxwell $\vec{\nabla} \times \vec{H} = 4\pi\vec{j}/c$ podemos escrever que:

$$\vec{\nabla}^2 \vec{H} = \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{H} \quad (19),$$

esta é conhecida como segunda equação de London, onde

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{mc^2}{4\pi ne^2}} \quad (20).$$

A solução desta equação diferencial parcial de segunda ordem para uma placa possui simplesmente um decaimento exponencial da forma $H = H' \exp(-\frac{x}{\lambda_L})$. Desta

forma isto define a primeira escala de comprimento característico de um supercondutor, λ_L , equação (20) que é o comprimento de penetração de London. Este é o comprimento característico que um campo magnético externo pode penetrar em um bulk supercondutor antes de decair. Para supercondutores atômicos do tipo Pb, Hg e Sn este comprimento de penetração é da ordem de nm.

Ou seja, por meio deste resultado, notamos que o campo magnético paralelo à superfície do supercondutor penetra no material exponencialmente com um comprimento característico, conforme mostrado na Figura 22 abaixo.

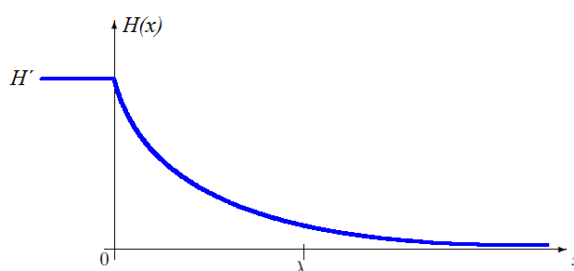


Figura 22 - Comprimento característico de London.

Pela lei de Ampère, a densidade de corrente induzida é paralela ao plano yz e é dada por:

$$\vec{J}(x) = -\vec{j} \frac{c}{4\pi\lambda} H e^{-x/\lambda} \quad (21).$$

Esta é a densidade de corrente que impede o campo magnético de penetrar no interior do supercondutor; esta também é conhecida como corrente de blindagem ou circuitação.

Concluindo, podemos observar que as equações de London demonstram ser capazes de descrever o efeito Meissner e a penetração exponencial do campo magnético na superfície do supercondutor.

5.2. Teoria de Ginzburg-Landau

A teoria de Ginzburg-Landau (1937) é uma extensão da teoria de Landau de transição de fase de segunda ordem ⁸⁹ para um parâmetro de ordem complexo $\psi(\vec{r})$ variando espacialmente. Onde $|\psi(\vec{r})|^2 = n_s/2$ é o um parâmetro de ordem complexo que é não nulo para $T < T_c$ e desaparece para $T \geq T_c$ através de uma transição de fase de segunda ordem. O termo resultante do gradiente é feito pelo gauge invariante pela

combinação do potencial vetor $\vec{A}(\vec{r})$ onde o rotacional $\vec{\nabla} \times \vec{A}(\vec{r}) = \vec{H}(\vec{r})$ é o campo magnético local.

As duas equações de Ginzburg-Landau são obtidas pela minimização do funcional de energia livre $\mathcal{F}\{\psi, \vec{A}\}$ com respeito a ψ e \vec{A} , isto é, fazendo $\frac{\delta \mathcal{F}}{\delta \vec{A}} = 0$:

$$\mathcal{F}\{\psi, \vec{A}\} = \frac{H_c^2}{4\pi} \int \left[-|\psi|^2 + \frac{1}{2}|\psi|^4 + \frac{1}{2}|(-i\nabla) - \vec{A}\psi|^2 + k^2(\vec{H} - \vec{H}_0)^2 \right] dV \quad (22),$$

$$(12).$$

onde \vec{H}_0 representa o campo magnético aplicado. Esta equação é dada na forma adimensional onde todas as distâncias são medidas em unidades do comprimento de coerência ξ , o vetor potencial \vec{A} em unidades de $c\hbar/2e\xi$, o campo magnético \vec{H} em $H_{c2} = \frac{c\hbar}{2e\xi^2} = \kappa\sqrt{2} H_c$ e o parâmetro de ordem ψ em $\psi_0 = \sqrt{-\alpha/\beta}$, tal que $|\psi| = 1$ no estado Meissner e $|\psi| = 0$ no estado de condução normal, e com α, β sendo os coeficientes de Ginzburg-Landau (GL).

A teoria de GL introduz duas importantes escalas de comprimentos característicos, que são: o comprimento de coerência $\xi(T)$ e a profundidade de penetração $\lambda(T)$. O comprimento de coerência indica a escala típica de comprimento sobre o qual o tamanho do parâmetro de ordem pode variar (Figura 23). A escala de comprimento típico sobre o qual o campo magnético \vec{H} pode variar é o comprimento de penetração $\lambda(T)$.

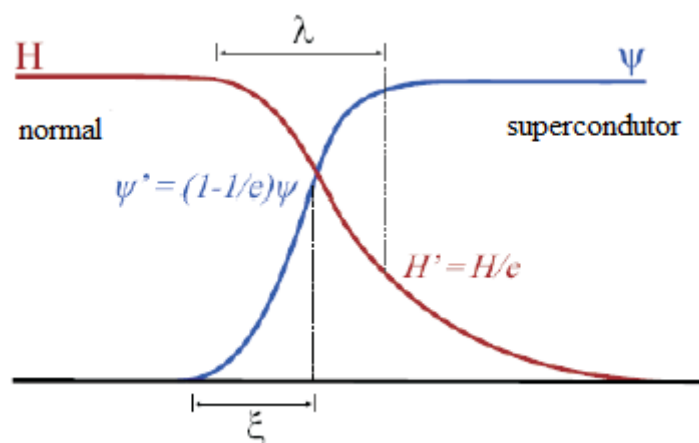


Figura 23 - Distribuição espacial do parâmetro de ordem Ψ e o campo magnético H no limite de superfície normal/supercondutor⁹⁰.

As primeira e segunda equações de GL são respectivamente:

$$\alpha\psi + \beta|\psi|^2\psi + \frac{1}{2m^*} \left(-i\hbar\vec{\nabla} - \frac{2e}{c}\vec{A} \right)^2 \psi = 0 \quad (23)$$

$$\vec{j}_s = -\frac{i\hbar e}{m^*} (\psi^*\vec{\nabla}\psi - \psi\vec{\nabla}\psi^*) - \frac{4e^2}{m^*c} |\psi|^2\vec{A} \quad (24).$$

Agora vamos admitir que o campo magnético aplicado é fraco e as dimensões da amostra são muito maiores que a profundidade de penetração magnética. Em uma aproximação de primeira ordem, o valor da densidade dos pares de cooper pode ser substituída pelo seu valor em campo zero no equilíbrio.

$$|\psi| = \psi_0 = \sqrt{-\frac{\alpha}{\beta}} \quad (25).$$

Agora, tomando o rotacional em ambos os lados da segunda equação de GL (equação 24), temos:

$$\vec{\nabla} \times \vec{j}_s = -\frac{4e^2}{m^*c} |\psi|^2 \vec{\nabla} \times \vec{A} \quad (26)$$

Usando a equação (18) e as relações de Maxwell e levando em conta que $\alpha < 0$, isto pode ser reescrito como:

$$\vec{H} + \frac{m^*c^2\beta}{16\pi e^2|\alpha|} \vec{\nabla} \times \vec{\nabla} \times \vec{H} = 0 \quad (27),$$

onde, comparando com a equação (19) temos:

$$\lambda(T) = \sqrt{\frac{m^*c^2}{16\pi e^2|\psi|^2}} = \sqrt{\frac{m^*c^2}{8\pi e^2 n_s}} = \sqrt{\frac{m^*c^2\beta}{16\pi e^2|\alpha|}} \quad (28),$$

onde a densidade de elétrons supercondutores $n_s = 2|\psi|^2 = 2|\alpha|/\beta$ e a massa do par de Cooper é duas vezes a massa do eletron $m: m^* = 2m$.

Vamos agora considerar o segundo exemplo onde ψ varia somente na direção z , mas o campo magnético aplicado é zero. Neste caso, a primeira equação de GL (23) torna-se:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*} \frac{d^2}{dz^2} \Psi + \alpha\Psi + \beta\Psi^3 = 0 \quad (29).$$

Agora, assumindo que Ψ é real, podemos introduzir um parâmetro de ordem adimensional:

$$\Psi = f\Psi_0 \quad (30),$$

onde Ψ_0 corresponde ao estado de menor energia livre onde $\alpha < 0$, e é dado pela equação (25). Assim a equação (29) torna-se:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha|} \frac{d^2f}{dz^2} - f + f^3 = 0 \quad (31).$$

A escala natural de comprimento para variações espaciais do parâmetro de ordem é, portanto

$$\xi(T) = \sqrt{\frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha|}} \quad (32),$$

que é conhecido como comprimento de coerência de GL. Note que ambos, o comprimento de coerência de GL (equação 21) e a profundidade de penetração de GL (equação 28) são quantidades dependentes da temperatura por que α depende da temperatura da forma $\alpha \propto (T - T_{c0})$. Ambos λ e ξ são proporcionais a $(1 - T_{c0})^{-1/2}$. Deve-se notar que estes comprimentos característicos divergem na temperatura crítica.

Para modelarmos uma transição de fase de segunda ordem, devemos vincular o parâmetro de ordem com a temperatura. Como α deve ser negativo, para que assim tenhamos um mínimo de magnetização diferente de zero, podemos estabelecer a seguinte relação: $\alpha(T) = a(T - T_c)$ para $T \leq T_c$ e $\alpha(T) = 0$ para $T > T_c$, pois desta maneira, α troca de sinal em T_c .

A exata dependência da temperatura de ξ e λ dependem da pureza do material, definido pelo livre caminho médio l_{el} ^{90;91}.

5.3. Supercondutores do Tipo I e Tipo II

O valor do parâmetro, definido como, $\kappa = \lambda(T)/\xi(T)$ de Ginzburg-Landau determina o comportamento de um supercondutor (bulk) em um campo magnético aplicado (H_0). Dependendo do valor de κ ser menor ou maior que $1/\sqrt{2} \sim 0.71$ uma distinção pode ser feita entre um supercondutor do Tipo I ou do Tipo II:

Se

$$\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}} \rightarrow \text{Supercondutor do Tipo I,}$$

$$\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}} \rightarrow \text{Supercondutor do Tipo II.}$$

Todos os supercondutores elementares são do Tipo I, exceto o Nióbio. Além do Nióbio, todas as ligas supercondutoras, compostos químicos e os supercondutores de

alta temperatura crítica pertencem ao segundo grupo. Na verdade, esta distinção rígida é mantida apenas para supercondutores em bulk. A dependência das características supercondutoras sobre o valor de κ está ilustrada na Figura 24. Nos supercondutores mesoscópicos, que serão abordados na seção 5.6, o comportamento supercondutor não depende somente de κ mas também de parâmetros geométricos.

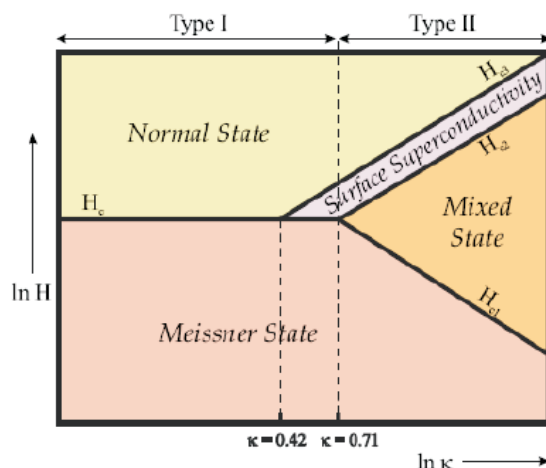


Figura 24 – Dependência das características de supercondutores em bulk com o valor do parâmetro κ de Ginzburg-Landau. H_C e H_{ci} ($i = 1 - 3$) são explicados no texto e denotam os campos críticos para comportamentos em diferentes regiões dos supercondutores ⁹².

Para amostras em bulk com $\kappa < 0,42$ as mesmas são puramente supercondutores do tipo I. Para campos abaixo do campo crítico H_c o supercondutor está no estado Meissner e todo o fluxo é expelido da amostra. Quando o valor do campo crítico é atingido, o campo penetra na amostra e a supercondutividade é destruída e a amostra vai para o estado normal. Para $0,42 < \kappa < 1/\sqrt{2} \sim 0,71$ ainda se considera que o supercondutor é do tipo I, embora o estado Meissner não muda imediatamente para o estado normal com o aumento do campo. No campo H_c o fluxo pode penetrar na parte interna da amostra, enquanto próximo a superfície da amostra permanece uma camada supercondutora (superfície supercondutora). Para campos maiores que o campo crítico superficial H_{c3} toda a amostra está no estado normal.

De outra maneira, os supercondutores do tipo II ($\kappa > 0,71$), possuem um comportamento notavelmente diferente.

O efeito Meissner nos supercondutores do tipo II é completo somente em campos muito fracos, $H_o < H_{c1}$. O campo crítico H_{c1} é muito menor que o campo crítico termodinâmico H_c .

No caso de campos $H_o > H_{c1}$ as linhas de campo magnético penetram no supercondutor. No entanto, mesmo em um estado de equilíbrio a penetração não é

completa. O fluxo ϕ é menor do que no estado normal o que significa que ainda existem correntes persistentes. Na verdade o fluxo magnético aparece como sendo quantizado em unidades de quantum de fluxo $\phi_0 = hc/2e$ e penetra no supercondutor em forma de vórtices. Em 1957, Abrikosov encontrou que estes vórtices formam uma rede triangular dentro do supercondutor. Tal situação se mantém quando $H_{c1} < H_o < H_{c2}$ onde H_{c2} é chamado de campo crítico superior e é muito maior que o campo H_c . Tal intervalo de campo magnético com penetração parcial do campo no supercondutor foi descoberto por Shubnikov (1937) é chamado de fase Shubnikov. Outro nome para esta região é o *estado de vórtice Abrikosov*.

Quando $H_o > H_{c2}$ uma amostra macroscópica não repele o fluxo e $B \equiv H$. Ao mesmo tempo, quando $H_{c2} < H_o < H_{c3}$ ainda existe uma camada superficial supercondutora (para supercondutores em bulk $H_{c3} = 1,69H_{c2}$). Quando o campo H_{c3} é excedido a supercondutividade é destruída na amostra toda.

Na Figura 25 está apresentado o diagrama de fase dos supercondutores do tipo II explicado acima.

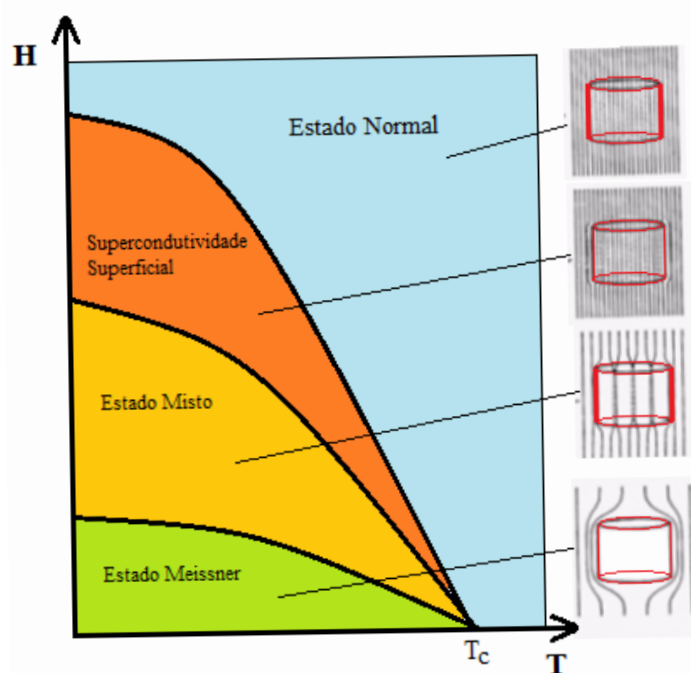


Figura 25 - Diagrama de fases de um supercondutor do tipo II mostrando a região onde o campo magnético aplicado é blindado do interior da amostra (Estado Meissner). A região onde há vórtices dentro da amostra (Estado Misto). A região onde há supercondutividade apenas numa camada na superfície da amostra (Supercondutividade superficial) e a região onde não há supercondutividade (Estado Normal).

5.4. Quantização do Fluxo

Para a segunda equação de Ginzburg-Landau (equação 24) é introduzido a magnitude $|\psi|$ e uma fase ϕ do parâmetro de ordem, e esta equação é reescrita como:

$$\vec{J}_s = \frac{2e\hbar}{m} |\psi|^2 \vec{\nabla}\phi - \frac{4e^2}{mc} |\psi|^2 \vec{A}. \quad (33).$$

Vamos agora calcular a integral de contorno do vetor potencial no entorno de um caminho fechado C, isto é:

$$\oint_C \vec{A} \cdot d\vec{l} = \int \vec{\nabla} \times \vec{A} \cdot d\vec{S} = \int \vec{H} \cdot d\vec{S} = \Phi \quad (34).$$

Esta integral da o fluxo magnético através do contorno C. Usando a equação (33), obtemos:

$$\Phi = \oint_C \vec{A} \cdot d\vec{l} = -\frac{mc}{4e^2} \int_C \frac{\vec{J}_s}{|\psi|^2} \cdot d\vec{l} + \frac{c\hbar}{2e} \int_C \vec{\nabla}\phi \cdot d\vec{l} \quad (35).$$

A última integral não necessariamente desaparece, por que a única exigência é que o modulo do parâmetro de ordem ψ seja uma função de valor único, isto é, a fase ψ varia de $2\pi n$, onde n é um inteiro, quando é realizada uma volta completa em torno e C. Conseqüentemente a equação (35) prevê a quantização do fluxo .

Se o caminho de integração é escolhido como sendo um contorno onde $\vec{J}_s = 0$ ou \vec{J}_s como sendo ortogonal a $d\vec{l}$, esta relação torna-se $\Phi = n\Phi_0$, mostrando que o fluxo preso no supercondutor é quantizado em quanta de fluxos Φ_0 , dado por:

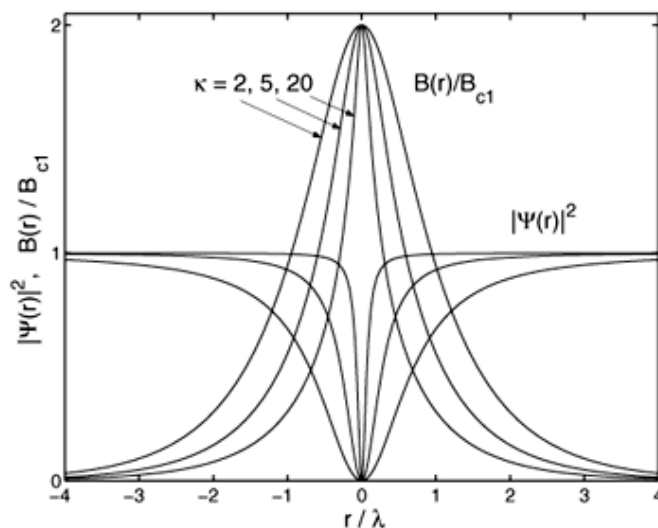
$$\Phi_0 = \frac{ch}{2e} = 2,067 \times 10^{-7} \text{ Gs cm}^2 \quad (36),$$

com $h = 2\pi\hbar$.

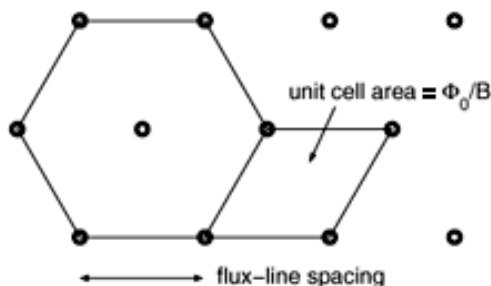
5.5. Estado de vórtices

A penetração dos vórtices nos supercondutores do tipo II foi prevista quando Abrikosov descobriu a solução periódica bidimensional das equações de Ginzburg-Landau. Abrikosov interpretou esta solução como um arranjo periódico de linhas de fluxo, uma rede de linhas de fluxo. Cada linha de fluxo (ou *fluxon*, linha de vórtice) transporta um quantum de fluxo magnético Φ_0 , que é causado pela circulação das supercorrentes circulando em torno dos vórtices. Os picos dos campos magnéticos estão no centro dos vórtices. O núcleo do vórtice é um tubo onde a supercondutividade está enfraquecida; a posição do vórtice é definida pela linha onde o parâmetro de ordem do supercondutor

desaparece. Para vórtices bem separados ou bem isolados, o raio do tubo do fluxo magnético é igual ao comprimento de penetração λ , e o raio do núcleo é um pouco maior do que o comprimento de coerência ξ , ver Figura 26. Com o aumento do campo magnético aplicado, o espaçamento a_0 entre os vórtices diminui, conseqüentemente a densidade de fluxo médio \bar{B} aumenta, e tem-se $\bar{B} = 2\phi_0/\sqrt{3} a_0^2$ para uma rede triangular de linhas de fluxo, ver Figura 26 (b). Os tubos de fluxo então se sobrepõem de tal forma que $B(x,y)$ é quase constante, com somente uma pequena variação relativa sobre sua média \bar{B} . Com o aumento de \bar{B} os núcleos dos vórtices também começam a se sobreporem de tal maneira que a amplitude do parâmetro de ordem diminui até desaparecer quando \bar{B} alcança o campo crítico superior $B_{c2} = \mu_0 H_{c2} = \Phi_0/(2\pi\xi^2)^2$ onde a supercondutividade desaparece.



(a)



(b)

Figura 26 – (a) Campo magnético $B(r)$ e o parâmetro de ordem $|\psi|^2$ de uma linha de fluxo isolada, calculada a partir da teoria de Ginzburg-Landau para $\kappa = 2, 5$ e 20 ; (b) Rede de linha de fluxo triangular⁹³.

Quando a espessura de um filme supercondutor d é menor que o comprimento de penetração de London ($d < \lambda$) algumas consequências para a estrutura dos vórtices surgem. Em um campo magnético perpendicular, a distância sobre a qual o campo pode ser exibido é dado pelo comprimento de penetração efetivo dependente da espessura λ_{eff} .

$$\lambda_{eff} = \frac{\lambda^2(T)}{d} \quad (37).$$

Em um trabalho realizado por Pearl⁹⁴ o autor foi capaz de mostrar que isto afeta fortemente a dependência radial da densidade de corrente superficial e também do campo magnético dos vórtices, ao invés da usual dependência $\exp(-r/\lambda)$ para grandes distâncias que ocorre nos supercondutores em bulk, nos filmes finos o campo decai como $1/r^3$. Como resultado, a interação de energia entre os vórtices é alterada para $U_{ij} \sim 1/r_{ij}$ similar à interação de Coulomb de cargas elétricas.

5.6. Supercondutividade Mesoscópica

Com o advento da nanotecnologia, tornou-se possível a fabricação de amostras com dimensões cada vez menores num processo conhecido como microfabricação. Desta forma, é possível a fabricação de supercondutores com dimensões da ordem dos comprimentos característicos de penetração de London λ e de coerência ξ . Para supercondutores convencionais, na temperatura zero, podemos citar alguns exemplos destes comprimentos característicos:

- Pb-In: $\lambda = 150nm, \xi = 30nm$;
- Pb-Bi: $\lambda = 200nm, \xi = 20nm$;
- Nb-Ti: $\lambda = 300nm, \xi = 4nm$.

Amostras com essas dimensões são conhecidas como amostras mesoscópicas, onde as propriedades supercondutoras são influenciadas consideravelmente pelos efeitos de confinamento. Na supercondutividade a configuração de vórtices depende fortemente das condições de contorno e também da geometria da amostra. Isso nos leva a concluir que amostras mesoscópicas apresentam comportamentos diferentes em relação a amostras macroscópicas. Por isso, em se tratando de filmes finos supercondutores de espessura comparável aos comprimentos característicos, à diferenciação de supercondutores do tipo-I e do tipo-II, não depende somente do parâmetro de Ginzburg-

Landau κ , mas também da espessura da amostra. A espessura pode ser relacionada com o comprimento de penetração de London da seguinte forma:

$$\Lambda = \frac{\lambda^2}{d} \quad (38),$$

onde Λ é conhecido com o comprimento de penetração efetivo⁹⁵.

Com isso, dependendo da espessura do filme, podemos ter um estado misto mesmo em supercondutores do tipo-I em que $\kappa^* = \Lambda/d > 1/\sqrt{2}$.

A maneira com que o fluxo penetra num supercondutor mesoscópico do tipo-II depende fortemente da forma, do tamanho, do campo externo aplicado e da temperatura da amostra como sugerem alguns resultados experimentais e teóricos recentes^{96; 97}. A rede de vórtices nestas geometrias confinadas diferem substancialmente da rede de Abrikosov. Podemos ter duas configurações de estado de vórtices: os *multivórtices* (vórtices isolados), cada qual com vorticidade um, carregando um quantum de fluxo, ou ainda *vórtices gigantes*, carregando uma vorticidade superior a um. Na Figura 27 exibimos estes dois estados para o caso de vorticidade total 3.

Nas regiões de cores vermelhas temos alta densidade de pares de Cooper, ou seja, regiões onde a amostra é fortemente supercondutora. Por outro lado, nas regiões azuis (com azul escuro no centro) temos a amostra no estado normal, onde o campo magnético local é máximo.

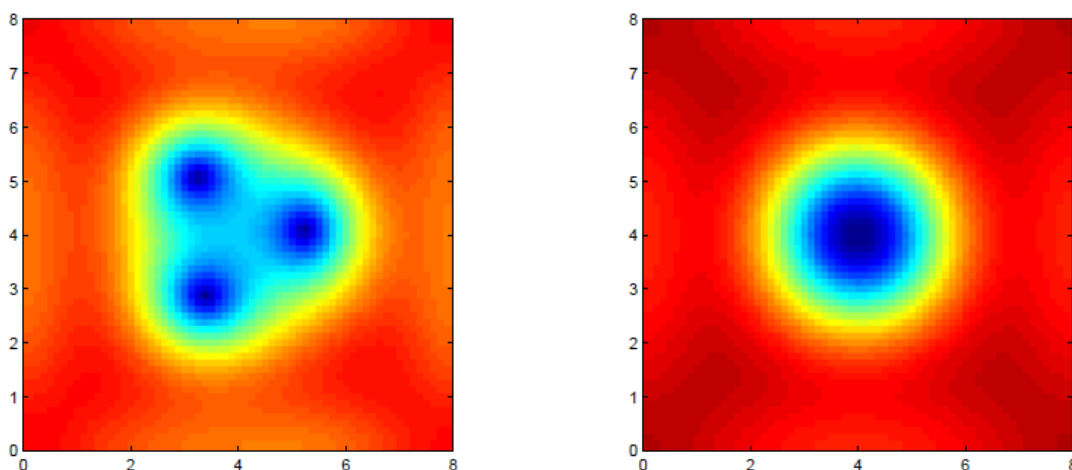


Figura 27 - Topologia do parâmetro de ordem $|\psi|$ estado de multivórtice (esquerda) e de vórtice gigante (direita) com vorticidade 3. Em ambas as figuras as dimensões são $8\xi \times 8\xi$.

Para amostras suficientemente pequenas, os vórtices podem se sobreporem tão fortemente que é mais favorável energeticamente formar apenas um vórtice com múltipla vorticidade. Esta situação é conhecida como vórtice gigante, o qual contém mais de um quantum de fluxo. A Figura 27 mostra um vórtice gigante no centro da amostra. A existência de estados de vórtices gigantes ainda é um assunto controverso e que necessita de mais investigações.

6. A estrutura dos supercondutores de alta temperatura crítica

Os supercondutores de alta temperatura crítica são variações de um tipo de cristal conhecido como *Perovskita*. As perovskitas são minerais cuja fórmula química é do tipo ABO_3 , onde A e B são cátions de diferentes tamanhos (Figura 28) como, por exemplo, $LaMnO_3$. A estrutura aproximada é cúbica de face centrada, porém, a diferença entre os cátions A e B pode distorcer esta estrutura, inclinando-a. Os HTS podem ter várias estruturas cristalinas, incluindo a estrutura cúbica simples. Entretanto, os novos supercondutores (HTS) não possuem a fórmula simples do tipo ABO_3 , ao invés disso eles possuem mais do que um tipo de átomo A . Para melhorar a compreensão dessas estruturas o que se faz é analisar os materiais, ou pelo menos as imagens deles.

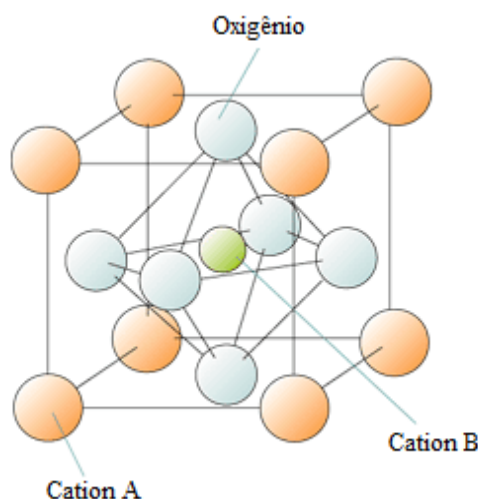


Figura 28 - Estrutura da Perovskita. As esferas azuis são de átomos de Oxigênio, verde são cátions menores e as laranjas são cátions maiores.

A base de todos os cupratos supercondutores são os planos de cobre e oxigênio CuO_2 . Conforme mostrado na Figura 29 abaixo, esses planos são separados por blocos que desempenham o papel de reservatórios de cargas. A distância entre os átomos de cobre e oxigênio nos planos de CuO_2 é muito menor do que a distância entre estes e os átomos dos reservatórios de cargas. Portanto, é muito mais provável que um elétron (ou buraco) se desloque nos planos de CuO_2 , do que destes para os reservatórios de carga. Essa estrutura dos cupratos sugere que a supercondutividade ocorre principalmente, mas não necessariamente, nos planos de CuO_2 ⁹⁸, do que na direção z . Substituindo átomos dos

reservatórios de cargas por outros em um estado de ionização diferente, podemos tirar ou doar elétrons para os planos de CuO_2 . Quando a substituição de átomos tira elétrons dos planos de CuO_2 , a supercondutividade nestes planos será dada por buracos. No caso contrário, se a substituição doa elétrons, a supercondutividade será por elétrons. As propriedades físicas dos cupratos mudam drasticamente, dependendo da densidade de elétrons nos planos de CuO_2 .

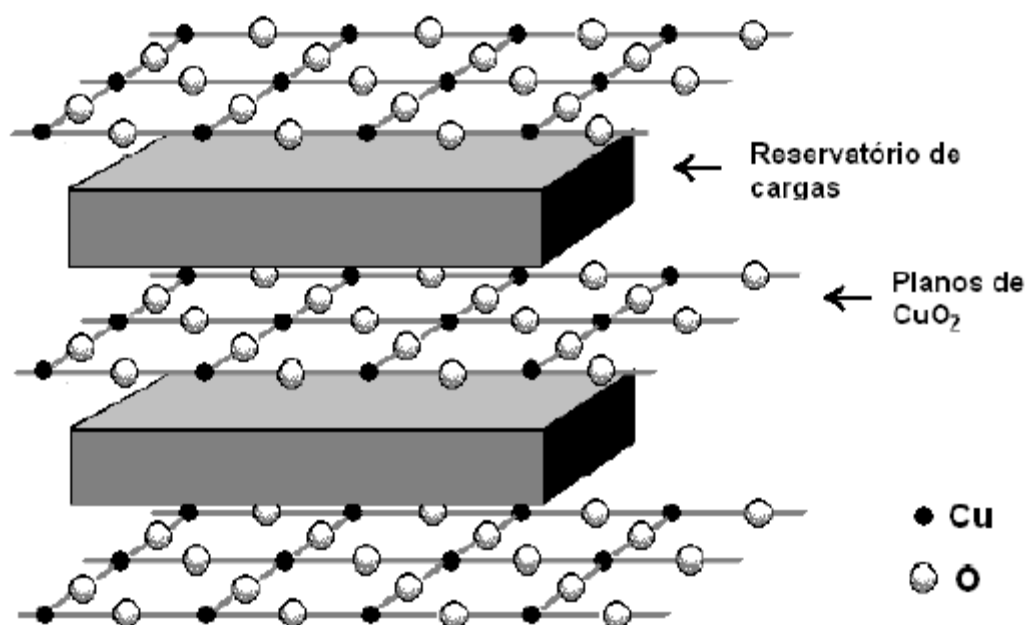


Figura 29 - Planos de CuO_2 separados por reservatórios de carga.

Os cupratos supercondutores podem ser dopados por elétrons ou por buracos. Em geral, os cupratos dopados por elétrons (tipo n) são mais simples do que os dopados por buracos (tipo p). Exemplos disso são o T_c máximo na ordem de 25 K e a estrutura cristalina dos cupratos tipo n , que, ao contrário dos tipo p , não possuem os oxigênios apicais. Além disso, nos cupratos tipo n , a dependência da resistividade em função da temperatura é da forma $\rho = \rho_o + AT^2$, indicando um comportamento líquido de Fermi para esses sistemas.

A descoberta de supercondutividade de altas temperaturas (Bednorz e Müller (1986)), nos sistemas dopados por buracos, desencadeou uma corrida frenética na busca de novos sistemas que tivessem essa mesma característica (T_c alto). Em 1989, foram encontrados sistemas nos quais a supercondutividade ocorre através da dopagem por elétrons⁹⁹. Uma consequência importante da ocorrência de supercondutividade de altas

temperaturas em sistemas dopados por buracos e também em sistemas dopados por elétrons é que esse fato pode ser usado para testar as teorias propostas para os mecanismos da supercondutividade nesses compostos.

Um fato interessante que ocorre nos cupratos dopados por elétrons é que, além do processo de dopagem, é necessária uma redução na quantidade de oxigênio para que a supercondutividade apareça. As principais especulações sobre o efeito da redução do oxigênio são que ela diminui a ordem antiferromagnética de longo alcance nos planos de CuO_2 , ou que ela muda a quantidade de carga nesses planos ¹⁰⁰.

6.1. A estrutura do $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Como já foi dito anteriormente, o primeiro supercondutor encontrado com $T_C > 77 \text{ K}$, e subsequentemente o mais estudado dos HTS, é o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ou simplesmente Y-123 ou YBCO. Sua estrutura aparece na Figura 30. Ela está relacionada com uma estrutura perovskita da seguinte maneira: triplicando a cela unitária de estrutura perovskita (ABO_3) e substituindo um átomo de Ítrio para cada três átomos de Bário (entre eles) resulta na fórmula $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$ ($\text{ABX}_3 = \text{A}_3\text{B}_3\text{X}_9 \sim (\text{YBa}_2)(\text{Cu}_3)(\text{O}_7\text{X}_2)$). Entretanto, pouco mais de duas vacâncias de Oxigênio são exigidas para se ter um material supercondutor. A fórmula pode ser então pensada como $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-2-x}$. A sua cela unitária é ortorrômbica como três cubos empilhados.

Uma característica essencial dessa cela unitária é a presença de duas camadas ou planos de CuO_2 . Outros supercondutores de alta temperatura crítica, como por exemplo, os compostos de Bismuto e Tálho, também formam cristais que são parecidos com a base da estrutura perovskita, novamente caracterizado por camadas de CuO_2 . Existe um comum entendimento ¹⁰¹, porém não se sabe ao certo como mencionado anteriormente, que a supercondutividade tem origem nos planos de CuO_2 . Uma característica particularmente perceptível na Figura 30 é que os dois planos de óxido de Cobre estão separados por um único átomo de Ítrio e o plano do Ítrio não contém átomos de Oxigênio. Basicamente, isto acontece pelo fato de que o Ítrio tem valência +3 em contraste com Bário que tem valência +2 e por causa do balanceamento de carga, 8 átomos de Oxigênio, que possuem valência -2, ficam localizados nas camadas acima e abaixo do átomo de Ítrio, já a valência do Cu é +2. Como não existe nenhum átomo de Oxigênio na camada do Ítrio a fórmula fica $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ao invés de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_9$.

O papel do Ítrio, nas propriedades supercondutoras, é muito menor: é simplesmente manter separadas as duas camadas de CuO. Quando o Ítrio é substituído por

elementos das terras raras (RE) não existe uma mudança apreciável nas propriedades supercondutoras. Desta forma, o Ítrio serve somente como um espaçador entre as camadas de CuO_2 .

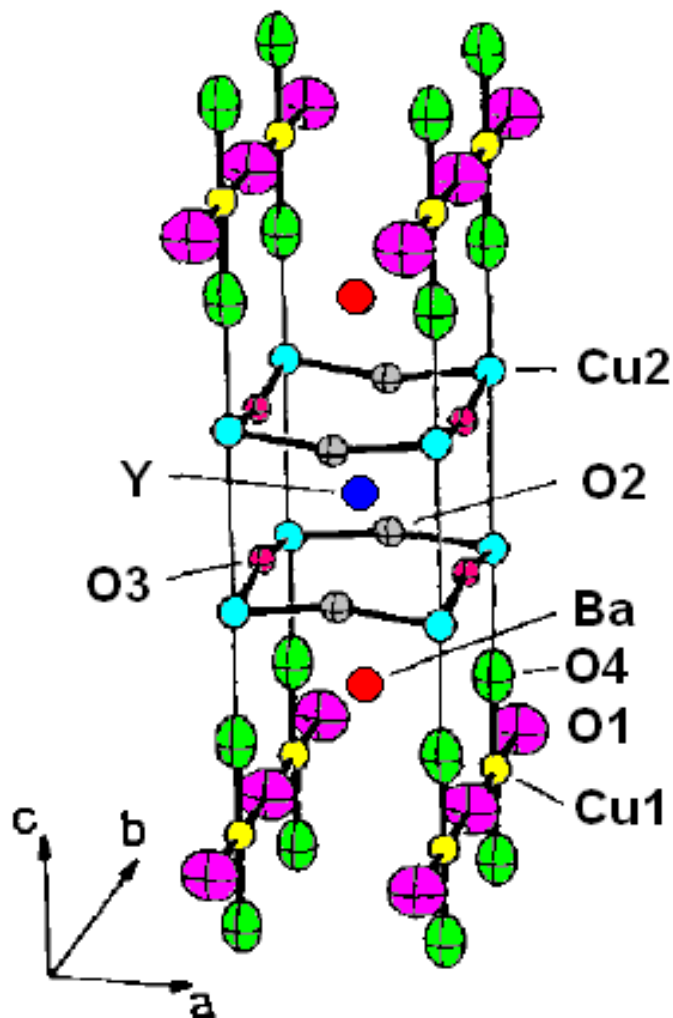


Figura 30 - A estrutura do YBCO. No centro o átomo de Y e os átomos de Cu nos quatro cantos. Quatro átomos de O desempenham diferentes papéis na célula unitária, dependendo de suas posições, e também, existem dois papéis diferentes desempenhados pelos átomos de Cu. As distinções O1, O2, O3, O4 e Cu1 e Cu2 identifica cada tipo de átomo.

Fora desse sanduíche (mas dentro da célula unitária) está o plano de BaO. Da Figura 30 vemos um átomo de Bário contornado por quatro átomos de Oxigênio ao longo das bordas da célula unitária. Finalmente, no topo (ou na parte de baixo) de cada célula unitária está a região do óxido de Cobre que estão faltando átomos de Oxigênio. Uma vez que este não se qualifica mais como um plano de CuO_2 , isto é conhecido como cadeias de óxido de Cobre. A Figura 30 mostra ainda um único átomo de Y e dois átomos de Ba e também os planos de óxido de Cobre próximos ao meio que contribuem cada um com um átomo de Cobre na rede (seus quatro átomos de Cobre são compartilhados com quatro celas

unitárias), e as cadeias do topo e da parte de baixo contribuem cada uma com $\frac{1}{2}$ átomo de Cobre (quatro átomos de Cobre são compartilhados com oito celas unitárias). Portanto o nome “Y-123”.

A nomenclatura adicional O1, O2, O3 e O4, foi introduzida na Figura 30 para ajudar a distinguir os diferentes papéis desempenhados pelos quatro átomos de Oxigênio, os oxigênios do tipo O1 ocorrem nas cadeias de óxido de Cobre, os do tipo O2 se situam nos planos de CuO_2 , e semelhantemente os do tipo O3 ocorrem nos planos de CuO_2 , mas eles estão alinhados com os do tipo O1 nas cadeias acima e abaixo, e os oxigênios do tipo O4 estão associados com os átomos de Bário. Da mesma forma existe a distinção entre as cadeias com Cu1 e nos planos com Cu2.

A falta dos átomos de Oxigênio é muito importante no composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. O subscrito δ na fórmula indica que a fração do que é convencionalmente esperado de Oxigênio está faltando, o máximo de T_C está perto de 93 K quando $\delta = 0,15$ e quando $\delta = 0,50$, a supercondutividade é suprimida. Normalmente, o átomo de Oxigênio toma dois elétrons de outro átomo da rede, então, se ele estiver faltando, mais dois elétrons estão livres para irem para qualquer outro lugar da rede cristalina. Esta é a forma como as vacâncias afetam o equilíbrio de carga dentro de um cristal ¹⁰¹.

A Figura 30 descreve o $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ com $\delta = 0$. Note que os átomos de Oxigênio estão faltando ao longo da direção do eixo a no topo e na parte de baixo da cela unitária, se estes átomos de Oxigênio não estivessem faltando a fórmula seria $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$. A falta de Oxigênio resulta em um parâmetro de rede com $a \neq b$, e a cela unitária é então ortorrômbica. Quando δ aumenta a partir de zero, vacâncias de oxigênios aparecem nas cadeias. Em $\delta = 0,50$, existe igual probabilidade para as vacâncias ocorrerem nas direções de a ou b levando a cela unitária para uma simetria quadrada. Quando isso acontece, os parâmetros de rede ficam $a = b$, e o cristal é então tetragonal.

A Tabela 4 mostra as dimensões da cela unitária e a profundidade de penetração do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Característica	(metros)
Espaçamento Interatômico	-2×10^{-10}
Dimensões da Cella Unitária	$a = 3,8 \times 10^{-10}$ $b = 3,9 \times 10^{-10}$ $c = 12 \times 10^{-10}$
Profundidade de Penetração λ_C	9×10^{-8}

Tabela 4– Algumas dimensões do YBCO.

As perovskitas simples de óxido de Cobre são isolantes, não metais. E somente quando estruturas cristalinas mais complexas são criadas e fazendo as substituições de certos átomos na cela unitária é que esses materiais se comportam como metais e, portanto, como possíveis supercondutores. A principal característica de qualquer supercondutor é um *gap* de energia exatamente no nível de Fermi. A temperatura de transição depende fortemente da densidade de elétrons no Nível de Fermi. Por sua vez, esse parâmetro é afetado dopando a cerâmica na sua fase inicial com outros átomos de diferentes valências para fornecer elétrons extras ou também buracos, os quais então ficam acessíveis para participarem do mecanismo da supercondutividade.

Existem muitos diferentes tipos possíveis de defeitos em uma estrutura deste tipo, incluindo vacâncias, distorções nos comprimentos normais da rede, mudanças nas direções dos eixos do cristal, etc. Para os *HTS*, existe uma peculiar importância associada com as irregularidades dos conteúdos de Oxigênio em certos sítios dentro da estrutura do cristal.

Como mencionado, nos *HTS*, como por exemplo, o YBCO, a supercorrente flui em um “sanduíche” formado por dois planos de CuO_2 , que são separados por um único átomo de Ítrio. Esses planos são designados como camadas de condução e os átomos de Oxigênio nessas camadas são deixados intactos. O que se assume é que se os planos são perturbados a supercondutividade é destruída¹⁰¹. De outra maneira o restante da cela unitária serve como reservatório de carga, e a principal função de um defeito (ou a substituição de átomos) em qualquer *HTS* é alterar o fornecimento de elétrons em outro plano já completo. Isso significa que a discrepância em qualquer parte da cela unitária pode causar mudança no estado eletrônico do material. Em todos os *HTS* os planos de CuO_2 determinam o tamanho da cela unitária.

Os compostos que contém mercúrio mostram que uma superfície perfeitamente plana dos planos de CuO_2 produzem altos valores de T_C . No YBCO, os planos de CuO_2 são distorcidos a partir da geometria plana ficando desta maneira com planos ondulados, como é mostrado na Figura 30, isto é devido a diferente atração coulombiana dos átomos de Y e Ba adjacentes que se situam nos dois lados do plano de CuO_2 . A supercondutividade em todos os *HTS* depende delicadamente dos detalhes da estrutura das camadas, e que, por sua vez, depende das distorções produzidas por defeitos ou por vários átomos dopantes.

7. Motivação deste trabalho

Durante mais de uma década o Grupo de Materiais e Dispositivos (GMD) do Departamento de Física da UFSCar coordenado pelo Prof. Dr. Fernando M. Araújo Moreira vem estudando a relação processamento-propriedades de materiais supercondutores. Vários trabalhos de mestrado e doutorado nesta área foram realizados durante estes anos de pesquisa.

Para avançar nas pesquisas destes materiais supercondutores foi proposto inicialmente para este trabalho de doutoramento a montagem do sistema completo de deposição por laser pulsado. A partir da experiência adquirida na montagem do sistema e também na aprendizagem em crescimento de filmes finos supercondutores o Grupo de Materiais e Dispositivos pode se engajar, agora, em novas pesquisas somando assim novos conhecimentos.

Com esta nova ferramenta o GMD avança em suas pesquisas, não só na área de supercondutividade, mas também em outras áreas de física do estado sólido permitindo assim abranger um maior leque em pesquisas inovadoras, permitindo desta maneira que o grupo alcance um nível maior em trabalhos publicados.

Os objetivos propostos no início deste trabalho foram a montagem do sistema de deposição de filmes finos e também dominar a técnica de deposição por este método.

8. Atividades Experimentais e Resultados

Geralmente quando se deseja montar um sistema de PLD o que se faz é adquirir um laser pulsado no comprimento de onda desejado e também todo o sistema de deposição. O sistema de deposição completo é fornecido por várias empresas como Neocera, Excel Instruments, PVD Products etc. Esta é a maneira mais fácil, mas não menos trabalhosa de se montar um sistema de PLD.

No caso do nosso grupo, o sistema de PLD foi montado por partes no qual cada componente foi adquirido de empresas distintas e posteriormente todos foram montados e adaptados conforme nossas necessidades.

O ambiente onde está montado todo o sistema pertencente ao Grupo de Materiais e Dispositivos do departamento de física da UFSCar e possui uma área de aproximadamente 30 m^2 e será descrito em detalhes a seguir.

8.1. Mesa Ótica

A primeira etapa na montagem do PLD foi a construção de uma mesa ótica que suporta o laser e todo o sistema ótico envolvido no PLD. Esta mesa foi confeccionada sob medida pela empresa MBC para nossas necessidades. A mesa é feita de chapa de aço SAE 1020 com 3m de comprimento, 1m de largura e 1 cm de espessura para suportar a massa do laser que é de aproximadamente 400 kg. As dimensões da mesa estão especificadas na Figura 31 abaixo.

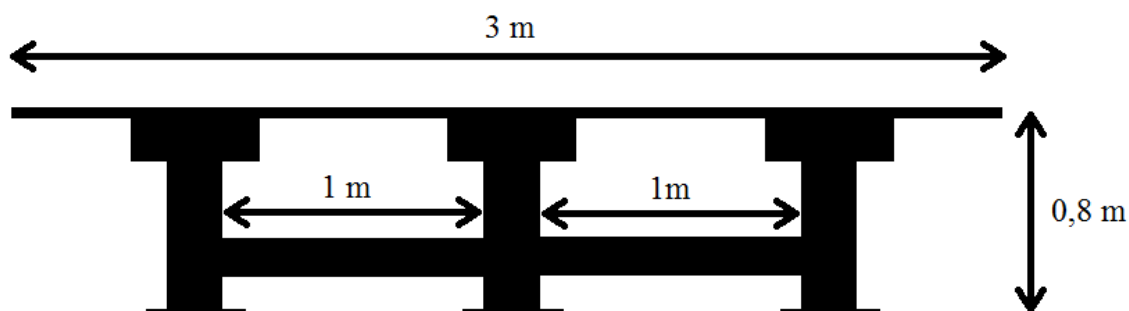


Figura 31 - Imagem ilustrativa da mesa ótica vista lateralmente com as respectivas dimensões.

Na chapa de aço, da qual é constituída a parte superior da mesa, foram soldados seis suportes na parte inferior (Figura 32 abaixo). Estes suportes são encaixados dentro de seis caixas de areia que fazem parte dos pés da mesa. A areia, especial, foi

adicionada as caixas para amenizar qualquer tipo de vibração que possa ser transferida para o laser e o sistema ótico.

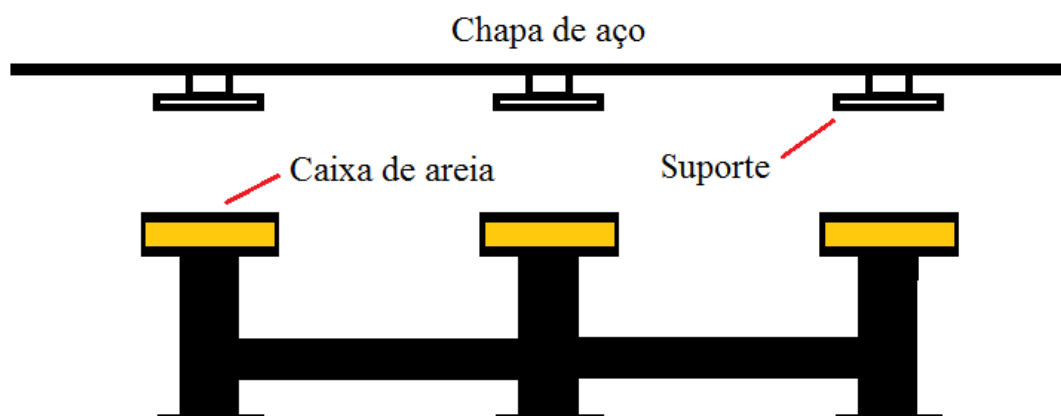


Figura 32 - Imagem lateral da mesa mostrando os suportes soldados na parte inferior da chapa de aço e as caixas de areia na parte superior de cada pé da mesa.

Nas partes anterior e posterior a saída do laser 400 furos de 5 mm de diâmetro cada foram feitos no sentido de servir como encaixes para suportes de fixação para todos os componentes óticos que fazem parte do PLD bem como fixação de partes do sistema de gás e também como suporte para os controladores *mass flow* (Figura 33 abaixo). Cada orifício é rosqueado e está espaçado de cada um em 5 cm.

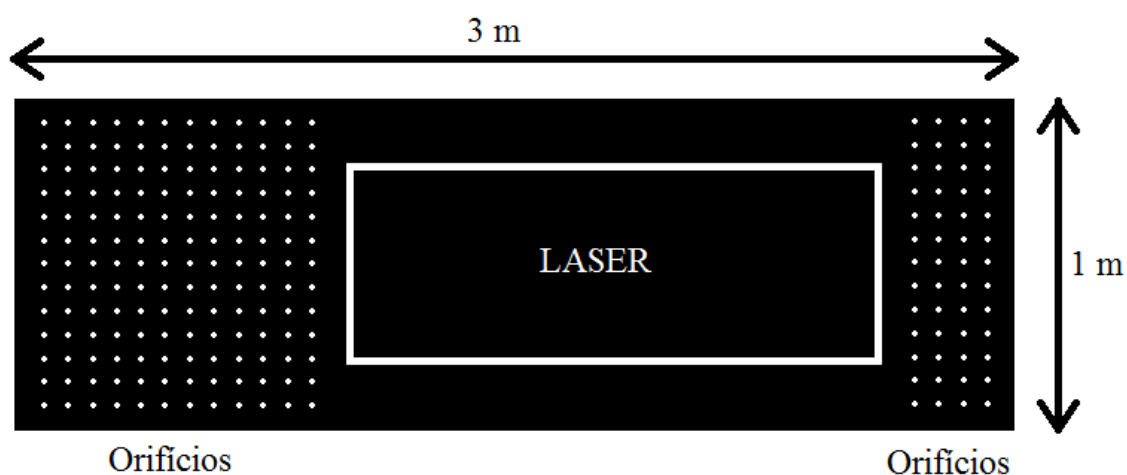


Figura 33 - Vista superficial da mesa representando os orifícios de fixação e o espaço reservado para o laser.

A mesa ótica foi disposta no ambiente do laboratório de forma a propiciar um maior aproveitamento de espaço e configuração para instalação do sistema de gases que alimentam o laser. A posição também foi pensada para anexar futuros sistemas de deposição.

8.2. Laser

O laser utilizado como fonte externa de potência para o PLD é da marca COHERENT modelo COMPex Pro 201F (Figura 34 abaixo). Dependendo do tipo de gás *premix* utilizado neste laser, o mesmo pode ter as seguintes especificações apresentadas na Tabela 5:

Potência (W)	Energia (J)	Duração do Pulso (ns)	Comprimento de onda (nm)
10	0,8	10 – 50	157 - 800

Tabela 5 – Parâmetros atingidos pelo laser pulsado.



Figura 34 - Imagem do Excimer Laser COMPex Pro 201F.

No nosso caso a mistura de gases utilizada é KrF e as especificações para este tipo de mistura são:

Potência (W)	Energia (J)	Duração do Pulso (ns)	Comprimento de onda (nm)
5	0,7	20	248

Para esta configuração de gás *premix*, a máxima taxa de repetição do laser é de 10 Hz com o tamanho do spot do feixe de 24 mm x 10 mm não polarizado. Para este comprimento de onda e esta taxa de repetição não há necessidade de um sistema de resfriamento do laser com água.

O laser é operado por um teclado externo (Figura 35) onde se controla todas as funções. Nele é possível fazer a troca dos gases, bem como inserir todos os dados que se

deseja que o laser alcance durante a deposição, como, potência, taxa de repetição, controlar trigger externo, etc.



Figura 35 - Teclado externo onde são inseridos todos os comandos do laser.

O laser foi ligado a um nobreak de 5 KVA para alimentá-lo no caso de falta de energia. O nobreak é suficiente para alimentar o laser funcionando por mais de 2h na falta de energia e, este tempo é necessário para se tomar providencias até que se termine o processo de deposição do filme.

Como medida de segurança, foi instalado externamente à sala do PLD um sinalizador giroflex como medida de segurança avisando quando o laser está ligado, evitando assim, a entrada de pessoas sem as devidas proteções, como por exemplo, o uso de óculos especiais que barram comprimentos de onda na faixa de UV.

8.3. Gases do Laser

Para ativação e funcionamento do laser são necessários ter três tipos de gases, a mistura *premix*, hélio e nitrogênio, todos ultra puros com 99,99% de pureza.

Para isto foi construído, na parte externa ao laboratório (Figura 36 abaixo), uma central de gases, e a partir desta, os gases são transportados até o laser por encanamentos.

Todos os componentes que fazem parte da tubulação dos gases são feitos em aço inox devido ao flúor presente o que facilmente pode corroer os mesmos. Os controladores dos gases (registros) são todos de duplo estágio e todas as ligações estão conectadas externamente a um sistema de purga. No caso da mistura *premix*, a purga tem saída para a parte externa à central de gases por ser um gás altamente tóxico.



Figura 36 – Central de gases construída na parte externa ao laboratório.

Além dos reguladores na central de gases, foram instalados reguladores próximo ao laser, dentro do laboratório. Estes reguladores foram instalados para se ter uma melhor precisão na pressão que se pretende controlar na entrada do laser, além de propiciar uma melhor segurança quanto a possíveis vazamentos. Além dos reguladores próximos ao laser, também foram instaladas válvulas que servem como trava no momento da troca dos gases do laser. Um esquema da ligação dos gases ao laser está representado na Figura 37 abaixo.

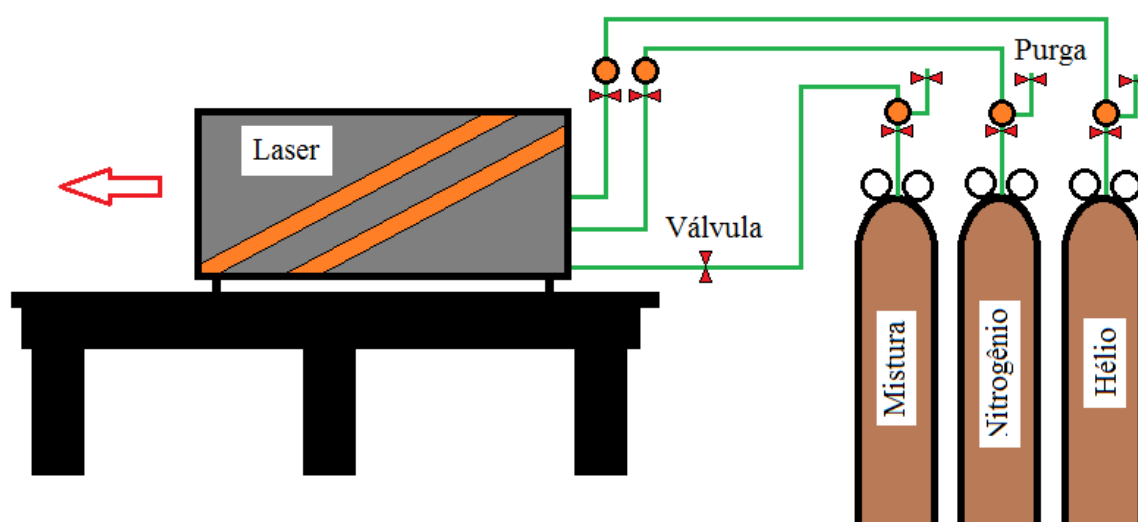


Figura 37 - Representação esquemática indicando as ligações dos gases que alimentam o laser, bem como, as linhas de conexão e os reguladores nas saídas dos cilindros e próximo a entrada no laser (círculos laranja com detalhes vermelhos).

O processo de troca dos gases do laser é realizado frequentemente, isto é feito a cada 25 milhões de pulsos do laser, mas também deve ser realizado se o mesmo permaneceu sem utilização por mais de uma semana ou no caso da diminuição da potência do mesmo. Geralmente o que acontece quando não se utiliza o laser por mais de uma semana é uma acentuada diminuição na potência.

A troca dos gases do laser não é um procedimento simples a ser realizado. O primeiro passo a ser feito é uma limpeza nas linhas de gases e em seguida o cilindro interno, principal, do laser é evacuado utilizando a bomba de vácuo interna do laser. Após isto, o cilindro é preenchido com a mistura *premix* e posteriormente é testada a potência do laser. Se a potência ainda não estiver em um nível aceitável então, o processo de troca de gases é novamente realizado.

Tanto a manipulação dos gases na central externa quanto a troca dos gases do laser devem ser realizadas por pessoas treinadas para se evitar qualquer tipo de acidentes. Sempre que estes tipos de procedimentos forem realizados, o operador deve utilizar todo o material de segurança como, óculos protetores e luvas. Durante a montagem dos sistemas de gases, bem como do laser, vários casos foram relatados pelos profissionais treinados a respeito de acidentes que ocorreram durante a manipulação e realização destes procedimentos.

Além do gás *premix* que faz a geração do laser fazem parte do sistema outros dois gases, He e N. O gás hélio é utilizado para se fazer a purga no momento em que se inicia o procedimento de preenchimento do tubo principal do laser com a mistura e também serve para limpeza das linhas de transmissão dos gases. Já o nitrogênio é utilizado durante o funcionamento do laser no sentido de preencher o sistema ótico interno a fim de se evitar a formação de ozônio que é prejudicial à ótica interna do laser.

8.4. Sistema de exaustão do laser

Quando se trabalha com a mistura *premix* é necessário estar sempre atento a qualquer tipo de vazamentos que podem ocorrer.

Sempre que a troca do laser é realizada, o gás que está dentro do tubo principal do laser é evacuado pela bomba de vácuo interna e, após isto, o mesmo passa por um filtro halogênio e é liberado dentro da caixa do laser. Para efetuar a exaustão deste gás foi instalado um sistema de duto ligado a um exaustor externo que suga todo o gás liberado dentro do laser (Figura 38). Este exaustor deve ficar permanentemente ligado durante o

funcionamento do laser para sugar qualquer tipo de vazamento que possa ocorrer e também para ventilação interna do laser.



Figura 38 – Duto do sistema de exaustão do laser.

8.5. Sistema ótico

Da saída do laser até chegar ao alvo, o feixe do laser deve passar por um sistema ótico que vai direcionar e focar o mesmo dentro da câmara de deposição. O sistema ótico é de fundamental importância, pois a utilização de projeção ótica para uma ablação uniforme é essencial para obtenção da exata estequiometria dos filmes fornecendo também filmes mais lisos^{102; 103}.

Para isto, são utilizados espelhos específicos para o comprimento de onda desejado para direcionar o feixe e por fim uma lente, também específica para 248 nm, para focar o feixe sobre a superfície do alvo que será ablacionado.

Os espelhos utilizados são da marca Newport modelo 20QM20EM.15 para 248nm com refletância maior que 99% (Figura 39) a 45°, $\lambda/10$ e com 50,8mm de diâmetro

e 9,65 mm de espessura (Figura 40), estes espelhos são específicos para Excimer laser e são preparados para suportar pulsos de alta energia.

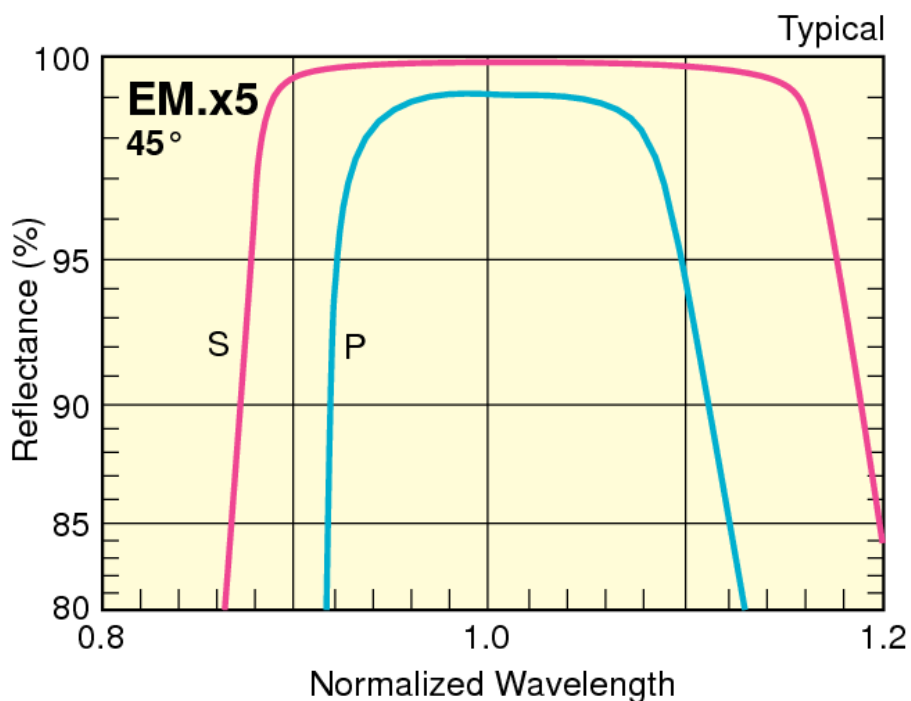


Figura 39 - Gráfico indicando a refletância versus comprimento de onda para o tipo de espelho utilizado. As linhas S e P se referem ao tipo de polarização *s* ou *p**.

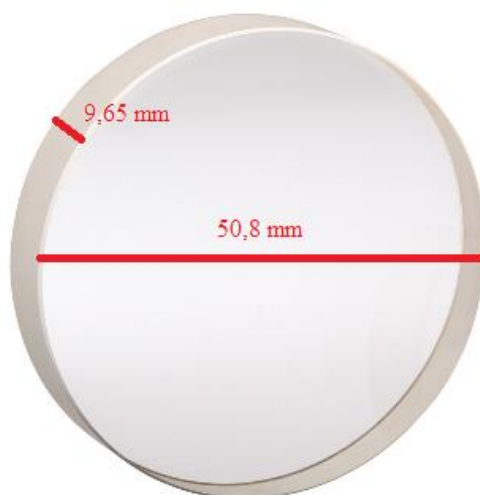


Figura 40 – Espelho específico para 248 nm de 2 polegadas e 9,65 mm de espessura.

* As polarizações *s* ou *p* se referem da seguinte maneira: quando o feixe é perpendicular a superfície temos TE (transversa elétrica) ou polarização σ (ou *s*) e quando for paralelo à interface corresponde a TM (transversa magnética) também chamada polarização π (ou *p*).

Para fixação dos espelhos foram fabricados, sob medida, dois suportes, um para cada espelho, e ambos possuem movimentos com ajustes finos XYZ. Estes eixos servem para posicionar os espelhos na saída do laser. Ainda, onde os espelhos estão fixados, foram confeccionadas pequenas plataformas para movimentar os mesmos de maneira fina e para posicionar o feixe na direção correta para atingir exatamente o centro da lente e, conseqüentemente, o local desejado no alvo. Todo o sistema ótico é fixado na mesa ótica, nos orifícios da mesma. Os espelhos são posicionados a 45° um em relação ao outro. Isto faz com que o feixe possa ser direcionado com mais facilidade e também diminuindo a altura, em relação à mesa, e atinja a câmara de deposição que está em um nível mais baixo em relação à saída do laser. A Figura 41 mostra os suportes de fixação dos espelhos posicionados na saída do laser.

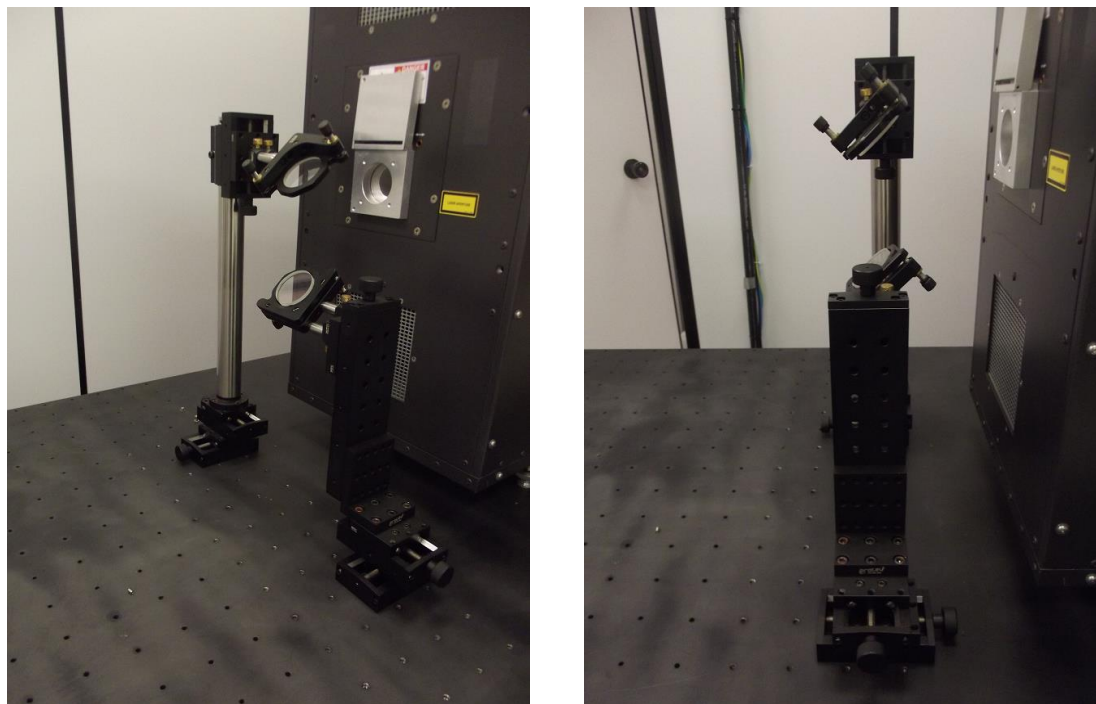


Figura 41 - Suportes de fixação dos espelhos com ajuste fino XYZ.

Uma lente, também específica para Excimer laser de 248 nm, utilizada para focar o feixe do laser no alvo, é presa a flange de entrada do feixe na câmara de deposição. O sistema de suporte da lente é munido de movimento fino XYZ e também serve para direcionar o feixe na posição exata onde se deseja ablacionar o alvo. Este sistema foi fabricado pela empresa Excel Instruments e é mostrado na Figura 42.

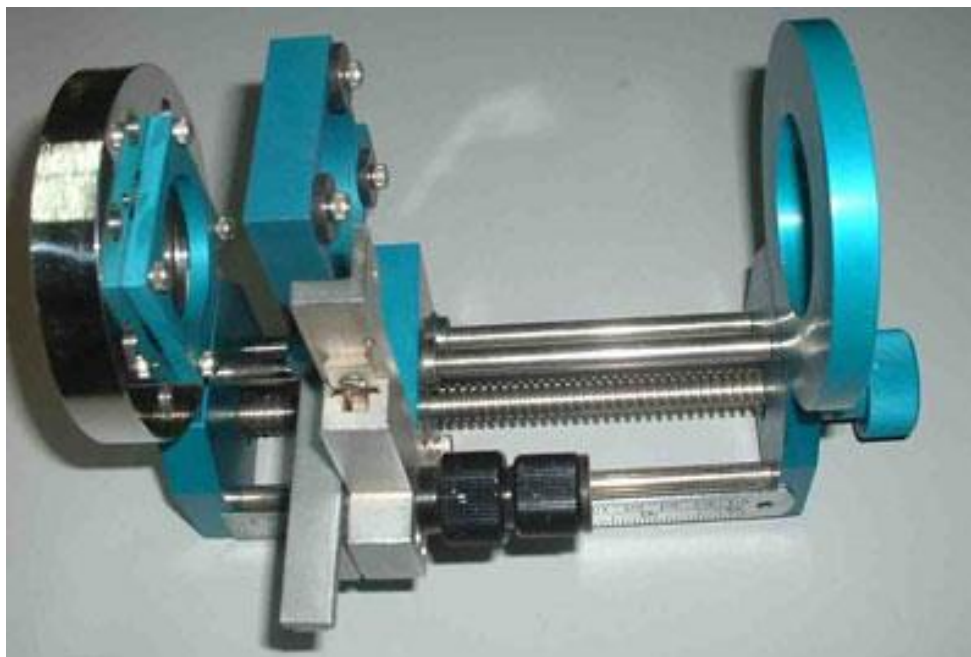


Figura 42 - Suporte da lente de distância focal de 30 cm com ajuste finos em XYZ já acoplada a flange de entrada da câmara de deposição.

O suporte da lente juntamente com o flange de entrada na câmara está conectado a um adaptador de 3 para 6 polegadas. A janela de entrada do feixe do laser é fabricada de sílica fundida específica para comprimento de 248 nm. Na Figura 43 abaixo é apresentado um gráfico da transmitância versus comprimento de onda para o tipo de sílica (DUV – Deep Ultraviolet) apresentando um valor maior que 99% para 248 nm.

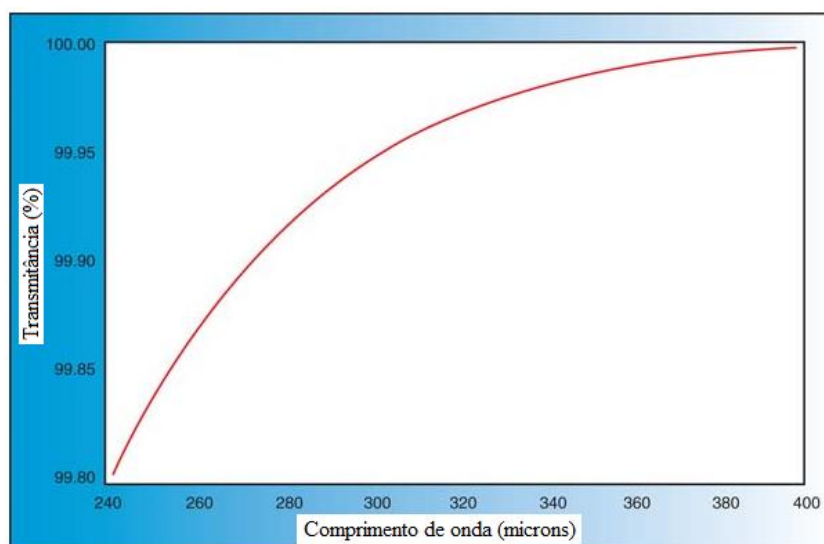


Figura 43 - Transmitância (%) em comparação com o comprimento de onda do laser.

Os suportes dos espelhos e da lente foram cuidadosamente projetados para que juntos se obtenha a máxima precisão no sentido de se atingir o alvo na posição desejada.

8.6. O sistema de deposição

Quando se trata de PLD o sistema de deposição é a parte mais complexa de ser montado e de ser manipulado. É nesta parte que estão alojados mais componentes e todo o sistema de vácuo. Abaixo, serão especificados e explicados em detalhes cada parte que compõem o sistema de deposição.

8.6.1. A câmara de vácuo

A câmara de vácuo que faz parte do nosso sistema foi comprada da empresa Kurt Lesker e é uma câmara genérica e serve não só para PLD, mas também para outros sistemas de deposição.

Esta câmara é esférica com 12” de diâmetro de aço inoxidável 304 SS modelo SP -1200S (Figura 44) e é munida de 11 entradas, descritas na

Tabela 6 abaixo, com diâmetros diferentes que servem para serem acoplados os diversos componentes como, turbina de vácuo, medidores de pressão, entrada de gases, entrada do feixe do laser, válvulas para pré vácuo e quebra de vácuo, escotilha de manipulação, carrossel, heater, feedthroughs, etc.

Material	Diâmetro	Portas
304 SS	12”	(4) 8,00” CF (2) 6,00” CF (1) 4,50” CF (4) 2,75” CF

Tabela 6 - Especificações da câmara de vácuo. As medidas das portas estão em polegadas, geralmente utilizadas nos padrões de medidas americanos. CF é o tipo de conexão com o O-ring. CF (*ConFlat*) que utiliza uma junta de vedação de cobre e existe uma espécie de “faca” que comprime a junta de cobre vedando a porta de tal maneira a atingir vácuos da ordem de 10^{-13} torr.



Figura 44 - Câmara de deposição de 12” da Kurt Lesker modelo SP – 1200S.

Existem vários tipos de flanges, como por exemplo, KF, QF, DN, CF etc, cada uma com tipo diferente de conexão com o O-ring, e por este motivo deve-se tomar devida atenção no momento de se adquirir os flanges específicos para cada porta. Dependendo da região de onde se adquire os flanges os tamanhos dos mesmos são medidos de maneira diferente, por exemplo, nos USA o tamanho do flange é medido externamente, diâmetro externo, sempre em polegadas, já na Europa e na Ásia os tamanhos são dados pelo diâmetro interno em milímetros e em cada caso uma sigla determina cada tipo de flange, como por exemplo, para a flange de 6” é especificada como DN100 a de 8” como DN160.

8.6.2. Mesa de sustentação da Câmara de Deposição.

Para sustentar a câmara de deposição foi fabricada uma mesa onde estão fixados a câmara com todos os componentes e a bomba turbo.

A mesa foi confeccionada com o mesmo tipo de material da mesa ótica que também sustenta o laser. No centro da mesa existe um orifício circular de 40 cm de diâmetro onde é encaixada uma das saídas da câmara de deposição. Esta saída é conectada à gaveta que permite inserir a turbina no sistema de vácuo. Além de pinos de sustentação da gaveta de vácuo, foram feitos suportes laterais que são presos a duas saídas da câmara. Estes suportes são posicionados de forma a sustentar a parte da câmara que contém mais massa, o lado onde está posicionado o carrossel e o lado diametralmente oposto onde está posicionado o heater.

As dimensões da mesa estão representadas na Figura 45 abaixo.

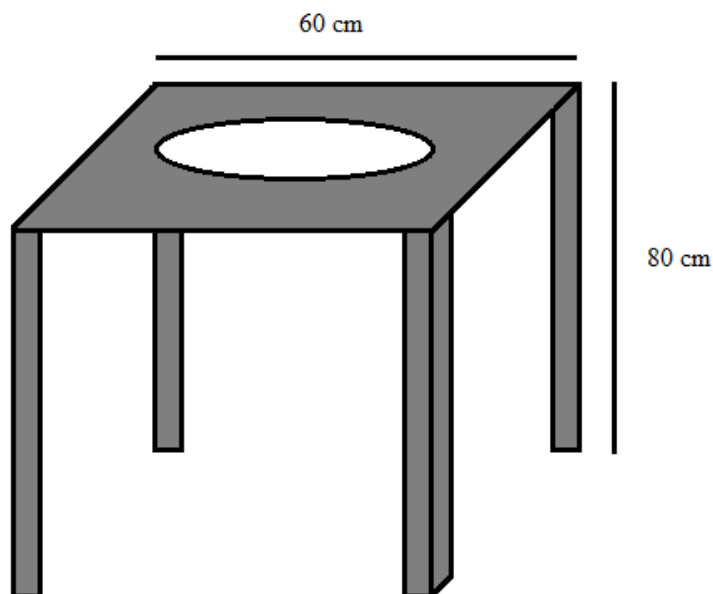


Figura 45 - Esquema da mesa de sustentação da câmara de deposição com as respectivas medidas.

8.6.3. Sistema de Gases da Câmara de Deposição

Durante o crescimento dos filmes geralmente é necessário à utilização de um ambiente de gás e, para isto, foi montado um sistema de injeção de gás ligado a câmara. Este sistema é controlado precisamente por um *mass flow* (Figura 46 (a)), ligado em cada uma das linhas de gases, permitindo com que se tenha reprodutibilidade no sistema depositado. O *mass flow* é um controlador preciso que permite ajustar a quantidade de gás que é injetado na câmara funcionando como uma válvula de precisão. Na montagem foram utilizados três *mass flow* da marca MKS modelo M100B de 100 sccm, um para cada diferente tipo de gás injetado na câmara.

Na ligação entre o *mass flow* e a câmara foi necessário inserir a instalação de válvulas de precisão da marca Swagelock para evitar vazamentos dos gases para dentro da câmara o que poderia reduzir o vácuo formado. Durante o processo de descontaminação da câmara onde se realiza um alto vácuo, as válvulas são mantidas fechadas e são abertas somente no momento da inserção dos gases na câmara. O esquema de montagem das válvulas está representado na Figura 46 (b).

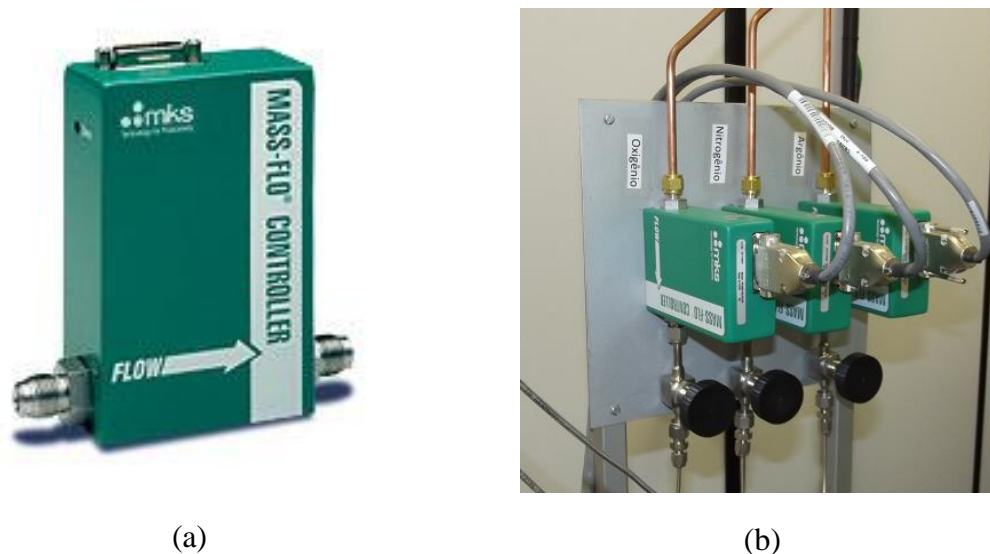


Figura 46 - (a) Mass flow MKS. (b) Montagem dos controladores juntamente com as válvulas inseridas para se evitar o vazamento dos gases para dentro da câmara quando a mesma está em alto vácuo.

Na Figura 47 está representado um esquema da ligação dos gases de alta pureza, os *mass flow*, o controlador dos mesmos e as válvulas.

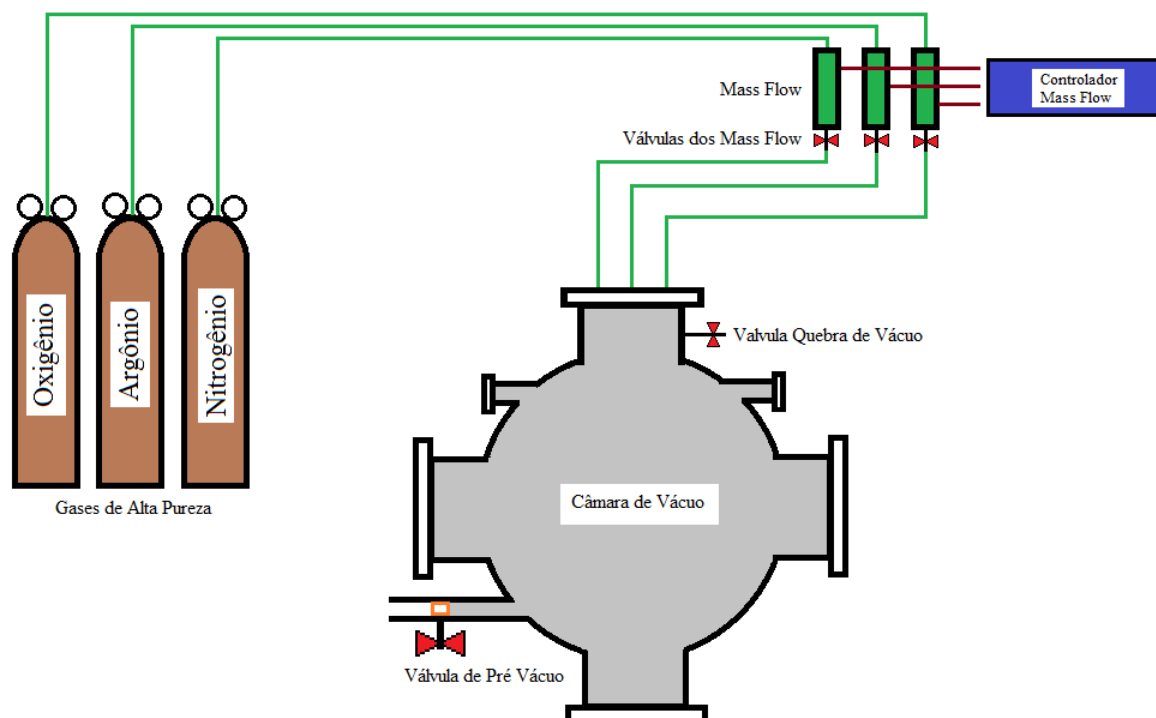


Figura 47 – Esquema de ligação dos gases que são admitidos no interior da câmara com indicação dos *mass flow* e o controlador.

O controlador dos *mass flow* da marca MKS possui entrada para quatro canais e, em cada canal, é necessário inserir o tipo de gás que o *mass flow* está realizando a leitura, bem como o fator de correção para cada um deles. Desta forma é possível inserir no controlador a quantidade em SCCM (*Standard Cubic Meter per Minute*), que é a unidade da taxa de fluxo do gás por minuto, que se deseja injetar na câmara de deposição. Com este dispositivo é possível controlar precisamente a entrada do gás na câmara e assim ter dados confiáveis para a reprodutibilidade do filme crescido. A faixa que os *mass flow* trabalham podem variar de 1 a 100 sccm.

8.6.4. Bombas Turbo e Mecânica

A configuração da montagem do sistema de vácuo foi feita de maneira usual a que se segue em sistemas de vácuo que possuem uma bomba turbo, ou seja, uma bomba mecânica é ligada a bomba turbo para ajudar na exaustão e também é ligada a câmara para ser realizado o pré vácuo. Através das combinações das válvulas, as configurações das bombas ligadas na câmara são dispostas de maneiras diferentes. O máximo de cuidado e atenção deve ser tomado durante a operação do sistema de vácuo da câmara, pois a abertura de uma válvula errada durante o processo de vácuo base ou pré vácuo pode destruir a turbina.

A bomba mecânica utilizada é da marca Adixen modelo Pascal 2021C2 com capacidade de bombeamento de 22 m³/h e vácuo final de aproximadamente 10⁻³ mbar. Esta bomba utiliza óleo da marca Fomblin (*Perfluoro Polyether*) que é específico para utilização de bombas com ambiente de oxigênio, isto permite que não ocorra explosão. A bomba mecânica é utilizada em dois estágios: o primeiro é durante o processo de pré vácuo na câmara de deposição e o segundo na exaustão da bomba turbo. A mudança neste sistema, de pré vácuo e exaustão, é feita através de válvulas que permitem a troca onde se deseja fazer o vácuo.

A bomba turbo utilizada é da marca Edwards modelo EXT556H com flange de entrada DN 160 CF. A capacidade de vácuo final é da ordem de 10⁻¹⁰ mbar e capacidade de exaustão próximo de 560L/s. Na Figura 48 é apresentado o gráfico de desempenho da bomba turbo para exaustão de diferentes tipos de gases.

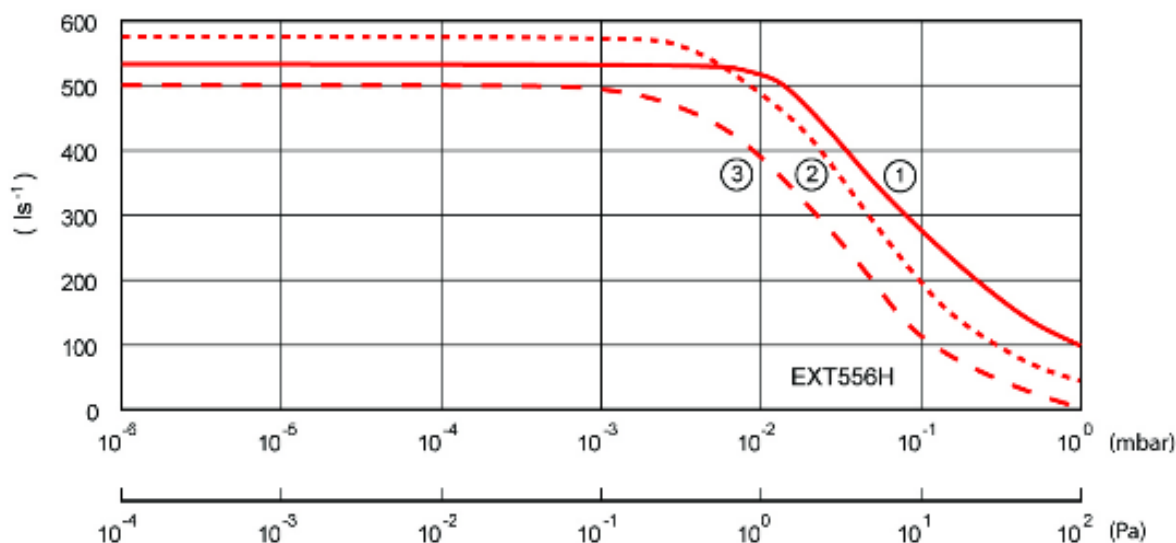


Figura 48 - Gráfico de desempenho da bomba turbo. Os números 1, 2 e 3 referem-se respectivamente ao bombeamento com ambientes de N, He e H₂.

As bombas turbomoleculares (BTM) são baseadas no conceito de um rotor com pás semelhantes às de turbinas, o que permite altas velocidades de bombeamento com espaçamentos entre as partes de 1 mm ou mais, o que elimina grandes problemas de tolerâncias encontrados nas bombas moleculares do tipo Gaede. As BTM's são montadas com vários discos em série com pás de diferentes geometrias. Cada disco pode ser encarado como uma bomba separada.

Tanto o rotor quanto o estator possuem pás voltadas umas para as outras de modo muito similar à morfologia encontrada em turbinas. Ambos (rotor e estator) são fabricados a partir de discos de uma liga especial de alumínio com as pás sendo usinadas como lâminas posicionadas no ângulo desejado, e de modo tal, que o seu espaçamento radial seja constante.

As moléculas de gás colhidas nos interstícios das pás que estão em movimento são projetadas preferencialmente na direção dos interstícios das pás estacionárias, o que estabelece o fluxo de gás na direção desejada. Ou seja, as BTM's funcionam pelo princípio de transferência de momento, embora o mecanismo para isso acontecer envolva, como no caso das bombas moleculares, o fenômeno da adsorção na superfície em movimento.

A velocidade de bombeamento e a taxa de compressão de uma BTM decresce acima de pressões da ordem de 10^{-3} torr por causa da interação entre as moléculas umas com as outras, pois nesse limite o livre caminho médio começa a ficar pequeno

comparado com as dimensões dos elementos da bomba, e o fluxo começa a deixar de ser molecular.

Quando se coloca uma bomba mecânica de apoio de capacidade 30 m³/h, como o montado no nosso sistema, vemos uma mudança significativa na velocidade de bombeamento em altas pressões.

Atualmente, a maior parte das BTM's são equipadas com rolamentos mecânicos lubrificados, ou por uma combinação de rolamento (suspensão) magnético na parte de alto vácuo e rolamento mecânico lubrificado na região de vácuo primário. Dependendo do diâmetro do disco, a velocidade de rotação pode atingir valores de 90.000 rpm, o que é possível por avanços no projeto de rolamentos e das técnicas de balanceamento dos rotores.

Antes do início da deposição é realizado um vácuo na câmara da ordem de 10⁻⁷ mbar, e para isto, é exigido 100% da capacidade de operação da bomba turbo, este processo serve como descontaminação da câmara e é realizado juntamente com uma cinta de aquecimento ligada a turbina. Já durante o processo de deposição a bomba turbo é operada a 75% de sua capacidade, isto reduz o desgaste da bomba aumentando assim a vida útil da mesma.

Também foi tomado o devido cuidado de se instalar na turbina uma válvula de segurança que é acionada durante o processo de desaceleração. Esta válvula é aberta automaticamente quando a turbina atinge 50% da rotação fazendo com que a mesma desacelere com segurança e mais rapidamente.

Para isolar qualquer tipo de vibração que a bomba turbo produza foi instalado entre a gaveta e a bomba turbo um anel anti vibração.

Para sustentar a bomba turbo foi confeccionado um suporte com uma plataforma (Figura 49). Este suporte consiste de um macaco mecânico e com isto pode-se facilmente levantar ou abaixar a bomba turbo na posição desejada além de regular, de forma precisa, o encaixe da gaveta que suporta a câmara na mesa de sustentação.



Figura 49 – Suporte com plataforma. Na imagem ainda se observa a bomba turbo e o anel anti vibração.

8.6.5. Medidores de vácuo.

Na câmara de deposição estão instalados três sensores de vácuo, sendo dois do tipo Pirani e um Penning de cátodo frio. Os medidores foram escolhidos de forma que se tenha uma melhor precisão na medida do vácuo na região de trabalho de cada um.

A primeira etapa de medida do vácuo é realizada pelos medidores Pirani. Este tipo de medidor é baseado em um filamento colocado no interior de um invólucro de vidro ou metálico que é aquecido por uma corrente elétrica. A temperatura final que este filamento atinge depende da potência elétrica nele colocada e nas taxas de dissipação de calor, que são de três origens: perda por condução pelo gás, perda por radiação e perda por condução para os suportes do filamento. Nas condições usuais de operação destes medidores, com potência fornecida ao filamento mantida constante e temperatura do fio mantida a aproximadamente 100°C acima da temperatura ambiente, as perdas por radiação e por condução para os suportes são razoavelmente independentes da pressão, enquanto que a perda por condução é diretamente proporcional à pressão porque, no regime

molecular, a condutividade térmica do gás é proporcional à pressão. As variações de temperatura do filamento causadas pelas variações de pressão podem ser medidas através da resistência elétrica do filamento, que é a base dos medidores Pirani, ou a temperatura do filamento é medida por um termopar a ele acoplado, formando os medidores tipo termopar. O medidor Pirani depende do tipo de gás em que se está realizando a medida e sua faixa de medida está entre 10^2 a 10^{-3} mbar.

Após atingir o vácuo de 10^{-3} mbar a medida é realizada pelo segundo medidor do tipo Penning, este tipo de medidor é dito medidor de ionização.

A medida de pressão com medidores por ionização é feita por um método indireto em que uma grandeza elétrica proporcional à densidade molecular é medida. Para isso, o gás cuja pressão se quer medir é ionizado (total ou parcialmente), e dependendo do método de ionização empregado, a grandeza elétrica medida é uma corrente iônica, como nos medidores de cátodo quente, ou uma corrente de descarga elétrica, como nos medidores de cátodo frio, que é o caso do tipo de medidor que possuímos. Este tipo de medidor, utilizado na segunda etapa de medida, opera entre 10^{-2} a 10^{-9} mbar.

Desta forma, com os dois tipos diferentes de medidores toda a faixa de vácuo atingida pelo sistema pode ser monitorada precisamente. Cada medidor está ligado em seus respectivos controladores.

A Figura 50 abaixo representa um esquema da ligação dos gases bem como a disposição do sistema de vácuo e dos medidores.

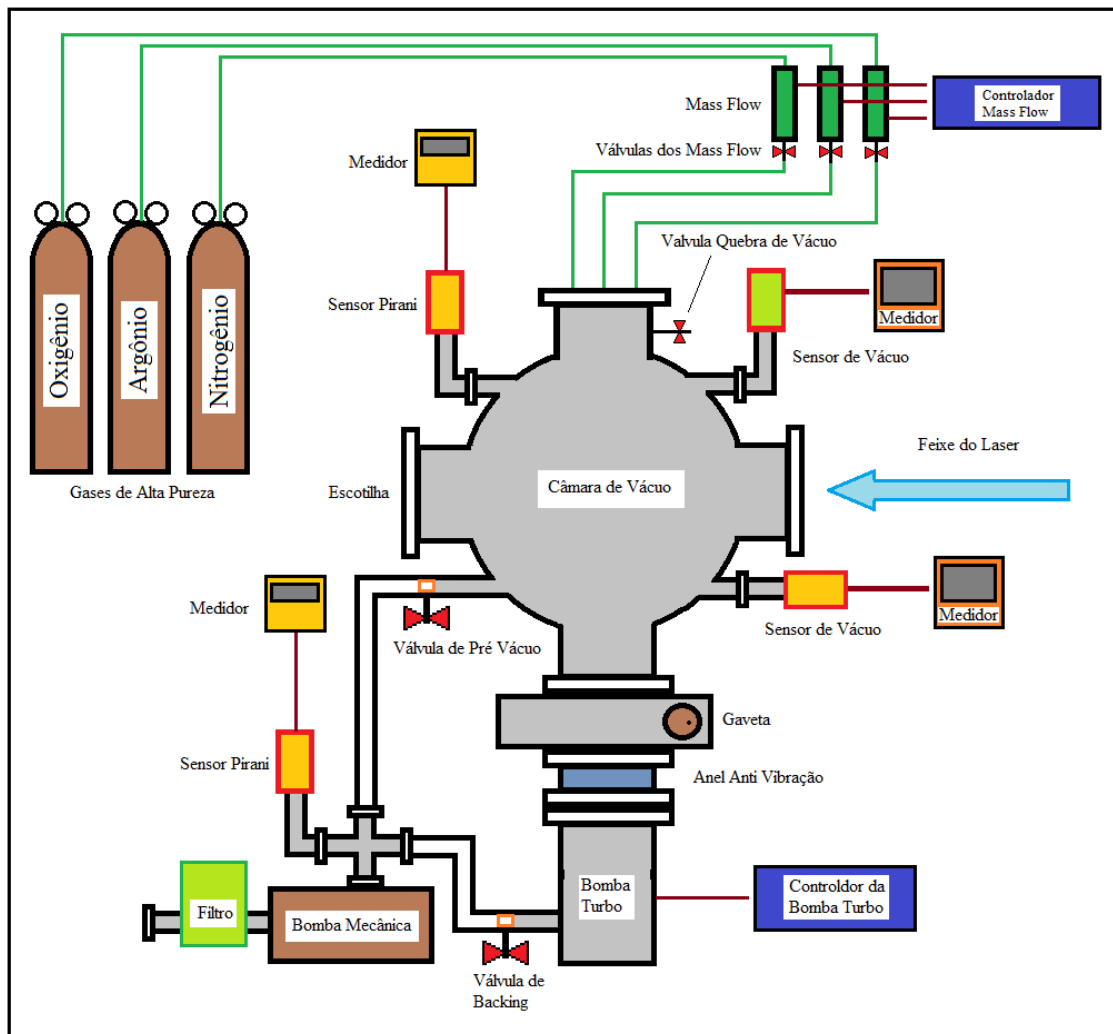


Figura 50 – Esquema da montagem completa do sistema de deposição do PLD. Na figura estão representados todos os dispositivos que fazem parte do sistema de vácuo e também suas respectivas ligações.

8.6.6. Carrossel.

O carrossel (Figura 51) é um dispositivo utilizado primeiramente para fixar o alvo que será ablacionado e assim rotacioná-lo a fim de evitar que o feixe do laser incida sempre na mesma posição. Com este tipo de dispositivo é possível crescer filmes finos de multi camadas, pois existe a possibilidade de serem fixados até seis alvos de diferentes materiais e estequiometrias. Isto possibilita crescer camadas diferentes sem a abertura da câmara apenas transladando o alvo desejado na direção do feixe do laser.

O carrossel utilizado em nosso sistema foi fabricado pela empresa Excel Instruments e possui seis suportes de uma polegada cada, para fixação de alvos diferentes. Na parte frontal, dentro da câmara, existe uma blindagem com apenas um orifício, isto faz

com que os outros alvos fixados no carrossel não sejam contaminados com o material que está sendo depositado.

Na parte externa a câmara estão dois motores de passo que são responsáveis pelos movimentos dos eixos principal e orbital dos alvos na parte interna do carrossel.

Um controlador externo, que também é ligado a um computador, controla os motores de passo. A partir deste controlador é possível, também, ligar o laser através de um trigger externo e, desta forma, sincronizar o movimento do alvo com a frequência dos disparos do laser, controlando assim o tempo de exposição que cada alvo permanece sob o feixe do laser.

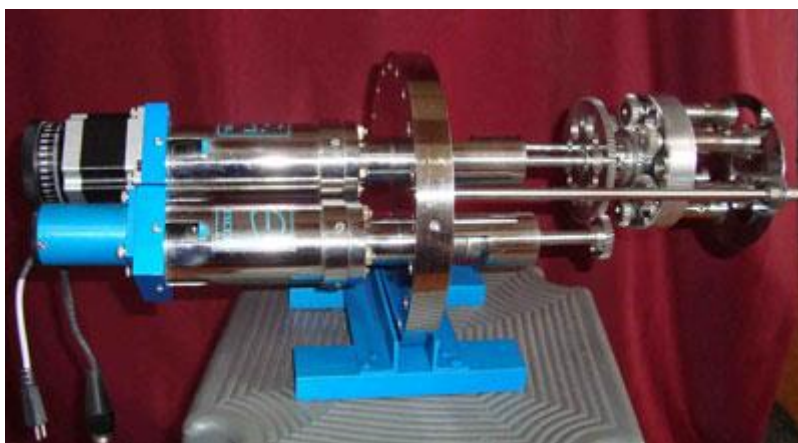


Figura 51 - Carrossel com dois motores de passo, suporte para seis alvos de 1 polegada. Na parte frontal do carrossel (à direita) é possível ver a placa de blindagem.

No caso do crescimento de um filme de multi camadas é possível inserir neste controlador o tempo de exposição ao feixe do laser, trocar os alvos durante a deposição, controlar a velocidade de rotação e translação dos mesmos, escolher os ângulos em que se deseja iniciar e terminar a posição que será ablacionada e também a taxa de repetição do laser.

Com a combinação dos movimentos de rotação e partes de uma translação é possível se combinar diversos tipos de “caminhos” ablacionados no alvo desde orbitas circulares até orbitas não fechadas.

8.6.7. O aquecedor

O aquecedor (heater) (Figura 52) é onde se fixa o substrato que então é aquecido a temperatura desejada. O heater utilizado no nosso sistema é da marca Heat

Wave Lab e pode atingir a temperatura de 950°C através de uma resistência de platina. A medida de temperatura é realizada por um termopar tipo K interno ao heater.



Figura 52 - Heater de 2 polegadas de diâmetro com tampa protetora e presilhas.

A montagem de todo o sistema que suporta o heater foi projetada de acordo com as necessidades que julgamos serem as de melhor funcionamento do conjunto. Para isto, foram feitos suportes onde o heater é fixado e preso em uma base que pode se movimentar finamente nas direções XYZ. Desta forma, podemos aproximar e afastar o heater, juntamente com o substrato, em relação a chama de ablação formada a partir do alvo. O esquema de montagem permite variar esta distância de 1 a 9 cm tendo assim uma grande liberdade na variação dos parâmetros de deposição do filme.

Todo o suporte é conectado a câmara por um flange de 6 polegadas com 6 entradas de 1 polegada cada, das quais duas destas são utilizadas para a entrada de energia, que alimenta o heater, e uma entrada para o controle do termopar posicionado internamente ao heater. Nestas entradas foram instalados *feedthroughs* específicos para ultra alto vácuo para transporte de energia e alimentação do termopar para dentro da câmara.

Na Figura 53 abaixo está representado o esquema de ligação do heater bem como a indicação dos eixos de movimento XYZ.

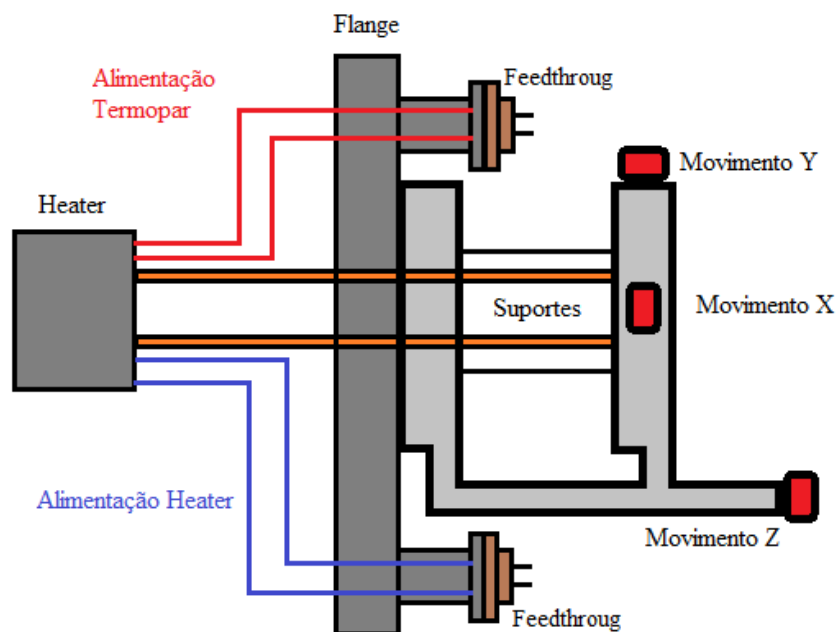


Figura 53 - Vista lateral da montagem do heater no suporte de movimentação. Flange de 6 polegadas com 6 entradas de uma polegada cada utilizada para a montagem e fixação do heater.

Antes de se fabricar o suporte de fixação e movimento do heater foram realizados testes da corrente necessária para alimentar o mesmo a uma temperatura de 950°C, e de acordo com a amperagem e voltagem necessárias, foi calculada a área do fio que alimenta o heater e, desta forma, o tipo de *feedthrough* necessário. Os fios que alimentam o heater foram isolados através de *fish spine* de alumina (Figura 54) para evitar qualquer tipo de contato com o suporte do heater. Outro tipo de teste realizado no heater foi a averiguação de uma possível diferença de temperatura entre o valor marcado pelo termopar interno e a real temperatura na placa de contato com o substrato. Para isto, foi realizado uma varredura para toda a faixa de temperatura utilizada observando a diferença de temperatura em cada região.



Figura 54 – Fish spine (isolante cerâmico) de alumina.

O heater é ligado a um controlador através dos cabos de alimentação de energia e também dos cabos de alumel e chromel, que enviam o sinal do termopar interno. Neste controlador, é possível se programar o tipo de rampa necessária para o aquecimento do substrato. A Figura 55 mostra a instalação final de todo o sistema de PLD.



Figura 55 – Imagens da montagem final do sistema de PLD.

8.7. Preparação dos alvos

Os alvos utilizados no PLD para fabricação dos filmes neste trabalho foram confeccionados pelo método tradicional de reação por estado sólido. Primeiramente foram calculadas as quantidades corretas de cada elemento, de acordo com a estequiometria desejada e então, os mesmos foram colocados em potes com bolas de zircônia itria e álcool isopropílico e em seguida levados ao moinho por 20h. Todos os reagentes utilizados são de alta pureza e estão especificados na Tabela 7 a seguir.

Reagente	Pureza	Marca
Y ₂ O ₃	99,99%	Sigma-Aldrich
CuO	99,99%	Sigma-Aldrich
BaCO ₃	99,99%	Sigma-Aldrich

Tabela 7 – Reagentes com as respectivas purezas utilizados na fabricação dos alvos.

Posteriormente a moagem, o conteúdo foi retirado dos potes e peneirado para separar as bolas de zircônia, e colocado em uma estufa para secagem. O pó resultante deste processo foi calcinado em atmosfera de oxigênio a 900°C por 24h. Após a calcinação, o pó foi macerado e prensado uniaxialmente com aproximadamente 6 toneladas para conformar a amostra em um molde de 1” de diâmetro e a espessura de aproximadamente 1,5 cm. Para se atingir o tamanho final desejado das amostras a massa total dos reagentes utilizados foi de aproximadamente 25g. Depois da prensagem, as amostras foram calcinadas novamente e posteriormente maceradas em almofariz e, este processo foi repetido por pelo menos 4 vezes para cada amostra.

Entre os processos de calcinação foram realizadas medidas de raios-X para verificação de formação de fase e análise da presença de fases indesejáveis. A Figura 56 representa o difratograma de raios-X para uma amostra de Y₁Ba₂Cu₃O₇.

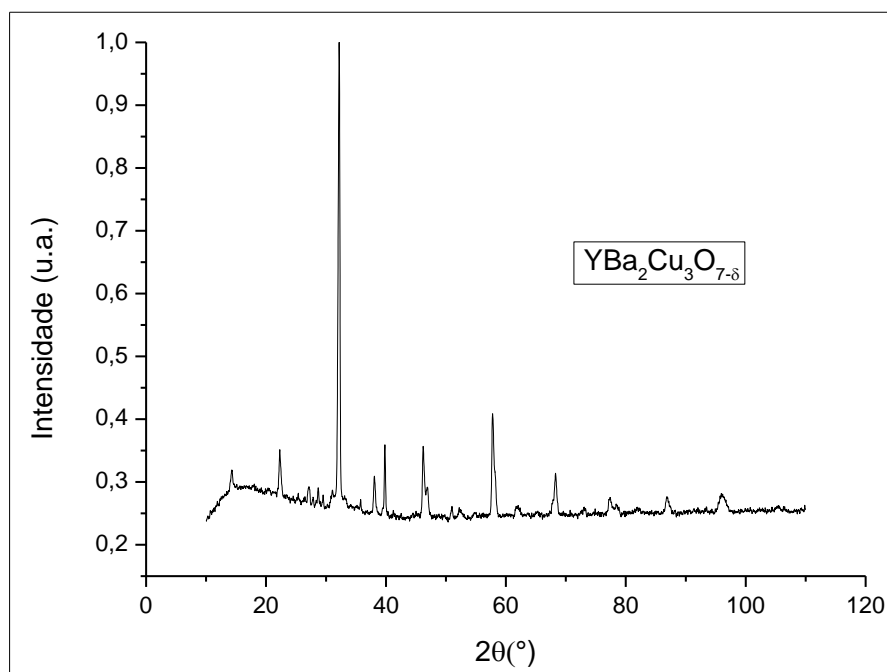


Figura 56 - DRX do pó após o processo de calcinação para amostra de $Y_1Ba_2Cu_3O_7$.

Após o processo de calcinação foi realizada uma prensagem isostática em álcool isopropílico com carga de 30 toneladas para densificar a amostra que posteriormente foi levada para o processo de sinterização.

A sinterização foi realizada a $920^{\circ}C$ por 24h em atmosfera de oxigênio e, este processo rendeu amostras com superfícies lisas de dimensões de 1" de diâmetro por aproximadamente 1 cm de espessura e suficientemente densas, com uma média de densidade de $4,6 \text{ g/cm}^3$ (Figura 57). Esta densidade está próxima as das amostras adquiridas comercialmente.

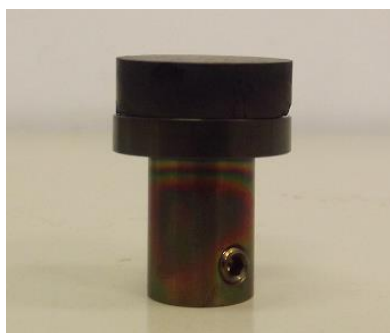


Figura 57 - Imagem da amostra final, alvo pronto, colada no suporte do carrossel.

O esquema a seguir (Figura 58) mostra o processo completo da preparação dos alvos utilizado na fabricação dos filmes finos.

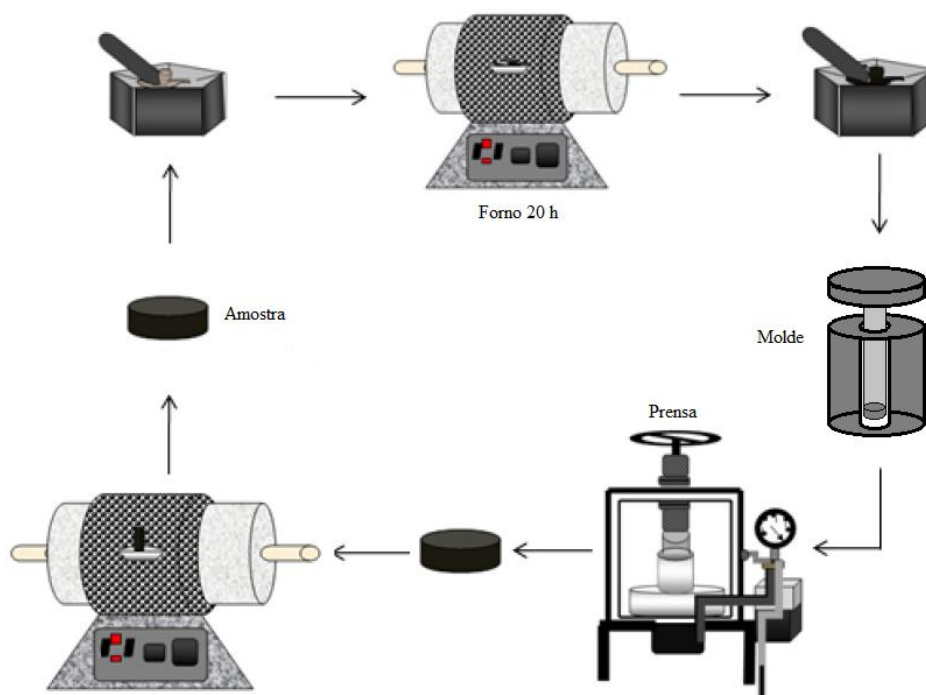


Figura 58 – Representação do ciclo de preparação das amostras utilizadas como alvo.

8.8. Fabricação dos filmes finos

Com o sistema do PLD devidamente montado se iniciou o processo de calibração e testes. Para isto, foram realizados teste de vácuo, funcionamento do heater, tamanho da chama de ablação e todos os parâmetros do laser como potência, energia, frequência dos disparos etc.

Vários testes foram feitos utilizando substratos de vidro para calibração dos parâmetros de deposição como distância do alvo ao substrato, atmosfera e fluxo. Após a realização dos testes em substratos de vidro, deu-se inicio aos testes em substratos de STO.

A primeira atenção dada, nesta parte do trabalho, foi a praticidade no momento de se inserir o substrato dentro da câmara de deposição e para isto foram testados tipos diferentes de suportes e fixação.

O primeiro teste realizado foi a fixação do substrato diretamente ao heater utilizando os grampos já existentes no mesmo, mas, desta forma, a fixação era muito dificultosa.

Em um segundo teste foram fabricados suportes com grampos (Figura 59). Este tipo de suporte fabricado foi preso a placa do heater utilizando os grampos já existentes no mesmo e o substrato foi preso ao suporte através de pinças soldadas nas hastes dos suportes (Figura 60). Porém, nos testes realizados percebeu-se que a

temperatura no suporte era inferior a placa do heater. Para melhorar a transferência de calor entre a placa do heater e o suporte foram fabricados novos suportes com espessuras diferentes. Mesmo com espessuras inferiores a 3 mm, não foi possível se obter uma boa transferência de calor, e a temperatura do substrato ainda permanecia abaixo da temperatura da placa do heater. Para melhorar o contato térmico entre o substrato e o suporte foi utilizada cola de tinta prata, mas mesmo assim, não se obteve um bom resultado. Como não havia a possibilidade de mensurar a diferença de temperatura entre a placa do heater e a superfície do suporte, os mesmos não foram mais utilizados.

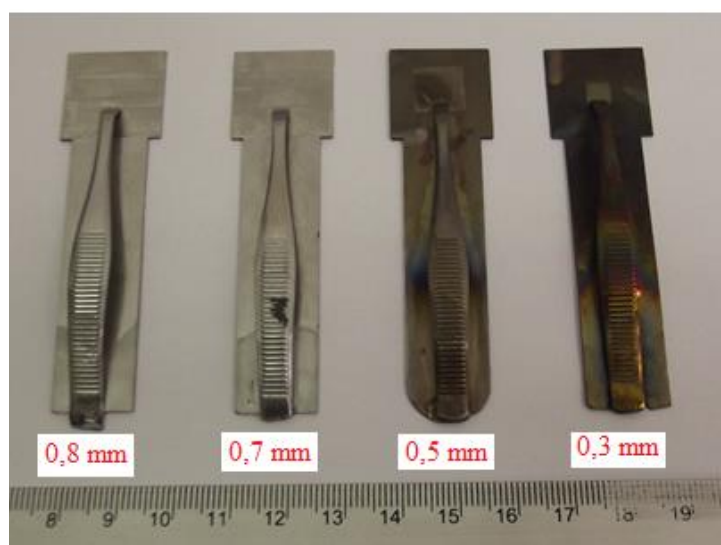


Figura 59 - Suportes com presilhas com indicação das espessuras na parte superior onde se fixa o substrato.



Figura 60 - Substrato de STO fixado na parte superior do suporte.

Um terceiro teste foi realizado colando o substrato com tinta prata diretamente a placa já existente no heater, mas desta maneira era muito difícil e trabalhoso a fixação da placa dentro da câmara. Este tipo de procedimento (colagem) é geralmente utilizado nas deposições de filmes por PLD, porém existe a possibilidade da evaporação da

prata contida na cola, e a mesma ser depositada no filme. Outro motivo de se evitar uma cola a base de tinta prata é que pode ocorrer, em alguns casos, regiões em que a tinta prata se adere melhor ao substrato e nestas regiões a temperatura fica maior do que nas regiões onde a tinta prata não se adere perfeitamente ao mesmo. Estudos realizados nestes casos ¹⁰⁴ mostraram que nas regiões onde a cola não aderiu perfeitamente ao substrato, o filme não apresentou condições supercondutoras. Ainda, quanto a utilização de tinta prata, após a deposição fica muito difícil de se tirar a cola da parte inferior do substrato.

Por último foram fabricados suportes do mesmo material da placa do heater e também com a mesma dimensão, ou seja, uma placa circular com 2 polegadas de diâmetro (Figura 61) mas com espessuras diferentes. Neste tipo de suporte foi soldada uma haste para melhor manipulação no momento de fixar o mesmo ao heater. Ainda, na haste, foi soldada uma presilha, pinça de aço inox, para servir como fixador do substrato. Nestes suportes foram realizados testes tanto com o substrato colado com tinta prata, bem como, somente fixado pela presilha (Figura 62). O teste com o substrato fixado apenas com a presilha respondeu satisfatoriamente e os filmes depositados desta maneira, forneceram boa resposta quanto a morfologia e um crescimento ordenado quando analisados a partir dos resultados de raios-X.



Figura 61 - Suportes com o mesmo diâmetro da placa já existente no heater com hastes e presilhas soldadas. Cada suporte tem espessura diferente que variaram de 0,6 mm a 0,8 mm.



Figura 62 - Suporte com as mesmas dimensões da placa já existente no heater com substrato fixado pela presilha.

Todos os filmes fabricados nesta parte de testes foram de YBCO depositados em substratos de STO e a região de temperatura utilizada, variou de 720°C a 830°C, seguindo a maior parte das referências que tratam de crescimento de filmes finos de YBCO por PLD^{103 - 109} (entre outras).

Outro procedimento realizado durante o processo de calibração foi o ajuste para se alcançar a fluência mais alta e estável que atinge o alvo. Para isto, foram medidos os tamanhos dos spots que atingem o alvo com respeito às distâncias focais diferentes da lente convergente que foca o feixe do laser dentro da câmara de deposição. A Figura 63 mostra o tamanho do spot para cada distância focal. Após obter o tamanho do spot, foram calculadas as áreas de cada um de acordo com o formato apresentado, pois para cada distância focal diferente formas diferentes de spots foram encontradas. Os spots apresentaram formatos que variaram desde retângulos, para distâncias focais menores, até elipses para distâncias focais maiores. De acordo com a área, as fluências foram calculadas em unidades de J/cm^2 . A partir disto, percebeu-se que as melhores fluências são alcançadas com distâncias focais variando entre 31 a 32 cm. Antes de se iniciar a deposição do filme a fluência era então calculada e ajustada de acordo com a energia inicial na saída do laser.

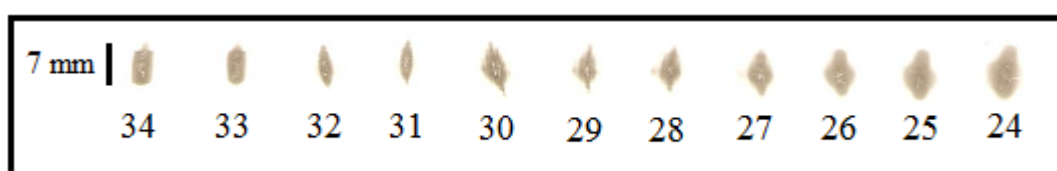


Figura 63 - Tamanhos de spots diferentes de acordo com a distância da lente convergente em relação ao alvo. Na parte inferior de cada imagem de spot está indicada a distância, em cm, da lente até o alvo dentro da câmara. Todas as imagens estão na mesma escala para efeito de comparação. A medida de 7mm representa o tamanho vertical do primeiro spot.

Depois de todos os testes e calibração, se iniciou a fabricação da série de filmes finos proposta neste trabalho. Para isto foram seguidos os dados de deposição de filmes finos de YBCO presentes na literatura.

Quando se deposita filmes finos supercondutores a rota seguida geralmente é muito parecida para vários tipos diferentes de substratos variando apenas alguns parâmetros, o tipo de rota seguida para a maioria das deposições é descrita a seguir.

Primeiramente o alvo é colado em um suporte (Figura 57) para posteriormente ser fixado ao carrossel, isto geralmente é feito no dia anterior a deposição, pois a cola deve secar em uma estufa por mais de 4h para fornecer a devida resistência mecânica.

Antes de fixar o substrato ao suporte, o mesmo deve passar pelo processo de limpeza para ficar atômicamente liso. Para isto foram testadas algumas rotas diferentes de limpeza. A rota mais utilizada na literatura para limpeza é a aplicação de acetona, isopropanol e metanol onde o substrato é colocado em um ultrassom em cada um dos diferentes tipos de produtos mencionados por aproximadamente 7 minutos.

Também foi testada a seguinte rota de limpeza seguindo as referências¹¹⁰; ¹¹¹. Neste tipo de procedimento, a limpeza do substrato é realizada com acetona em um ultrassom por aproximadamente 1 minuto e, em seguida, é lavado em água deionizada por 30 minutos a 70°C e posteriormente é colocado em uma solução com HCl + HNO₃ na razão 3:1 por 12 minutos. Nesta etapa da limpeza, o substrato de STO, que é formado por camadas de SrO e TiO₂ permite que a camada superior, onde será depositado o filme, termine com TiO₂ que é mais favorável e mais atômicamente plana para o crescimento de filmes de YBCO. Após a permanência do substrato na solução ácida o mesmo é lavado novamente em água deionizada e posteriormente aquecido a 1100°C por 10 minutos e em seguida lavado novamente em água deionizada. Este tipo de limpeza permite limpar perfeitamente a superfície do substrato de STO que geralmente é contaminado por sílica coloidal (impurezas de carbono) utilizada no polimento do substrato durante o processo de fabricação¹¹².

Após a limpeza, o substrato é preso ao suporte (Figura 62) e fixado a base do heater. Este suporte é fixado de maneira com que o substrato fique diretamente na parte posterior e normal a chama de ablação.

Antes de fechar a câmara de deposição, o sistema de injeção de gás é acionado através do *mass flow* correspondente ao gás que será utilizado na deposição, para se regular a pressão e para se retirar qualquer impureza que possa estar na tubulação.

Também, neste momento, é verificada a região, em ângulo, em que o alvo será ablacionado, isto é feito através do software que controla o sistema do carrossel.

Após a câmara ser fechada o sistema de vácuo é acionado, primeiramente é realizado o pré vácuo na câmara e em seguida a bomba turbo é acionada, evidentemente juntamente com a bomba mecânica. Para se alcançar uma completa descontaminação na câmara é necessário que um vácuo em torno de 10^{-7} - 10^{-8} mbar seja atingido. Durante o processo de descontaminação o heater é acionado a uma taxa de aproximadamente $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até se atingir a temperatura na qual a deposição será realizada.

Assim que o heater atinge a temperatura desejada a mesma é mantida constante para se alcançar o equilíbrio térmico, e então, a pressão na câmara é aumentada fechando a gaveta que interliga a bomba turbo a câmara até a pressão se estabilizar em aproximadamente 10^{-3} mbar. O próximo passo é a injeção do gás desejado, isto é feito através do controlador do *mass flow* para se atingir a pressão desejada para deposição dos filmes supercondutores e, para este sistema, a faixa de injeção de gás está entre 40 SCCM e 90 SCCM. Quando o fluxo de gás está estabilizado em uma pressão da ordem de 2×10^{-1} mbar a deposição é iniciada.

Para os filmes supercondutores depositados por PLD a frequência do laser varia, geralmente, entre 3 – 10 Hz com uma fluência entre 1,1 – 2,3 J/cm². Estes parâmetros são ajustados antes de se iniciar a deposição.

A distância entre o alvo e o substrato, neste trabalho, variou entre 4,1 a 6,5 cm, pois nos testes preliminares se chegou a conclusão de que para a fluência utilizada, esta faixa de distâncias foram as que apresentaram os filmes de melhor qualidade.

O tempo de deposição, para a maioria dos filmes, ficou entre 20 e 50 min que renderam filmes com espessuras que variaram entre 200nm a 650nm.

Ao termino da deposição se inicia o processo de oxigenação *in situ* do filme, e para isto, a temperatura é reduzida a aproximadamente 500°C a uma taxa de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e o filme permanece oxigenando por 30 min. A pressão na câmara durante o processo de oxigenação fica em torno de 400 mbar. Para se atingir esta pressão a bomba turbo é tirada do circuito de vácuo e a câmara fica isolada e é preenchida com oxigênio.

Após o processo de oxigenação, a temperatura é gradualmente reduzida até se atingir à temperatura ambiente.

Os passos de crescimento do filme e oxigenação descritos acima estão representados no diagrama (geral) abaixo (Figura 64) com as respectivas temperaturas e pressões utilizadas em cada região.

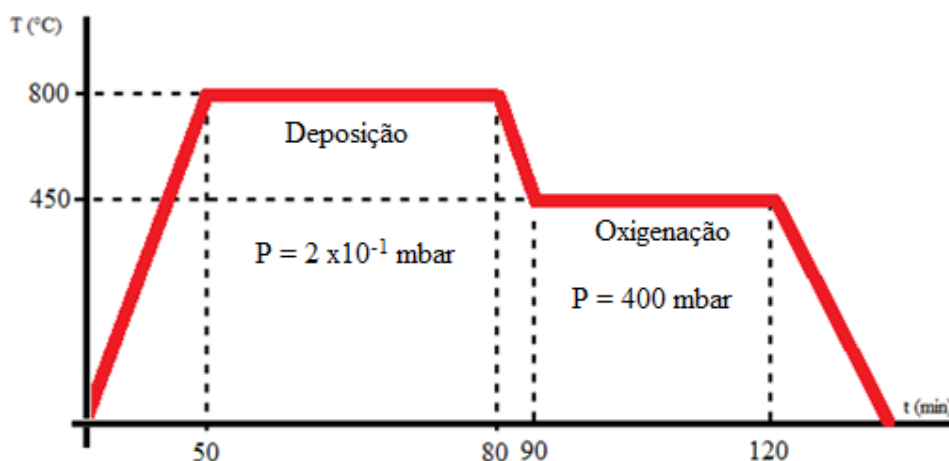


Figura 64 - Rampa (geral) utilizada durante a deposição.

8.9. A preparação dos filmes de YBCO

Durante a deposição dos filmes estudados neste trabalho foram alterados todos os parâmetros possíveis que serviu como aprendizagem para se obter a melhor rota de crescimento de filmes finos de YBCO.

Na Tabela 8, a seguir, estão apresentados os diferentes parâmetros utilizados apenas para os resultados das caracterizações dos filmes apresentados neste trabalho.

Filme	D_{a-s} (cm)	F (J/cm^2)	ν (Hz)	Substrato	T ($^{\circ}C$)	t	P (mbar)
19	5	1,9	4	STO	750	25	$1,9 \times 10^{-1}$
24	6,5	2	5	STO	760	50	$2,1 \times 10^{-1}$
02	4,6	1,5	4	STO	860	20	$1,6 \times 10^{-1}$
27	6,5	1,8	5	STO	700	30	$2,0 \times 10^{-1}$
26	6,5	2	5	STO	770	30	$7,4 \times 10^{-2}$

Tabela 8 - Principais parâmetros utilizados na deposição dos filmes apresentados neste trabalho.

Na Tabela 8 as colunas se referem aos seguintes parâmetros:

D_{a-s} – Distância do alvo ao substrato (cm).

F – Fluência em J/cm^2 .

ν – Frequência do laser em Hz.

T – Temperatura de deposição ($^{\circ}C$).

t – Tempo de deposição

P – Pressão de deposição

Após a deposição, a primeira caracterização realizada nos filmes foi de difração de raios – X para se analisar o grau de ordenamento dos filmes. Apenas os filmes que apresentaram um bom ordenamento é que seguiram para os próximos passos de caracterizações que foram: medidas magnéticas e microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 65 é apresentado, por exemplo, o difratograma de raios-X de um filme de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ depositado em substrato de STO.

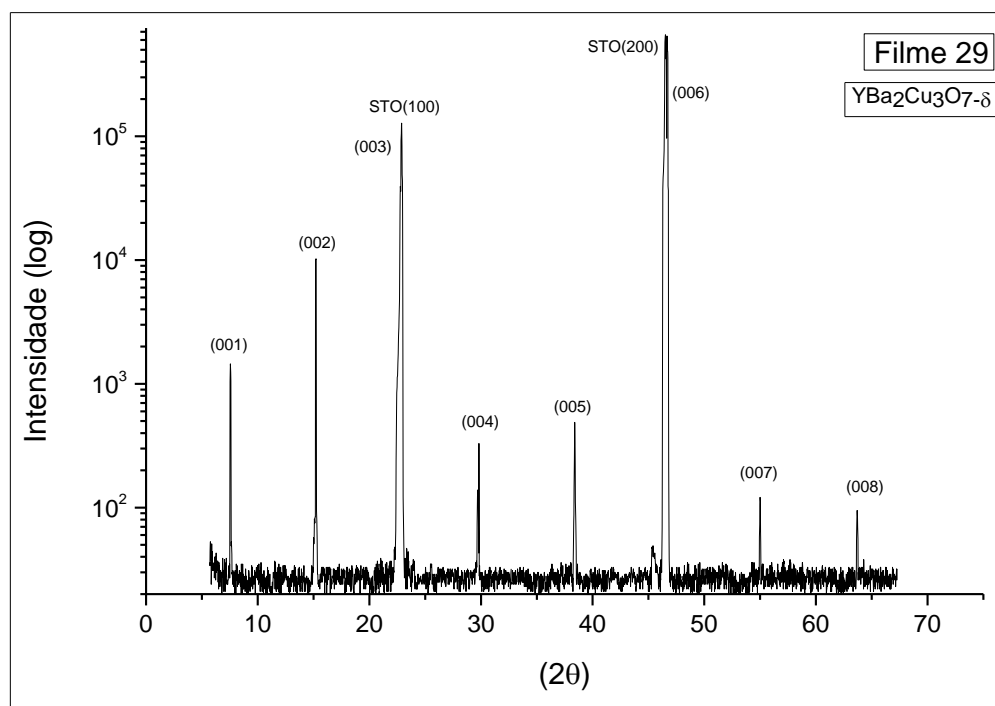


Figura 65 - Difratograma de raio-X para filme de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crescido em substrato de STO. Os picos (003) e (006) coincidem com os picos do substrato (100) e (200).

Pelo difratograma apresentado (Figura 65) percebe-se claramente o ordenamento dos planos cristalinos onde estão representados somente pelos picos (00l). Este filme está em perfeita concordância com a maior parte das referências que apresentam resultados de medidas de raios-X, como por exemplo, o resultado apresentado na Figura 66

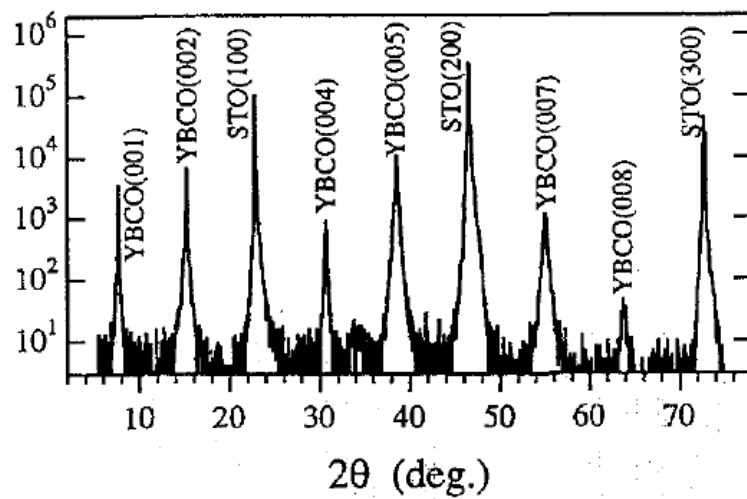


Figura 66 – Difratoograma de raios-X de um filme fino de YBCO depositado em substrato de STO (100).

9. Caracterizações

9.1. Medidas realizadas por MEV – EDX

Para avaliar morfologicamente os filmes depositados foram realizadas medidas de MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura). Neste tipo de medida foram analisados a presença de *droplets* (protuberâncias) ¹¹⁴, que são típicos na deposição de filmes por PLD bem como a presença de *needles* (agulhas) nos filmes e comparados com referências que apresentam as mesmas caracterizações. Desta maneira, foi possível fazer uma avaliação mais detalhada da presença de fases enriquecidas em Ba ou Cu e, também com respeito aos ordenamentos nos eixos *a/b* ou *c* bem como o efeito dos parâmetros utilizados no crescimento dos filmes.

Abaixo são apresentadas as imagens obtidas por MEV, com aumento de 2000 X para filmes preparados com parâmetros diferentes.

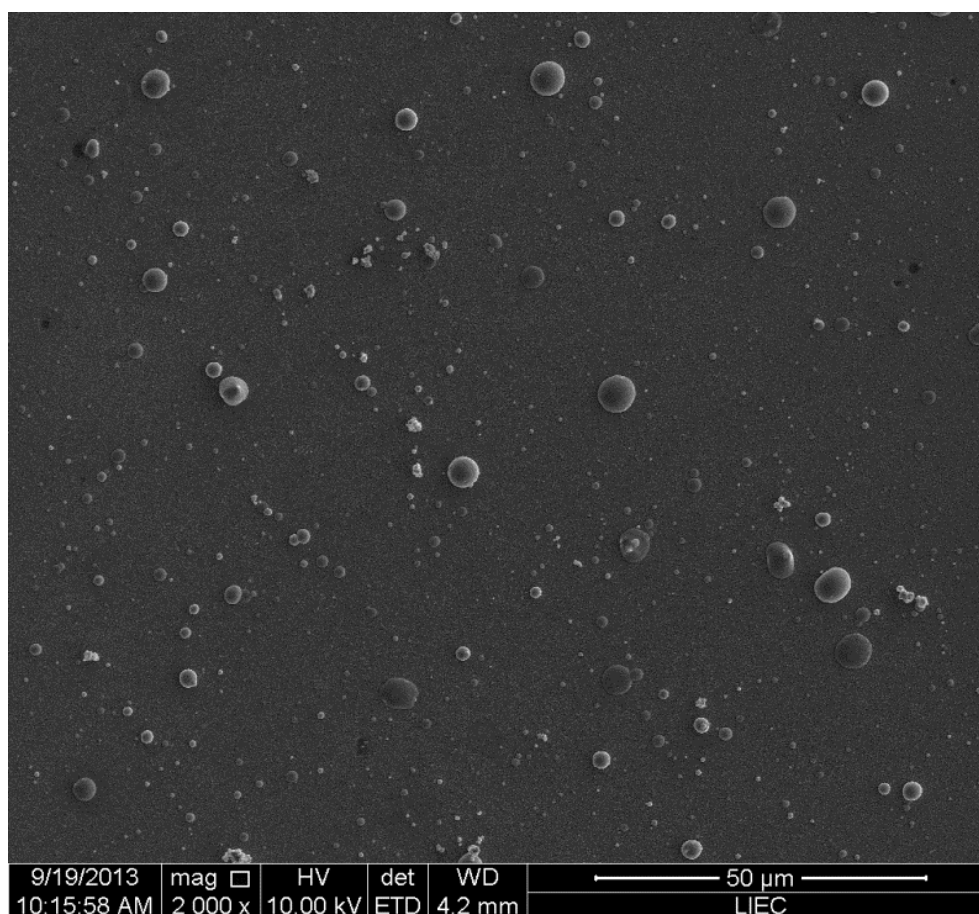


Figura 67 - Imagem obtida por MEV do filme 19 com aumento de 2000 X mostrando a presença de *droplets* com tamanhos médios de 5 µm. Este filme foi depositado com temperatura de 750°C pressão de $1,9 \times 10^{-1}$ mbar com distância entre alvo substrato de 5 cm.

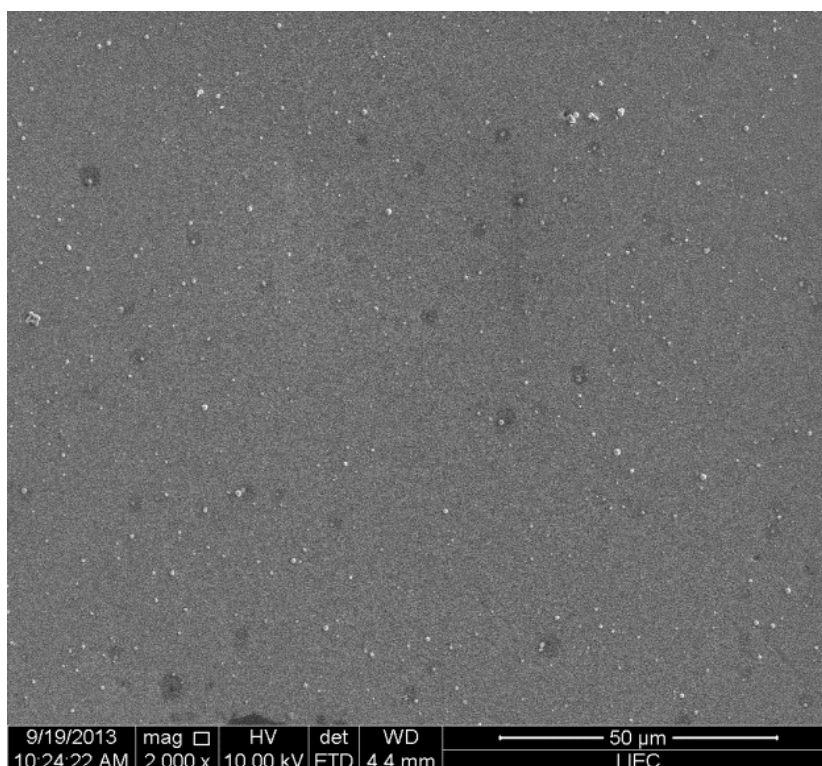


Figura 68 - Imagem obtida por MEV do filme 24 com aumento de 2000 X mostra a presença de *droplets* com tamanho médio de 1 μm . Filme depositado com temperatura de 760°C pressão de $2,1 \times 10^{-1}$ mbar com distância entre alvo substrato de 6,5 cm.

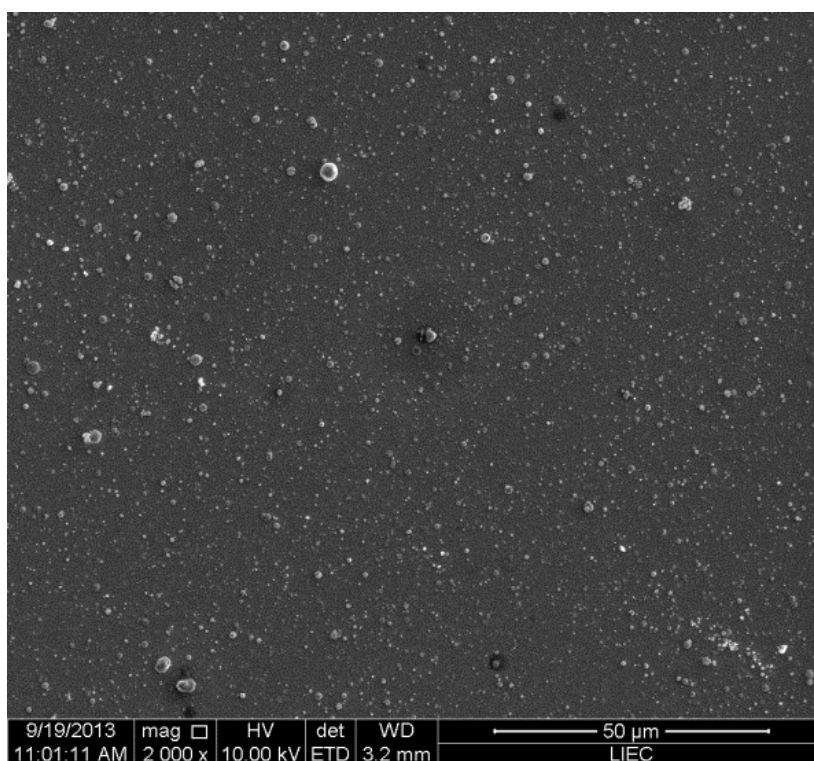


Figura 69 - Imagem obtida por MEV do filme 2 com aumento de 2000 X. A imagem mostra a presença de droplets com tamanho médio de 6 μm . Filme depositado com temperatura de 860°C pressão de $1,6 \times 10^{-1}$ mbar com distância entre alvo substrato de 4,6 cm.

Quando as imagens apresentadas são comparadas, pode-se perceber claramente que a presença de *droplets* foi drasticamente diminuída quando a distância alvo-substrato e a pressão de deposição foram aumentadas como era de se esperar como apontado na teoria de crescimento de filmes apresentada anteriormente. Quanto ao tamanho dos *droplets*, formados no filme 24, como está apresentado na Figura 68, que possuem dimensão média de 1 μm estão em pleno acordo com as referências utilizadas para comparação que são apresentadas a seguir. O efeito combinado de afastar o substrato do alvo juntamente com o aumento da pressão de deposição, fazendo com que o tamanho da chama de ablação diminuísse e também mudando o formato da mesma, diminuíram drasticamente o tamanho e a quantidade de *droplets* presentes nos filmes.

Foram observados diferentes espécimes na superfície quando os filmes foram analisados morfológicamente por MEV. Esferas com diâmetros médios de 1 μm , como mostrado na Figura 68, são típicas para deposição de filmes por laser. Como apontado anteriormente, estes são chamados de “*droplets*” que consistem principalmente de fases enriquecidas de CuO ou Cu, como foi revelado por medidas de EDX comentadas a seguir. Também foram encontrados pequenos espécimes com dimensões de 0,7 – 1 μm que são típicos de filmes de YBCO orientados na direção do eixo *c*, de acordo com a literatura^{114; 115}, e estão representados na Figura 67, estes são chamados de “*outgrowths*” (protuberâncias). Através da análise de EDX não foi encontrado diferença entre os *outgrowths* e a superfície do restante do filme. Também o que se observou, através de medidas realizadas por EDX, é que a densidade dos *outgrowths* aumenta com o aumento no desvio da estequiometria ideal do filme, no caso $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. O aparecimento dos *outgrowths* pode estar relacionado ao crescimento de pequenas regiões, durante o estágio inicial do filme, fora da estequiometria ideal como apontado por Ramesh *et al*¹¹⁵.

Também foram realizadas medidas de EDX em regiões diferentes dos filmes para análise da estequiometria dos mesmos. Com respeito aos *droplets*, o que se encontrou nestas medidas foi que em *droplets* com tamanhos de aproximadamente 5 μm , como os apresentados no filme 19 da Figura 67, são ricos em Cu e CuO. Para o filme 24 apresentado na Figura 68, o resultado da medida de EDX realizada na superfície lisa, livre de *droplets* e *outgrowths* é apresentado na Tabela 9 abaixo.

Elemento	At %
O K	46,43
Y L	9,11
Ba L	17,14
Cu K	27,32
Total	100,00

Tabela 9 – Resultado da medida de EDX realizada na superfície lisa do filme 24.

Pelo percentual apresentado, podemos concluir claramente que o filme não foi devidamente oxigenado, mas apresentou supercondutividade com transição acentuada como pode ser verificado através da medida de suscetibilidade DC apresentada adiante.

Na Figura 70 abaixo foram encontrados espécimes conhecidos como “*needle-shaped*”, formato de agulha, com dimensões típicas de $0,1 \times 1 \mu\text{m}^2$ que são relatados na literatura como regiões de filmes de YBCO crescidas na direção do eixo a ¹¹⁵. Estes espécimes aparecem quando a temperatura de deposição está em torno de 50°C menor que a temperatura ideal para o crescimento dos filmes na direção do eixo c ¹¹⁴, o que é o caso deste filme que foi depositado com temperatura de 700°C .

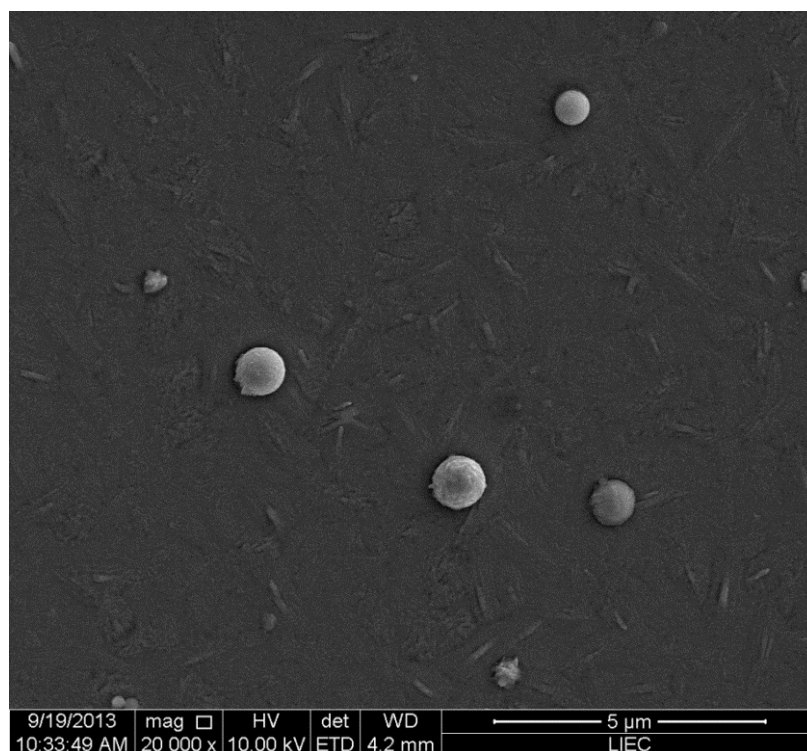


Figura 70 - Imagem do Filme 27 depositado em temperatura de 700°C com distância alvo substrato de $6,5 \text{ cm}$ e pressão de $2 \times 10^{-1} \text{ mbar}$.

Para uma melhor compreensão dos dados apresentados acima podemos compara-los com alguns dados presentes na literatura, como por exemplo, os resultados da Figura 71 abaixo.

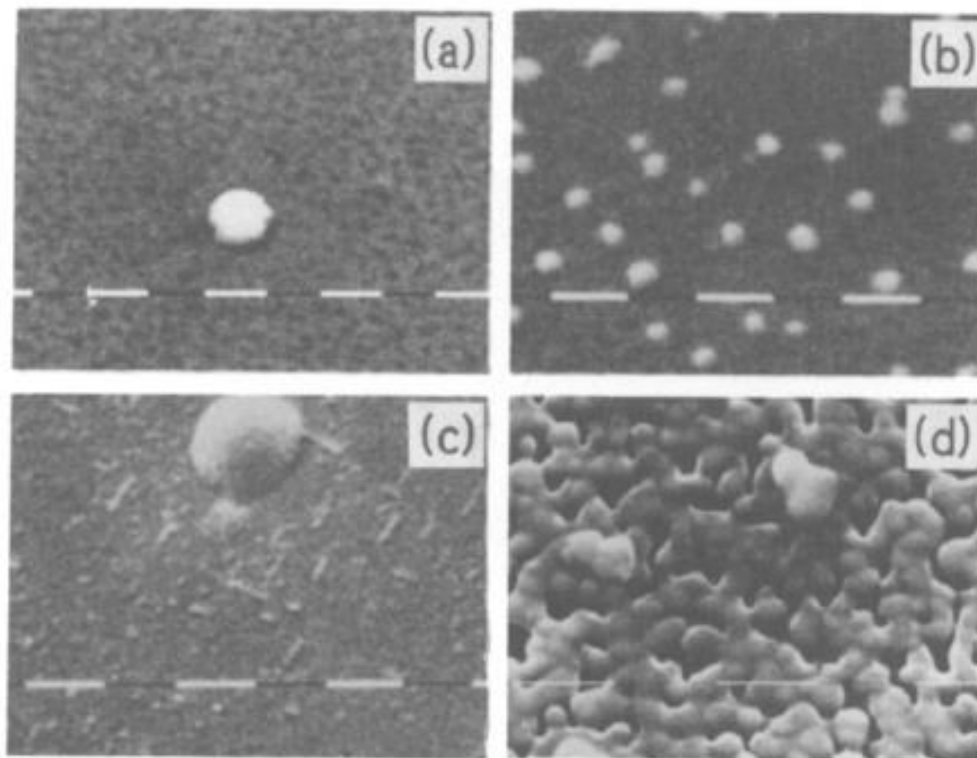


Figura 71 - Os mais comuns espécimes morfológicamente observados em deposição de filmes finos de YBCO por PLD. (a) *droplet*, (b) partículas *outgrowth*, (c) *needles* orientados no eixo *a*, (d) vales devido à rugosidade na superfície do filme. Todos os marcadores presentes nas figuras são de 1 μm de comprimento ¹¹⁶.

A Figura 71 apresenta os resultados obtidos a partir de imagens de MEV de filmes de YBCO encontrados na literatura para deposições por PLD¹¹⁶. Em (a) a imagem de um *droplet*. Em (b) a imagem mostra a presença de pequenos espécimes (*outgrowths*) com forma irregular de dimensões entre 0,2 – 0,7 μm que são típicos em filmes de YBCO crescidos na orientação do eixo *c*. Em (c) a presença de *needles*. E em (d) a presença de vales na superfície são visíveis. Esta rugosidade na superfície é favorecida por pequenos desvios nos conteúdos de Ba ou Cu. Filmes que são ricos em Ba e pobre em Cu apresentam vales maiores a filmes que possuem a estequiometria correta. Nos filmes analisados por MEV, não foram encontrados a presença de vales como os apresentados na Figura 71.

Para se analisar, morfológicamente, o efeito das pressões empregadas durante a deposição foram feitas imagens com aumentos maiores as apresentadas anteriormente e estão representadas abaixo.

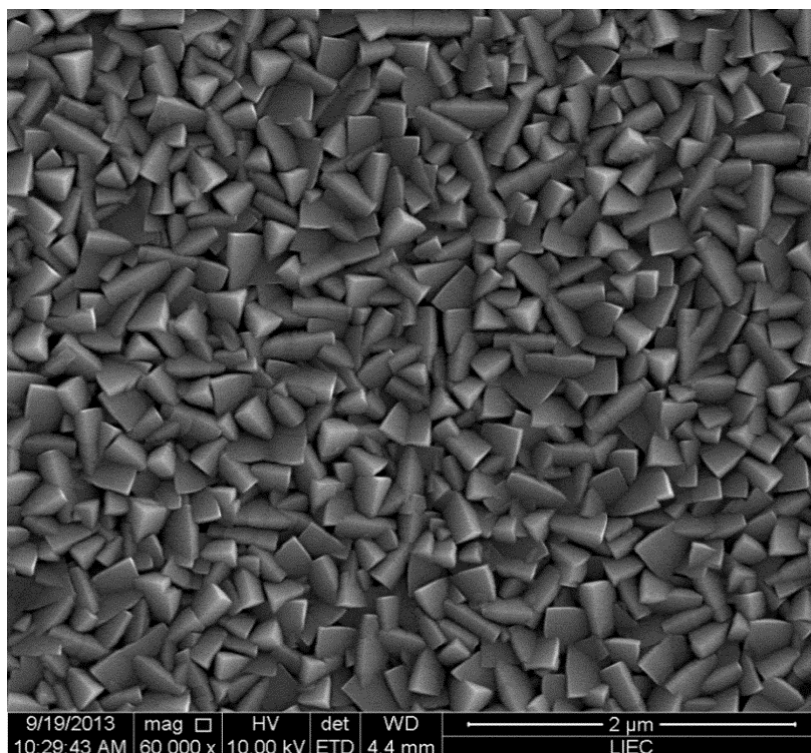


Figura 72 - Imagem obtida por MEV com aumento de 60.000 X para o filme 24, depositado com pressão de $2,1 \times 10^{-1}$ mbar com fluxo de oxigênio de 88 SCCM, temperatura de 760°C e distância entre o alvo e o substrato de 6,5 cm.

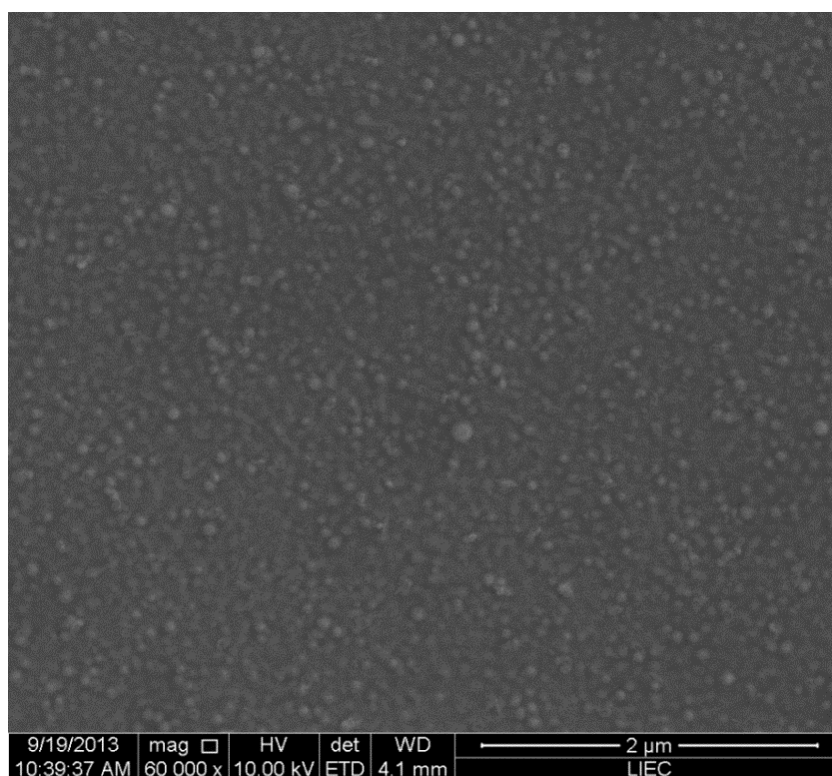


Figura 73 - Imagem obtida por MEV com aumento de 60.000 X para o filme 26 depositado com pressão de $7,4 \times 10^{-2}$ mbar com fluxo de oxigênio de 23 SCCM, temperatura de 770°C e distância entre o alvo e o substrato de 6,5 cm.

A partir das imagens apresentadas acima, percebe-se claramente a forte influência na formação de grãos presentes nos filmes. Estes dois filmes apresentados nas figuras (72 e 73) foram depositados em temperaturas próximas, praticamente dentro do erro de medida do aquecedor, mas com pressões bem diferentes. O filme que melhor apresentou a formação de grãos, filme 24 da Figura 72, foi depositado na pressão de $2,1 \times 10^{-1}$ mbar. O filme 26, mostrado na Figura 73, que foi depositado em pressão de $7,4 \times 10^{-2}$ mbar, ou seja, da ordem de 3 vezes menor que a do filme 24, acarretou em uma não formação de grãos morfologicamente visíveis.

9.2. Medidas de espessuras

Para se medir as espessuras dos filmes os mesmos foram cortados e fixados no suporte do MEV de maneira que ficassem perpendiculares ao feixe de elétrons e, desta forma, fossem medidos de maneira precisa. As imagens das medidas de espessuras são apresentadas nas figuras 74 e 75.

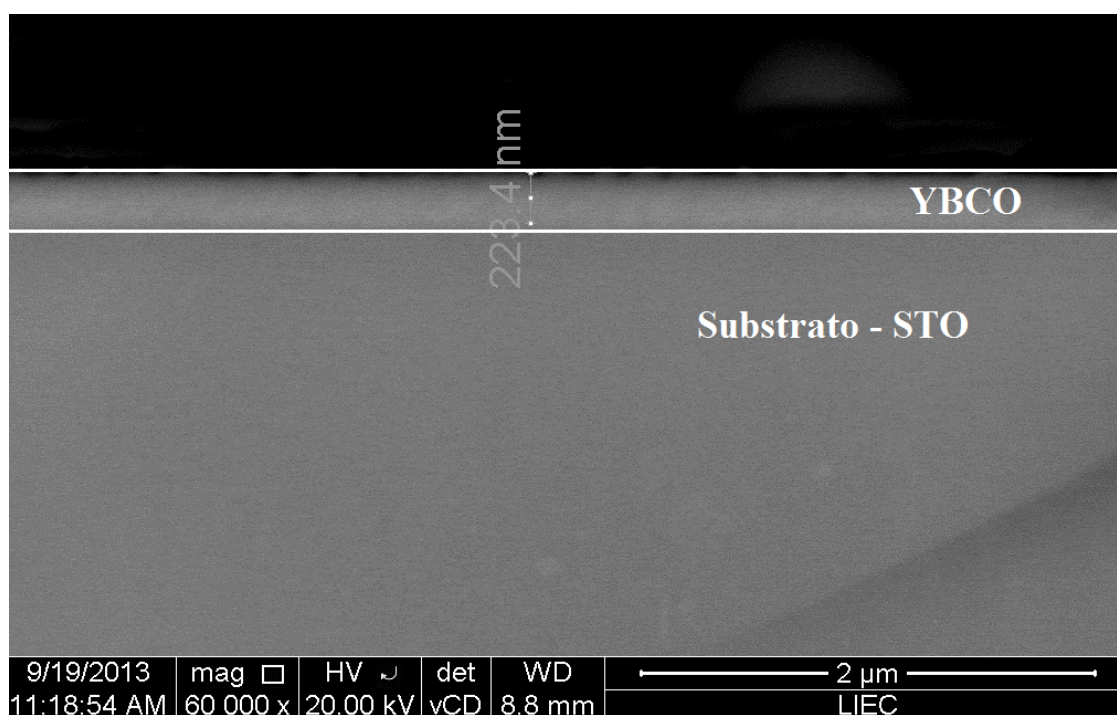


Figura 74 - Imagem obtida por MEV com aumento de 60.000 X para o filme 19 apresentando uma espessura de aproximadamente 220nm.

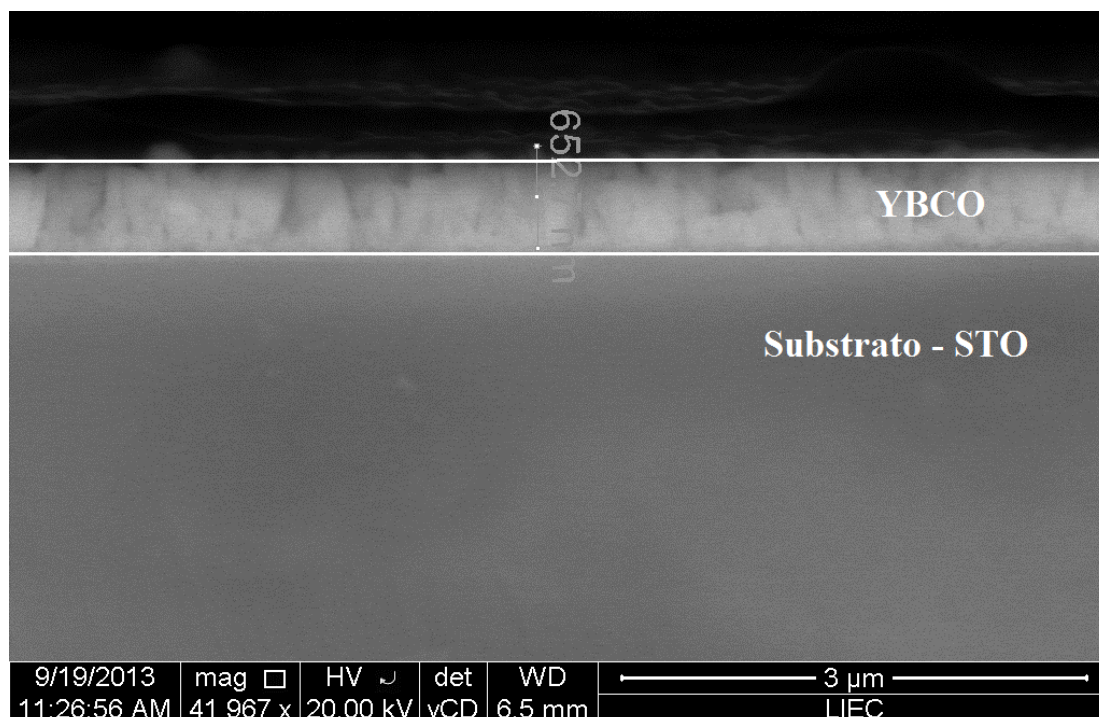


Figura 75 - Imagem obtida por MEV com aumento de 60.000 X para o filme 24 apresentando uma espessura de aproximadamente 650nm.

Para o cálculo da taxa de deposição foram levados em conta o tempo de deposição e a frequência do laser utilizada. Combinando valores diferentes de frequências, distâncias alvo substrato, pressões de deposição e fluência do laser foi possível variar a taxa de deposição com valores entre 1,2 Å/s a 5,1 Å/s. Para o filme 19 apresentado na Figura 74, a taxa de deposição foi de aproximadamente 1,4 Å/s, este filme foi depositado com 6000 disparos com frequência de 4 Hz, pressão de deposição de $1,9 \times 10^{-1}$ e distância alvo substrato de 5 cm. Para o filme 24 apresentado na Figura 75, a taxa de deposição foi de aproximadamente 2 Å/s, este filme foi depositado com 15000 disparos com frequência de 5 Hz, pressão de deposição de $2,1 \times 10^{-1}$ e distância alvo substrato de 6,5 cm.

A partir dos dados apresentados acima é possível sumarizar os principais parâmetros ideais, para este sistema, para deposição de filmes finos de YBCO. Estes parâmetros são mostrados na tabela a seguir.

Quando os parâmetros, discutidos neste estudo, são comparados com os dados da literatura, pode-se concluir que estes estão bem próximos aos obtidos por outros grupos de pesquisa que depositam filmes finos de YBCO por PLD.

Estes parâmetros estão sumarizados na Tabela 10 abaixo.

Parâmetro	Valor
Distância Alvo - Substrato	6,5 cm
Frequência do laser	5 Hz
Fluência do laser	2 J/cm ²
Temperatura de deposição	760°C
Pressão de deposição	2,1 x 10 ⁻¹ mbar
Temperatura de oxigenação	500°C
Tempo de oxigenação	30 – 40 min

Tabela 10 – Parâmetros otimizados em relação aos resultados dos filmes depositados.

10. Medidas Magnéticas

Para verificar as propriedades supercondutoras dos filmes foram realizadas medidas de suscetibilidade DC em um S.Q.U.I.D (Superconducting QUantum Interference Device). Para isto, os filmes foram colados com resina no suporte da vareta do SQUID e então centrados.

Na Figura 76 abaixo está representado o resultado da curva de magnetização χ temperatura para o filme 24 depositado em substrato de STO. O campo utilizado para medida foi de 100Oe e a temperatura variou de 10K até 130K o que foi suficiente para verificação da temperatura de transição supercondutora.

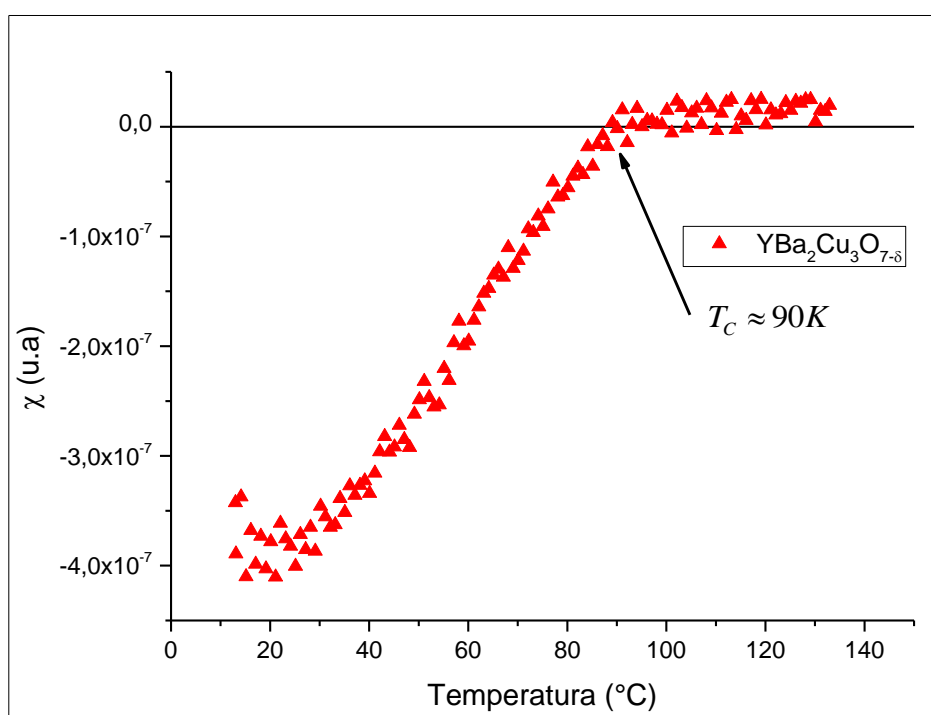


Figura 76 - Magnetização χ temperatura para uma amostra de YBCO apresentando uma temperatura crítica próxima de 90K.

Através dos dados obtidos da curva de magnetização apresentada acima percebe-se claramente uma temperatura de transição próxima de 90K. Geralmente o início da temperatura de transição apresentada por métodos indutivos é menor que os apresentados pelo método de medida de resistividade por quatro pontas, por exemplo. O que se encontra na literatura, como por exemplo, Lang¹⁰⁵, a temperatura de transição por método indutivo está próxima de 88K, enquanto que, os medidos por resistividade apresentam temperatura crítica de 92K. Ou seja, a medida de magnetização apresentada

acima revela a boa qualidade, com respeito as propriedades supercondutoras, do filme depositado.

Isto indica que todos os parâmetros ajustados para a deposição dos filmes por PLD foram adequados para a fabricação de um filme supercondutor de boa qualidade.

11. Discussão e Conclusões

A pesquisa realizada neste trabalho de doutoramento possibilitou a aprendizagem e o domínio da técnica de crescimento de filmes finos supercondutores bem como a montagem de um sistema de deposição por laser pulsado (PLD).

Os resultados obtidos a partir dos filmes finos de YBCO mostraram que a fabricação dos alvos, utilizados nesta pesquisa, foram obtidos de maneira adequada pelo método de reação por estado sólido fornecendo materiais de estequiometria correta e densos o suficiente quando comparados aos disponíveis comercialmente que permitem a ablação utilizando um feixe de laser pulsado de alta potencia.

As caracterizações realizadas através de raios-X, MEV-EDX e suscetibilidade DC mostraram resultados satisfatórios quando comparados aos da literatura existente de filmes finos de YBCO fabricados por PLD.

A técnica de PLD é muito rica em parâmetros a serem variados como explicado no contexto da tese apresentada, e cada um destes, atua de maneira importante sobre os resultados finais dos filmes fabricados. O resumo feito da inter-relação dos parâmetros de crescimento com as características principais dos filmes é um guia importante no momento de projetar futuros experimentos e produzir novos filmes finos.

Ainda, quanto a técnica de deposição de filmes finos, a pesquisa realizada permitiu encontrar os parâmetros apropriados de deposição dos filmes finos HTC no que concerne a técnica de PLD. Os parâmetros utilizados, como temperatura de deposição, pressão, distância entre alvo e substrato, frequência do laser, tempo de deposição foram otimizados para atingirem as melhores respostas supercondutoras e morfológicas dos filmes.

Quanto à parte de instrumentação e montagem do sistema, o presente trabalho permitiu ao grupo GMD (Grupo de Materiais e Dispositivos – DF – UFSCar) o domínio nas partes que compõem o sistema de deposição como laser, sistema de vácuo, instalação de sistemas de gases, interface entre os componentes eletrônicos do sistema, projeto e fabricação de peças que compõem o mesmo, bem como, a ótica envolvida no PLD.

O sistema de PLD montado mostrou capacidade de funcionamento adequado indicando a correta disposição e calibração de todos os componentes que compõem o mesmo.

Por fim, o trabalho de doutoramento apresentado aqui, demonstra claramente a capacidade do GMD na fabricação e deposição de filmes finos supercondutores possibilitando, desta forma, a realização de pesquisas futuras em dispositivos baseados em filmes finos de um modo geral e não apenas na área de supercondutividade.

Com respeito à pesquisa em supercondutividade este trabalho abre caminho em pesquisas com outros tipos de materiais supercondutores.

Em um contexto geral o trabalho atingiu a meta proposta no início do doutoramento do autor que foi a montagem de um sistema completo de deposição por laser pulsado e o domínio da técnica de crescimento de filmes finos.

O fato do sistema de PLD possuir uma fonte externa para ablação dos alvos, o laser, permite ao GMD e ao CMDMC futuramente a aquisição de novas câmaras de deposição para fabricação de diferentes compostos permitindo, assim, a pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais e dispositivos.

Pesquisas com a obtenção de grafeno e do composto LaNiO_3 , para aplicação como eletrodo em vários dispositivos, já foram iniciadas como parte do trabalho de pós doutoramento do autor deste trabalho utilizando o sistema de PLD apresentado.

12. Bibliografia

- 1 SMITH, H. M.; TURNER, A. F. Vacuum Deposited Thin Films Using a Ruby Laser. **Appl. Opt.**, v. 4, n. 1, p. 147-148, 01/01 1965.
- 2 GREEN, T. V. A. S. M. Pulsed Laser Deposition: Thin Films in a Flash. Disponível em: < <http://www.aip.org/tip/INPHFA/vol-2/iss-3/p22.pdf> >.
- 3 DIJKKAMP, D. et al. Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high T_c bulk material. **Applied Physics Letters**, v. 51, n. 8, p. 619-621, 08/24/ 1987. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1063/1.98366> >.
- 4 BEDNORZ, J. G.; MÜLLER, K. A. Possible high T_c superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. **Zeitschrift für Physik B Condensed Matter**, v. 64, n. 2, p. 189-193, 1986/06/01 1986. ISSN 0722-3277. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/BF01303701> >.
- 5 KUPPUSAMI, P. et al. Microstructure and superconducting properties of thin films of YBCO on (100) MgO substrate grown by glow discharge deposition. **Physica C: Superconductivity**, v. 215, n. 1-2, p. 213-225, 9/20/ 1993. ISSN 0921-4534. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0921453493903843> >.
- 6 HAYAKAWA, K. W. A. S. Handbook of Sputter Deposition Technology. **Noyes, Park Ridge, NJ**, p. 99,
- 7 L.R. GILBERT, R. M., AND R. LOY. **Thin Films**, v. 54, p. 129, 1978.
- 8 M. MIGLIUOLO, R. M. B., AND J. A. BREWER. **Proc. 3rd Annual Conf. on High-Temperature Superconductivity, Genoa, 1990, World Scientific, Singapore, 1990**, 1990.
- 9 ZH, Q. et al. An investigation of the film growth of Y-Ba-Cu-O by DC magnetron sputtering. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 21, n. 6, p. 1040, 1988. ISSN 0022-3727. Disponível em: < <http://stacks.iop.org/0022-3727/21/i=6/a=033> >.
- 10 SELINDER, T. I. et al. Pressure dependence of the resputtering of Y-Ba-Cu-O thin films grown by DC magnetron sputtering. **Superconductor Science and Technology**, v. 4, n. 1S, p. S379, 1991. ISSN 0953-2048. Disponível em: < <http://stacks.iop.org/0953-2048/4/i=1S/a=112> >.
- 11 KLEIN, J. D.; YEN, A.; CLAUSON, S. L. Ion beam sputtering of in situ superconducting Y-Ba-Cu-O films. **Journal of Applied Physics**, v. 67, n. 10, p. 6389-6393, 05/15/ 1990. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1063/1.345161> >.
- 12 MATIJASEVIC, V. et al. YBaCuO superconducting films with $T_c = 90$ K grown off-1:2:3 composition in low oxygen pressure. **Superconductor Science and Technology**, v. 4, n. 1S, p. S376, 1991. ISSN 0953-2048. Disponível em: < <http://stacks.iop.org/0953-2048/4/i=1S/a=111> >.
- 13 GAO, J. et al. High T_c Y-Ba-Cu-O thin films by ion beam sputtering. **Applied Physics Letters**, v. 53, n. 26, p. 2675-2676, 12/26/ 1988. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1063/1.100542> >.
- 14 MARTIN, P. J. et al. Ion-beam-assisted deposition of thin films. **Appl. Opt.**, v. 22, n. 1, p. 178-184, 01/01 1983. Disponível em: < <http://ao.osa.org/abstract.cfm?URI=ao-22-1-178> >.
- 15 GRAPER, E. B. Evaporation Characteristics of Materials from an Electron-Beam Gun. **Journal of Vacuum Science and Technology**, v. 8, n. 1, p. 333-337, 01/00/ 1971. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1116/1.1316331> >.

- 16 CUI, X. et al. Continuous growth of epitaxial CeO₂ buffer layers on rolled Ni tapes by electron beam evaporation. **Physica C: Superconductivity**, v. 316, n. 1–2, p. 27-33, 5/1/ 1999. ISSN 0921-4534. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921453499002488> >.
- 17 WANG, H. S. et al. Molecular beam epitaxial growth and structural properties of DyBa₂Cu₃O_{7–y} superconducting thin films. **Journal of Crystal Growth**, v. 126, n. 4, p. 565-577, 2/1/ 1993. ISSN 0022-0248. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0022024893908068> >.
- 18 CHANG, C.-A. et al. YBaCuO superconducting films on SiO₂ substrates formed from Cu/BaO/Y₂O₃/Ag layer structures. **Applied Physics Letters**, v. 53, n. 10, p. 916-918, 09/05/ 1988. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1063/1.100158> >.
- 19 HASS, N.; DAI, U.; DEUTSCHER, G. Sequential deposition of YBaCuO thin film on sapphire substrates. **Superconductor Science and Technology**, v. 4, n. 1S, p. S262, 1991. ISSN 0953-2048. Disponível em: < <http://stacks.iop.org/0953-2048/4/i=1S/a=073> >.
- 20 WEBB, C. et al. Growth of high T_c superconducting thin films using molecular beam epitaxy techniques. **Applied Physics Letters**, v. 51, n. 15, p. 1191-1193, 10/12/ 1987. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1063/1.98729> >.
- 21 KWO, J. et al. Structural and superconducting properties of orientation-ordered Y₁Ba₂Cu₃O_{7–x} films prepared by molecular-beam epitaxy. **Physical Review B**, v. 36, n. 7, p. 4039-4042, 09/01/ 1987. Disponível em: < <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.36.4039> >.
- 22 KWO, J. Growth and properties of high T_c films in Y₁Ba₂Cu₃O_{7–x} perovskite by molecular beam epitaxy. **Journal of Crystal Growth**, v. 111, n. 1–4, p. 965-972, 5/2/ 1991. ISSN 0022-0248. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002202489191116R> >.
- 23 BERKLEY, D. D. et al. Techniques for the growth of superconducting oxide thin films using pure ozone vapor. **Review of Scientific Instruments**, v. 60, n. 12, p. 3769-3774, 12/00/ 1989. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1063/1.1140488> >.
- 24 T. KAWAI, M. K., T. MATSUMOTO, H. TABATA, K. HORIUCHI, AND S. KAWAI. 1992. 287
- 25 WANG, H. S. et al. New crucible made of Y₂O₃ for preparing yttrium based high T_c superconducting films by molecular beam epitaxy. **Applied Physics Letters**, v. 60, n. 6, p. 778-780, 02/10/ 1992. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1063/1.106517> >.
- 26 KANAI, M.; KAWAI, T.; KAWAI, S. Atomic Layer Control of SrCuO_x and Layer-By-Layer Growth of Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4} (n=1 to 5) on SrTiO₃ (100) by Laser Molecular-Beam-Epitaxy. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 31, n. Part 2, No. 3B, p. L331,
- 27 CHERN, M. Y.; GUPTA, A.; HUSSEY, B. W. Layer-by-layer deposition of La_{1.85}Sr_{0.15}CuO_x films by pulsed laser ablation. **Applied Physics Letters**, v. 60, n. 24, p. 3045-3047, 06/15/ 1992. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1063/1.106778> >.
- 28 PENNYCOOK, S. J. et al. Growth and relaxation mechanisms of YBa₂Cu₃O_{7–x} films. **Physica C: Superconductivity**, v. 202, n. 1–2, p. 1-11, 11/1/ 1992. ISSN 0921-4534. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092145349290288N> >.
- 29 FREY, T. et al. Effect of atomic oxygen on the initial growth mode in thin epitaxial cuprate films. **Physical Review B**, v. 49, n. 5, p. 3483-3491, 02/01/ 1994. Disponível em: < <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.49.3483> >.
- 30 T, M. A. A. S. **Handbook of Thin Film Process Technology**. 1995.

- 31 WILLMOTT, P. R.; HUBER, J. R. Pulsed laser vaporization and deposition. **Reviews of Modern Physics**, v. 72, n. 1, p. 315-328, 01/01/ 2000. Disponível em: < <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.72.315> >.
- 32 WILLMOTT, P. R. Deposition of complex multielemental thin films. **Progress in Surface Science**, v. 76, n. 6–8, p. 163-217, 10// 2004. ISSN 0079-6816. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079681604000371> >.
- 33 LEE, H. N. et al. Strong polarization enhancement in asymmetric three-component ferroelectric superlattices. **Nature**, v. 433, n. 7024, p. 395-399, 01/27/print 2005. ISSN 0028-0836. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1038/nature03261> >.
- 34 YAMADA, H. et al. Perovskite oxide tricolor superlattices with artificially broken inversion symmetry by interface effects. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 25, p. 4793-4795, 12/16/ 2002. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1063/1.1530734> >.
- 35 SCHLOM, D. G. et al. Oxide nano-engineering using MBE. **Materials Science and Engineering: B**, v. 87, n. 3, p. 282-291, 12/19/ 2001. ISSN 0921-5107. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510701007267> >.
- 36 WARUSAWITHANA, M. P. et al. Artificial Dielectric Superlattices with Broken Inversion Symmetry. **Physical Review Letters**, v. 90, n. 3, p. 036802, 01/24/ 2003. Disponível em: < <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.90.036802> >.
- 37 SINGH, R. K.; KUMAR, D. Pulsed laser deposition and characterization of high-Tc YBa₂Cu₃O_{7-x} superconducting thin films. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 22, n. 4, p. 113-185, 4/15/ 1998. ISSN 0927-796X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927796X97000193> >.
- 38 KREBS, H.-U. et al. Pulsed Laser Deposition (PLD) -- A Versatile Thin Film Technique. In: KRAMER, B. (Ed.). **Advances in Solid State Physics**: Springer Berlin Heidelberg, v.43, 2003. cap. 36, p.505-518. (Advances in Solid State Physics). ISBN 978-3-540-40150-6.
- 39 M. HERRERA, R. C.-R., O GOMEZ. Multitarget System for Growth of Thin Films by Pulsed Laser Deposition. **Revista Mexicana de Física**, v. 48 (1), 2002.
- 40 NEOCERA. Disponível em: < <http://www.neocera.com/PDF/PLD%20components.pdf> >.
- 41 GROVENOR, C. R. M.; HENTZELL, H. T. G.; SMITH, D. A. The development of grain structure during growth of metallic films. **Acta Metallurgica**, v. 32, n. 5, p. 773-781, 5// 1984. ISSN 0001-6160. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0001616084901500> >.
- 42 GILMORE, C. M.; SPRAGUE, J. A. A molecular dynamics analysis of low energy atom—surface interaction during energetic deposition of silver thin films. **Surface and Coatings Technology**, v. 51, n. 1–3, p. 324-327, 4/15/ 1992. ISSN 0257-8972. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/025789729290258C> >.
- 43 HUBLER, G. K. et al. Physical aspects of ion beam assisted deposition. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms**, v. 46, n. 1–4, p. 384-391, 2/1/ 1990. ISSN 0168-583X. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0168583X9090734C> >.
- 44 GREENE, J. E. **Multicomponent and Multilayered Thin Films for Advanced Microtechnologies**. 1993.
- 45 Disponível em: < <http://www2.warwick.ac.uk/fac/sci/physics/current/postgraduate/regs/mpags/ex5/strainedlayer/surfgrwth/> >.
- 46 **Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings**. 1994.

- 47 VENABLES, J. A.; SPILLER, G. D. T.; HANBUCKEN, M. Nucleation and growth of thin films. **Reports on Progress in Physics**, v. 47, n. 4, p. 399, 1984. ISSN 0034-4885. Disponível em: < <http://stacks.iop.org/0034-4885/47/i=4/a=002> >.
- 48 WAGNER, R. S.; VOORHOEVE, R. J. H. Adsorption and Growth of Cadmium on Polycrystalline Tungsten. **Journal of Applied Physics**, v. 42, n. 10, p. 3948-3959, 09/00/1971. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1063/1.1659709> >.
- 49 CHEN, Z. W. et al. Microstructural evolution of oxides and semiconductor thin films. **Progress in Materials Science**, v. 56, n. 7, p. 901-1029, 9// 2011. ISSN 0079-6425. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642511000314> >.
- 50 JONES, M. F. A. D. R. H. **Engineering Materials**. 1994.
- 51 WALTON, D.; RHODIN, T. N.; ROLLINS, R. W. Nucleation of Silver on Sodium Chloride. **The Journal of Chemical Physics**, v. 38, n. 11, p. 2698-2704, 06/01/ 1963. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1063/1.1733576> >.
- 52 OHRING, M. **The Materials Science of Thin Films**. 1992.
- 53 WU, M. K. et al. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. **Physical Review Letters**, v. 58, n. 9, p. 908-910, 03/02/ 1987. Disponível em: < <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.58.908> >.
- 54 SOMEKH, R. E. et al. High superconducting transition temperatures in sputter-deposited YBaCuO thin films. **Nature**, v. 326, n. 6116, p. 857-859, 04/30/print 1987. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1038/326857a0> >.
- 55 ENOMOTO, Y. et al. Largely Anisotropic Superconducting Critical Current in Epitaxially Grown Ba₂YCu₃O_{7-y} Thin Film. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 26, n. Part 2, No. 7, p. L1248,
- 56 NEIFELD, R. A. et al. Systematics of thin films formed by excimer laser ablation: Results on SmBa₂Cu₃O₇. **Applied Physics Letters**, v. 53, n. 8, p. 703-704, 08/22/ 1988. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1063/1.100646> >.
- 57 WU, X. D. et al. Epitaxial ordering of oxide superconductor thin films on (100) SrTiO₃ prepared by pulsed laser evaporation. **Applied Physics Letters**, v. 51, n. 11, p. 861-863, 09/14/ 1987. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1063/1.98837> >.
- 58 NARAYAN, J. et al. Formation of thin superconducting films by the laser processing method. **Applied Physics Letters**, v. 51, n. 22, p. 1845-1847, 11/30/ 1987. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1063/1.98489> >.
- 59 VENKATESAN, T. et al. Substrate effects on the properties of Y-Ba-Cu-O superconducting films prepared by laser deposition. **Journal of Applied Physics**, v. 63, n. 9, p. 4591-4598, 05/01/ 1988. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1063/1.340136> >.
- 60 PINTO, R. et al. Cylindrical magnetron sputtering parameters for the growth of Y₁Ba₂Cu₃O_{7-x} thin films. **Physica C: Superconductivity**, v. 171, n. 1-2, p. 131-134, 10/15/ 1990. ISSN 0921-4534. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092145349090465Q> >.
- 61 PINTO, R. et al. Optimization of KrF laser ablation parameters for in-situ growth of Y₁Ba₂Cu₃O_{7-δ} thin films. **Physica C: Superconductivity**, v. 196, n. 3-4, p. 264-270, 6/20/ 1992. ISSN 0921-4534. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092145349290445I> >.
- 62 NAITO, M. et al. Thin-film synthesis of the high- T_c oxide superconductor YBa₂Cu₃O₇ by electron-beam codeposition. **Journal of Materials Research**, v. 2, n. 06, p. 713-725, 1987.

- 63 HOLLMANN, E. K. et al. Substrates for high- T_c superconductor microwave integrated circuits. **Superconductor Science and Technology**, v. 7, n. 9, p. 609, 1994. ISSN 0953-2048. Disponível em: < <http://stacks.iop.org/0953-2048/7/i=9/a=001> >.
- 64 PHILLIPS, J. M. Substrate selection for high-temperature superconducting thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 79, n. 4, p. 1829-1848, 02/15/ 1996. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1063/1.362675> >.
- 65 GUO, R. et al. Surface crystallographic structure compatibility between substrates and high T_c (YBCO) thin films. **Journal of Materials Research**, v. 9, n. 07, p. 1644-1656, 1994.
- 66 JIA, C. L. et al. Interfacial defects in YBa₂Cu₃O₇/PrBa₂Cu₃O₇-heterostructures on SrTiO₃ substrates. **Physica C: Superconductivity**, v. 172, n. 1-2, p. 81-89, 12/1/ 1990. ISSN 0921-4534. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092145349090646V> >.
- 67 GAO, J. et al. Epitaxial YBa[sub 2]Cu[sub 3]O[sub x] thin films on sapphire with a PrBa[sub 2]Cu[sub 3]O[sub x] buffer layer. **Journal of Applied Physics**, v. 71, n. 5, p. 2333-2337, 03/01/ 1992. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1063/1.351086> >.
- 68 FALEY, M. I. et al. Epitaxial thick film high- T_c SQUIDS. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 97, n. 1, p. 012164, 2008. ISSN 1742-6596. Disponível em: < <http://stacks.iop.org/1742-6596/97/i=1/a=012164> >.
- 69 PRAKASH, S.; BUNSHAH, R. F. Crystallinity of Y1Ba2Cu3O7-x films grown on MgO by activated reactive evaporation. **Journal of Materials Research**, v. 7, n. 09, p. 2343-2348, 1992.
- 70 OCKENFUB, G. et al. In-situ low pressure oxygen annealing of YBa₂Cu₃O_{7-δ} single- and multilayer systems. **Physica C: Superconductivity**, v. 243, n. 1-2, p. 24-28, 2/20/ 1995. ISSN 0921-4534. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0921453494024499> >.
- 71 GEOHEGAN, D. B. Fast intensified-CCD photography of YBa[sub 2]Cu[sub 3]O[sub 7-x] laser ablation in vacuum and ambient oxygen. **Applied Physics Letters**, v. 60, n. 22, p. 2732-2734, 06/01/ 1992. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1063/1.106859> >.
- 72 MATSUNAWA, A. et al. Laser Production of Metallic Ultra-Fine Particles(Welding Physics, Process & Instrument). **Transactions of JWRI**, v. 15, n. 2, p. 233-244, 1986/12/00 1986. ISSN 03874508. Disponível em: < <http://ci.nii.ac.jp/naid/110006486684/en/> >.
- 73 S. WITANACHCHI, K. A., P. SAKTHIVEL, P. MUKHERJEE. 1992.
- 74 DYER, P. E.; ISSA, A.; KEY, P. H. Dynamics of excimer laser ablation of superconductors in an oxygen environment. **Applied Physics Letters**, v. 57, n. 2, p. 186-188, 07/09/ 1990. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1063/1.103979> >.
- 75 GARCÍA LÓPEZ, J.; BLANK, D. H. A.; ROGALLA, H. Oxygen content of YBa₂Cu₃O_{6+x} thin films during growth by pulsed laser deposition. **Applied Surface Science**, v. 127-129, n. 0, p. 1011-1016, 5// 1998. ISSN 0169-4332. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433298001792> >.
- 76 FOLTYN, S. R. et al. Influence of Beam and Target Properties on the Excimer Laser Deposition of Yba2Cu3O7-x Thin Films. **MRS Online Proceedings Library**, v. 191, p. null-null, 1990.
- 77 DOUGLAS, J. K.; JOSE, E. V. Formation of "intrinsic" surface defects during 248 nm photoablation of polyimide. **Journal of Applied Physics**, v. 73, n. 6, p. 3001-3008, 1993.
- 78 DYE, R. C. et al. Properties of YBa[sub 2]Cu[sub 3]O[sub 7-delta] films upon low fluence laser irradiation. **Journal of Applied Physics**, v. 70, n. 11, p. 7161-7163, 12/01/ 1991. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1063/1.349778> >.

- 79 SINGH, R. K.; NARAYAN, J. A novel method for simulating laser-solid interactions in semiconductors and layered structures. **Materials Science and Engineering: B**, v. 3, n. 3, p. 217-230, 8// 1989. ISSN 0921-5107. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0921510789900147> >.
- 80 SINGH, R. K.; BHATTACHARYA, D.; NARAYAN, J. Laser-Target Interactions and its Effect on Surface Morphology of Laser Deposited thin films. **MRS Online Proceedings Library**, v. 201, p. null-null, 1990.
- 81 WOOD, R. F.; GILES, G. E. Macroscopic theory of pulsed-laser annealing. I. Thermal transport and melting. **Physical Review B**, v. 23, n. 6, p. 2923-2942, 03/15/ 1981. Disponível em: < <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.23.2923> >.
- 82 SCHULZ, M. J.; KELKAR, A. D.; SUNDARESAN, M. J. **Nanoengineering of Structural, Functional and Smart Materials**. Taylor & Francis, 2005. ISBN 9780203491966. Disponível em: < <http://books.google.com.br/books?id=hCwVZuz5j9EC> >.
- 83 MIJATOVIC, D. et al. Pulsed-laser deposition of MgB₂ and B thin films. **Applied Physics A**, v. 79, n. 4-6, p. 1243-1246, 2004/09/01 2004. ISSN 0947-8396. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-004-2727-6> >.
- 84 BÄR, S. **Crystalline rare earth-doped-sesquioxide PLD-films on [alpha]-alumina**. Cuvillier, 2004. ISBN 9783865371492. Disponível em: < <http://books.google.com.br/books?id=kd3cdxf9OI0C> >.
- 85 AFONSO, C. N. et al. Good-quality Ge films grown by excimer laser deposition. **Applied Surface Science**, v. 46, n. 1-4, p. 249-253, 12/2/ 1990. ISSN 0169-4332. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/016943329090152P> >.
- 86 TORRISI, L. et al. Tantalum irradiation by high power pulsed laser at 1315 and 438 nm wavelengths. **Applied Surface Science**, v. 220, n. 1-4, p. 193-202, 12/30/ 2003. ISSN 0169-4332. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433203008341> >.
- 87 CHRISEY, D. B.; HUBLER, G. K. **Pulsed Laser Deposition of Thin Films**. Wiley, 1994. ISBN 9780471592181. Disponível em: < http://books.google.com.br/books?id=00h_QgAACAAJ >.
- 88 OHRING, M. **Materials Science of Thin Films**. Elsevier Science, 2001. ISBN 9780080491783. Disponível em: < <http://books.google.com.br/books?id=m3fai5hbc94C> >.
- 89 LANDAU, L. D.; LIFSHITŠ, E. M.; PITAEVSKIĬ, L. P. **Statistical Physics: Theory of the condensed state**. Butterworth-Heinemann, 1980. ISBN 9780750626361. Disponível em: < <http://books.google.com.br/books?id=NaB7oAkon9MC> >.
- 90 TINKHAM, M. **Introduction to Superconductivity**. Dover Publications, 2004. ISBN 9780486435039. Disponível em: < <http://books.google.com.br/books?id=k6AO9nRYbioC> >.
- 91 DE GENNES, P. G. **Superconductivity Of Metals And Alloys**. Westview Press, 1999. ISBN 9780813345840. Disponível em: < http://books.google.com.br/books?id=ZMf_ticFcWYC >.
- 92 ROSE-INNES, A. C. **Introduction to Superconductivity**. Elsevier Science, 2012. ISBN 9780323161923. Disponível em: < <http://books.google.com.br/books?id=kPglxqICiRYC> >.
- 93 BRANDT, E. H. The vortex lattice in conventional and high-T_c superconductors. **Brazilian Journal of Physics**, v. 32, p. 675-684, 2002. ISSN 0103-9733. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0103-97332002000400002&nrm=iso >.

- 94 PEARL, J. CURRENT DISTRIBUTION IN SUPERCONDUCTING FILMS CARRYING QUANTIZED FLUXOIDS. **Applied Physics Letters**, v. 5, n. 4, p. 65-66, 08/15/ 1964. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1063/1.1754056> >.
- 95 BRANDT, E. H. Thin superconductors and SQUIDS in perpendicular magnetic field. **Physical Review B**, v. 72, n. 2, p. 024529, 07/18/ 2005. Disponível em: < <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.72.024529> >.
- 96 BAELUS, B. J.; PEETERS, F. M. Dependence of the vortex configuration on the geometry of mesoscopic flat samples. **Physical Review B**, v. 65, n. 10, p. 104515, 02/26/ 2002. Disponível em: < <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.104515> >.
- 97 KANDA, A. et al. Experimental Evidence for Giant Vortex States in a Mesoscopic Superconducting Disk. **Physical Review Letters**, v. 93, n. 25, p. 257002, 12/13/ 2004. Disponível em: < <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.93.257002> >.
- 98 GONZÁLEZ, J. **Quantum electron liquids and high-Tc [T tief c] superconductivity**. Springer, 1995. ISBN 9783540605034. Disponível em: < <http://books.google.com.br/books?id=yV4opphzvLMC> >.
- 99 TAKAGI, H.; UCHIDA, S.; TOKURA, Y. Superconductivity produced by electron doping in CuO₂-layered compounds. **Physical Review Letters**, v. 62, n. 10, p. 1197-1200, 03/06/ 1989. Disponível em: < <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.62.1197> >.
- 100 HIGGINS, J. S. et al. Role of oxygen in the electron-doped superconducting cuprates. **Physical Review B**, v. 73, n. 10, p. 104510, 03/20/ 2006. Disponível em: < <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.104510> >.
- 101 SHEAHEN, T. **Introduction to High-Temperature Superconductivity**. Springer, 1994. ISBN 9780306447938. Disponível em: < <http://books.google.com.br/books?id=dRhQZBqjT14C> >.
- 102 DAM, B. et al. Laser ablation threshold of YBa₂Cu₃O_{6+x}. **Applied Physics Letters**, v. 65, n. 12, p. 1581-1583, 09/19/ 1994. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1063/1.112921> >.
- 103 HEINSOHN, J. K. et al. Interaction of process parameters in the laser deposition of YBa₂Cu₃O₇ films. **Physica C: Superconductivity**, v. 299, n. 1-2, p. 99-112, 4/10/ 1998. ISSN 0921-4534. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921453497018996> >.
- 104 RAU, S. et al. **The influence of the substrate temperature during the pulse laser deposition on the YBCO thin films revealed by AFM**. Semiconductor Conference, 1999. CAS '99 Proceedings. 1999 International. 1999, 1999. 221-224 vol.1 p.
- 105 LANG, H. P. et al. Surface morphology of YBa₂Cu₃O_{7-δ} thin films on SrTiO₃(100) studied by scanning tunneling microscopy. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 195, n. 0, p. 97-100, 5/10/ 1993. ISSN 0925-8388. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092583889390695J> >.
- 106 HORIDE, T. et al. Flux pinning properties of YBCO thin films deposited on SrTiO₃(1×0;0) and MgO(1×0;0) substrates. **Physica C: Superconductivity**, v. 412-414, Part 2, n. 0, p. 1291-1295, 10// 2004. ISSN 0921-4534. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921453404009797> >.
- 107 HABERMEIER, H.-U. et al. Y-Ba-Cu-O high temperature superconductor thin film preparation by pulsed laser deposition and RF sputtering: A comparative study. **Physica C: Superconductivity**, v. 180, n. 1-4, p. 17-25, 9// 1991. ISSN 0921-4534. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092145349190626A> >.
- 108 KREUTZ, E. W. et al. Investigation of material removal in pulsed-laser deposition of ceramics. **Surface and Coatings Technology**, v. 68-69, n. 0, p. 344-351, 12// 1994. ISSN 0257-8972. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0257897294901848> >.

- 109 SUH, J. D.; SUNG, G. Y. Behavior of the droplets ejecting from the YBCO target during the pulsed laser deposition. **Physica C: Superconductivity**, v. 235–240, Part 1, n. 0, p. 571-572, 12// 1994. ISSN 0921-4534. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0921453494915091> >.
- 110 ALEXANDER KAREEV, V. K., MIKHAIL KAREEV AND JAK CHAKHALIAN. Novel Method of Preparation and Imaging of Atomically Flat Surfaces of SrTiO. Disponível em: < <http://comp.uark.edu/~jchakhal/Preparation%20and%20Imaging%20Poster.pdf> >.
- 111 NAKAMURA, T.; INADA, H.; IYAMA, M. In situ surface characterization of SrTiO₃(100) substrates and homoepitaxial SrTiO₃ thin films grown by molecular beam epitaxy and pulsed laser deposition. **Applied Surface Science**, v. 130–132, n. 0, p. 576-581, 6// 1998. ISSN 0169-4332. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433298001184> >.
- 112 KAWASAKI, M. et al. Atomic Control of the SrTiO₃ Crystal Surface. **Science**, v. 266, n. 5190, p. 1540-1542, December 2, 1994 1994. Disponível em: < <http://www.sciencemag.org/content/266/5190/1540.abstract> >.
- 113 MATSUNAGA, Y.; WEN, J. G.; ENOMOTO, Y. Fabrication and characterization of a-axis / c-axis oriented YBa₂Cu₃O_y bilayer thin film. **Physica C: Superconductivity**, v. 256, n. 1–2, p. 81-89, 1/1/ 1996. ISSN 0921-4534. Disponível em: < <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/092145349500596X> >.
- 114 CHANG, C. C. et al. Origin of surface roughness for c-axis oriented Y-Ba-Cu-O superconducting films. **Applied Physics Letters**, v. 57, n. 17, p. 1814-1816, 10/22/ 1990. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1063/1.104143> >.
- 115 RAMESH, R. et al. Surface outgrowth problem in c-axis oriented Y-Ba-Cu-O superconducting thin films. **Applied Physics Letters**, v. 58, n. 14, p. 1557-1559, 1991. Disponível em: < <http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/58/14/10.1063/1.105176> >.
- 116 CHEW, N. G. et al. Effect of small changes in composition on the electrical and structural properties of YBa₂Cu₃O₇ thin films. **Applied Physics Letters**, v. 57, n. 19, p. 2016-2018, 11/05/ 1990. Disponível em: < <http://dx.doi.org/10.1063/1.104152> >.