

Universidade Federal de São Carlos  
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Curso de Bacharelado em Física

Luiz Gustavo Alves Ferreira

Efeitos das condições de deposição na microestrutura e  
nas propriedades supercondutoras de filmes finos de  
estanho obtidos por evaporação térmica convencional

São Carlos  
2025

Luiz Gustavo Alves Ferreira

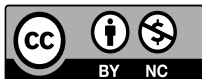
Efeitos das condições de deposição na microestrutura e nas propriedades supercondutoras de filmes finos de estanho obtidos por evaporação térmica convencional

Effects of deposition conditions on the microstructure and superconducting properties of tin thin films obtained by conventional thermal evaporation

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso 2 do Curso de Bacharelado em Física da Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, Campus São Carlos, como requisito parcial para a obtenção do título de Bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Maycon Motta

São Carlos  
2025



4.0 Internacional

Esta licença permite que outros remixem, adaptem e criem a partir do trabalho licenciado para fins não comerciais, com crédito atribuído ao autor. Os usuários não têm que licenciar os trabalhos derivados sob os mesmos termos estabelecidos pelo autor do trabalho original.

## AGRADECIMENTOS

Nunca fui muito bom com as palavras ou em me expressar, mas acredito ter o dever de agradecer àqueles que estiveram presentes, mesmo a longas distâncias, nesta jornada.

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais, Maurisa e Márcio Ferreira, por sempre estarem comigo e me apoiarem não só financeiramente, mas em todos os momentos, especialmente durante a pandemia. Foi um período difícil, e sou imensamente grato por eles terem compreendido e apoiado minha decisão de pausar o curso e retomá-lo apenas quando as aulas voltassem presencialmente.

Aos poucos, mas valiosos, amigos que fiz na faculdade e nos diferentes lugares onde morei, meu sincero agradecimento, em especial ao Raul, que muitas vezes foi como um pai para mim.

E, obviamente, aos membros do GSM, que desde o primeiro momento me acolheram e me trataram super bem, independentemente de quem eu fosse. Destaco o Elijah e o Caio, que tiveram uma enorme paciência para me ensinar e auxiliar neste trabalho. Sem a ajuda deles, e sem o salvamento de última hora, este trabalho não seria nem metade do que foi.

Por fim, um agradecimento especial ao meu orientador, Prof. Dr. Maycon Motta. Além do processo de orientação e ensino, ele sempre encontrou tempo para me ajudar, nunca desistiu de mim e, com seu carisma e suas piadas, conseguiu me animar nos momentos difíceis.

## RESUMO

A supercondutividade é uma proeminente área da física da matéria condensada. As propriedades únicas dos supercondutores propiciaram mais de um século de estudos e pesquisas, cinco Prêmios Nobel e a aplicação de supercondutores em vários contextos práticos. Em especial, filmes finos supercondutores possuem grande potencial para o desenvolvimento de dispositivos eletrônicos, inclusive para a computação quântica. Este Trabalho de Conclusão de Curso expõe um breve estudo sobre a influência da variação de alguns parâmetros de deposição por evaporação térmica convencional, como a temperatura do substrato e a presença ou ausência de uma fina camada inicial (*buffer*) de germânio, nas propriedades estruturais e supercondutoras de filmes finos de estanho. Para esse propósito, utilizou-se a técnica de difração de raios-X (DRX), para identificar a estrutura cristalina dos filmes de estanho, a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), para investigar a morfologia da superfície das amostras, e a técnica de Imageamento Magneto-Óptico (MOI), para a caracterização magnética dos filmes supercondutores. Embora a variação das condições de crescimento tenha provocado mudanças na microestrutura dos filmes, todos os filmes de estanho foram identificados estarem na fase alotrópica  $\beta$ , sendo todos, possivelmente, supercondutores. A microestrutura foi afetada principalmente pela mudança da temperatura do substrato, a qual possibilitou a observação até de avalanches de fluxo em temperatura de  $0,8 T_c$ . Desse modo, a caracterização estrutural e magnética dos filmes finos de estanho permitiu correlacionar suas propriedades supercondutoras com as condições de deposição.

**Palavras-chave:** supercondutividade; estanho; filmes finos.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Comportamento da resistividade em baixas temperatura para um metal e para um supercondutor. - . . . . .	10
Figura 2	Blindagem magnética em supercondutores. - . . . . .	10
Figura 3	Influência dos valores de $\lambda_L$ e $\xi$ no tipo de supercondutor. - . . . . .	13
Figura 4	Diagrama de fases HT destacando o comportamento de supercondutores do tipo I (a) e do tipo II (b). - . . . . .	14
Figura 5	(a) Esquema da rede triangular de vórtices, (b) estrutura dos vórtice. - . . . . .	15
Figura 6	Distribuição do fluxo magnético, sob mesmo campo magnético ( $H=50$ Oe) e mesma temperatura ( $T= 2,1$ K), de dois filmes de índio com espessura (a) $d = 110$ nm (a) e (b) $d = 30$ nm. - . . . . .	16
Figura 7	Esquema dos campos tangenciais em um filme fino com alto fator de desmagnetização. O eixo y está no plano da página, considerando uma amostra infinitamente longa nessa direção. - . . . . .	16
Figura 8	(a) Esquema das geometrias, sistema de coordenadas e perfis de densidade de corrente e fluxo magnético normalizados. (b)-(c) Correspondem a um material volumétrico e (d)-(e) a um filme fino. As setas indicam a evolução dos perfis com o aumento do campo aplicado. - . . . . .	17
Figura 9	Imagens de magneto-óptica de um filme de Nb com $H = 25$ Oe para (a) $T = 6,0$ K, onde se observa a penetração gradual do fluxo magnético, e (b) $T = 2,5$ . - . . . . .	18
Figura 10	Ilustração de uma câmara evaporadora. - . . . . .	22
Figura 11	(a) Foto da estação experimental de evaporação térmica utilizada, (b) Diagrama esquemático da câmara de vácuo empregada. - . . . . .	22
Figura 12	Imagem mostrando a baixa adesão da camada de Sn sobre o dedo-frio de cobre. - . . . . .	24
Figura 13	(a) Fotografia da estação experimental de MOI no GSM, UFSCar, Brasil. (b) Ilustração esquemática do arranjo experimental da MOI. - . . . .	27
Figura 14	Difratogramas dos filmes Sn77K-170nm, SnGe77K-180nm, SnGe300K-170nm e SnGe77K-840nm comparados com os difratogramas da literatura para o estanho nas fases $\beta$ e $\alpha$ e para o silício. - . . . . .	29
Figura 15	Imagem de MEV dos filmes Sn77K-170nm, SnGe77K-180nm, SnGe300K-170nm e SnGe77K-840nm com ampliação de 80.000 vezes. - . . . . .	30
Figura 16	Imagem de MEV do filme SnGe300K-170nm com ampliação de 30.000 vezes. - . . . . .	31

Figura 17	Histogramas do tamanho de grão para os filmes Sn77K-170nm, SnGe77K-180nm, SnGe300K-170nm e SnGe77K-840nm. – . . . . .	32
Figura 18	(a) Imagem de AFM do filme Sn77K-170nm com as linhas indicando as regiões nas quais os perfis (b) foram obtidos. – . . . . .	32
Figura 19	Diagrama HT de todos os filmes estudados. – . . . . .	33
Figura 20	Conjunto de imagens magneto-ópticas obtidas a 2,8 K para campos de 4 Oe, 8 Oe e 12 Oe dos filmes Sn77K-170 nm, SnGe300K-170 nm e SnGe77K-840 nm. Abaixo de cada imagem, são apresentados os perfis médios do campo magnético nas regiões destacadas pelas faixas verdes. – . . . . .	35
Figura 21	Imagens de magneto-óptica do filme SnGe300K-170nm, registradas em 2,75 K, evidenciam avalanches e antiavalanches de fluxo após o aumento e a diminuição do campo externo, conforme indicado pelas setas acima de cada imagem. – . . . . .	36

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados de Deposição dos Filmes Finos . . . . .	25
Tabela 2 – Valores calculados de $\xi(0)$ e $T_c$ . . . . .	34

# SUMÁRIO

	Lista de tabelas . . . . .	6
1	INTRODUÇÃO . . . . .	8
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA . . . . .	9
2.1	Fundamentos da Supercondutividade . . . . .	9
2.2	Teorias de London e de Ginzburg-Landau . . . . .	10
2.3	Tipos de Supercondutores . . . . .	13
2.4	Vórtices . . . . .	14
2.5	Sistemas Supercondutores Bidimensionais . . . . .	15
2.6	Modelo de Bean . . . . .	16
2.7	Avalanches de fluxo . . . . .	18
3	OBJETIVOS . . . . .	20
4	MATERIAIS E MÉTODOS . . . . .	21
4.1	Limpeza dos Substratos e do Material-Fonte . . . . .	21
4.2	Evaporação Térmica Convencional . . . . .	21
4.3	Filmes Finos de Estanho . . . . .	23
4.4	Caracterização Estrutural . . . . .	24
4.4.1	Microscopia de Força Atômica (AFM) . . . . .	24
4.4.2	Difração de Raios X (DRX) . . . . .	25
4.4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) . . . . .	26
4.5	Imageamento Magneto-óptico (MOI) . . . . .	26
5	RESULTADOS . . . . .	28
5.1	Caracterização estrutural . . . . .	28
5.2	Caracterização Magnética . . . . .	33
6	CONCLUSÃO . . . . .	38
	REFERÊNCIAS . . . . .	39

## 1 INTRODUÇÃO

O estanho (Sn) é um material amplamente conhecido com diversas aplicações na indústria e na ciência. Na configuração tetragonal de corpo centrado, conhecida como fase  $\beta$ , o estanho é um supercondutor do tipo I com  $T_c = 3,72$  K. Comparado ao chumbo, os supercondutores de estanho possuem efeitos de oxidação bem reduzidos, o que aumenta sua durabilidade. Na forma de filmes finos, com espessuras próximas ao comprimento de penetração  $\lambda$ , tornam-se supercondutores do tipo II. Dessa forma, considerando a tendência de miniaturização dos dispositivos eletrônicos e as propriedades únicas dos supercondutores, os filmes finos supercondutores de estanho demonstram grande potencial para aplicação tecnológica.

Adicionalmente, o conhecimento sobre a influência do processo de deposição na estrutura, microestrutura e nas propriedades magnéticas pode ser aplicado, por exemplo, no estudo da eletromigração, isto é, a migração atômica devido a correntes elétricas, em dispositivos construídos a partir desse material. Essa área de pesquisa é um dos interesses do grupo de pesquisa. Além disso, no futuro, dispositivos com constrições ou micropontes, fabricados a partir desses filmes de Sn, podem ser desenvolvidos para auxiliar no entendimento dos efeitos dessa migração nas propriedades microestruturais e supercondutoras do material.

Ademais, um desafio muito interessante seria explorar ainda mais a entrada abrupta de fluxo magnético, chamada de avalanche de fluxo, nos filmes de estanho. Filmes desse material ainda podem ser usados em estudos de uma intrigante gama de fases de vórtices e interações em bicamadas de supercondutores híbridos tipo I/tipo II, oferecendo novas perspectivas para a continuação dos estudos das propriedades desse material. (KOMENDOVÁ; MILOŠEVIĆ; PEETERS, 2013).

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo, serão apresentados os conceitos essenciais para o entendimento do trabalho, especificamente: fundamentos da supercondutividade, teorias de London e de Ginzburg-Landau, tipos de supercondutores, vórtices, sistemas supercondutores bidimensionais, modelo de Bean e avalanches de fluxo.

### 2.1 FUNDAMENTOS DA SUPERCONDUTIVIDADE

Em 1908, Heike Kamerlingh Onnes conseguiu liquefazer o hélio pela primeira vez, utilizando o efeito Joule-Thomson e empregando hidrogênio líquido como substância auxiliar. Embora atingir temperaturas extremamente baixas de 4,2 K tenha sido por si só um marco histórico, Onnes, devido ao modo visionário como enxergava a realidade, entendia que essa conquista era apenas um ponto de partida. Seu verdadeiro objetivo era explorar um novo campo de estudo sobre a influência das baixas temperaturas na física da matéria (REIF-ACHERMAN, 2011). Apenas três anos depois, Onnes descobriu inesperadamente que, a uma certa baixíssima temperatura crítica ( $T_c$ ), a resistividade elétrica de uma amostra de mercúrio se anulava de forma abrupta, como visto na Figura 1 (DELFT; KES, 2010). No entanto, este fenômeno não é exclusivo ao mercúrio. Atualmente, conhecem-se dezenas de elementos simples e compostos com comportamento similar (OSTERMANN, 2005). A descoberta de materiais que abaixo de  $T_c$  não possuem resistência elétrica, ou seja, transportam corrente elétrica sem perdas por efeito Joule, marca o início de uma importante área da Física da Matéria Condensada, a Supercondutividade.

Outra assinatura que define a supercondutividade foi descoberta por Walther Meissner e Robert Ochsenfeld, sendo conhecida como efeito Meissner. Esse efeito descreve a capacidade dos supercondutores de se blindarem contra campos de indução magnética. Em outras palavras, quando a temperatura está abaixo de  $T_c$ , supercondutores imersos em um campo magnético impedem a penetração do campo em seu interior (FORREST, 1983). Esse fenômeno está ilustrado na Figura 2.

Em resumo, pode-se dizer que supercondutores são materiais que, quando submetidos a certas condições, comportam-se, ao mesmo tempo, como um diamagneto perfeito e um condutor perfeito. Ao longo dos anos, várias teorias surgiram a fim de explicar essas únicas propriedades. As principais teorias são a dos irmãos London, a de Ginzburg-Landau (GL) e a de Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS).

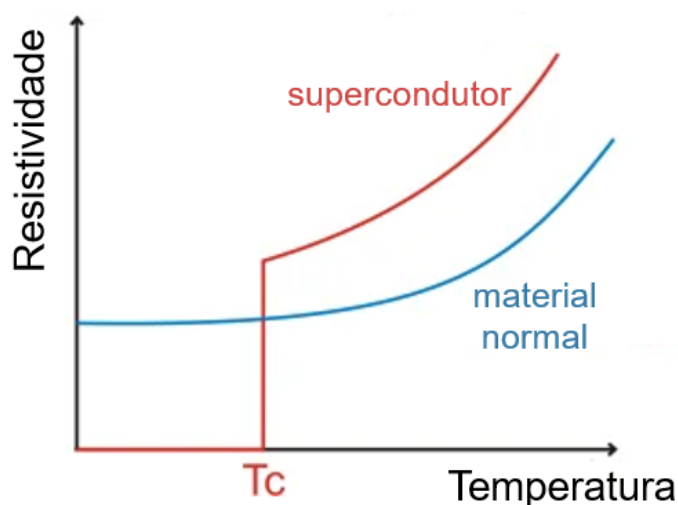


Figura 1 – Comportamento da resistividade em baixas temperatura para um metal e para um supercondutor.

Fonte: Adaptado de Electrical eLibrary (2019)

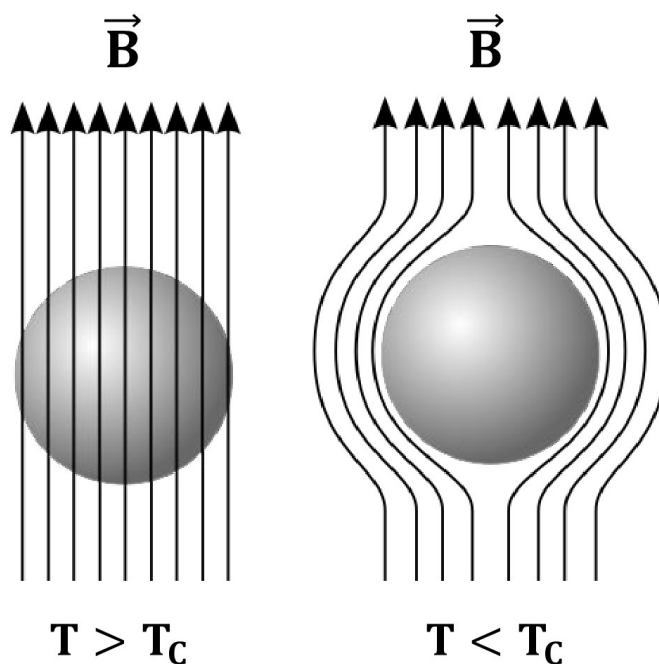


Figura 2 – Blindagem magnética em supercondutores.

Fonte: Adaptado de Piotr Jaworski. Disponível na Wikipédia (domínio público).

## 2.2 TEORIAS DE LONDON E DE GINZBURG-LANDAU

A teoria dos irmãos London, elaborada em 1935, foi a primeira a ter sucesso em descrever fenomenologicamente o efeito Meissner. A teoria se baseia no modelo eletrônico de Drude e na concepção de que os materiais supercondutores possuem, abaixo de  $T_c$ , uma densidade de “superelétrons” ( $n_s$ ), responsáveis pela supercondutividade, e uma densidade

de elétrons “normais” ( $n_n$ ), sendo a densidade de elétrons total ( $n_T$ ) dada pela soma:

$$n_T = n_n + n_s \quad (1)$$

Baseando-se nesse princípio e considerando que o movimento dos superelétrons não é viscoso, isto é, eles se movem pela rede cristalina sem resistência, é possível obter a primeira equação de London através da aplicação direta da segunda Lei de Newton (SCHMIDT, 2013):

$$\frac{\partial \vec{J}_s}{\partial t} = \frac{n_s e^2}{m^*} \vec{E}, \quad (2)$$

onde  $\vec{E}$  é o campo elétrico,  $\vec{J}_s$ ,  $e^*$  e  $m^*$  correspondem, respectivamente, à densidade de corrente associada aos superelétrons, à carga e à massa desses portadores. Já a segunda equação de London é obtida ao minimizar a energia livre total, dada pela soma da energia associada aos elétrons normais, da energia cinética dos superelétrons e da energia do campo magnético  $\vec{B}$ :

$$\nabla \times (\nabla \times \vec{B}) + \lambda_L^2 \vec{B} = 0, \quad (3)$$

na qual  $\lambda_L$  é a profundidade de penetração de London e é dada por:

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m^*}{n_s \mu_0 e^{*2}}} \quad (4)$$

Para um supercondutor semi-infinito, além da solução trivial  $\vec{B} = 0$ , a segunda equação de London exige que o campo magnético, ao penetrar no supercondutor, deva se anular exponencialmente em sua superfície, e  $\lambda_L$  é o comprimento característico desse decaimento exponencial. Ou seja, a blindagem de um supercondutor é quase total, pois permite uma pequena penetração, limitada por  $\lambda_L$ , do campo magnético (OSTERMANN, 2005). Além disso, ao substituir o rotacional de  $\vec{B}$  pela expressão dada pela Lei de Ampère na segunda equação de London, obtém-se a expressão para a densidade de supercorrente:

$$\nabla^2 \vec{J}_s = \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{J}_s \quad (5)$$

Essa equação indica que a corrente dos superelétrons circula na superfície até uma profundidade caracterizada por  $\lambda_L$ . Essa corrente, conhecida como corrente de blindagem, gera um campo de magnetização  $\vec{M}$  com sentido oposto ao campo magnético externo  $\vec{H}$ , de forma que  $\vec{M} = -\vec{H}$ , resultando no cancelamento do campo magnético  $\vec{B}$  no interior do supercondutor e dando origem ao efeito Meissner (POOLE-JR.; FARACH; CRESWICK, 2007).

Em 1950, uma nova teoria fenomenológica foi desenvolvida por Ginzburg e Landau (GINZBURG; LANDAU, 1950). Essa teoria se baseia no fato de que o estado supercondutor é mais ordenado que o normal e a transição de um estado para o outro, sem campo

magnético externo, é uma transição de fase de segunda ordem. Isso implica na existência de um parâmetro de ordem para os supercondutores. Sabendo disso, Ginzburg e Landau assumiram que o parâmetro de ordem é um número complexo, sendo posteriormente interpretado como a função de onda efetiva dos superelétrons ( $\psi(\vec{r})$ ), dada por:

$$\psi(\vec{r}) = |\psi(\vec{r})|e^{i\varphi(\vec{r})}, \quad (6)$$

onde  $\varphi(\vec{r})$  é uma fase.  $\psi(\vec{r})$  é nulo para temperaturas acima de  $T_c$ . Como o parâmetro de ordem  $\psi(\vec{r})$  é um número complexo, não possui significado físico. No entanto, ele está associado à densidade de superelétrons  $n_s$ , conforme a relação:

$$n_s = |\psi(\vec{r})|^2 \quad (7)$$

A partir dessa suposição, é possível expandir a energia livre de Helmholtz em termos de  $\psi(\vec{r})$  para temperaturas próximas a  $T_c$ . Ao minimizar esta energia e considerando uma contribuição da exclusão do campo magnético no interior do supercondutor, deriva-se a primeira e segunda equações de Ginzburg-Landau, respectivamente:

$$\alpha\psi(\vec{r}) + \beta|\psi(\vec{r})|^2\psi(\vec{r}) - \frac{1}{2m^*} \left[ (-i\hbar\nabla - e^*\vec{A})^2 \psi(\vec{r}) \right] = 0 \quad (8)$$

$$\vec{J}_s = -\frac{ie^*\hbar}{2m^*} (\psi(\vec{r})^*\nabla\psi(\vec{r}) - \psi(\vec{r})\nabla\psi(\vec{r})^*) - \frac{e^{*2}}{m^*} |\psi(\vec{r})|^2 \vec{A} \quad (9)$$

nos quais,  $\alpha$  e  $\beta$  são parâmetros fenomenológicos da expansão,  $\vec{A}$  é o potencial vetor e  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$ . Resolvendo a Equação 8 para certas condições de contorno, é possível obter um novo fator  $\xi(T)$ , chamado de comprimento de coerência, o qual indica o comprimento típico sobre o qual o parâmetro de ordem  $\psi(\vec{r})$  varia (SCHMIDT, 2013; COSTA; PAVAO, 2012):

$$\xi(T) = \frac{\hbar}{\sqrt{2m^*\alpha T_C}} \left( 1 - \frac{T}{T_C} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (10)$$

Através dessas equações, também é possível determinar a dependência de  $\lambda_L$  com a temperatura.

$$\lambda(T) = \sqrt{\frac{m^*c^2}{4\pi e^{*2}\alpha T_C}} \left( 1 - \frac{T}{T_C} \right)^{-\frac{1}{2}} \quad (11)$$

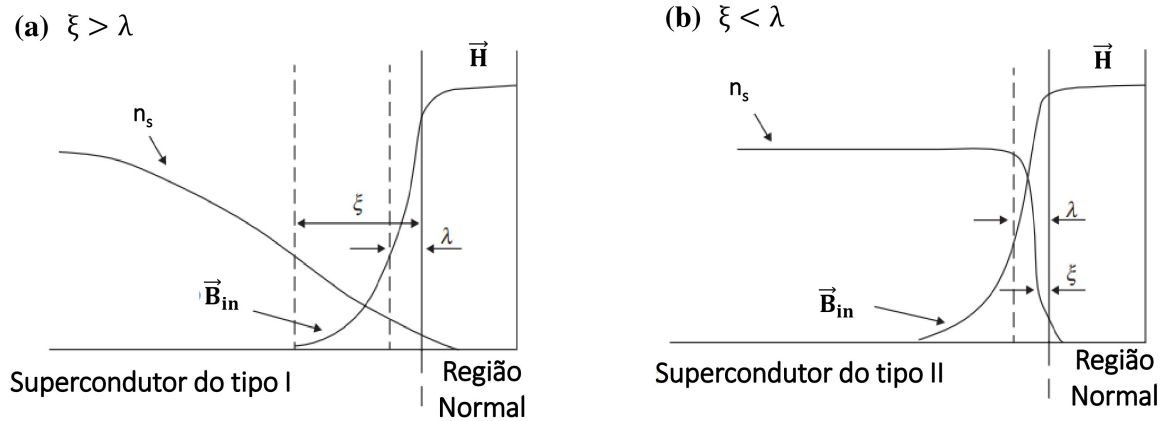
Tomando como ponto de partida a teoria GL, é possível englobar a teoria dos irmãos London. Porém, essas teorias descrevem a supercondutividade apenas fenomenologicamente, isto é, não partem de primeiros princípios ou de mecanismos microscópicos para explicar a supercondutividade. Para os chamados supercondutores convencionais ou de baixa temperatura crítica, esta explicação surgiu em 1950 com a teoria de J. Bardeen, L. N. Cooper e J. R. Schrieffer, conhecida como a teoria BCS.

### 2.3 TIPOS DE SUPERCONDUTORES

A partir dos comprimentos característicos  $\lambda$  e  $\xi$  é possível definir um novo parâmetro  $\kappa$ , dado pela Equação 12, que é capaz de classificar os supercondutores em relação à sua resposta a um campo magnético (POOLE-JR.; FARACH; CRESWICK, 2007).

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} \quad (12)$$

Se  $\kappa < \frac{\sqrt{2}}{2}$ , Figura 3a, o material é definido como um supercondutor do tipo I e para  $\kappa > \frac{\sqrt{2}}{2}$ , Figura 3b, um supercondutor do tipo II.



**Figura 3 – Influência dos valores de  $\lambda_L$  e  $\xi$  no tipo de supercondutor.**

Fonte: Adaptado de Narlikar (2017)

Em supercondutores do tipo I, a penetração de um campo magnético externo ocorre apenas superficialmente, limitada por  $\lambda_L$ . Quando o campo externo atinge o valor crítico  $H_c$ , torna-se energeticamente desfavorável para o material permanecer no estado supercondutor, e ele transiciona para o estado normal. Isso significa que, a depender do campo magnético externo, como mostrado na Figura 4a, ou o material está no estado supercondutor, denominado estado Meissner, ou no estado normal.

Já supercondutores do tipo II, assim como supercondutores do tipo I, manifestam o estado Meissner até um campo crítico  $H_{c1}$ . Porém, para campos um pouco maiores, torna-se viável que o fluxo magnético passe a penetrar parcialmente o interior do material, sem que este perca necessariamente a supercondutividade. Essa situação é chamada de Estado Misto e é mantida até um campo limite  $H_{c2}$ , quando o material retorna para o estado normal (POOLE-JR.; FARACH; CRESWICK, 2007), como exibido na Figura 4b.

A partir da diferença na energia livre de Gibbs entre os estados normal e supercondutor, é possível determinar a dependência do campo crítico  $H_{c2}(T)$  em função da temperatura. A equação que descreve essa dependência é dada por:

$$H_{c2}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi\mu_0\xi^2(T)}, \quad (13)$$

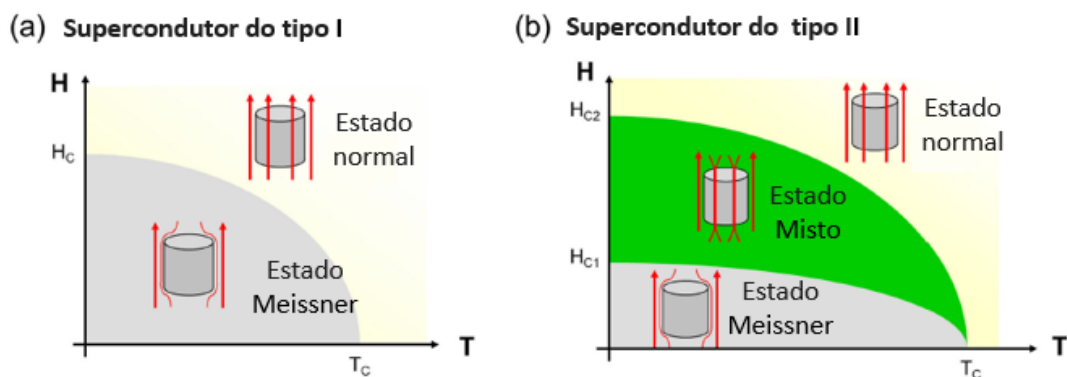


Figura 4 – Diagrama de fases HT destacando o comportamento de supercondutores do tipo I (a) e do tipo II (b).

Fonte: Adaptado de Motta (2013)

onde  $\Phi_0$  é um quantum de fluxo magnético e  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética do vácuo.

## 2.4 VÓRTICES

Em supercondutores do tipo II, no estado misto, a entrada do campo magnético no interior do supercondutor ocorre de maneira singular, na forma de vórtices. Os vórtices são uma estrutura cilíndrica longa, orientada paralelamente à direção das linhas do campo aplicado, cujo raio é o comprimento de coerência  $\xi$ , em que há um quantum de fluxo magnético ( $\Phi_0$ ) que suprime a supercondutividade no seu interior. Ao redor desse cilindro, circulam correntes de blindagem, distribuídas numa casca cilíndrica de raio médio aproximadamente igual ao comprimento  $\lambda$ , impedindo que o campo magnético no interior do cilindro penetre ainda mais no supercondutor (TINKHAM, 2004). A Figura 5(a) mostra a vista superior de um supercondutor com vórtices penetrados no formato de uma rede triangular e no painel (b) a estrutura de um vórtice.

O campo magnético dos vórtices interage via Força de Lorentz tanto com as correntes de blindagem quanto com alguma possível corrente de transporte aplicada no supercondutor. Esta interação pode propiciar o movimento dos vórtices pelo material, gerando dessa forma algum tipo de perda de energia, o que se traduz em um tipo de “resistência elétrica”. Contudo, graças a defeitos, inomogeneidades ou à própria microestrutura do material, surgem as chamadas forças de aprisionamento, ou forças de *pinning*, que se contrapõem à Força de Lorentz e impedem o movimento dos vórtices. Além disso, os vórtices repelem-se mutuamente e, a depender das características do material, os vórtices se arranjam de diferentes formas, a fim de minimizar a energia do sistema. Há toda uma área de estudo direcionada a compreender a formação e as propriedades das diferentes fases de vórtices.

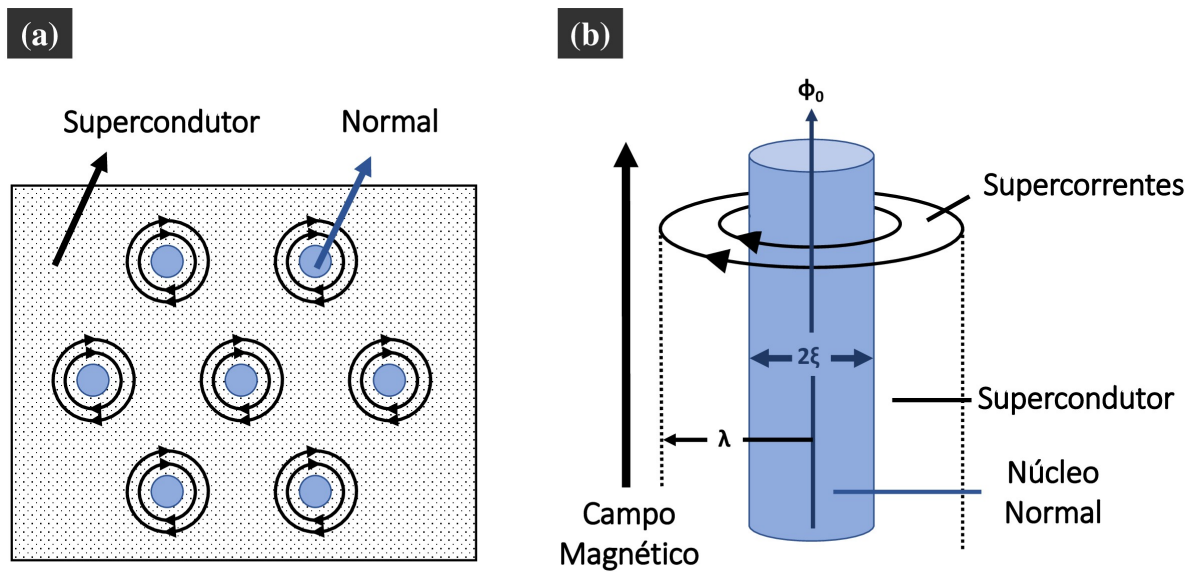


Figura 5 – (a) Esquema da rede triangular de vórtices, (b) estrutura dos vórtice.

Fonte: Autor

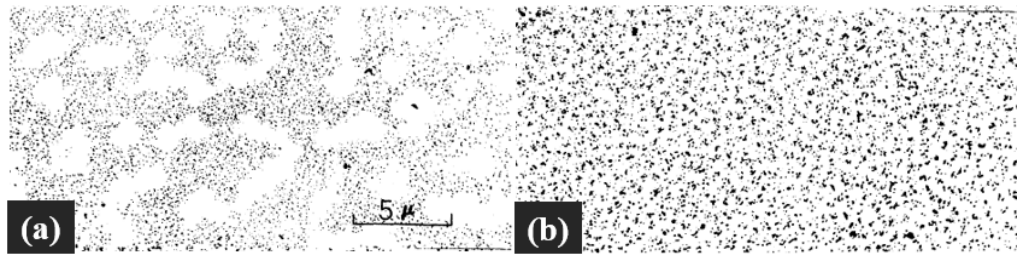
## 2.5 SISTEMAS SUPERCONDUTORES BIDIMENSIONAIS

No regime de monocamadas ou poucas camadas atômicas, muitos materiais podem adquirir propriedades novas e distintas em comparação com sua versão volumétrica (AVOURIS; HEINZ; LOW, 2017). Este é o caso também para supercondutores.

Supercondutores preparados na forma de filmes finos com espessuras ( $d$ ) suficientemente pequenas, isto é,  $d$  comparável a  $\lambda$ , sofrem fortes efeitos de desmagnetização quando submetidos a um campo magnético perpendicular à sua superfície. Esses efeitos alteram a densidade de corrente, que, segundo as equações de Maxwell, gera uma nova distribuição de fluxo magnético, distinta daquela observada em sistemas volumétricos. Essas mudanças resultam em duas principais alterações: primeiro, os vórtices passam a interagir em distâncias maiores; segundo, o comprimento de penetração  $\lambda$  é substituído por uma profundidade de penetração efetiva  $\Lambda$  (TINKHAM, 2004; PEARL, 1964), definida por:

$$\Lambda \approx \frac{2(\lambda)^2}{d} \quad (14)$$

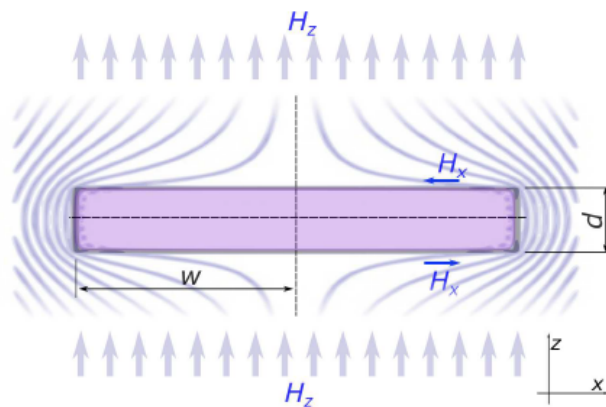
Essa nova profundidade de penetração, ao ser empregada no lugar de  $\lambda$  na Equação 12, proporciona uma nova definição de  $\kappa$ . Conseqüentemente, materiais que, em princípio, são supercondutores do tipo I,  $\kappa < \frac{\sqrt{2}}{2}$ , podem se comportar como supercondutores do tipo II,  $\kappa > \frac{\sqrt{2}}{2}$ , se suas espessuras forem comparáveis a  $\lambda$ . A espessura na qual ocorre essa transição do tipo I para o tipo II é chamada de espessura crítica ( $d_c$ ). Esse fenômeno pode ser visualizado na Figura 2, onde, através da técnica *Bitter Decoration*, é possível visualizar diferentes padrões de fluxo magnético de duas amostras de filmes de índio submetidos à mesma temperatura e campo externo, mas com espessuras diferentes (DOLAN, 1974).



**Figura 6 – Distribuição do fluxo magnético, sob mesmo campo magnético ( $H=50$  Oe) e mesma temperatura ( $T= 2,1$  K), de dois filmes de índio com espessura (a)  $d = 110$  nm (a) e (b)  $d = 30$  nm.**

Fonte: Adaptado de Dolan (1974)

A Figura 6a corresponde ao chamado estado intermediário de supercondutores do tipo I, as regiões claras são domínios supercondutores e as escuras são domínios normais. Esses domínios ocorrem devido ao efeito de desmagnetização, isto é, por causa da geometria planar dos filmes, certos locais sofrerão um aumento da densidade de linhas de campo magnético, ou seja, ocorre o aumento local do campo externo em certas regiões, como nas bordas do filme da Figura 7, e, conseqüentemente, estas regiões podem mudar para o estado normal enquanto regiões adjacentes possuem campo magnético menor e ainda se mantêm no estado supercondutor. Já na Figura 6b, observa-se uma rede de vórtices condizente com o estado misto de supercondutores do tipo II (DOLAN, 1974).



**Figura 7 – Esquema dos campos tangenciais em um filme fino com alto fator de desmagnetização. O eixo y está no plano da página, considerando uma amostra infinitamente longa nessa direção.**

Fonte: Pinheiro (2019)

## 2.6 MODELO DE BEAN

O Modelo de Bean, proposto em 1962, fornece uma descrição fenomenológica e macroscópica da densidade de corrente, do campo magnético e da magnetização em supercondutores do tipo II sob a influência de um campo magnético externo. O modelo se

baseia na concepção de que a distribuição dos vórtices magnéticos é determinada pelo equilíbrio entre as forças de aprisionamento e a força de Lorentz. Isso implica que a densidade de corrente nunca ultrapassa um valor crítico, limitado pela intensidade das forças de aprisionamento no material, garantindo que os vórtices se organizem de modo a manter o equilíbrio com o campo externo. Além disso, modelos de estados críticos, como o de Bean, assumem que, em regiões onde a densidade de fluxo varia, mesmo que minimamente, as correntes de blindagem atingem seu valor máximo permitido, dado por  $\vec{J}_c$  (POOLE-JR.; FARACH; CRESWICK, 2007).

Em supercondutores do tipo II volumétricos, considera-se que  $\vec{J}$  é nula em regiões onde não há penetração de fluxo magnético. Enquanto que em regiões onde o fluxo magnético penetra,  $\vec{J}$  é constante e atinge seu valor máximo permitido. Este resultado é observado na Figura 8 (b) e (c) para um supercondutor volumétrico de largura  $2W$ .

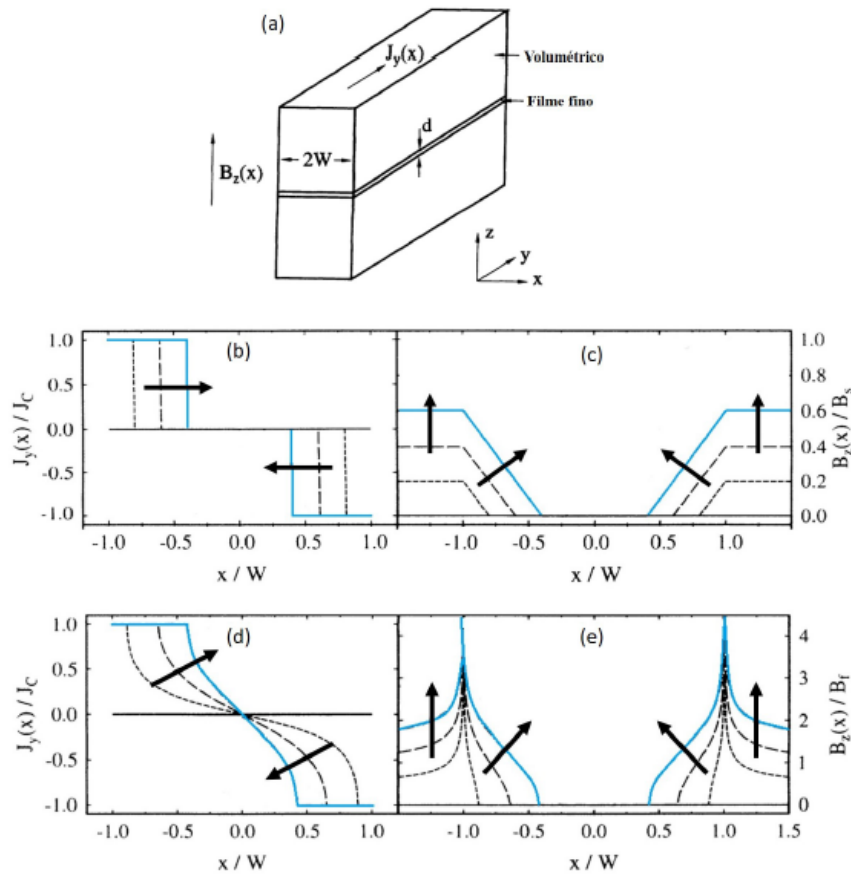


Figura 8 – (a) Esquema das geometrias, sistema de coordenadas e perfis de densidade de corrente e fluxo magnético normalizados. (b)-(c) Correspondem a um material volumétrico e (d)-(e) a um filme fino. As setas indicam a evolução dos perfis com o aumento do campo aplicado.

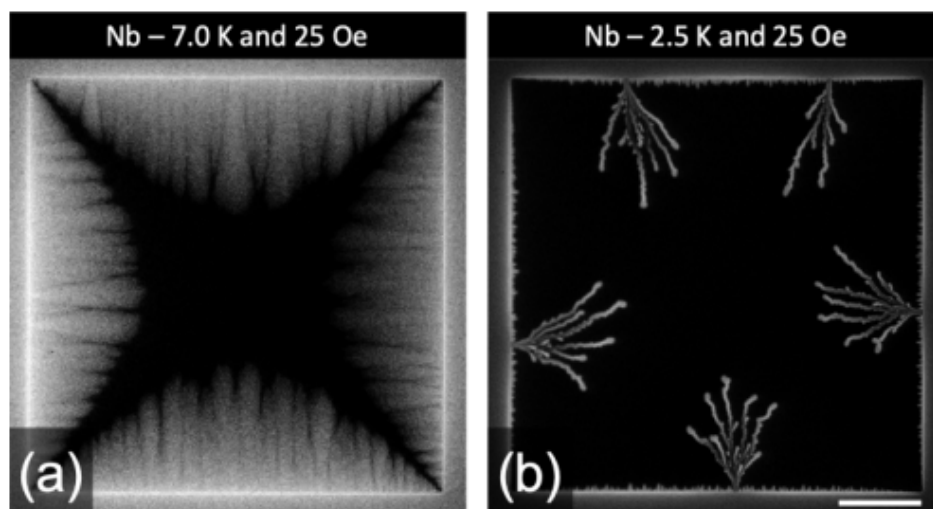
Fonte: Zeldov et al. (1994), Gomes (2023)

Para supercondutores do tipo II com espessuras  $d < \lambda$ , devido à forte desmagnetização, surgem componentes tangenciais do campo magnético, conforme ilustrado na Figura 7.

Nessa configuração, o campo  $H_x$  apresenta uma variação significativa e passa a contribuir para a força de Lorentz, resultando em uma nova descrição da dinâmica do sistema. Dessa forma, as correntes de blindagem deixam de estar confinadas somente às regiões próximas onde há campo, e, agora, se distribuem por toda a extensão do filme, como ilustrado na Figura 8 (d) e (e) para um filme supercondutor de largura  $2W$ . O campo magnético resultante diminui da borda externa de acordo com a lei de Ampère  $\nabla \times \vec{B} = \mu_0 \vec{J}$ , onde  $|\vec{J}| = \vec{J}_c$  na região penetrada pelo fluxo, enquanto tanto  $H$  quanto  $\vec{J}$  desaparecem na região livre de fluxo. Em amostras quadradas, como o caso desse trabalho, o campo magnético penetra primeiro pela região central da borda de cada lado, enquanto sua penetração é retardada ao se aproximar das diagonais, criando uma fronteira ou “frente” entre a região onde o campo magnético penetrou e a região que permanece livre do fluxo magnético.

## 2.7 AVALANCHES DE FLUXO

O modelo de Bean descreve a penetração suave do fluxo magnético, isto é, conforme há o aumento do campo externo, a distribuição magnética da amostra exhibe um gradiente com o máximo na borda e diminui monotonicamente na direção do centro, como pode ser visto na Figura 9a. No entanto, o fluxo pode penetrar com grande velocidade de forma estocástica e com morfologia dendrítica, como mostrado na Figura 9b. Essa entrada abrupta do fluxo magnético é chamada de avalanches de fluxo (MOTTA, 2013; PINHEIRO, 2019).



**Figura 9** – Imagens de magneto-óptica de um filme de Nb com  $H = 25$  Oe para (a)  $T = 6,0$  K, onde se observa a penetração gradual do fluxo magnético, e (b)  $T = 2,5$ .

Fonte: Gomes (2023)

O modelo de Bean falha em descrever esse fenômeno, pois as avalanches são consequência de instabilidades termomagnéticas (MOTTA, 2013). Essas instabilidades surgem quando, devido à perturbação da corrente de blindagem pela variação do campo externo, da temperatura ou da corrente de transporte, a força de Lorentz excede a força de aprisionamento, resultando na liberação de calor  $\delta Q$  causada pelo movimento dos vórtices. Isso aumenta localmente a temperatura, reduzindo a capacidade de aprisionamento e a densidade de corrente crítica  $\vec{J}_c$ , o que permite uma maior penetração do campo magnético. Com isso, a variação temporal do campo magnético gera, pela lei de Faraday, um campo elétrico que eleva ainda mais a temperatura local. Sob certas circunstâncias, esse ciclo provoca um aumento descontrolado da temperatura e, conseqüentemente, a avalanche de fluxo (COLAUTO; MOTTA; ORTIZ, 2020).

Já as chamadas anti-avalanches, por sua vez, são estruturas semelhantes às avalanches convencionais, mas com orientação invertida. Elas ocorrem com maior frequência, devido ao calor extra liberado pela aniquilação de vórtices-antivórtices, resultando em uma temperatura de limiar maior (PINHEIRO, 2019).

### 3 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho é estudar as propriedades estruturais e supercondutoras de filmes finos de Sn depositados sob diferentes condições. Com esse propósito, foram realizadas as seguintes etapas:

- Deposição via evaporação térmica dos filmes finos de estanho, variando os seguintes parâmetros de crescimento: temperatura do substrato durante a deposição, presença ou ausência de uma camada *buffer* de germânio e diferentes espessuras dos filmes. Dessa forma, foram obtidas as amostras: Sn77K-170nm, SnGe77K-180nm, SnGe300K-170nm e SnGe77K-840nm;
- Caracterização estrutural e microestrutural dos filmes por meio de difração de raios-X (DRX), que permitiu a análise da estrutura cristalina, e de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), empregada para investigar a morfologia da superfície das amostras. Além disso, a Microscopia de Força Atômica (AFM) foi utilizada exclusivamente para o filme Sn77K-170nm, a fim de verificar a validade do cálculo da espessura nominal;
- Caracterização magnética, através da técnica de Imageamento Magneto-Óptico (MOI), que possibilitou a obtenção da distribuição do fluxo magnético dos filmes finos, da temperatura crítica e do comprimento de coerência, além da verificação do modelo de Bean.

Dessa forma, buscou-se identificar e compreender a influência da microestrutura nas propriedades supercondutoras dos diferentes filmes finos supercondutores de estanho.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são apresentados os materiais e métodos empregados no desenvolvimento do trabalho, indo desde o procedimento de limpeza das matérias-primas utilizadas até a fabricação e caracterização estrutural e magnética dos filmes finos de estanho.

### 4.1 LIMPEZA DOS SUBSTRATOS E DO MATERIAL-FONTE

Um dos primeiros passos para a deposição dos filmes é a limpeza do estanho e do substrato de silício. Essa limpeza é feita através do processo de decapagem química, que consiste em mergulhar o material de interesse em uma solução, para que ocorra a corrosão da camada superficial do material e, desse modo, a oxidação e as impurezas sejam eliminadas. Esse processo foi realizado no Laboratório de Preparação de Amostras (LPA) do Grupo de Supercondutividade e Magnetismo do Departamento de Física da UFSCar (GSM - DF/UFSCar).

### 4.2 EVAPORAÇÃO TÉRMICA CONVENCIONAL

Há várias maneiras de produzir filmes finos metálicos. O método escolhido para este trabalho é a evaporação térmica convencional, por causa do seu baixo custo em relação às outras formas de deposição, à boa qualidade dos filmes obtidos e à baixa temperatura de evaporação do estanho, além de que o GSM possui a sua própria evaporadora (PEDROSO, 2018).

A técnica de evaporação térmica consiste em colocar o material fonte em um cadinho, o qual é aquecido por efeito Joule até que o material seja evaporado ou sublimado. Esse processo ocorre em uma câmara de alto vácuo para garantir que o vapor do material evaporado se desloque livremente e seja adsorvido em um substrato posicionado logo acima do cadinho, como esquematizado na Figura 10.

Diante do reconhecimento de algumas pesquisas interessantes e da dificuldade em adquirir filmes de Pb, os próprios membros do GSM projetaram e construíram uma instalação dedicada à evaporação térmica para produzir filmes na quantidade e na forma desejada (PINHEIRO, 2019). A deposição do primeiro filme foi realizada em 2018 e, desde então, diferentes integrantes do grupo trabalharam e se esforçaram em conjunto para melhorar o equipamento. A Figura 11 exibe uma foto da estação experimental e um esquema da câmara de evaporação.

Sobre a instalação, vale ressaltar que uma bomba turbomolecular atrelada a uma bomba mecânica possibilita alcançar a pressão de  $10^{-6}$  a  $10^{-7}$  Torr no interior da câmara. Para melhorar o vácuo e proteger a bomba turbomolecular, há, na conexão entre esta e a câmara, um tubo que passa no interior dessa conexão e permite a inserção de nitrogênio

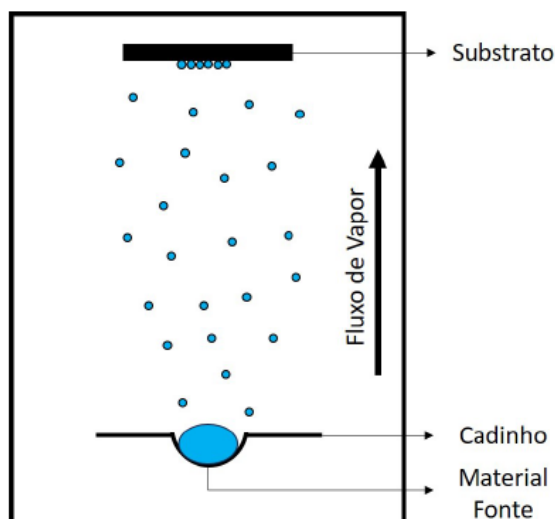


Figura 10 – Ilustração de uma câmara evaporadora.

Fonte: Gomes (2023)

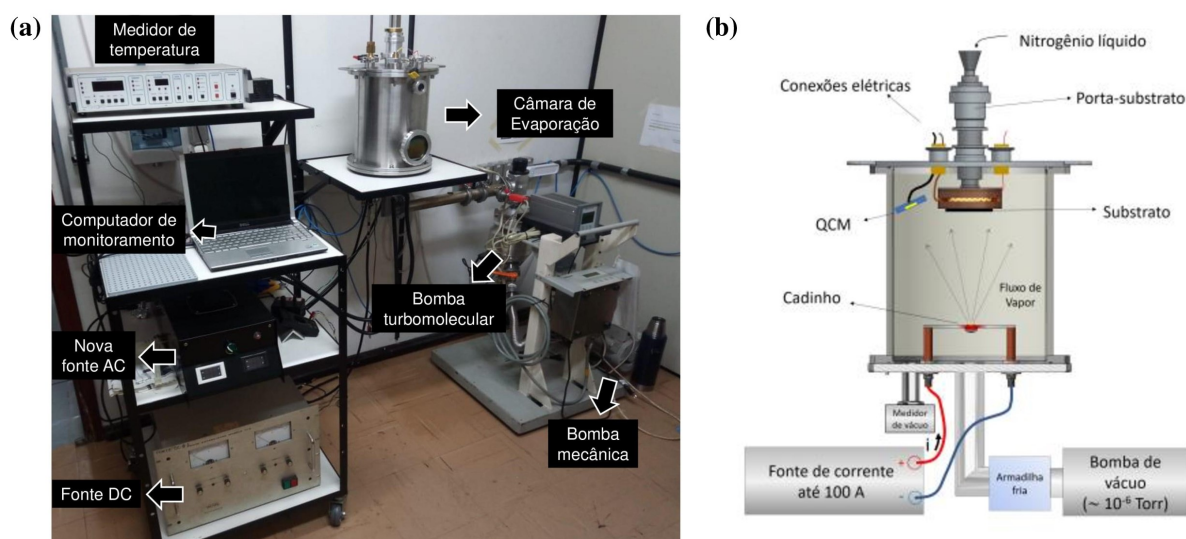


Figura 11 – (a) Foto da estação experimental de evaporação térmica utilizada, (b) Diagrama esquemático da câmara de vácuo empregada.

Fonte: Autor

líquido, assim funcionando como uma armadilha fria para os gases no interior da câmara de evaporação (PINHEIRO, 2019). Além disso, o aparato experimental dispõe atualmente de uma fonte DC capaz de aplicar uma corrente de até 100 A e uma fonte AC que aplica até 200 A para o aquecimento do cadinho por efeito Joule. Ademais, o porta-substratos é composto por um copo de cobre e um sistema de três tubos concêntricos de aço inoxidável, que possibilita a inserção de nitrogênio líquido e, conseqüentemente, a deposição de filmes finos em substratos com temperaturas próximas a 77 K. Além disso, um termopar do tipo K é inserido no porta-substrato, possibilitando aferir a sua temperatura.

Outro importante componente é a Microbalança de Quartzo (QCM), a qual é capaz de

estimar a espessura dos filmes depositados. Nela, há um cristal piezoelétrico de quartzo ligado, através de alguns componentes, a um circuito de Pierce, que consiste basicamente em um transistor e um par de capacitores responsáveis por manter uma oscilação elétrica e medir a frequência de ressonância do cristal. Conforme o cristal ganha massa adicional devido à evaporação do material fonte, a sua frequência de oscilação diminui de maneira proporcional à massa depositada. Desse modo, utilizando a relação de Sauerbrey descrita pela Equação 15, é possível determinar a espessura do filme fino depositado no substrato (PEDROSO, 2018).

$$d = \left( \frac{(F_2 - F_1)ZA_q}{2A_f C^2 D_m} \right) \left( \frac{r_b}{r_s} \right)^2 \quad (15)$$

onde  $d$  é a espessura do filme depositado,  $F_2$  e  $F_1$  são as frequências medidas antes e depois da deposição,  $C$  representa a frequência natural do cristal de quartzo,  $D_m$  é a densidade de massa do material depositado,  $Z$  é uma constante característica do sistema,  $A_f$  e  $A_q$  correspondem à área depositada sobre o cristal e à sua área total e  $r_b$  e  $r_s$  são as distâncias entre a fonte e a microbalança e entre a fonte e o substrato, respectivamente.

Quando a frequência atual de ressonância, devido a várias deposições, atinge 98% da sua frequência de ressonância natural, o modelo de Sauerbrey e, conseqüentemente, a Equação 15 não são mais válidos (SRIVASTAVA; SAKTHIVEL, 2001). Nesse ponto, o cristal de quartzo chega ao limite da sua vida útil e deve ser trocado por um novo. No caso do nosso sistema, onde a frequência natural é de 6 MHz, o limite ocorre em 5,88 MHz. Durante a deposição do terceiro lote, esse limite foi alcançado. Como a substituição do cristal é um processo trabalhoso e requer cautela, optou-se por não realizar a troca e determinar a espessura dos filmes de outra forma, que também já é parte do protocolo de deposições.

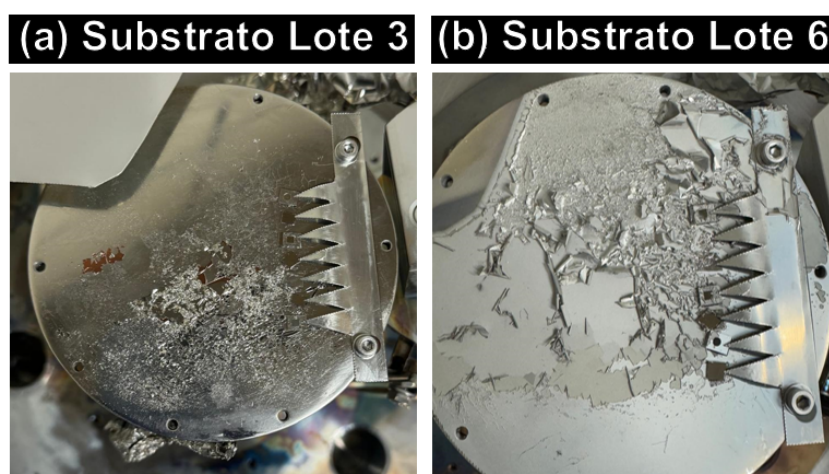
É possível estimar a espessura dos filmes considerando a evaporação completa do estanho e assumindo que, devido à baixa pressão e ao grande livre caminho médio dos átomos, o fluxo de vapor do material evaporado se propaga pela câmara como uma onda esférica. Para isso, basta calcular o volume de uma casca esférica com espessura  $d$ , com raio  $r_s$  equivalente à distância do cadinho ao substrato e com a mesma massa  $m$  e densidade  $\rho$  do material fonte. Então, a espessura do filme fino é dada por:

$$d = \frac{m}{4\pi r_s^2 \rho} \quad (16)$$

### 4.3 FILMES FINOS DE ESTANHO

No decorrer de todo o período de desenvolvimento do trabalho, foram feitas ao todo seis deposições. Cada deposição, na maioria das vezes, gerava um conjunto de sete filmes finos de estanho. Esses conjuntos são identificados pela ordem de produção, variando do Lote 1 ao Lote 6. O Lote 6 foi produzido, diferentemente dos demais, por meio

de duas etapas de deposição. Inicialmente, filmes previamente preparados no Lote 5 foram selecionados e colocados como substrato em uma nova evaporação, resultando na deposição sob filmes já existentes. O objetivo dessa abordagem era superar a quantidade de estanho evaporado por deposição por causa da limitação do tamanho do cadinho, visando assim obter filmes com maior espessura. Entretanto, os filmes mais espessos apresentaram aspecto quebradiço. A Figura 12 mostra a camada de Sn sobre o dedo-frio com baixa adesão, provavelmente devido às altas temperaturas alcançadas durante a deposição. Esse efeito foi mais pronunciado no Lote 1 e 6, o que inviabilizou estudá-los.



**Figura 12 – Imagem mostrando a baixa adesão da camada de Sn sobre o dedo-frio de cobre.**

**Fonte: Autor**

Após a identificação desse problema no Lote 1, decidiu-se aumentar a distância entre o substrato e o cadinho em 2 cm, alcançando um total de 11,4 cm. Essa modificação reduziu muito o problema nos filmes mais distantes da fonte, e, por isso, a mesma distância foi mantida nos lotes subsequentes. Além disso, a partir do Lote 3, adotou-se a deposição de uma camada *buffer* de germânio, com espessura aproximada de 3 nm a 4 nm, entre o estanho e o substrato, com o intuito, como proposto por Bang et al. (2019), de aumentar a fixação do estanho no substrato.

Os filmes dos Lotes 2 a 5 serão, a partir de agora, identificados por nomes que refletem suas principais características. A Tabela 1 apresenta esses filmes, juntamente com as particularidades de sua fabricação.

## 4.4 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

### 4.4.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)

O princípio de funcionamento da AFM fundamenta-se na varredura da superfície do material estudado por meio de uma ponta fina, que atua como uma sonda. Durante a varredura, a ponta interage com os átomos da amostra por forças de van der Waals,

**Tabela 1 – Dados de Deposição dos Filmes Finos**

Nome	Espessura (nm)		Temperatura (K)
	Sn	Ge	
Sn77K-170nm	167	-	77
SnGe77K-180nm	176	3,2	77
SnGe300K-170nm	167	3,5	300
SnGe77K-840nm	835	4,6	77

causando variações em seu movimento, que são mapeadas pela deflexão angular de um feixe de laser refletido, permitindo assim a obtenção da topografia da amostra. A medição foi conduzida utilizando o *Tapping Mode*, que mantém a ponta oscilando em sua frequência de ressonância, tocando brevemente a superfície da amostra e, em seguida, se afastando, permitindo determinar a topografia da amostra de maneira menos invasiva em comparação ao *Contact Mode*, que mantém a ponta em contato contínuo com a superfície. A partir da comparação entre a topografia da superfície do substrato e a do filme de estanho, é possível determinar sua espessura. O AFM foi feito utilizando um microscópio Bruker modelo Nanoscope V no LCE (Laboratório de Caracterização Estrutural), DEMa (Departamento de Engenharia de Materiais) da UFSCar (Universidade Federal de São Carlos).

#### 4.4.2 Difração de Raios X (DRX)

As diferentes formas alotrópicas do estanho desempenham um papel determinante na existência da supercondutividade. Entre 13,2 °C e 161 °C, o estanho é estável na configuração tetragonal de corpo centrado, conhecida como fase  $\beta$  ou estanho branco. Nessa fase, o estanho é um material supercondutor. Por outro lado, quando exposto por longos períodos de tempo a temperaturas inferiores a 13,2 °C, o estanho se transforma na fase  $\alpha$ , também chamada de estanho cinza, que possui estrutura cristalina cúbica tipo diamante. Nessa fase, o material não exibe a supercondutividade (FIORUCCI; BENEDETTI; OLIVEIRA, 2012).

A Difração de Raios X (DRX) permite identificar a estrutura cristalina e as fases presentes no material, possibilitando a determinação da alotropia dos filmes de estanho. O método consiste em incidir feixes de raios-X sobre amostras cristalinas, e, como o comprimento de onda da radiação de raios-X é da mesma ordem de grandeza das distâncias interplanares dos cristais, esses feixes são espalhados de acordo com a estrutura cristalina do material alvo, resultando na formação de padrões de interferência construtiva e destrutiva. Ao variar o ângulo de incidência dentro de um determinado intervalo, obtém-se um difratograma, no qual os picos aparecem em posições específicas e características do material analisado. Comparando-o com difratogramas disponíveis na literatura, é possível obter informações detalhadas sobre sua composição e estrutura (CULLITY; STOCK, 2014). Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro Shimadzu LabX XRD-6100

do DF da UFSCar.

#### 4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

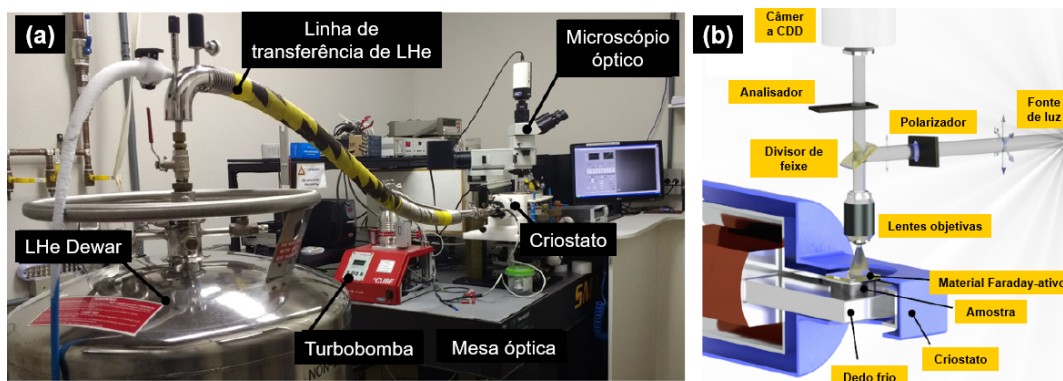
O MEV proporciona imagens da superfície da amostra com resolução espacial nanométrica, o que possibilita a análise dos tamanhos e distribuições de grãos e poros na superfície dos diferentes filmes. Isso é possível porque, ao invés de usar fótons, como um microscópio óptico convencional, o microscópio eletrônico de varredura utiliza um feixe acelerado de elétrons de pequeno diâmetro, guiado por lentes eletromagnéticas e bobinas de deflexão, para percorrer a região superficial da amostra, ponto a ponto. A detecção da interação dos elétrons com os átomos da amostra propicia a formação de uma imagem (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). As imagens de MEV foram realizadas por meio de um microscópio FEI Magellan 400 L no LCE/DEMa da UFSCar.

#### 4.5 IMAGEAMENTO MAGNETO-ÓTICO (MOI)

A distribuição espacial do campo magnético dos filmes finos foi obtida por meio da técnica de Imageamento Magneto-Ótico. A técnica se baseia no efeito Faraday, em que o plano de polarização linear de um feixe de luz é girado quando atravessa um material dito Faraday ativo. A rotação do plano de polarização é proporcional à magnitude da componente perpendicular do campo de indução local. Logo, ao mensurar essa rotação, é possível gerar uma imagem da distribuição do fluxo magnético da amostra, em que a intensidade luminosa de cada pixel corresponde qualitativamente a um valor de  $\vec{B}$  (ROUSSEL, 2007).

Desde 2010, o GSM possui a sua própria instalação de MOI, baseada no arranjo experimental do Prof. Tom H. Johansen, da Universidade de Oslo. A Figura 13a exibe uma foto da estação experimental de MOI do GSM com seus principais componentes. Para obter as imagens de MOI, os filmes finos de estanho são limpos para obter um bom contato com o sensor e, dessa forma, melhorar a qualidade das imagens. O sensor é composto de um de 100 nm de alumínio, que atua como um espelho, um MOL (*Magneto-Optical Layer*), que exerce a função de material Faraday ativo e um substrato transparente adequado. Na montagem, o sensor é colocado diretamente sobre o filme de Sn, que é montado sobre o dedo-frio. Essa montagem é então inserida no criostato, que, para alcançar baixíssimas temperaturas, é evacuado por uma bomba turbomolecular para evitar ao máximo troca de calor com o ambiente. O criostato é alimentado por hélio líquido, sendo armazenado em um vaso Dewar, bombeado para a linha de transferência até chegar no dedo-frio, onde troca calor. Além disso, para proporcionar o melhor controle da temperatura, um aquecedor foi acoplado no sistema. Para gerar campo magnético perpendicular ao filme, duas bobinas são posicionadas ao redor do criostato. O mecanismo para produzir as imagens do campo, como mostrado na Figura 13b, funciona da seguinte forma: um feixe de

luz é emitido, passa por um polarizador e um divisor de feixe, que o redireciona para o dedo frio, e depois para o MOL, que o rotaciona em um certo ângulo. Por causa do espelho de alumínio, o feixe passa novamente pelo MOL, que o rotaciona mais uma vez, e, em seguida, passa novamente pelo divisor, segue para um analisador e, finalmente, é captado por uma câmera CCD, que proporciona imagens da distribuição do campo magnético. Quase todo o aparato experimental é montado sobre uma mesa óptica equipada com sistema de suspensão pneumática para evitar vibrações indesejadas (MOTTA, 2013; PINHEIRO, 2019; GOMES, 2023).



**Figura 13 – (a) Fotografia da estação experimental de MOI no GSM, UFSCar, Brasil. (b) Ilustração esquemática do arranjo experimental da MOI.**

Fonte: Adaptado de Pinheiro (2019)

Nas imagens adquiridas com a MOI, em virtude da iluminação heterogênea, efeitos de polarização localmente dependentes nos componentes ópticos e defeitos no MOI, não é possível associar de forma inequívoca o brilho dos pixels a um único valor do campo magnético, além de que a relação entre intensidade luminosa e o campo magnético não é linear. Para analisar as imagens quantitativamente e eliminar o máximo de erros, as imagens são processadas por um algoritmo no software MATLAB desenvolvido pelo próprio grupo de pesquisa. Assim, para cada montagem do sistema de MOI, é feito um protocolo de calibração, que, por meio desse algoritmo, permite a conversão do brilho de cada pixel em um valor da densidade de fluxo magnético  $\vec{B}$  (PINHEIRO, 2019).

## 5 RESULTADOS

Neste capítulo, serão inicialmente discutidos os resultados obtidos na caracterização estrutural dos filmes Sn77K-170nm, SnGe77K-180nm, SnGe300K-170nm e SnGe77K-840nm, utilizando as técnicas de MEV, DRX e, no caso do Sn77K-170nm, também AFM. Posteriormente, serão analisados os resultados obtidos na caracterização magnética por meio de MOI para os mesmos filmes.

### 5.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Na Figura 14 são apresentados os difratogramas das quatro amostras analisadas, juntamente com os difratogramas de referência disponíveis no banco de dados *Crystallography Open Database* (COD), para o estanho nas fases  $\alpha$  (ID 7222459) e  $\beta$  (ID 15134488) e para o silício (ID 9011644) (OEHL et al., 2015; LEE; RAYNOR, 1954; HANFLAND et al., 1999). A análise foi realizada utilizando o *software OpenXRD*. Tanto pela taxa de concordância fornecida pelo próprio programa quanto por simples inspeção visual, conclui-se que todos os filmes estão na fase  $\beta$ , confirmando que estão na fase que possui a transição supercondutora.

No caso da amostra SnGe300K-170nm, a intensidade e a disposição dos picos principais sugerem uma preferência de crescimento em direções cristalinas específicas. Enquanto os outros filmes parecem policristalinos, com distribuição aleatória.

Hishita (HISHITA et al., 2004) utilizou evaporação convencional para a preparação de filmes finos de estanho com espessuras variando de 14 nm a 360 nm, depositados em substratos de vidro e submetidos a temperaturas entre 300 K e 400 K, ou seja, suas condições experimentais são bastante próximas às empregadas na preparação do SnGe300K-170nm. Hishita também realizou a caracterização estrutural dos filmes por DRX e constatou que eles apresentavam crescimento preferencial na direção (200), como observado na amostra SnGe300K-170nm. Isso pode ser explicado pelo fato de que, com o aumento da temperatura do substrato, os átomos dispõem de energia em excesso durante o processo de formação dos filmes, o que aumentaria sua capacidade de difusão na superfície do substrato e promoveria a cristalização orientada dos filmes finos de estanho.

Além disso, a análise permitiu observar possivelmente a ausência de contaminação cruzada, já que não foram detectadas fases de outros elementos, como o Pb, que são normalmente evaporados na câmara e o *software* identificou apenas pouquíssimos traços de silício e germânio.

Na Figura 15 são apresentadas imagens de MEV dos filmes Sn77K-170nm, SnGe77K-180nm, SnGe300K-170nm e SnGe77K-840nm, obtidas com detector do tipo ETD (*Everhart-Thornley Detector*) no modo *immersion*, com tempo de varredura de 30  $\mu$ s e ampliação de

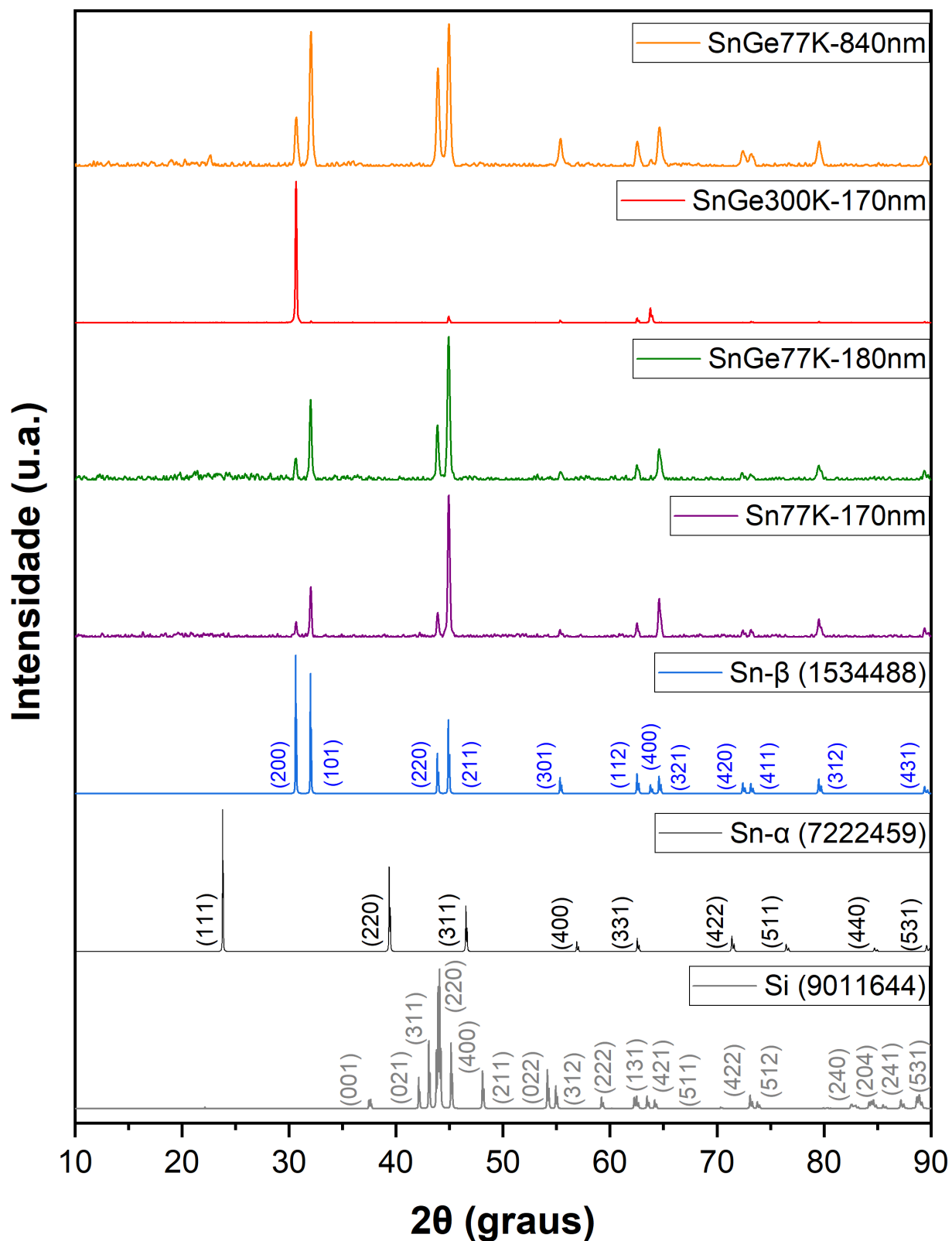
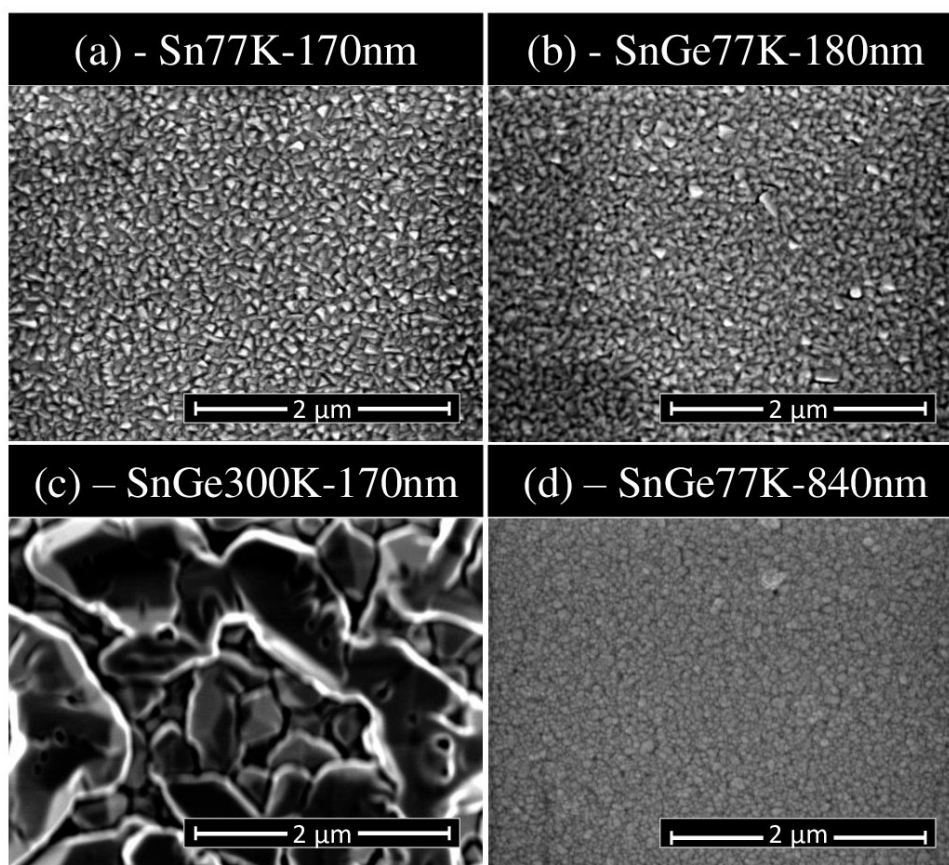


Figura 14 – Difractogramas dos filmes Sn77K-170nm, SnGe77K-180nm, SnGe300K-170nm e SnGe77K-840nm comparados com os difractogramas da literatura para o estanho nas fases  $\beta$  e  $\alpha$  e para o silício.

80.000 vezes. Os filmes Sn77K-170nm e SnGe77K-180nm, apresentados nos painéis (a) e (b), exibem uma morfologia de grãos uniformes, com tamanhos na faixa dos nanômetros. O filme SnGe300K-170nm, ilustrado na Figura 15(c), apresenta uma morfologia distinta, caracterizada por grãos de maior tamanho e maior variação em suas formas e dimensões. Já o filme SnGe77K-840nm, mostrado no painel (d), possui grãos menores e uma distribuição de tamanhos uniforme, semelhante à observada nos dois primeiros painéis.

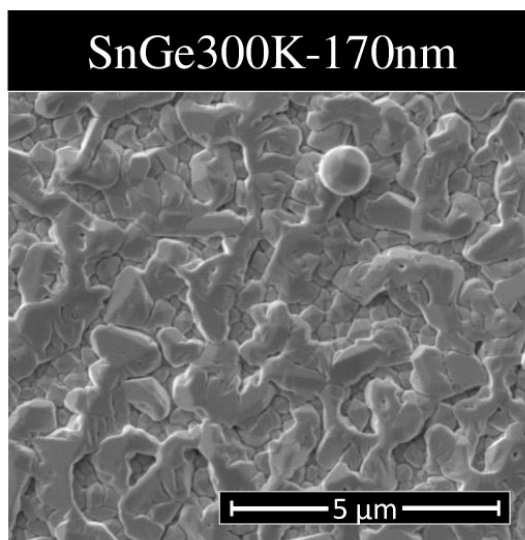


**Figura 15** – Imagem de MEV dos filmes Sn77K-170nm, SnGe77K-180nm, SnGe300K-170nm e SnGe77K-840nm com ampliação de 80.000 vezes.

Para melhor visualização da morfologia, na Figura 16, é exibida a imagem de MEV do filme SnGe300K-170nm, utilizando detector do tipo ETD no modo *field-free*, com tempo de varredura de 10  $\mu$ s e ampliação de 30.000 vezes. Essa micrografia apresenta tamanhos de grãos variados, sendo possível verificar que alguns grãos maiores passaram pelo processo de crescimento a partir de grãos menores, que pode ser explicado pela temperatura mais alta de deposição.

Em todas as imagens de MEV, foi utilizada voltagem de aceleração dos elétrons de 2 kV, corrente de 25 pA e distância entre a amostra e a lente objetiva variando de 1,6 mm a 2,1 mm.

Para uma análise mais precisa, a contagem do tamanho dos grãos foi realizada com o auxílio do programa *ImageJ*, permitindo a construção dos histogramas correspondentes e seu ajuste a uma distribuição gaussiana, conforme apresentado na Figura 17. Com base



**Figura 16** – Imagem de MEV do filme SnGe300K-170nm com ampliação de 30.000 vezes.

nesse ajuste e assumindo um formato circular para os grãos, foi possível determinar o diâmetro médio e o desvio padrão dos grãos em cada histograma.

As amostras Sn77K-170nm e SnGe77K-180nm foram fabricadas de maneira semelhante, e a comparação de seus dados indica que a adição de uma fina camada de germânio durante a deposição contribui para a redução do tamanho dos grãos e para o aumento da homogeneidade. Por outro lado, ao comparar o filme Sn77K-840nm com o SnGe77K-180nm, observa-se que a maior evaporação de estanho parece ter resultado na diminuição do tamanho dos grãos e na redução da homogeneidade.

A amostra SnGe300K-170nm apresenta uma estrutura disforme, com dimensões significativamente maiores em comparação às demais. Resultados semelhantes foram reportados por Hishita et al. (2004). Além disso, observa-se a presença de vários poros nas imagens, conferindo a essa amostra uma microestrutura única e distinta em relação aos outros filmes. Esses aspectos ressaltam a grande influência da temperatura do substrato na formação da microestrutura dos filmes.

Por conta de problemas no equipamento do LCE, foi possível realizar a análise da espessura por AFM apenas do filme Sn77K-170nm. Utilizou-se um cantilever RTESPA-25 com uma ponta de raio entre 8 nm e 12 nm, que varreu uma área de  $360 (\mu\text{m})^2$  no degrau entre o filme e o substrato. A topografia dessa região está apresentada na Figura 18a. A partir disso, foram obtidos os perfis de altura do filme, Figura 18b. Embora a medição não tenha sido feita em toda a extensão da amostra, a diferença de altura observada no gráfico indica que o filme possui uma espessura aproximada de 180 nm, em satisfatória concordância com a espessura nominal prevista de 170 nm.

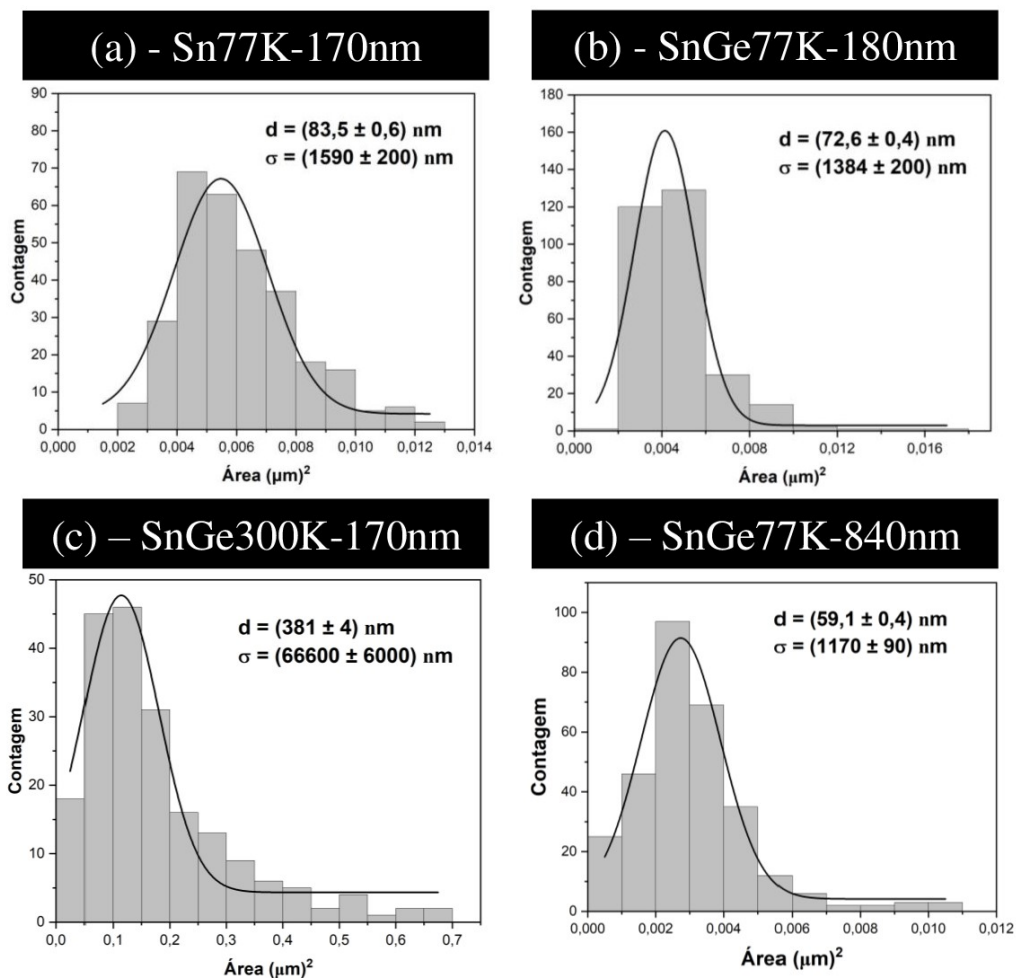


Figura 17 – Histogramas do tamanho de grão para os filmes Sn77K-170nm, SnGe77K-180nm, SnGe300K-170nm e SnGe77K-840nm.

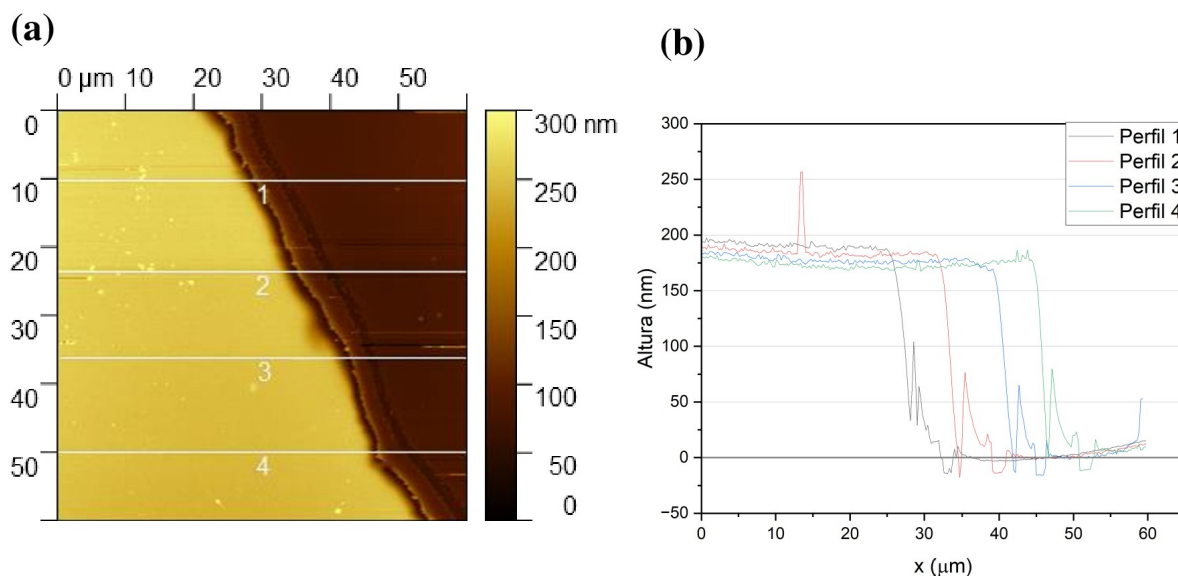
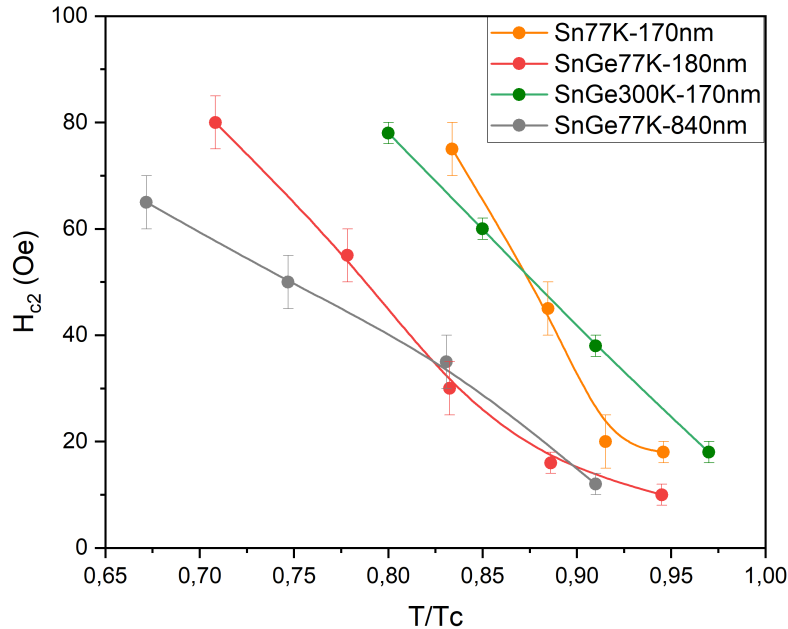


Figura 18 – (a) Imagem de AFM do filme Sn77K-170nm com as linhas indicando as regiões nas quais os perfis (b) foram obtidos.

## 5.2 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

A temperatura crítica  $T_c$  dos filmes pode ser estimada por meio da MOI, seguindo um procedimento que consiste em resfriar o material até uma temperatura significativamente inferior a  $T_c$  na presença de um campo magnético. Em seguida, o campo é removido, mas o fluxo magnético permanece aprisionado no interior do filme devido à presença de centros de *pinning*. Então, a temperatura é aumentada, e imagens de magneto-óptica são registradas até que se atinja um valor seguramente superior a  $T_c$ . Posteriormente, a análise das imagens obtidas permite determinar a temperatura na qual não há mais contraste do fluxo na imagem do filme, identificando assim a temperatura crítica  $T_c$  do material examinado.

Realizando um processo muito similar, só que mantendo uma temperatura  $T < T_c$  e dessa vez, variando o campo magnético, foi possível medir em qual valor de campo o filme é totalmente penetrado por ele, ou seja, determinar o campo crítico  $H_{c2}$  em que o filme deixa o estado supercondutor. Este procedimento foi efetuado em algumas temperaturas diferentes para todos os filmes estudados. Os dados recolhidos possibilitaram a construção dos diagramas HT (campo aplicado-temperatura) apresentados na Figura 19.



**Figura 19 – Diagrama HT de todos os filmes estudados.**

Ao derivar e combinar as Equações 13 e 10 obtém-se:

$$\xi(0) = \sqrt{\frac{-\Phi_0}{2\pi\mu_0 T_c \alpha}} \quad (17)$$

em que  $\alpha$  representa a derivada de  $H_{c2}(T)$  em relação à temperatura. Considerando apenas valores de  $H_{c2}(T)$  próximos de  $T_c$ , pode-se assumir que  $H_{c2}(T)$  se comporta como uma função afim. Logo, ao utilizar os dados da Figura 19 e a Equação 17, foi possível calcular os valores de  $\xi(0)$  para os diferentes filmes. Os valores de  $\xi(0)$ , bem como os valores de  $T_c$ , estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2 – Valores calculados de  $\xi(0)$  e  $T_c$ .**

	Sn77K-170nm	SnGe77K-180nm	SnGe300K-170nm	SnGe77K-840nm
$T_c$ (K)	3,4	3,6	3,5	3,5
$\xi(0)$ (nm)	38	48	51	122

Para fins de referência, na literatura, filmes finos com espessura de 100 nm podem apresentar  $\xi(0)$  da ordem de algumas dezenas de nanômetros (BANG et al., 2019). Para o filme de maior espessura, SnGe77K-840nm, verifica-se que o valor do seu comprimento de coerência se aproxima do esperado para o caso volumétrico,  $\xi(0) = 170$  nm (MESERVEY; SCHWARTZ, 1969). A temperatura crítica nominal do estanho é  $T_c = 3,72$  K (TINKHAM, 2004). Portanto, os resultados estão em concordância com a literatura.

Na Figura 20, é apresentado um conjunto de imagens magneto-ópticas já convertidas para densidade de fluxo magnético  $B_z$  segundo o protocolo descrito na Seção 4.5. Elas foram registradas com o aumento progressivo do campo magnético a uma mesma temperatura de 2,8 K. Optou-se por selecionar as imagens com valores de campo de 4 Oe, 8 Oe e 12 Oe, e por não exibir o filme SnGe77K-180nm, pois, ao ser submetido ao imageamento magneto-óptico, revelou uma fissura que comprometeu a qualidade de suas imagens. Adicionalmente, abaixo de cada imagem, foram traçados os perfis médios do campo magnético em uma região retangular indicada pelas faixas verdes.

Como previsto pelo modelo de Bean, discutido na Seção 2.6, as imagens e os perfis demonstram: o aumento do campo magnético nas bordas para além do campo aplicado, devido aos efeitos de desmagnetização; a blindagem magnética ou efeito Meissner no interior dos filmes; e o avanço da frente de fluxo magnético em direção ao centro do filme, sendo menos pronunciado nas diagonais. No entanto, observa-se uma frente de fluxo irregular e uma penetração não homogênea do fluxo magnético. Essa penetração não uniforme nas quatro bordas pode indicar uma leve variação da espessura do filme, como mostrado por L. B. Pinheiro, (PINHEIRO et al., 2019; PINHEIRO et al., 2022)

Ademais, há a penetração de fluxo não uniforme ao longo de uma mesma borda, provavelmente, decorrente de defeitos não intencionais na borda ou de variações locais nas propriedades do material. Isso evidencia uma geometria de penetração parabólica que é identificada por linhas escuras, chamadas linhas de descontinuidade, deixando marcas visíveis no perfil do fluxo magnético (BRISBOIS et al., 2016).

Comparando os filmes Sn77K-170nm e o SnGe300K-170nm, percebe-se que, para os mesmos valores de campo aplicado, a penetração do campo é bem menor no SnGe300K-

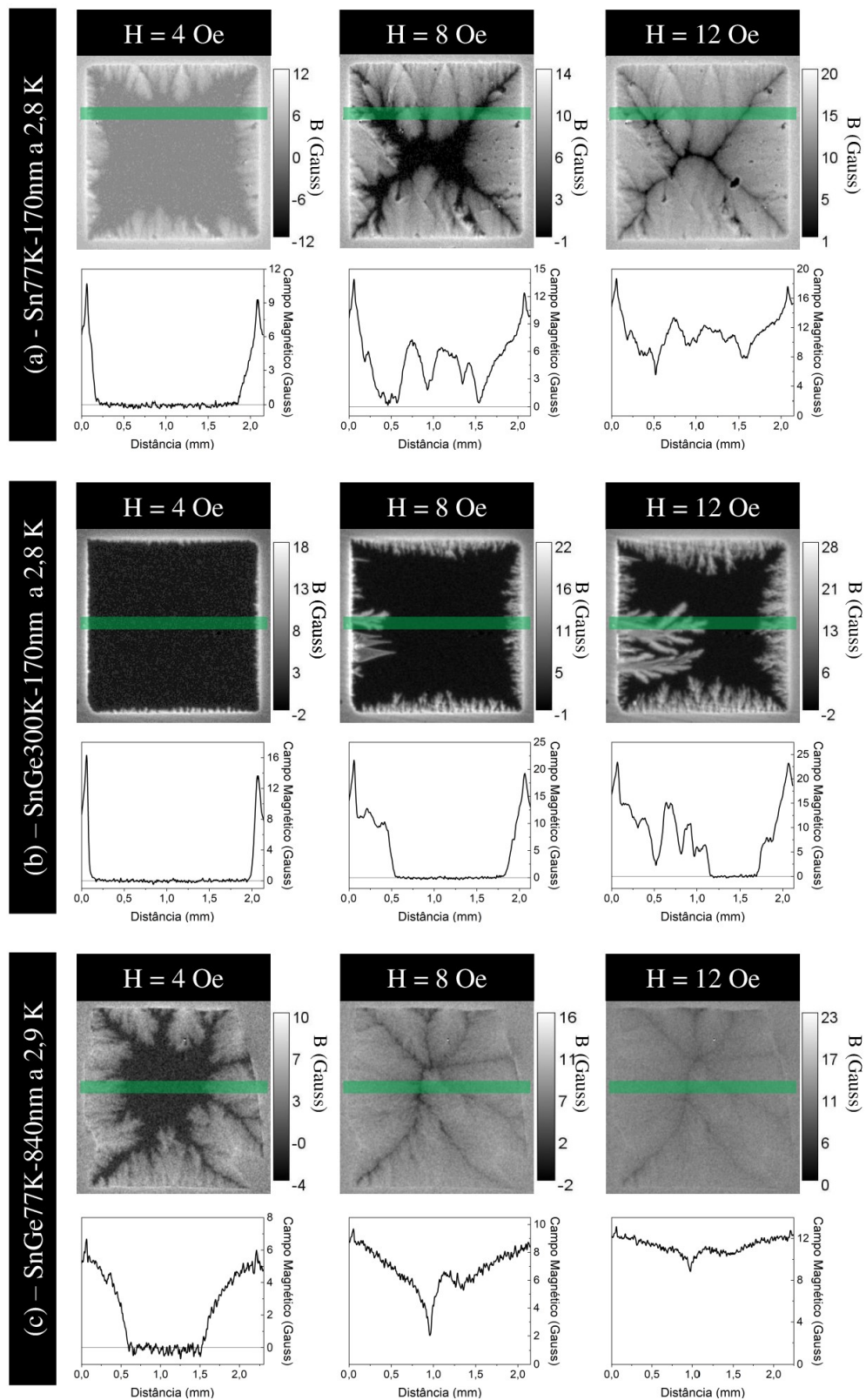
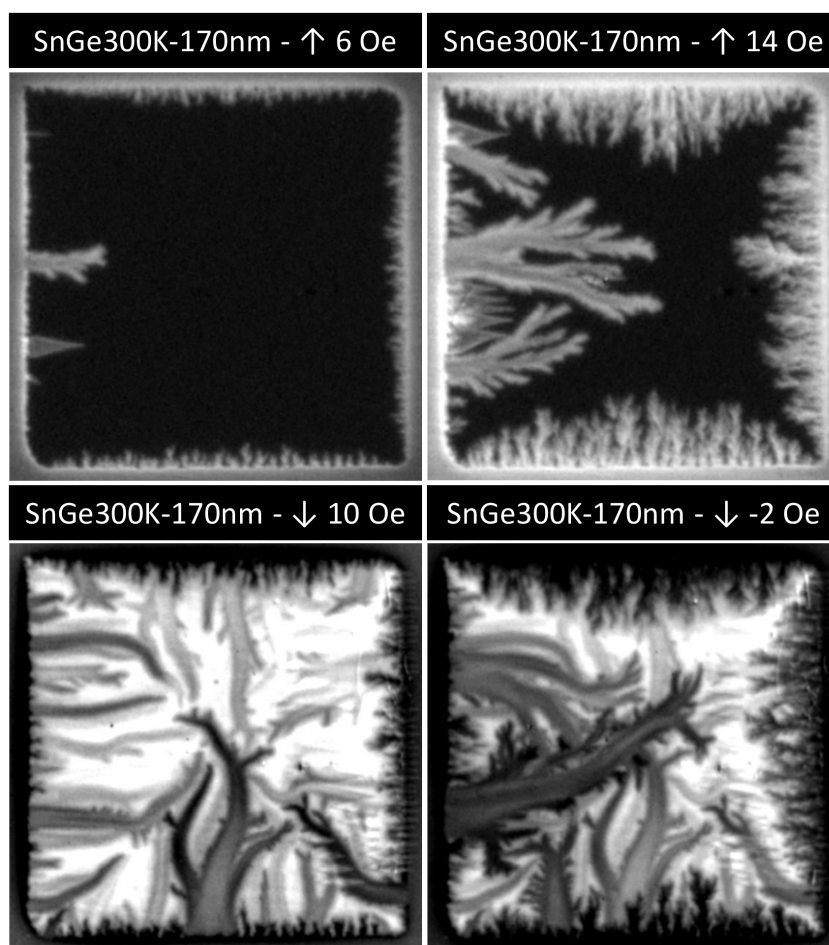


Figura 20 – Conjunto de imagens magneto-ópticas obtidas a 2,8 K para campos de 4 Oe, 8 Oe e 12 Oe dos filmes Sn77K-170 nm, SnGe300K-170 nm e SnGe77K-840 nm. Abaixo de cada imagem, são apresentados os perfis médios do campo magnético nas regiões destacadas pelas faixas verdes.

170nm, indicando assim que o mesmo possui uma maior densidade de corrente crítica  $J_c$ . Embora na imagem do SnGe300K-170 a 8 Oe, haja a formação de manchas em formato de triângulos, que evidenciam a movimentação dos domínios magnéticos da MOL, observa-se claramente a presença de avalanches de fluxo relativamente grandes e com ramificações dendríticas. Avalanches se manifestam tipicamente na faixa de 0,1 a 0,5  $T_c$ . Porém, esse fenômeno ocorreu inesperadamente em uma temperatura de  $\frac{T}{T_c} = 0,8$ , o que indica um ótimo contato térmico do sistema e que, como sugerido por Hontsu et al. (1998), um filme orientado em um único plano apresenta propriedades supercondutoras melhores do que um orientado aleatoriamente. Essa é a primeira vez que foi observada avalanches via MOI em filmes finos de estanho.



**Figura 21** – Imagens de magneto-óptica do filme SnGe300K-170nm, registradas em 2,75 K, evidenciam avalanches e antiavalanches de fluxo após o aumento e a diminuição do campo externo, conforme indicado pelas setas acima de cada imagem.

Mantendo a temperatura constante em 2,75 K, o campo magnético foi inicialmente variado de 0 Oe a 100 Oe e, em seguida, diminuído até -100 Oe e aumentado novamente até 100 Oe. Dessa forma, foi possível registrar avalanches e antiavalanches no filme SnGe300K-170nm com diferentes formatos, como mostrado na Figura 21.

Outro aspecto importante é que, embora a espessura crítica para o estanho seja de 180 nm, (DOLAN, 1974), e o SnGe77K-840nm ultrapasse 800 nm, ele ainda é um supercondutor do tipo II. Isso deve ocorrer pelo fato dos defeitos influenciarem, via limite sujo, o valor das grandezas  $\xi$  e  $\lambda$ , resultando em um valor de  $\kappa$  maior que  $\frac{\sqrt{2}}$ .

Um próximo passo natural seria a realização de medidas de resistência elétrica em função da temperatura para determinar  $\lambda$ , pois, uma vez que  $\xi$  é conhecido, seria possível determinar  $d_c$  para as condições de deposição da evaporadora do laboratório. Ademais, futuros trabalhos podem explorar a realização de deposições em outras temperaturas e em taxas de evaporação maiores, já que no fim da realização desse trabalho, o GSM adquiriu uma nova fonte AC capaz de fornecer até 200 A de corrente máxima.

## 6 CONCLUSÃO

Os resultados obtidos na caracterização estrutural e magnética dos filmes finos de estanho analisados permitiram explorar as suas propriedades estruturais e supercondutoras e correlacioná-las com as condições de deposição.

A análise dos difratogramas mostrou que, independentemente do procedimento de deposição, todos os filmes encontram-se na fase  $\beta$ , podendo, portanto, ser supercondutores. As imagens de MEV evidenciaram que a adição de uma fina camada de germânio entre o estanho e o substrato de silício já foi o suficiente para gerar mudanças na microestrutura dos filmes, mas principalmente na adesão dos filmes. Dependendo dos parâmetros utilizados na evaporação térmica, observou-se variações no tamanho dos grãos, na homogeneidade, na presença de fissuras e defeitos micrométricos, bem como a formação de poros. Em particular, a temperatura de deposição demonstrou influenciar a direção de crescimento cristalino do filme.

A caracterização magnética via MOI permitiu verificar o comportamento previsto pelo modelo de estado crítico de Bean. E, notavelmente, registrou-se a ocorrência de avalanches de fluxo no SnGe300K-170nm a temperaturas relativamente altas, além da presença de anti-avalanches com formatos exóticos, fenômenos que estão relacionados a uma maior densidade de corrente crítica do filme crescido em 300 K.

Este estudo proporcionou uma visão abrangente da influência das condições de crescimento sobre as propriedades supercondutoras dos filmes finos. O conhecimento adquirido pode auxiliar no aprimoramento de processos de deposição futuros e na determinação da espessura crítica  $d_c$  para os filmes de estanho produzidos no laboratório, possibilitando assim o estudo e pesquisas de sistemas supercondutores mais complexos, como, por exemplo, sistemas supercondutores híbridos formados por camadas de filmes supercondutores de diferentes tipos.

## REFERÊNCIAS

- AVOURIS, P.; HEINZ, T. F.; LOW, T. **2D Materials**. [S.l.]: Cambridge University Press, 2017.
- BANG, W. et al. Characterization of superconducting sn thin films and their application to ferromagnet-superconductor hybrids. **Thin Solid Films**, Elsevier, v. 676, p. 138–143, 2019.
- BRISBOIS, J. et al. Magnetic flux penetration in nb superconducting films with lithographically defined microindentations. **Physical Review B**, v. 93, n. 5, p. 054521, 2016.
- COLAUTO, F.; MOTTA, M.; ORTIZ, W. Controlling magnetic flux penetration in low- $t_c$  superconducting films and hybrids. **Superconductor Science and Technology**, IOP Publishing, v. 34, n. 1, p. 013002, 2020.
- COSTA, M.; PAVAO, A. C. Superconductivity: a century of challenges and overcoming. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, SciELO Brasil, v. 34, p. 2602–2615, 2012.
- CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3. ed. Harlow, Essex: Pearson Education, 2014. ISBN 978-1-292-04054-7.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. [S.l.]: EdiPUCRS, 2007.
- DELFT, D. V.; KES, P. The discovery of superconductivity. **Physics today**, AIP Publishing, v. 63, n. 9, p. 38–43, 2010.
- DOLAN, G. Critical thicknesses for the transition from intermediate-to mixed-state behavior in superconducting thin films of pb, sn, and in. **Journal of Low Temperature Physics**, Springer, v. 15, n. 1, p. 133–160, 1974.
- Electrical eLibrary. **O fenômeno da supercondutividade**. 2019. Acesso em: 29 dez. 2024. Disponível em: <<https://www.electricalibrary.com/2019/11/27/o-fenomeno-da-supercondutividade/>>.
- FIORUCCI, A. R.; BENEDETTI, E.; OLIVEIRA, N. Os alótropos do estanho. **Química Nova na Escola**, [s. l.], v. 34, n. 3, p. 124–130, aug 2012.
- FORREST, A. M. Meissner and ochsenfeld revisited. **European Journal of Physics**, IOP Publishing, v. 4, n. 2, p. 117, 1983.
- GINZBURG, V. L.; LANDAU, L. D. On the theory of superconductivity. **Zhurnal Eksperimental’noi i Teoreticheskoi Fiziki**, v. 20, p. 1064–1082, 1950.
- GOMES, C. C. Q. **Crescimento e caracterização de filmes finos supercondutores de chumbo**. 2023. TCC - Bacharelado em Física, Universidade Federal de São Carlos.
- HANFLAND, M. et al. Crystal structure of the high-pressure phase silicon vi. **Physical Review Letters**, v. 82, p. 1197–1200, 1999. Locality: synthetic, Sample: at P = 38.4 GPa, Phase VI.

- HISHITA, S. et al. Sn film deposition on silica glass substrates. **Thin Solid Films**, v. 464-465, p. 146–149, 2004.
- HONTSU, S. et al. Formation of c-axis oriented  $yba_2cu_3o_{7-y}$  thin film on amorphous substrates with al(111) buffer layer. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 37, n. 8, p. 4358–4361, 1998.
- KOMENDOVÁ, L.; MILOŠEVIĆ, M.; PEETERS, F. Soft vortex matter in a type-i/type-ii superconducting bilayer. **Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics**, APS, v. 88, n. 9, p. 094515, 2013.
- LEE, J.; RAYNOR, G. The lattice spacings of binary tin-rich alloys. **Proceedings of the Physical Society, London**, v. 67, p. 737–747, 1954.
- MESERVEY, R.; SCHWARTZ, B. Superconductivity. In: PARKS, R. (Ed.). **Superconductivity**. New York: Marcel Dekker, 1969. p. 117–191.
- MOTTA, M. Flux avalanches in patterned superconducting thin films: ac susceptibility, morphology and related studies. Universidade Federal de São Carlos, 2013.
- NARLIKAR, A. V. (Ed.). **The Oxford Handbook of Small Superconductors**. Oxford: Oxford University Press, 2017. ISBN 978-0-19-873816-9.
- OEHL, N. et al. In situ x-ray diffraction study on the formation of -sn in nanocrystalline sn-based electrodes for lithium-ion batteries. **CrystEngComm**, v. 17, p. 8500, 2015.
- OSTERMANN, F. **Supercondutividade**. [S.l.]: Editora Livraria da Física, 2005.
- PEARL, J. Current distribution in superconducting films carrying quantized fluxoids. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 5, n. 4, p. 65–66, 1964.
- PEDROSO, O. A. Trabalho de Conclusão de Curso, **Melhorias no sistema de controle de espessura de filmes finos metálicos supercondutores depositados por evaporação térmica convencional**. 2018.
- PINHEIRO, L. B. L. G. **Imageamento magneto-ótico quantitativo em filmes finos supercondutores bicamada e com gradiente nanométrico de espessura**. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de São Carlos, 2019. Disponível no Repositório Institucional da UFSCar. Disponível em: <<https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/13011>>.
- PINHEIRO, L. B. L. G. et al. Magnetic flux penetration in nanoscale wedge-shaped superconducting thin films. **Physical Review B**, v. 106, n. 22, p. 12–pg., December 27 2022. (21/08781-8).
- PINHEIRO, L. B. L. G. et al. Imaging flux avalanches in  $v_3si$  superconducting thin films. **IEEE Transactions on Applied Superconductivity**, v. 29, n. 5, August 2019. (17/24786-4, 07/08072-0, 18/16193-6).
- POOLE-JR., C. P.; FARACH, H. A.; CRESWICK, R. J. **Superconductivity**. 2. ed. Amsterdam: Academic Press, 2007. ISBN 978-0-12-088761-3.
- REIF-ACHERMAN, S. Liquefaction of gases and discovery of superconductivity: two very closely scientific achievements in low temperature physics. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 33, n. 2, 2011.

---

ROUSSEL, M. **Magneto-optical imaging in superconductors**. Tese (PhD thesis) — University of Wollongong, 2007. Theses Collection.

SCHMIDT, V. V. **The physics of superconductors: Introduction to fundamentals and applications**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013.

SRIVASTAVA, A. K.; SAKTHIVEL, P. Quartz-crystal microbalance study for characterizing atomic oxygen in plasma ash tools. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 19, n. 1, p. 97–100, 2001.

TINKHAM, M. **Introduction to superconductivity**. [S.l.]: Courier Corporation, 2004. v. 1.

ZELDOV, E. et al. Magnetization and transport currents in thin superconducting films. **Physical Review B**, APS, v. 49, n. 14, p. 9802, 1994.