

BR9230225

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO / NIS-BR -- 2987

INSTITUTO DE FÍSICA

FILMES SUPERCONDUTORES DO SISTEMA YB₂C₁O

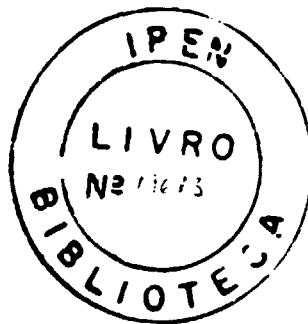
ALVARO LUIS COELHO

Dissertação submetida ao

Instituto de Física

para obtenção do título de

Mestre em Ciências



Orientador:

Prof. Dr. Spero Penha Morato

SÃO PAULO

1991

*À memória de meu avô, ESTEVAN, que
soube ser sábio enquanto em vida.*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todas pessoas que proporcionaram meios para que este trabalho pudesse ser realizado e de modo peculiar:

ao Dr. Spero P. Morato, por sua orientação e pela oportunidade de pesquisa e apoio no decorrer do trabalho;

à Dra. Diva G. Leme, pela co-orientação, constantes sugestões, amizade e discussões na elaboração do texto;

ao Marcos T.D. Orlando, pelas medidas de resistência elétrica AC e efeito Meissner, pela amizade e discussões proveitosas;

ao Luis G. Martinez e Oscar I. Kudo, pelas medidas de difração de raio X;

à Eliana N.S. Muccilo e ao Luiz Gênova pela doação dos substratos;

ao Edson P. Maldonado, pelo programa de computador que permitiu fazer os gráficos;

ao Gláucio e Florinda, pela revelação dos filmes e cópias das fotos;

a todos colegas do MEO-IPEN, pela convivência cordial;

à CAPES, pelo auxílio financeiro.

RESUMO

Filmes espessos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ foram produzidos sobre substratos de alumina e YSZ (zircônia estabilizada com ítria) utilizando-se a técnica "screen printing". Foram estudadas diversas condições experimentais, como o tempo e a temperatura de sinterização, espessura dos filmes e atmosfera de recozimento.

Os filmes obtidos foram caracterizados por difração de raios X, resistência elétrica AC, susceptibilidade magnética AC e microscopia eletrônica de varredura. Foram feitas observações, utilizando-se um microscópio ótico, da superfície e secção transversal dos filmes.

Os resultados de difração de raios X, confrontados com difratogramas universalmente aceitos como representativos da estrutura cristalina do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, revelaram a boa qualidade das amostras. Para as medidas de resistência AC como função da temperatura, foi empregada a técnica padrão de quatro pontas. Microscopia eletrônica de varredura foi utilizada na determinação da espessura dos filmes.

A técnica empregada mostrou-se viável ao estudo de filmes espessos supercondutores, sendo um método simples e de baixo custo.

ABSTRACT

Thick films of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ have been prepared on alumina and YSZ (yttria-stabilized zirconia) substrates by the screen printing technique. Several experimental conditions have been studied, for instance: sintering time, temperature, thickness and atmosphere annealed.

The resulting films have been characterized by X-ray diffraction, AC electrical resistance, AC susceptibility and scanning electron microscopy. The surface and cross-section have been observed with an optical microscope.

The X-ray diffraction patterns have been compared with a typical pattern and that has indicated the good quality of the samples. AC resistance and its temperature dependence have been measured in the standard four-probe configuration. Films thickness has been estimated in the scanning electron microscope.

This technique has been suitable for production of high T_c superconducting films being a simple and inexpensive method.

INDICE

Introdução	p. 1
1. SUPERCONDUTIVIDADE	
1.1. Conceitos básicos	3
1.2. Filmes	13
2. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	
2.1. Materiais utilizados	17
2.2. Metodologia de produção	17
2.3. Equipamentos experimentais	19
2.4. Métodos de caracterização	21
2.4.1. Raio X	21
2.4.2. Efeito Meissner	22
2.4.3. Resistência elétrica AC	22
2.4.4. Microscopia	23
3. RESULTADOS E DISCUSSÕES	
3.1. Estudo do tempo de sinterização	25
3.2. Estudo de falhas de superfície	27
3.3. Estudo do fluxo de oxigênio	31
3.4. Discussão da corrente na medida de resistência	35
3.5. Discussão acerca da qualidade dos substratos	37
3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura	42
CONCLUSÕES	47
PROPOSTAS DE CONTINUIDADE	49
Bibliografia	50

INTRODUÇÃO

Os novos materiais cerâmicos, supercondutores em temperaturas superiores à temperatura de ebulição do nitrogênio, alteram de forma significativa as limitações práticas impostas pela barreira do hélio líquido, além de despertar interesses em teorias fenomenológicas e microscópicas da supercondutividade, estabelecidas para os metais.

Esses novos materiais poderão ser utilizados, entre outras aplicações, no transporte de energia, na construção de eletroímãs e bobinas eletromagnéticas e na fabricação de dispositivos microeletrônicos. Sua qualidade é um fator que limita as expectativas de construção de dispositivos, pois são difíceis de serem produzidos na forma de fios ou barras para utilização prática. Nesse contexto, é importante o estudo de filmes, com utilização, principalmente, no campo da microeletrônica.

O estudo dos supercondutores cerâmicos na forma de filmes não se limita apenas ao interesse tecnológico imediato, suas características podem nos ajudar a compreender o fenômeno da supercondutividade em alta temperatura. São, em geral, diferentes do composto original ("bulk"), dado a possibilidade de se produzir filmes finos com comportamentos quase bidimensionais e altamente ordenados. Nas cerâmicas policristalinas a anisotropia e disposição interior de grãos limita, de forma significativa, as propriedades de transporte.

O presente trabalho foi desenvolvido considerando a necessidade da procura de métodos alternativos de produção de filmes supercondutores, de execução simples, que sejam pouco dispendiosos e que satisfaçam alguns requisitos tecnológicos. É com esse espírito que objetiva-se aqui a otimização de condições experimentais que contribuam para a produção de filmes espessos supercondutores, bem como o estudo de técnicas de caracterização que permitam conhecer alguns aspectos da supercondutividade.

O capítulo 1 discute aspectos gerais da supercondutividade e os principais métodos empregados na produção de filmes supercondutores, destacando resultados obtidos da literatura e que serão úteis no confronto com os resultados deste trabalho.

O capítulo 2 busca proporcionar ao leitor uma idéia geral das condições materiais e recursos técnicos disponíveis, além de detalhar a metodologia utilizada na produção dos filmes. Discute os reagentes e substratos utilizados e os dispositivos de caracterização.

No capítulo 3 descreve-se os resultados experimentais obtidos, discute-se os resultados com base nas informações apresentadas no capítulo 1 e acrescenta-se interpretações com ajuda do conhecimento obtido da literatura corrente.

Conclui-se com uma discussão geral dos resultados, onde são feitos alguns comentários e sugestões para possíveis avanços nessa linha de pesquisa.

1 SUPERCONDUTIVIDADE

1.1. Conceitos básicos

O número de trabalhos e publicações acerca dos novos materiais supercondutores é enorme na literatura. Pode-se encontrar trabalhos diversos, descrevendo as mais variadas propriedades estruturais: esquemas de camadas de oxigênio, deficiência de oxigênio, estados de valência do cobre e mecanismos de acoplamento dos pares. São feitos estudos do "gap" de energia, efeito isotópico, temperatura de transição, campo crítico, corrente crítica, comprimento de coerência, profundidade de penetração, movimento dos vórtices, tunelamento e outras propriedades supercondutoras. São estudados na forma policristalina, monocristalina, de filmes finos e espessos e filmes epitaxiais.

O conhecimento desses novos materiais tem evoluído desde sua descoberta em 1988⁽¹⁾. Até o presente, muitas questões tem sido elucidadas, outras (como o mecanismo de acoplamento dos pares e a natureza dos portadores) estão sem respostas conclusivas.

Esses novos materiais são parte de uma classe de supercondutores óxidos que possuem o cobre como elemento comum. Existem quatro subgrupos principais: LaSrCuO, YBaCuO, BiSrCaCuO e TlBaCaCuO.

Para conhecermos a natureza anisotrópica desses compostos, é útil uma descrição da estrutura cristalina do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. A figura 1.1 representa a célula unitária do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ($x = 0$, o qual é representado no texto por YBCO ou fase 123).

O composto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) tem duas estruturas cristalinas, ortorrômbica e tetragonal⁽²⁾. O valor de x determina o tipo de estrutura. Para $x > 0,5$, a célula unitária é tetragonal e o composto tem o comportamento de um semiconductor. O comportamento supercondutor somente é possível na forma

ortorrômbica, com $x < 0.5$.

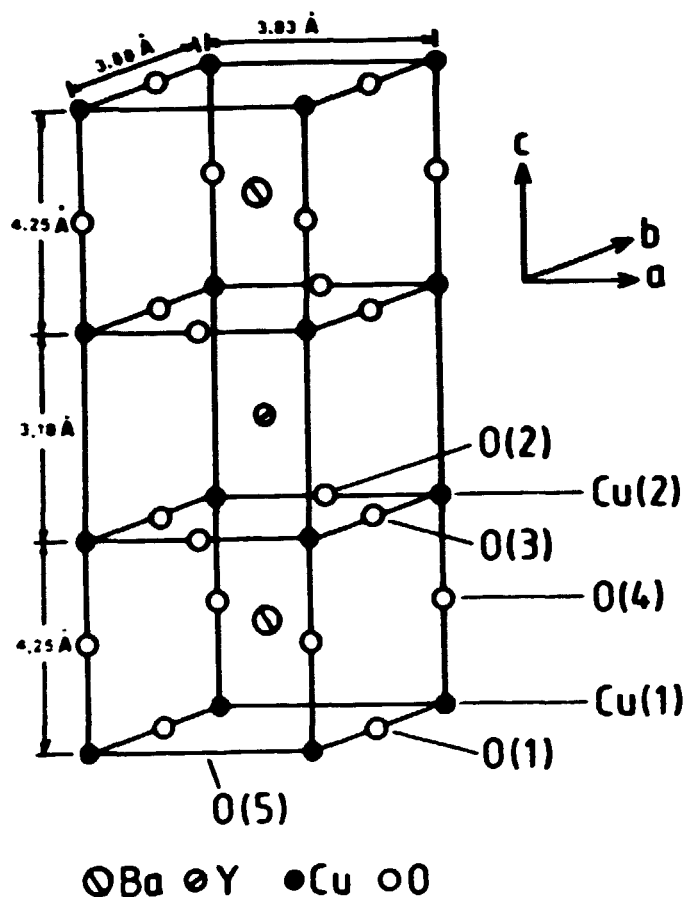


Fig. 1.1 - Estrutura cristalina do $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (2)

A célula do YBCO pode ser considerada como originária de três células unitárias do tipo da "perovskita"[¶] BaCuO_3 , onde um bário é substituído por ítrio e os oxigênios, ao nível do Y [O(4), na fig. 1.1], são removidos. Os átomos de oxigênio dos sítios O(5) estão ausentes na estrutura ortorrômbica.

¶ A perovskita é uma estrutura cúbica com fórmula geral ABO_3 .

Observando as camadas da célula unitária representada na fig. 1.1, não é difícil notar os dois planos de Cu-O [Cu(2), O(2) e O(3)] e as cadeias de Cu-O [Cu(1) e O(1)]. Isto mostra uma anisotropia acentuada nesses materiais e, ao longo do eixo c, comportam-se como semicondutores⁽⁴⁾.

Medidas de efeito Hall⁽⁴⁾ sugerem que quando os portadores de corrente se movem na direção do eixo c, eles comportam-se como elétrons. O movimento paralelo aos planos de Cu-O, tem comportamento de vacâncias. A resistência na direção do eixo c é cerca de 100 vezes maior que no plano ab. O comportamento da resistividade em função da temperatura, para ambas as direções, é representado na figura 1.2.

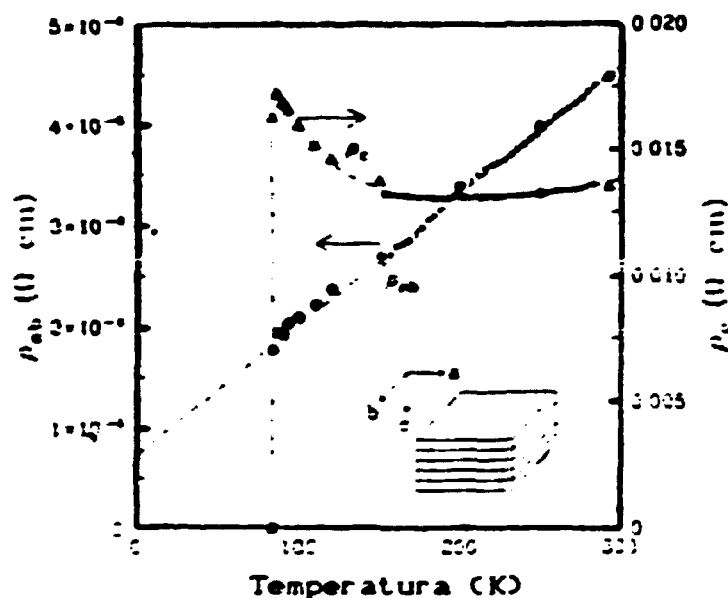


Fig. 1.2 - Comportamento resistivo de uma amostra de YBCO para duas direções diferentes do movimento de portadores.⁽⁴⁾

O conhecimento da microestrutura desses novos materiais é básico para a compreensão de sua natureza anisotrópica. A figura 1.3⁽⁵⁾ é um diagrama bastante ilustrativo dessa microestrutura: na

sua forma cerâmica ("bulk") (a), de filme fino (b) e monocristal (c).

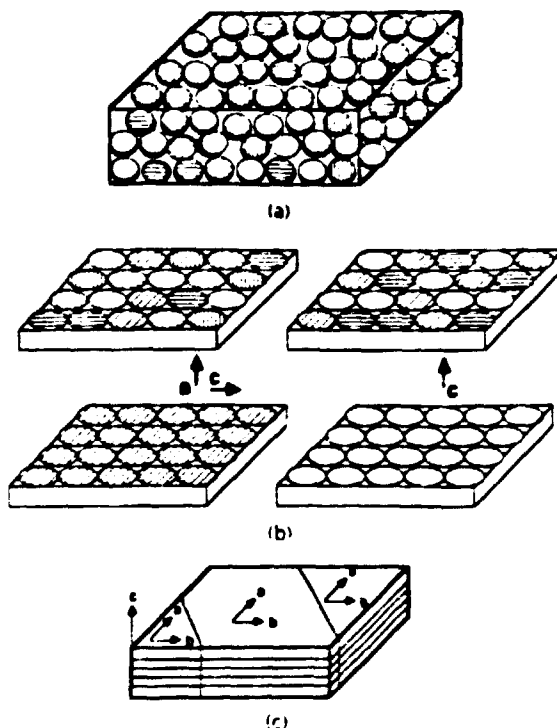


Fig. 1.3 - Representação da microestrutura dos supercondutores de alta temperatura⁽⁸⁾ : (a) cerâmica ("bulk"), (b) filme fino e (c) monocristal.

Os círculos, na figura 1.3, representam grãos individuais. Regiões claras representam superfícies que contém o plano ab e regiões escuras contém o eixo c. Nas cerâmicas policristalinas e em filmes não orientados, os grãos estão distribuídos de forma aleatória. Pode-se produzir filmes com o eixo c perpendicular ao plano do substrato ou paralelo a esse mesmo plano. Nos monocristais, todos os grãos possuem uma única orientação.

Os conceitos discutidos até o momento, ajudam a compreender um pouco a natureza do composto em estudo, além de proporcionar

argumentos úteis ao entendimento e discussão do trabalho. A anisotropia nesses óxidos é um fator que limita suas aplicações práticas. É importante estudá-los na sua forma monocristalina, ou desenvolver técnicas de alinhamento de grãos, evitando impurezas e a presença de fases espúrias e, em consequência, melhorando suas propriedades supercondutoras (como por exemplo, as propriedades de transporte).

É importante aqui esclarecer o significado de alguns termos utilizados durante o texto. Para tanto, é necessária uma volta ao passado, aos supercondutores clássicos (metais e ligas metálicas).

Em 1911, o físico holandês Heike Kamerlingh Onnes descobriu a supercondutividade, quando estudava a resistência elétrica de metais em temperaturas próximas ao zero absoluto⁽⁵⁻⁷⁾. Ele notou que a resistência elétrica do mercúrio decrescia de forma abrupta, tendendo para zero, ao resfriar este metal abaixo de 4,2K. Esta é denominada temperatura de transição do mercúrio, ou temperatura crítica (T_c), que é uma propriedade característica do espécime considerado.

A presença de um campo magnético suficientemente forte pode destruir a supercondutividade (constatado em 1913 por K. Onnes). O campo que provoca a transição, do estado supercondutor para o estado normal, é denominado de campo crítico (H_c).

Os físicos alemães W. Meissner e R. Ochsenfeld, em 1933, resfriaram um mono-cristal de estanho na presença de um campo magnético e observaram que as linhas de indução são expelidas para fora do material quando a temperatura passa por seu valor crítico (figura 1.4). Este é chamado de efeito Meissner.

Da relação (em unidades SI) $B = \mu_0(H + M)$, onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo e M a magnetização, tira-se (dado que $B = 0$ no interior do espécime):

$$H = -M,$$

ou seja, a susceptibilidade magnética (χ) é igual a -1, indicando o caráter diamagnético do supercondutor.

É importante deixar claro o tipo de comportamento magnético

dos supercondutores em questão. Quanto a esse tipo de comportamento, os supercondutores são classificados em: do tipo I e do tipo II, como será visto à seguir.

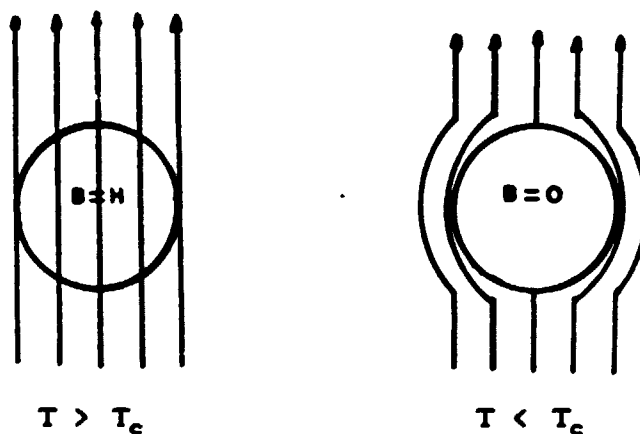


Fig. 1.4 - Efeito Meissner.

A curva de magnetização para um supercondutor do tipo I é mostrada na figura 1.5 (linha tracejada). Abaixo de H_c não há penetração de fluxo; quando o campo aplicado excede H_c , o fluxo penetra e o estado normal é restabelecido. Vale notar que a penetração do fluxo neste tipo de supercondutor, é função da geometria do espécime considerado. A situação de exclusão total de fluxo ocorre somente para um cilindro longo paralelo ao campo aplicado. Para geometrias mais complexas, o campo crítico decresce e aparece o chamado estado intermediário (para uma discussão mais detalhada, veja referências 6, 7 e 8).

Os supercondutores do tipo II comportam-se de maneira um pouco distinta. Sua curva de magnetização é representada na figura 1.5 (linha cheia). Abaixo de H_{c1} não ocorre penetração de fluxo; acima de H_{c2} , o estado normal é restabelecido. Na região entre H_{c1} e H_{c2} , chamada de estado misto (ou de vórtice), ocorre penetração parcial do fluxo.

No estado misto, o campo penetra parcialmente na amostra em

forma de filamentos (ou tubos) de fluxo. Dentro de cada filamento o espécime encontra-se no estado normal. Fora do filamento, o material é supercondutor e o campo se anula de acordo com a equação de London^{*}. (6,7,8)

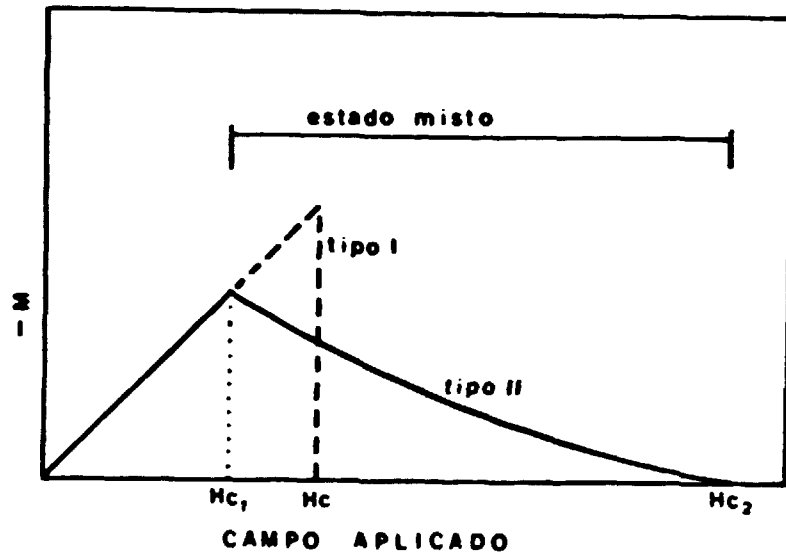


Fig. 1.5 - Curvas de magnetização para os supercondutores do tipo I (linha tracejada) e para os supercondutores do tipo II (linha cheia).

Observações experimentais mostraram que os filamentos, no estado de vórtice, possuem um arranjo regular, ou seja, distribuem-se numa rede hexagonal periódica⁽⁷⁾. A figura 1.6 ilustra essa rede, mostrando diagramas da concentração de

* Em 1935, os irmãos F. e H. London criaram uma teoria fenomenológica (objetivando explicar o efeito Meissner) postulando duas equações: uma descrevendo a ausência de resistência e a outra, a propriedade diamagnética do supercondutor. A partir dessas equações, concluíram que o campo magnético penetra o espécime segundo uma distância denominada profundidade de penetração (λ).

portadores e da densidade de fluxo, tendo como referência o centro de três vórtices.

Na figura 1.6(b) cita-se uma grandeza característica chamada comprimento de coerência (ξ). Essa grandeza foi introduzida por Pippard⁽⁹⁾ em 1953. Ela estabelece a escala espacial para variações na densidade de portadores (a figura 1.6 é bastante ilustrativa a esse respeito).

Estas duas grandezas, profundidade de penetração e comprimento de coerência, são anisotrópicas nos supercondutores cerâmicos. Valores tabelados dessas grandezas para campos magnéticos paralelos e perpendiculares aos planos de Cu-O, podem ser encontrados na referência 10, bem como um grande número de outros parâmetros.

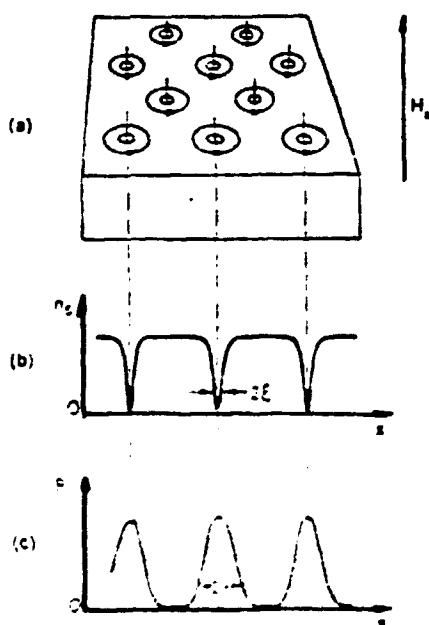


Fig. 1.6 - (a) Arranjo regular periódico de um supercondutor do tipo II; (b) concentração de portadores; (c) campo magnético. O campo aplicado é paralelo ao eixo principal dos filamentos. λ é a profundidade de penetração e ξ é o comprimento de coerência.

A razão entre a profundidade de penetração (λ) e o comprimento de coerência (ξ) é uma grandeza denominada parâmetro de Ginzburg-Landau (κ). Se $\kappa < 1/\sqrt{2}$, tem-se um supercondutor do tipo I e se $\kappa > 1/\sqrt{2}$, tem-se um supercondutor do tipo II. Os supercondutores óxidos de alta T_c são considerados como do tipo II.

É apresentado abaixo um diagrama de difração de raios X de uma amostra monofásica de YBCO (figura 1.7). Esse diagrama, contendo os índices de Müller, servirá como padrão de comparação para os resultados obtidos neste trabalho.

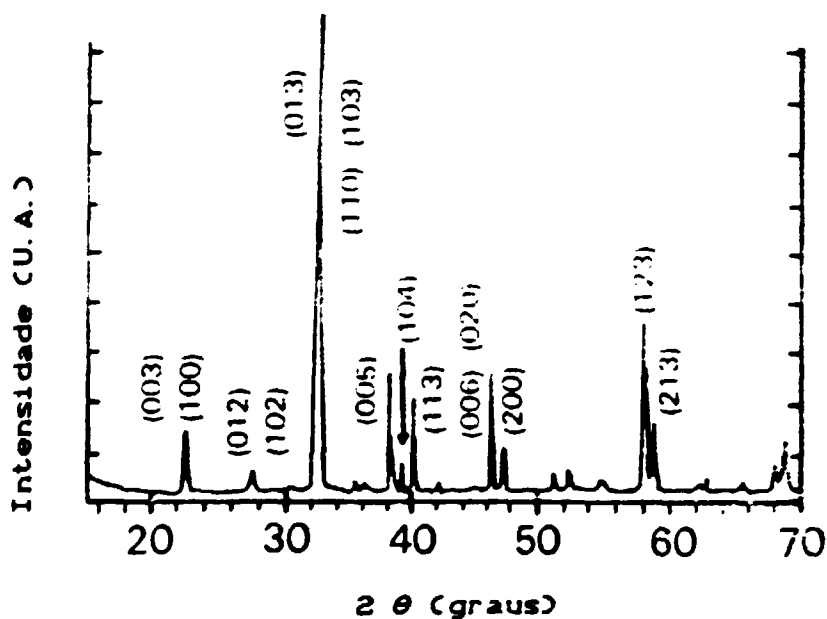


Fig. 1.7 - Diagrama de difração de raios X para uma amostra monofásica de YBCO⁽¹⁰⁾.

O diagrama de fases do sistema ternário Y_2O_3 -BaO-CuO a 950°C é apresentado na figura 1.8⁽¹⁰⁾. Nos lados do triângulo são relacionados os óxidos binários estáveis a 950°C e no seu

interior, os óxidos ternários. Os números no interior representam as fases:

- 123 - $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5+x}$
- 143 - $\text{YBa}_4\text{Cu}_3\text{O}_{8,5+x}$
- 385 - $\text{Y}_3\text{Ba}_8\text{Cu}_5\text{O}_{17,5+x}$
- 152 - $\text{YBa}_5\text{Cu}_2\text{O}_{8,5+x}$
- 211 - Y_2BaCuO_5

Y_2BaCuO_5 é a chamada fase verde semicondutora, de importância peculiar devido ao seu aparecimento constante no decorrer do trabalho experimental. O diagrama mostra que a presença desta fase é causada pelo excesso de ítrio na mistura.

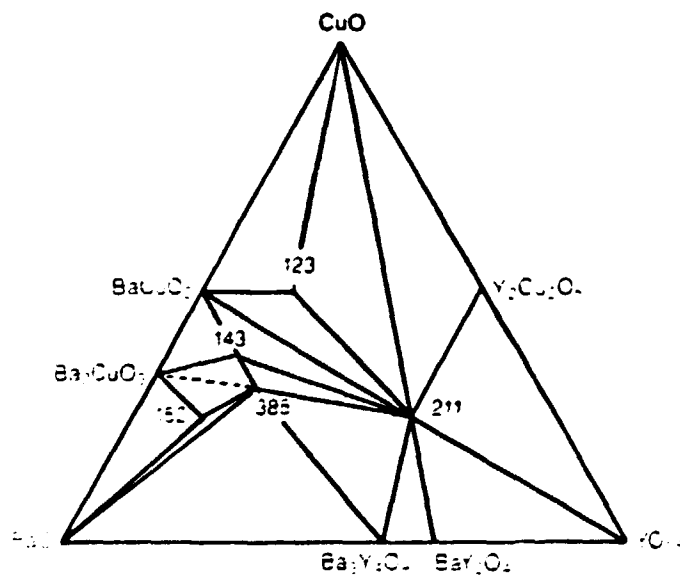


Fig. 1.8 - Diagrama de fases do sistema ternário Y_2O_3 - BaO - CuO . (10)

1.2. Filmes

Imediatamente após a descoberta dos novos supercondutores de alta T_c , diversos grupos de pesquisadores confeccionaram esses materiais na forma de filmes. O interesse reside na facilidade de manipulação, na possibilidade de aplicações tecnológicas (microeletrônica) e no entendimento de conceitos básicos.

Todo filme necessita ser confeccionado sobre um suporte mecânico chamado substrato. Tendo-se o substrato, pode-se preparar o filme na espessura desejada, desde camadas monomoleculares (filmes ultrafinos) até centenas de microns (filmes espessos). Um filme pode ser cristalino, amorfo, ou misto e muito diferente do material de origem. Dependendo do material e tratamento, pode ser isolante, condutor, semicondutor ou supercondutor.

Existem atualmente diversas técnicas para o preparo de filmes supercondutores, as mais utilizadas são: (i) "sputtering", que consiste na incidência de ions positivos (plasma de gás nobre) sobre a fonte (alvo), liberando átomos e moléculas através da transferência de momento. Essas partículas se condensam sobre o substrato formando o filme; (ii) evaporação, em uma câmpnula de alto vácuo ($p \approx 10^{-7}$ torr) ou atmosfera de oxigênio, por feixe de elétrons ou aquecimento resistivo. A evaporação pode se dar por múltiplas camadas, onde os constituintes são evaporados individualmente, ou por coevaporação; (iii) deposição química de vapor, que é uma síntese de material em que constituintes de uma fase de vapor reagem, para formar um filme sólido, sobre alguma superfície; (iv) evaporação por laser, que ocorre em um meio de ultra-alto vácuo; (v) MBE ("Molecular Beam Epitaxy"), para produzir filmes epitaxiais; (vi) outros, como "jateamento", que é um método de deposição cuja vantagem é a não utilização de vácuo.

Outro fator importante nas propriedades dos filmes de óxidos complexos é o substrato. As interações entre o filme e o substrato determinam a qualidade do filme, por isso deve-se escolher um substrato adequado: poucas reações na interface, coeficientes de

expansão térmica e parâmetros de rede compatíveis, etc.. Muitos substratos tem sido estudados⁽¹¹⁾, incluindo quartzo, alumina, YSZ, MgO, ZrO₂, SrTiO₃, Sr₂TiO₄, BaTiO₃ e BaF₂, entre outros.

Nos diversos métodos de deposição, os filmes, como depositados, são amorfos. Para se obter a fase cristalina 123 deve-se proceder a um recozimento pós-deposição, em oxigênio ou ar ambiente, em temperaturas superiores a 900°C. Esse tratamento térmico facilita as reações interfaciais, sendo, portanto, crucial na obtenção da fase desejada.

Uma técnica que evita o tratamento térmico pós-deposição, é o chamado crescimento *in situ* ^(9,11,12). A temperatura do substrato neste caso, é mantida alta (normalmente acima de 600°C) e a estrutura cristalina desejada é formada durante o processo de deposição. Segundo M. Leskelä et al.⁽¹¹⁾, para se obter filmes supercondutores como depositados (*in situ*), três condições devem ser satisfeitas: (i) a deposição deve ser feita próximo à temperatura de transição ($\approx 700^{\circ}\text{C}$ ⁽¹⁰⁾) da fase tetragonal (semicondutora) para a fase ortorrômbica (supercondutora); (ii) a cristalização dos filmes durante a deposição deve ser completa; (iii) a oxidação dos filmes durante a deposição e resfriamento deverá levar à estequiometria correta.

Neste trabalho utiliza-se um método de deposição de filmes espessos denominado de "screen printing". É uma técnica simples e de baixo custo, que dispensa o uso de tecnologia sofisticada.

Os primeiros trabalhos explorando o método screen printing, foram publicados por H. Koinuma et al., para os sistemas LaSrCuO⁽¹³⁾ e YBaCuO⁽¹⁴⁾, após os quais vem sendo gradativamente estudado⁽¹⁵⁻²²⁾.

A seguir são apresentados alguns resultados significativos para filmes espessos de YBCO, produzidos pelo método screen printing. Esses resultados foram obtidos da literatura e serão utilizados como padrão comparativo para este trabalho.

A figura 1.9 mostra a transição resistiva para um conjunto de filmes espessos (30-50 μm de espessura). As curvas estão

normalizadas para resistividade em 100K. Todas as amostras foram produzidas sobre substratos de alumina. Os filmes eram aquecidos na razão de 5°C/min até a temperatura de sinterização, mantidos nessa temperatura por vários intervalos de tempo (indicados na figura 1.9), resfriados na razão de 3°C/min para 450°C, mantidos nesta temperatura por 3h e, finalmente, resfriados vagarosamente para a temperatura ambiente. O ciclo completo de sinterização foi realizado sob fluxo de oxigênio⁽²²⁾.

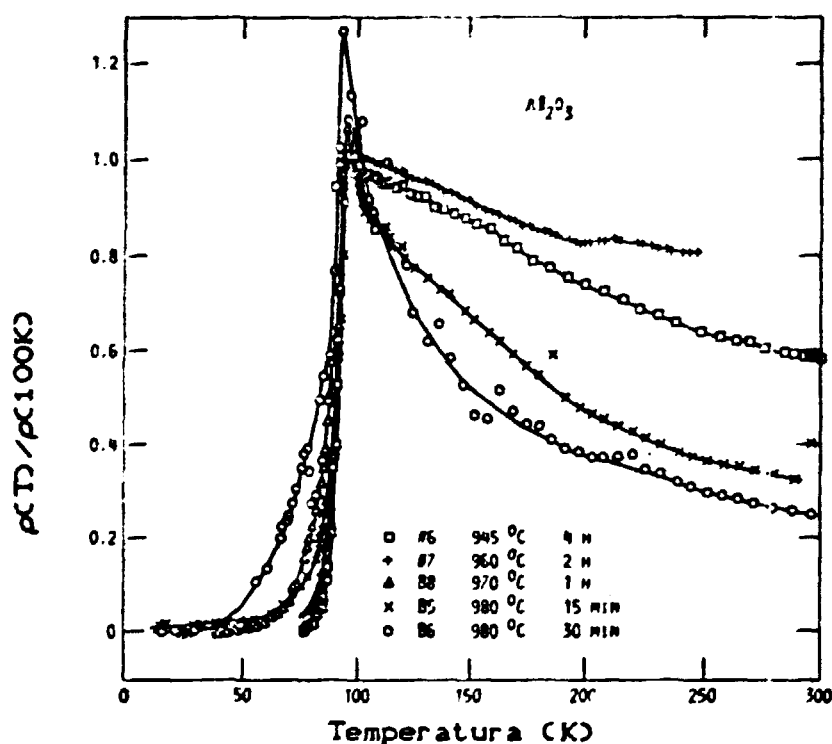


Fig. 1.9 - Dependência da resistividade com a temperatura para filmes espessos de YBCO, pelo método "screen printing", sobre substratos de alumina. São indicadas as condições de temperatura e tempo de sinterização para cinco amostras. A resistividade está normalizada com relação ao seu valor em 100K. ⁽²²⁾

Na figura 1.10 é apresentado um gráfico da resistividade em função da temperatura para um filme espesso, produzido pelo mesmo método⁽²⁹⁾, sobre substrato de YSZ. O filme foi sinterizado sob fluxo de oxigênio, a 980°C por 6min.

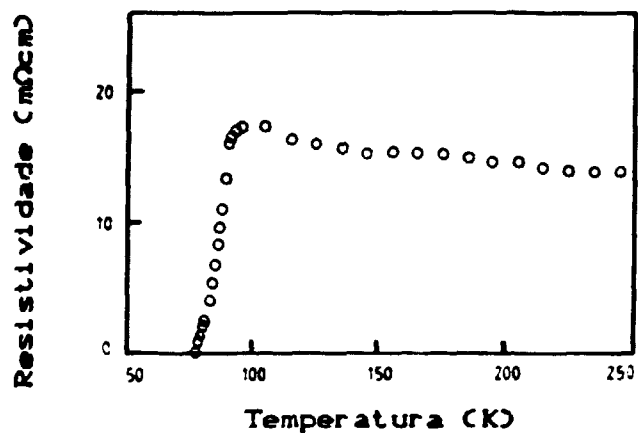


Fig. 1.10 - Dependência da resistividade com a temperatura para um filme espesso de YBCO sobre YSZ. (29)

2. MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

2.1. Materiais utilizados

Os reagentes utilizados na produção de amostras de YBCO são: Y_2O_3 , $BaCO_3$ e CuO . A pureza destes reagentes é de fundamental importância na obtenção de amostras de boa qualidade. A tabela 2.1 contém uma análise espectrográfica semiquantitativa, apresentando o teor de elementos químicos presentes em cada um dos reagentes.

Foram utilizados substratos de alumina (Al_2O_3 policristalino) e YSZ (ZrO_2 estabilizado com 10% de Y_2O_3). As dimensões destes substratos são as seguintes:

- (i) alumina: peças volumétricas com 22,0x8,5x0,5mm;
- (ii) YSZ: peças cilíndricas com 11,0mm de diâmetro por 1,5mm de espessura. *

2.2. Metodologia de produção

A rotina de produção de filmes espessos supercondutores pelo método "screen printing" possui algumas etapas cujos parâmetros são invariantes. São relacionados abaixo os parâmetros fixos para todos os experimentos descritos neste trabalho.

(i) Fabricação de uma amostra supercondutora, que envolve a mistura de reagentes em proporções adequadas (1/2 mol de Y_2O_3 , 2 moles de $BaCO_3$ e 3 moles de CuO). Os constituintes são misturados até se obter uma boa homogeneidade. O pó resultante é calcinado a 950°C, entre 12 e 20h. A calcinação é em fluxo de oxigênio ou ar ambiente e o resfriamento do forno ocorre numa razão controlada (40 ou 60°C/h). O procedimento pode, eventualmente, ser repetido.

*Agradecemos à Susy Frey Sabato, do Laboratório de Espectrografia (MEC-IPEN), pela execução da análise espectrográfica.

elemento	Y ₂ O ₃ teor(%)	CuO teor(%)	BaCO ₃ teor(%)
Cd	-	0,0060	-
B	<0,0030	-	<0,0030
P	<0,1500	-	<0,1500
Fe	0,0075	0,0250	0,0075
Cr	<0,0045	0,0125	<0,0045
Ni	<0,0045	0,0125	<0,0045
Zn	<0,1500	0,0125	<0,1500
Si	0,0060	0,0030	0,0060
Al	0,0020	0,0010	0,0020
Mn	<0,0015	0,0030	<0,0015
Mg	0,0045	0,0060	0,0045
Pb	0,0045	0,0060	<0,0045
Sn	<0,0030	<0,0030	<0,0030
Bi	<0,0015	<0,0003	<0,0015
V	<0,0030	-	0,0030
Cu	0,0015	-	0,0045
Co	<0,0045	-	<0,0045
Ca	0,0200	0,0090	0,0500
Sb	<0,0045	<0,0060	<0,0045
Ge	-	0,0060	-
Mo	-	<0,0003	-

Tabela 2.1 - Análise espectrográfica semiquantitativa dos reagentes utilizados na produção de amostras de YBCO.

(ii) A amostra é pulverizada, dissolvida num solvente orgânico (foi utilizado octanol - $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{OH}$ - Fisher) e pintada sobre o substrato com o uso de uma tela de abertura conhecida (usou-se uma tela de nylon de $150\mu\text{m}$ de abertura). A seguir, os filmes são secos em 280°C por 1h.

(iii) Os filmes obtidos são sinterizados em alta temperatura, sob fluxo de oxigênio ou ar, por diversos intervalos de tempo (estas variáveis serão descritas no decorrer do trabalho).

2.3. Equipamentos experimentais

(i) Forno cilíndrico

Para amostras tratadas sob fluxo de oxigênio, foi construído um forno nos laboratórios do IPEN. Suas características básicas são esquematizadas na figura 2.1a. O termopar é do tipo K (cromel-alumel) e a resistência é um fio de kanthal A (liga de Fe-Cr-Al) com diâmetro de 1mm.

A figura 2.1b é um gráfico de calibração (gradiente), tomando-se como referência o ponto central do forno a uma temperatura de 950°C . As amostras ocupavam uma região do forno em torno de 3cm, portanto, associa-se um erro de 5°C em cada leitura de temperatura efetuada.

(ii) Forno tipo mufla

Para amostras tratadas em ar foi utilizado um forno mufla, com escala de temperatura variando de zero a 1200°C . Após diversas calibrações dessa mufla concluiu-se que o erro associado à medida de temperatura é de 10°C . Na figura 2.2 apresenta-se o comportamento da temperatura em função do tempo para um resfriamento livre, ou seja, desligou-se a mufla após a mesma ter atingido 950°C e cronometrou-se o tempo de resfriamento, em intervalos de 1h, até a temperatura ambiente.

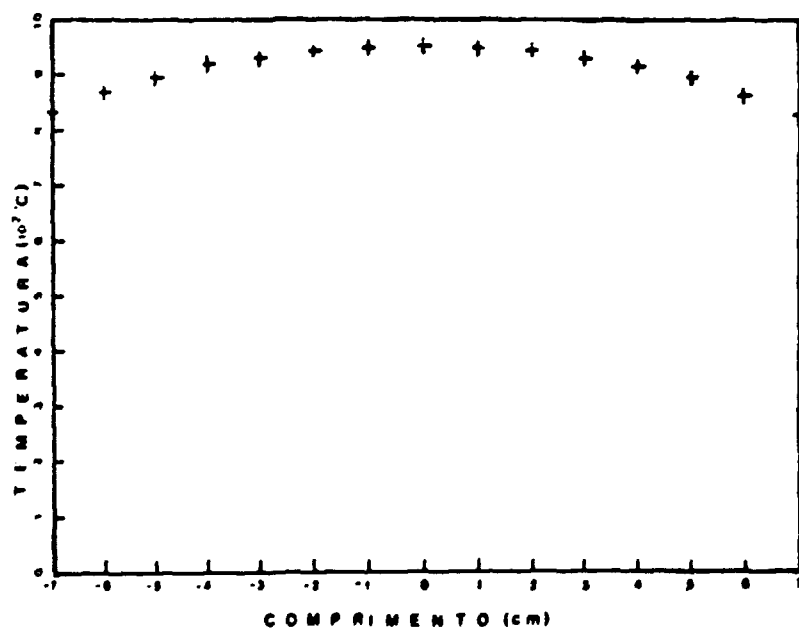
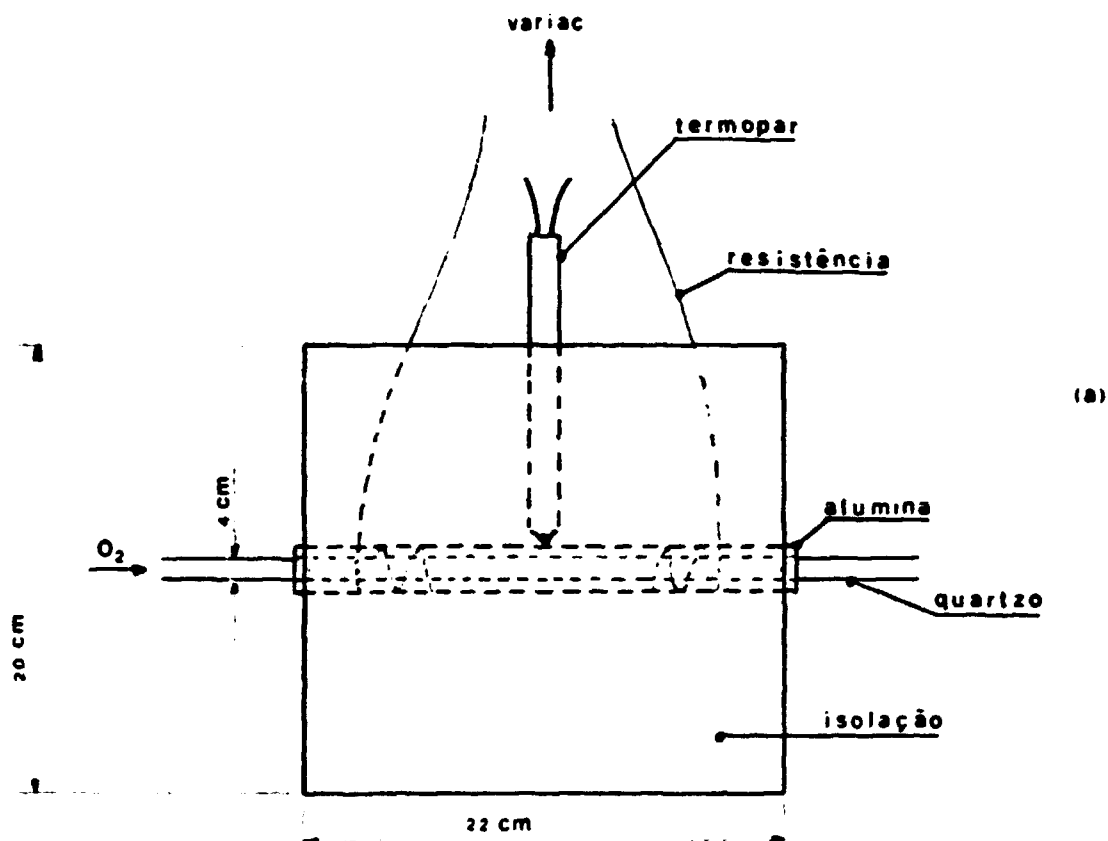


Fig. 2.1 - (a) Forno cilíndrico utilizado no tratamento térmico das amostras sob fluxo de O_2 . (b) Gradiente desse forno, tomando-se como referência o ponto central a $950^\circ C$.

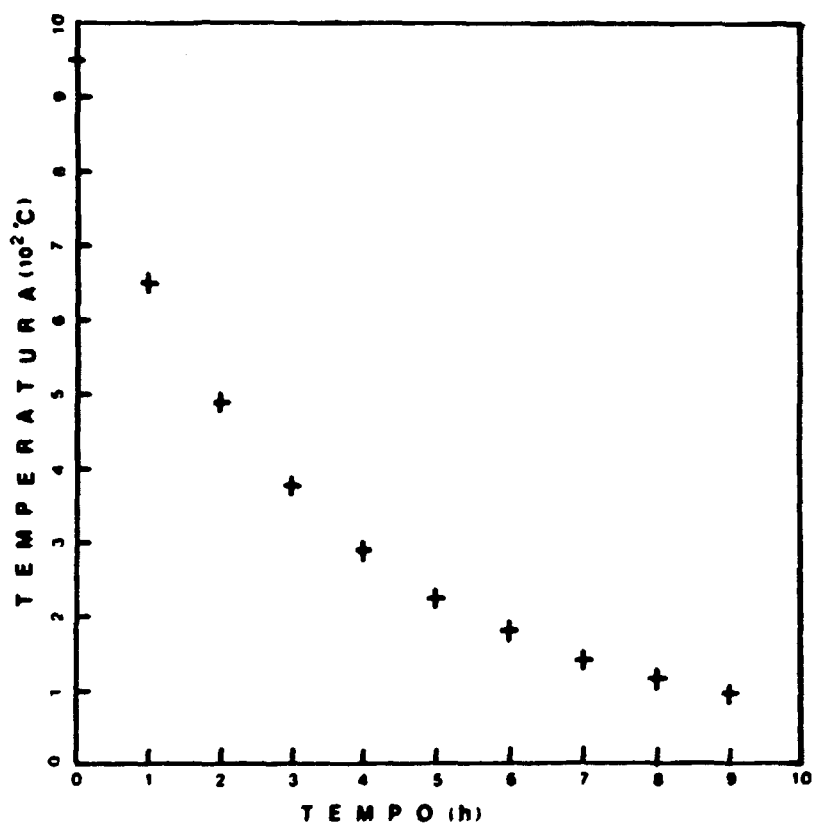


Fig. 2.2 - Dependência da temperatura com o tempo, num resfriamento livre, da mufla utilizada no tratamento térmico das amostras em ar ambiente.

2.4. Métodos de caracterização

2.4.1. Raio X

Os difratogramas foram obtidos no Laboratório de Difração de Raios X (MMO-IPEN). Utilizou-se o método do pó, com radiação Cuka ($\lambda = 1,51838 \text{ \AA}$) de um equipamento comercial da Rigaku.

2.4.2. Efeito Meissner

O comportamento supercondutor de amostras na forma de pó foi verificado por medidas de efeito Meissner. Para este teste utilizou-se um dispositivo cuja geometria é esquematizada na figura 2.3. Ele consiste de uma bobina indutora (F) que produz um campo magnético AC. As linhas de fluxo desse campo penetram as bobinas idênticas A e B produzindo dois sinais, que são analisados e subtraídos ($V_A - V_B$) por um amplificador ("lock-in"). Um termopar é colocado em contato com a amostra. Quando ela torna-se supercondutora, o fluxo magnético inicialmente presente é expulso da mesma, decrescendo o sinal induzido na bobina A. Consequentemente, a diferença de sinal ($V_A - V_B$) é desviada a partir do zero (nível de referência). No caso em que $V_A < V_B$, a amostra entra no estado supercondutor (diamagnético). A dependência com a temperatura é registrada no aquecimento da amostra a partir da temperatura do nitrogênio líquido e lida por um computador, juntamente com a diferença de sinal ($V_A - V_B$). A susceptibilidade χ é diretamente proporcional à ($V_A - V_B$). Para maiores detalhes consultar as referências 33 e 34.

2.4.3. Resistência elétrica AC

A figura 2.4 é um diagrama do dispositivo utilizado nas medidas de resistência elétrica AC. Esse dispositivo foi desenvolvido no Departamento de Processos Especiais (MEO) do IPEN.

A amostra é colocada em contato com quatro fios de ouro de 0,72mm de diâmetro, sendo os dois contatos externos (E, na figura 2.4) usados para introdução de corrente no sistema (os fios são separados por 5,5mm), enquanto os dois internos (A e B) são usados para medir a diferença de potencial ($V_A - V_B$), gerada devido ao sinal introduzido. O valor da resistência elétrica é proporcional ao sinal de voltagem produzido na amostra. R_1 é uma

resistência de carga de 600Ω usada para estabilizar a corrente e R_2 é uma resistência variável (de $0,1$ a $1,0\Omega$), cuja finalidade é a determinação da corrente, através da medida da voltagem em seus terminais. O intervalo de temperatura estudado foi de 77 a $300K$ e a frequência utilizada em todos os experimentos foi $3kHz$.

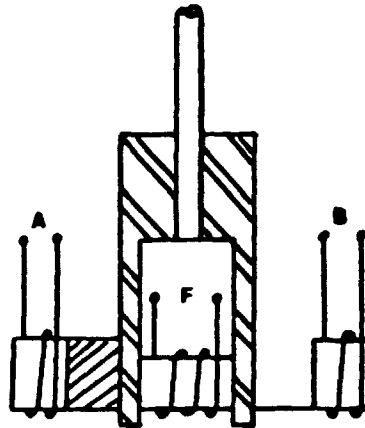


Fig. 2.3 - Geometria do dispositivo utilizado no teste do efeito Meissner^(22,24).

2.4.4. Microscopia

Utilizou-se um microscópio ótico para a observação da superfície e secção transversal de alguns dos filmes. A principal utilidade dessa observação foi identificar a presença de regiões verdes na interface filme-substrato e fornecer um estudo rápido da disposição dos grãos.

Através da caracterização por microscopia eletrônica de varredura, foi possível uma observação mais acurada das reações

químicas na interface , da determinação da espessura dos filmes produzidos e da disposição dos grãos. Para poderem ser observadas, as amostras foram recobertas com uma fina camada de carbono,* proporcionando uma superfície condutora, considerando que o material dos filmes e substratos não são bons condutores em temperatura ambiente.**

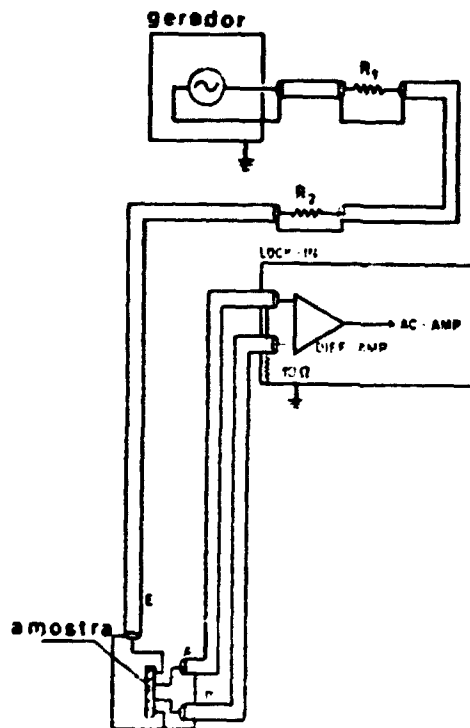


Fig. 2.4 - Dispositivo utilizado nos testes de resistência elétrica AC.

* Na microscopia eletrônica de varredura as informações são obtidas através dos elétrons refletidos e absorvidos, após sua incidência sobre a amostra. Para tanto, necessita-se de superfícies que sejam boas condutoras elétricas.

** Agradecemos ao Wellington T. Matsumura do Laboratório de Sistemas Integrados da Engenharia Elétrica (USP), pelas fotos.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1. Estudo do tempo de sinterização

Após a preparação de uma amostra na forma de pó, segundo a metodologia descrita na secção 2.2, foram produzidos filmes espessos de YBCO sobre substratos de alumina e YSZ de acordo com as condições seguintes:

- temperatura de sinterização: 950°C
- atmosfera: ar
- razão de resfriamento: livre, conforme o gráfico da figura

2.2.

A tabela 3.1 relaciona as condições de preparação dos filmes para diferentes tempos de sinterização.

amostra	substrato	tempo (h)
A1	alumina	0,5
A2	alumina	1,0
A3	alumina	1,5
A4	alumina	2,0
A5	alumina	4,0
A6	alumina	8,0
A7	YSZ	1,0
A8	YSZ	2,0
A9	YSZ	4,0
A10	YSZ	8,0

Tabela 3.1 - Condições experimentais para o estudo da influência do tempo de sinterização, a 950°C, em filmes de YBCO produzidos pelo método "screen printing".

A aderência do filme sobre o substrato melhora com o aumento do tempo de sinterização. Esse aumento, no entanto, provoca sua degradação (filme acinzentado, confundindo-se com o substrato), aumentando as reações químicas na interface, com interdifusão dos produtos de reação, originando o aparecimento de novas fases, como observado por difração de raios X e microscopia ótica da secção transversal.

O resultado de difração de raios X do filme A7 é mostrado na figura 3.1. Existem raios bastante definidas, identificáveis com a fase 123. Para todas as amostras relacionadas na tabela 3.1 foram obtidos difratogramas semelhantes ao da figura 3.1.

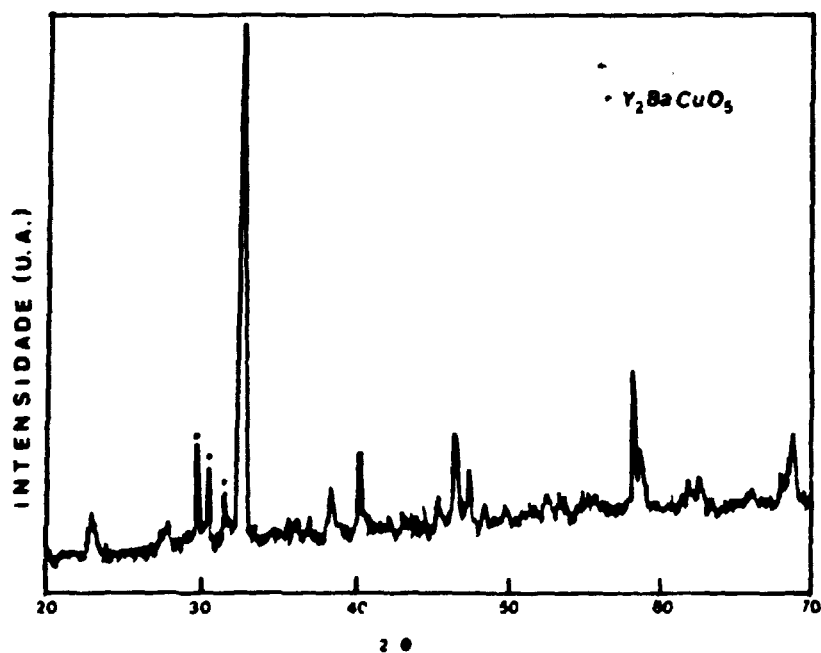


Fig. 3.1 - Diagrama de difração de raios X para o filme A7 relacionado na tabela 3.1. Y_2BaCuO_5 corresponde à fase verde.

Todos os filmes relacionados na tabela 3.1 possuem fases espúrias, destacando-se Y_2BaCuO_3 . Esta fase é semicondutora, conhecida como fase verde, correspondendo ao excesso de ítrio na amostra, o que é confirmado pelo diagrama de fases exposto na figura 1.8.

J. Tabuchi et al.⁽²⁴⁾, produzindo filmes espessos pelo mesmo método, sobre substratos de YSZ, observaram a difusão de íons de Ba em direção ao substrato, numa camada em torno de $5\mu m$ na interface, originando o composto $BaZrO_3$. Notaram também a presença de CuO e Y_2BaCuO_3 , confirmadas por análise de difração de raios X. O difratograma de um filme verde é mostrado numa etapa posterior do trabalho (veja figura 3.2b).

Neste experimento observa-se que o melhor tempo de sinterização, para ambos os substratos, é de 1 h, condição na qual ocorre boa aderência sem degradação do filme.

3.2. Estudo de falhas de superfície

A observação por microscopia ótica da secção transversal de alguns dos filmes do experimento anterior, revelou uma série de falhas de superfície. Objetivando a produção de filmes com superfícies mais regulares (sem falhas), peneirou-se o pó, após sua calcinação, com uma tela de $74\mu m$ de abertura. Os filmes produzidos são listados na tabela 3.2.

Todos os filmes, relacionados na tabela 3.2, foram tratados ao ar, a $950^\circ C$ e com resfriamento livre, de acordo com o gráfico da figura 2.2.

Diagramas de difração de raios X para os filmes B3 e B5 são mostrados na figura 3.2, onde pode-se comparar um filme (figura 3.2a), cujas raias são bastante definidas (identificáveis com a fase supercondutora), com outro filme totalmente verde (fig. 3.2b). Os filmes B1, B2 e B4 possuem difratogramas semelhantes ao observado na figura 3.2a.

amostra	substrato	tempo (h)
B1	YSZ	0,5
B2	YSZ	1,0
B3	YSZ	2,0
B4	alumina	0,5
B5	alumina	1,0

Tabela 3.2 - Filmes espessos supercondutores de YBCO sobre substratos de YSZ e alumina, sinterizados a 950°C e com resfriamento livre.

Comparando-se os filmes B3 e A8, da tabela 3.1, observa-se que não houve reprodutibilidade de resultados, considerando que ambos foram produzidos sob condições idênticas.

Em concordância com a discussão feita anteriormente acerca do aparecimento da fase verde (diagrama de fases da figura 1.8 e discussão no item 3.1), nota-se que o ítrio é predominante na amostra B3, ou seja, existe uma deficiência de íons de Ba e Cu. A partir da fase 123 originou-se Y_2BaCuO_5 , possivelmente⁽²⁴⁾ devido à formação de CuO, à difusão de íons de Ba em direção ao substrato e à difusão de íons de Y em direção ao filme.

Evidentemente, considerando o aparecimento da fase 211 em filmes sobre alumina e em amostras cerâmicas ("bulk") após calcinação em alta temperatura (apesar da menor frequência de aparecimento relativamente aos filmes sobre substratos de YSZ), não se descarta a possibilidade da formação de fases menores contendo íons de Ba e Cu, como indicado no diagrama de fases.

M.J. Cima et al.⁽²⁵⁾ sugerem a decomposição da fase 123 na presença de ZrO_2 pela reação



Utilizando um diagrama de fases eles mostraram a existência de um equilíbrio entre as fases 123, 211 e CuO, bem como entre 211, CuO

e $Y_2Cu_2O_5$ e que o mecanismo de degradação envolve a perda de Ba a partir do filme em lugar da contaminação do filme pelo substrato.

Nota-se uma evolução relativamente ao experimento anterior, dado a fraca intensidade de fases espúrias, porém, ainda não se pode tirar informações sobre a orientação (eixo c ou plano ab) dos filmes, relativamente ao substrato.

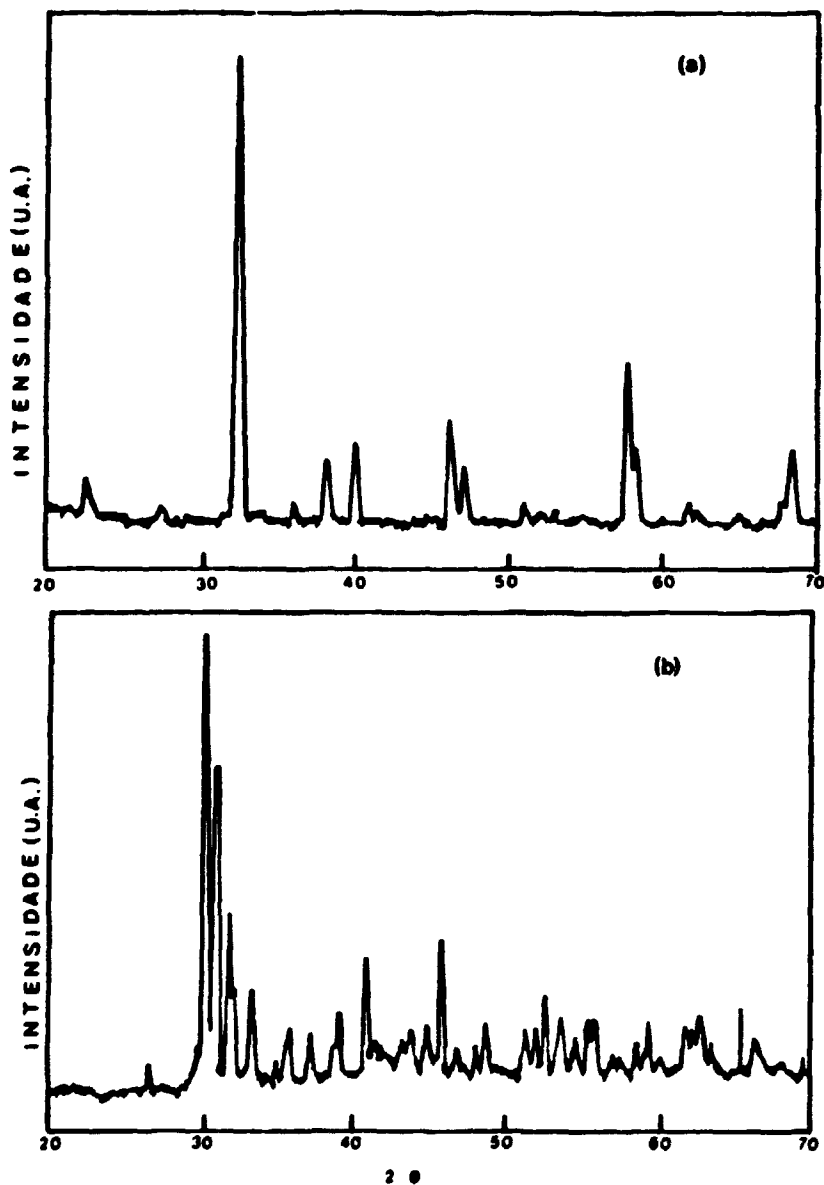


Fig. 3.2 - Diagramas de difração de raios X para os filmes: (a) B5 e (b) B3, relacionados na tabela 3.2. Os filmes foram sinterizados a 950°C em ar ambiente.

Foram feitas medidas de resistência elétrica para os filmes B2 e B5 da tabela 3.2. O resultado dessas medidas é mostrado na figura 3.3.

Antes do início da transição destaca-se o comportamento semicondutor (aumento na resistência com a queda de temperatura). Este tipo de comportamento é proveniente de três causas: presença acentuada da fase verde, estequiometria incorreta de oxigênio para algumas regiões da amostra ($x > 0,5$ em $YBa_2Cu_3O_{7-x}$) e deslocamento de portadores preferencialmente na direção do eixo c da célula unitária (para uma comparação, observe a figura 1.2).

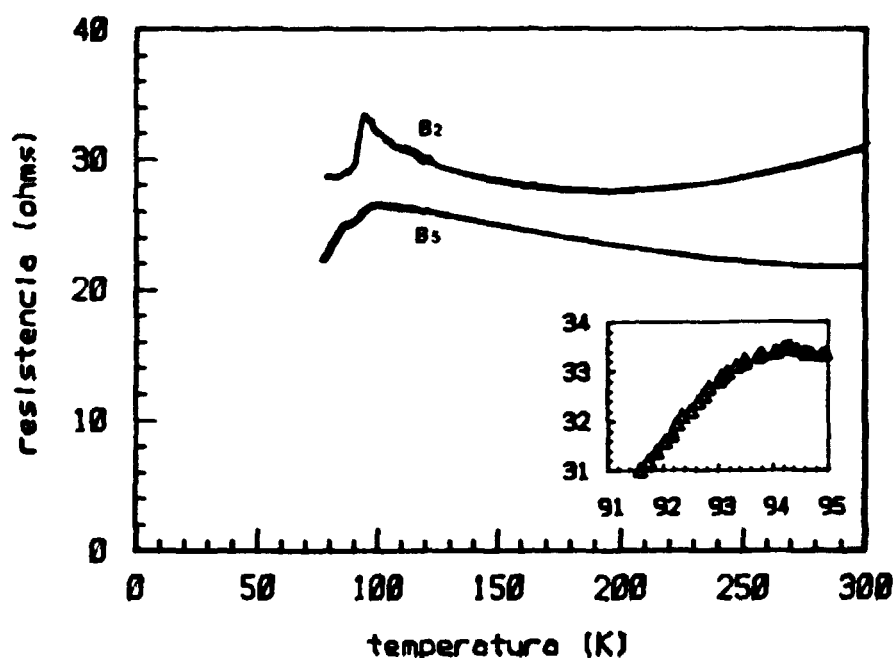


Fig. 3.3 - Dependência da resistência elétrica com a temperatura para os filmes B2 e B5, relacionados na tabela 3.2. No gráfico em destaque observa-se o detalhe do início da transição para o filme B2. As medidas foram feitas com corrente de 6,85mA.

As medidas de resistência não proporcionaram os resultados desejados (largura de transição definida, com final acima de 77K).

Problemas de contato da amostra com os terminais do dispositivo de medida (figura 2.4) e a estequiometria incorreta de oxigênio em $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, foram, a priori, hipóteses admitidas como as causas dos resultados indesejados. Os próximos passos, portanto, foram o estudo da influência do teor de oxigênio no tratamento e o aumento da espessura dos filmes (com o objetivo de evitar resistências de contato).

3.3. Estudo do fluxo de oxigênio

Considerando a superioridade de filmes obtidos em atmosfera de oxigênio^(22,23,24), procurou-se estudar em maior profundidade a influência do teor de O_2 no tratamento das amostras.

Iniciou-se este estudo preparando-se a amostra de YBCO de acordo com as seguintes condições de calcinação:

- temperatura.: 950°C
- tempo.....: 14h
- resfriamento: 60°C/h
- fluxo de O_2 .: 0,30cm³/s

Essa mesma amostra, após sua pulverização, foi submetida a um teste de efeito Meissner e, em seguida, procedeu-se a uma recalcinação sob as condições:

- temperatura.: 950°C
- tempo.....: 12h e 30min
- resfriamento: 40°C/h
- fluxo de O_2 .: 0,30cm³/s

A figura 3.4, compara o resultado dos testes de efeito Meissner antes e após recalcinação. Obviamente, um novo tratamento sob fluxo de O_2 acentuou o caráter diamagnético da amostra, ou

seja, o bloqueio das linhas de campo magnético aumentou. Observe que a susceptibilidade χ está normalizada em função da massa. O campo magnético utilizado foi 10^{-2} A/m, sendo a massa da amostra $5,34 \times 10^{-4}$ kg.

O pó, recalcinado, foi utilizado na preparação de filmes. Esses filmes foram produzidos segundo as etapas descritas abaixo.

(i) Sinterização de todos os filmes ao ar, a 950°C , durante 40min.

(ii) Acréscimo de uma nova camada de YBCO sobre os filmes com o objetivo de aumentar a espessura.

(iii) Nova sinterização dos filmes ao ar sob as mesmas condições de (i).

(iv) Uma parte dos filmes foi submetida a um novo tratamento a 950°C e sob fluxo de oxigênio, durante 40min, com resfriamento do forno cilíndrico a uma razão de 100°C/h .

A tabela 3.3 relaciona as condições de preparação indicando o teor de oxigênio a que foram submetidos quatro dos filmes produzidos

amostra	substrato	atmosfera	fluxo de O_2 ($10^{-4}\text{cm}^3/\text{s}$)
C1	alumina	ar	-
C2	alumina	ar + O_2	1,5
C3	alumina	ar + O_2	3,0
C4	alumina	ar + O_2	6,0
C5	YSZ	ar	-
C6	YSZ	ar + O_2	3,0

Tabela 3.3 - Filmes espessos de YBCO sobre alumina e YSZ, pelo método "screen printing", com teor de oxigênio variável. A sinterização ocorreu a 950°C , por 40min, tanto ao ar quanto sob atmosfera de O_2 .

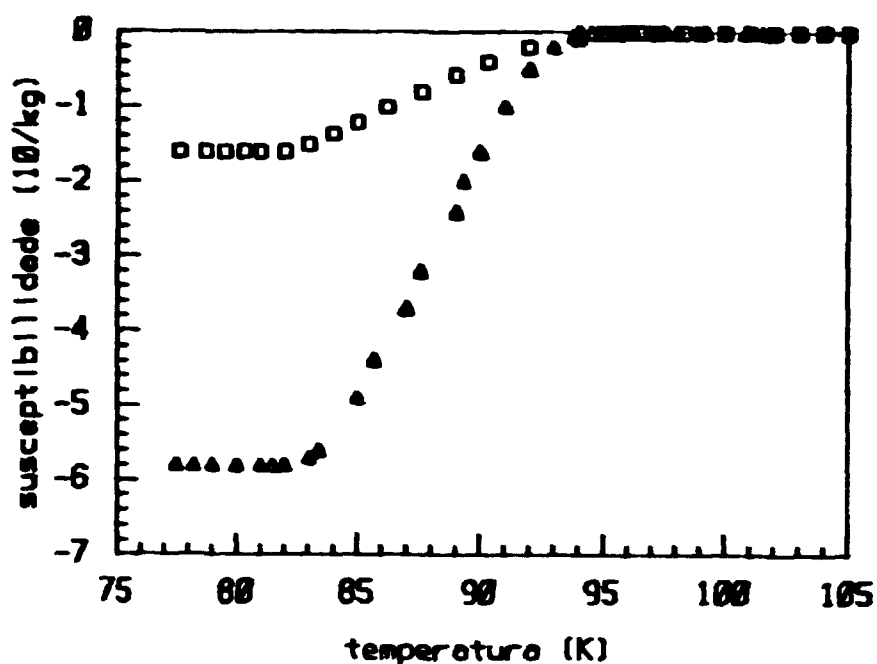


Fig. 3.4 - Variação da susceptibilidade magnética com a temperatura para uma mesma amostra de YBCO, na forma de pó, antes (□) e após recalcação (Δ), sob campo magnético de 10^{-1} A/m.

Com o objetivo de verificar a influência do teor de oxigênio sobre a qualidade dos filmes, procurou-se comparar os filmes C2, C3 e C4 através de medidas de resistência elétrica em função da temperatura, com gráficos indicados na figura 3.5.

O aumento do fluxo de oxigênio provoca diminuição de resistência, como pode ser observado na figura 3.5, que compara as amostras C2, C3 e C4. Contudo, a temperatura de início de transição (T_c') não sofre alterações significativas (considerando como causa de pequenos desvios o erro experimental associado a cada ponto no gráfico), conforme mostrado nas figuras 3.5(b), (c) e (d).

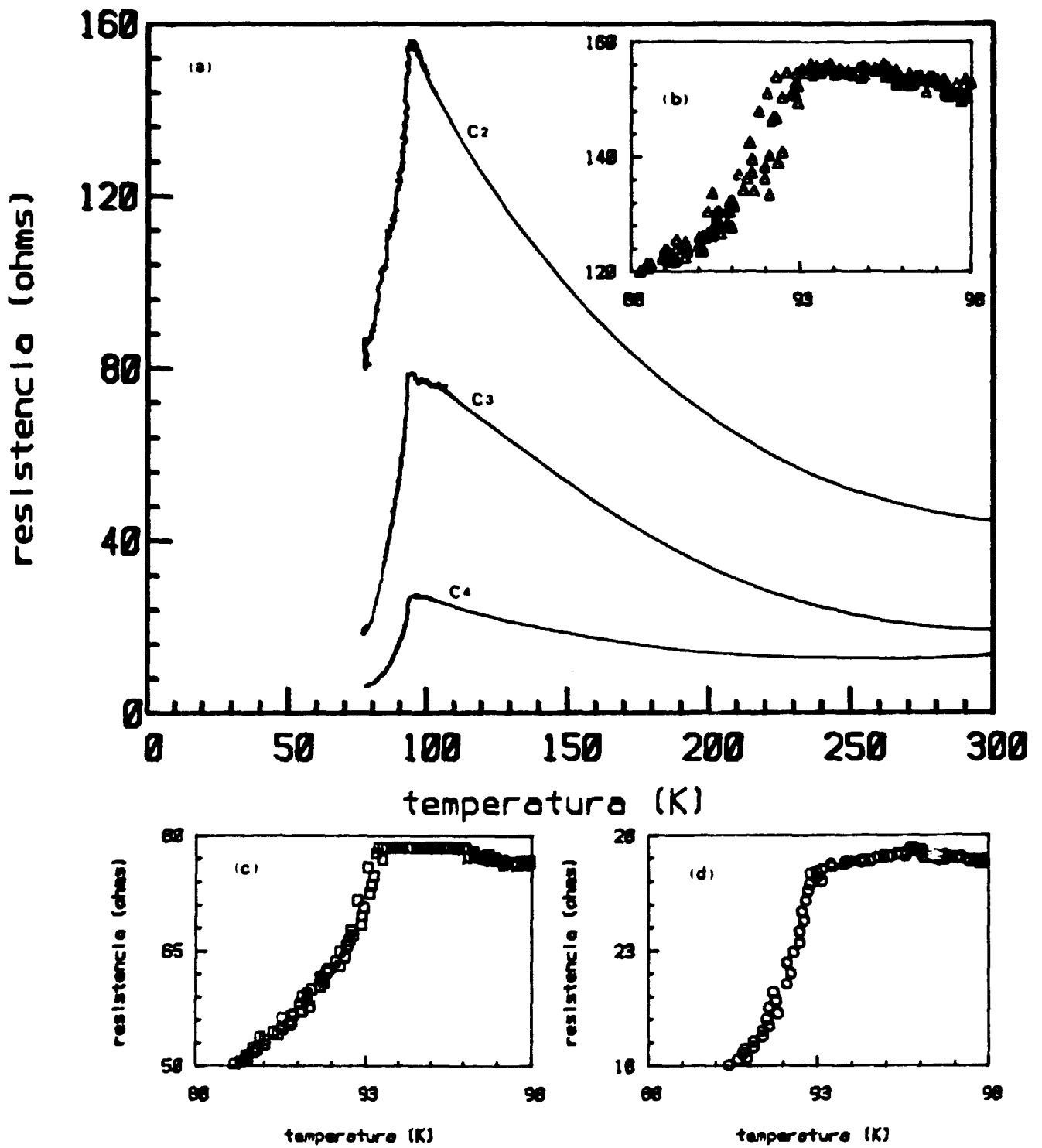


Fig. 3.5 - Comportamento resistivo para os filmes C2, C3 e C4 relacionados na tabela 3.3. Em (b), (c) e (d) observa-se detalhes do início da transição para os três filmes, respectivamente. A corrente utilizada foi $2,55\mu\text{A}$.

Considerando que a estrutura cristalina desses filmes é a mesma (ortorrômbica), pode-se afirmar, com base no texto do capítulo 1, que oxigênio é adicionado nas cadeias de Cu-O (aumento do x em $YBa_2Cu_3O_{7-x}$), melhorando regiões supercondutoras com deficiência em oxigênio, favorecendo com isso a diminuição do comportamento semicondutor.

Os filmes C1 e C5 foram utilizados para um estudo da intensidade de corrente na medida de resistência (filme C1) e da influência do substrato na produção dos filmes (C1 e C5).

3.4. *Discussão da corrente na medida de resistência.*

Sabe-se que uma corrente elétrica em excesso atravessando uma amostra supercondutora pode destruir a supercondutividade. Ela é chamada de corrente crítica (I_c), definida como a corrente que gera um campo crítico (H_c) suficiente para anular o estado supercondutor (regra de Silsbee⁽⁷⁷⁾).

Muitos estudos de corrente crítica tem sido efetuados em amostras de YBCO, tanto para filmes⁽³⁵⁻³⁷⁾, como para amostras volumosas⁽³⁸⁾. Neste estudo, dada as limitações práticas impostas pelo dispositivo experimental (atingindo corrente máxima de 10mA), não houve possibilidade de obter as correntes críticas dos diversos filmes produzidos. Porém, pode-se verificar algumas poucas influências sobre a qualidade da medida de resistência elétrica quando se altera a corrente utilizada nessa mesma medida.

A figura 3.6 mostra resultados de $R(T)$ para o filme C1 da tabela 3.3, onde são comparadas duas curvas obtidas para diferentes intensidades de corrente.

Pode-se observar na figura 3.6 que ocorre uma mudança na inclinação da curva e um conseqüente aumento da largura de transição, ao crescer a corrente de $25\mu A$ (curva representada por triângulos) para 10mA (quadrados).

M. Sacchi et al.⁽²⁰⁾ obtiveram corrente crítica de 10mA para

filmes espessos ($35-40\mu\text{m}$) sobre substratos de alumina, sinterizados ao ar. A corrente crítica do filme C1 (tabela 3.3) se encontra acima deste valor, ou seja, a densidade de corrente crítica é superior a $1,7\text{A}/\text{cm}^2$. A máxima corrente possível de ser avaliada com o sistema de medida utilizado é 10mA , fato que não permitiu obter o valor exato de I_c .

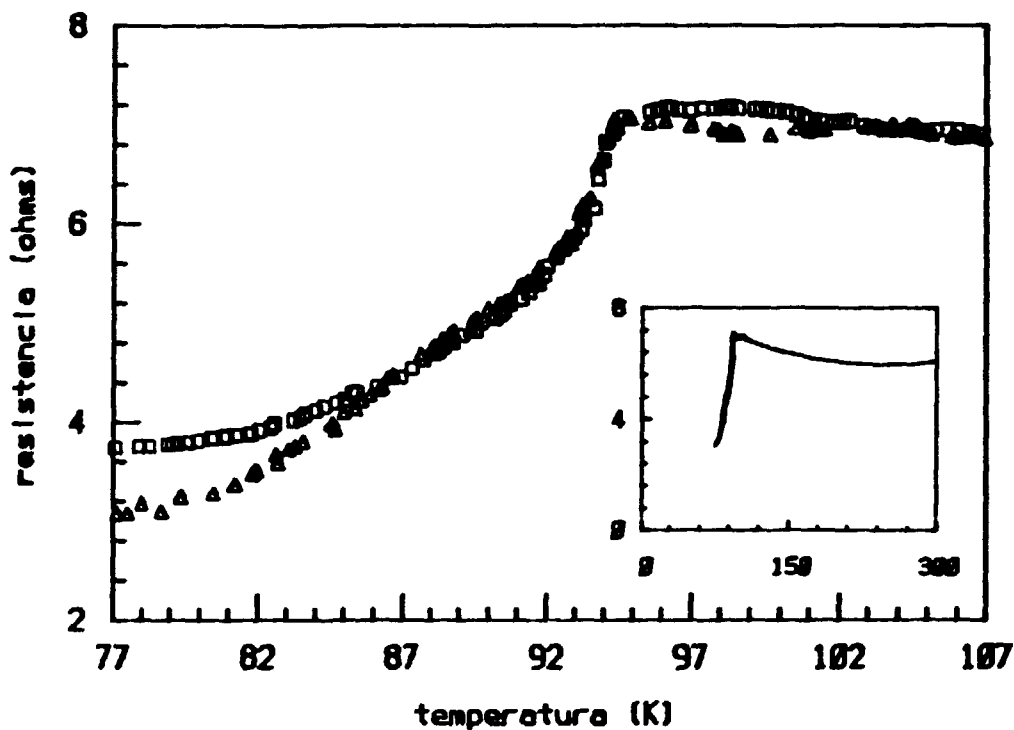


Fig. 3.6 - Dependência da resistência com a corrente para o filme C1 da tabela 3.3. A corrente foi incrementada de $25\mu\text{A}$ (Δ) para 10mA (\square).

Os supercondutores de alta T_c possuem uma tendência para

formar junções Josephson de ligações fracas ("weak links")^(30,31). Essas junções podem ser formadas por contornos de grão, regiões supercondutoras de qualidade ruim, barreiras de condução normal ou isolantes.

Os grãos são regiões que podem ter temperaturas críticas diferentes, conforme representado na figura 3.7. O alargamento da transição, devido ao aumento da corrente, indica que algumas regiões perderam suas características supercondutoras por terem atingido a corrente crítica. Porém, existem regiões que ainda mantêm essas características.

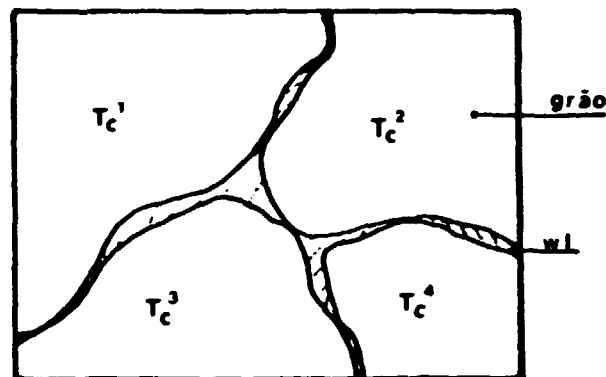


Fig. 3.7 - Representação esquemática dos grãos e "weak links" (wl) no interior de uma amostra supercondutora.

Portanto, o alargamento da transição supercondutora com alteração na declividade da curva (figura 3.6) é devido à destruição de algumas regiões supercondutoras provocada pelo aumento da corrente.

Observa-se, portanto, que os filmes produzidos são bastante heterogêneos, do ponto de vista das diferenças na qualidade dos grãos e, uma confirmação disto, é dado pela observação por microscopia eletrônica de varredura.

3.5. Discussão acerca da qualidade dos substratos.

Foi enfatizado no capítulo 1, item 1.2, que o substrato ideal para a produção de filmes supercondutores de alta temperatura é aquele com as seguintes qualidades: não interage quimicamente e possui parâmetros de rede e coeficiente de expansão térmica semelhantes ao filme.

As melhores propriedades de filmes de YBCO são, geralmente, obtidas com filmes produzidos sobre estruturas do tipo "perovskita". Uma vantagem deste tipo de substrato é possuir coeficiente de expansão térmica semelhante ao YBCO. Diversos pesquisadores obtiveram bons resultados sobre SrTiO_3 ^(11,12,21,22), que tem as qualidades requeridas para um bom substrato, porém, é raro e de alto custo.

Neste trabalho utilizou-se alumina e YSZ como substratos por possuírem qualidades condizentes, isto é, facilidade de obtenção e boas propriedades mecânicas (em particular, o substrato de alumina, pela sua rigidez). Outros substratos não foram utilizados devido à dificuldades práticas em obtê-los.

Diversos autores^(16,17,18,22,23) apontam a alumina como um substrato não aconselhável por uma série de razões:

(i) Ions de Al se difundem e podem ocupar os sítios do Cu em $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, dando origem à formação de CuO;

(ii) o coeficiente de expansão térmica da alumina é bastante inferior ao do YBCO. No intervalo de temperatura entre 30-900°C os coeficientes para alumina e YSZ são⁽¹⁷⁾ $0,75 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e $1,03 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, respectivamente. Para YBCO é próximo de⁽¹⁸⁾ $1,3 \times 10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, entre 30-460°C, sofrendo um aumento abrupto em torno de 460°C. Nesta última referência o autor tenta evitar o problema utilizando substrato de Y_2BaCuO_5 (a fase verde), o qual possui coeficiente de expansão térmica muito próximo ao YBCO;

(iii) a alumina se decompõe⁽²³⁾ quando na presença de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, não alterando o T_c , aumentando, porém, a largura de transição devido à presença dos produtos de decomposição.

YSZ, devido à sua natureza refratária, pode ser considerado um substrato em potencial e tem sido utilizado como barreira de difusão sobre substratos mais reativos, ou seja, é aplicada uma fina camada de YSZ sobre o substrato antes da deposição do filme.

Todas as caracterizações efetuadas (raios X, resistência elétrica e microscopia), o foram em filmes com os dois substratos, de tal forma a se fazer comparações. A tabela 3.4 relaciona características de alguns dos filmes produzidos.

Quando se compara a resistividade em temperatura ambiente (ρ_{amb}), fica evidente a distinção entre filmes sobre substratos diferentes. Com relação à temperatura crítica (T_c), ela não sofre variações significativas (dentro do erro experimental associado à medida).

substrato	amostra	T_c (K)	ρ_{amb} (m Ω cm)	espessura (μ m)
alumina	B5	95	34	10 \pm 3
YSZ	B2	94	61	10 \pm 3
alumina	C1	94	97	70 \pm 20
YSZ	C5	95	252	70 \pm 20

Tabela 3.4 - Características de alguns dos filmes produzidos neste trabalho.

O substrato é vital para a produção de bons filmes supercondutores. Entre os dois substratos aqui utilizados, a alumina é melhor do ponto de vista de suas qualidades mecânicas (de fácil manipulação, não quebradiça, etc.), além de sua facilidade de obtenção.

ρ_{amb} é maior para filmes sobre substratos de YSZ. A causa principal desta diferença é a melhor conexão entre grãos para filmes sobre alumina. Y. Matsuoka et al.⁽²⁰⁾ consideram que a

temperatura de sinterização é um fator significativo na alteração de ρ_{amb} , sendo que a temperatura ideal se encontra em torno de 980°C para filmes sinterizados sob fluxo de O_2 por 6min.

As curvas R(T) para os filmes C1 e C5, relacionados na tabela 3.3, são apresentadas na figura 3.8. Ambos foram sinterizados somente ao ar. O caráter semicondutor é mais acentuado no filme C5 (sobre substrato de YSZ). Essa observação também é válida para os filmes B2 e B5 (curvas R(T) na figura 3.3).

A causa do comportamento semicondutor, antes do início da transição, mais acentuado em filmes sobre YSZ, é devido ao aparecimento constante da fase verde para este tipo de substrato.

Em torno de 80K pode-se observar uma alteração ("rabicho") do comportamento supercondutor nas curvas R(T) da figura 3.8 (veja também os gráficos da figura 3.3), particularmente para o filme C5. As causas desse desvio são: mal contato entre a superfície do filme e os fios terminais utilizados na medida (veja item 2.4.3), gerando resistências; a presença de uma segunda fase com temperatura de transição inferior a 80K; destruição do comportamento supercondutor abaixo de determinada temperatura. A confirmação segura fica limitada, considerando que as medidas foram feitas em N_2 líquido.

A tabela (3.5) relaciona algumas características de filmes espessos obtidos da literatura. O objetivo é mostrar a ampla margem de resultados, sob diferentes condições de produção. O leitor interessado em maiores detalhes deve consultar as referências citadas, sendo que aquelas indicadas por um asterisco correspondem aos melhores resultados obtidos numa série de variações de temperatura, tempo de sinterização, espessura e atmosfera de tratamento.

Pelos dados da tabela 3.5, pode-se observar a grande variedade de condições e resultados na produção de filmes espessos pelo método "screen printing". Neste trabalho, obteve-se

características semelhantes, porém, não definitivas. Como consequência, diferentes parâmetros ainda devem ser testados para a obtenção de um filme ideal. No capítulo final são apresentadas algumas sugestões úteis.

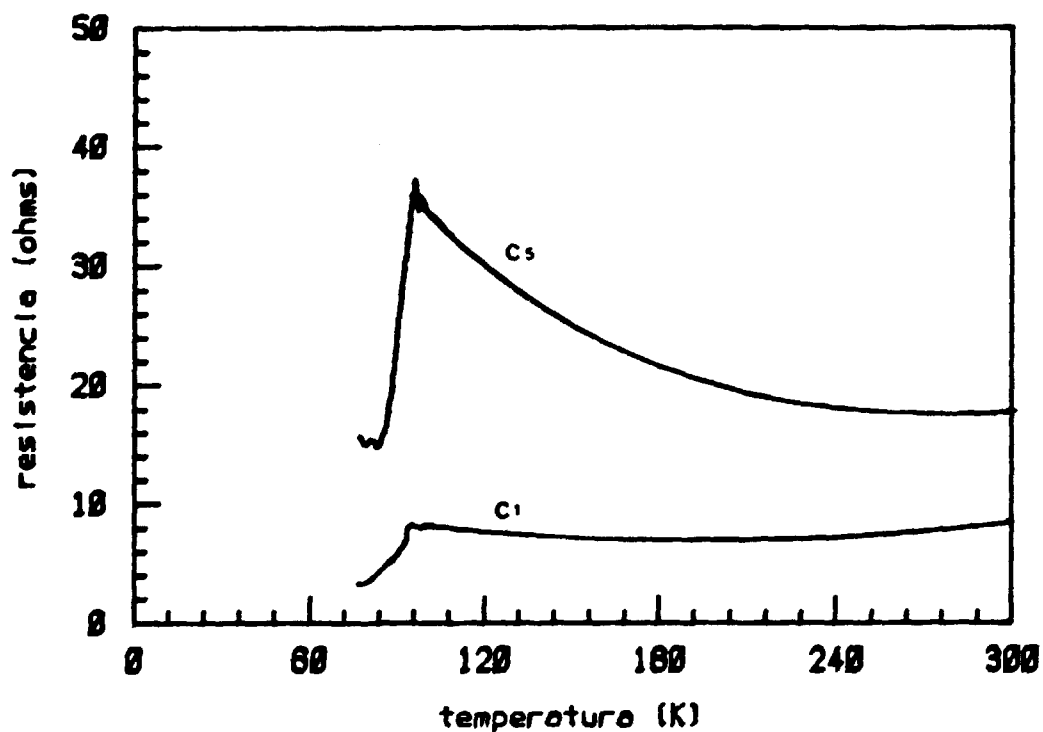


Fig. 3.8 - R(T) para os filmes C1 (sobre substrato de alumina) e C5 (sobre substrato de YSZ) relacionados na tabela 3.3. A corrente utilizada na medida foi $2,55\mu\text{A}$.

substr.	temp. (°C)	t (h)	T _c ⁱ (K)	T _c ^f (K)	ρ _{amb} (mΩcm)	J _c (A/cm ²)	espes. (μm)	refer.
YSZ	950	1	-	85	-	10-200	-	18
Y ₂ BaCuO ₇	950	1	93	86	13±1	3000	40	18
alumina	950	24	94	86,5	400	-	200-500	20 [*]
alumina	945	4	93	77	-	-	30-50	22 [*]
alumina	1000	1/4	96	86	-	-	30-60	23
YSZ	980	1/10	-	89	-	70	40	24 [*]
safira	980	1/10	-	57	-	-	40	24 [*]
alumina	980	1	86	75	-	100(10K)	35-40	26 [*]
BeO	980	1	90	81	-	0,5(10K)	35-40	26 [*]
silica	**	**	95	91	6	93	20-300	27 [*]
SrTiO ₃	990	1	-	82	-	10	10-200	32 [*]

Tabela 3.5 - Algumas características de filmes espessos por "screen printing" sobre diversos substratos, obtidos da literatura. O asterisco (*) corresponde aos melhores resultados numa série de variações da temperatura, tempo de sinterização, espessura e atmosfera de tratamento. (***) corresponde a um filme sinterizado a 950°C por 30min e sob atmosfera ambiente, seguido de nova sinterização a 900°C por 12h e sob fluxo de O₂.

3.6. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

Os filmes C1, C3, C5 e C6, relacionados na tabela 3.3, foram utilizados para observações microscópicas da superfície (filmes C3 e C5) e secção transversal (filmes C1 e C6).

O objetivo deste estudo com MEV foi o de conhecer um pouco a microestrutura dos filmes produzidos.

As micrografias apresentadas a seguir mostram que : (i) a espessura dos filmes é bastante irregular, variando em torno de $(70 \pm 20)\mu\text{m}$; (ii) os grãos são orientados aleatoriamente; (iii) as reações na interface são acentuadas, gerando interdifusão de elementos químicos.

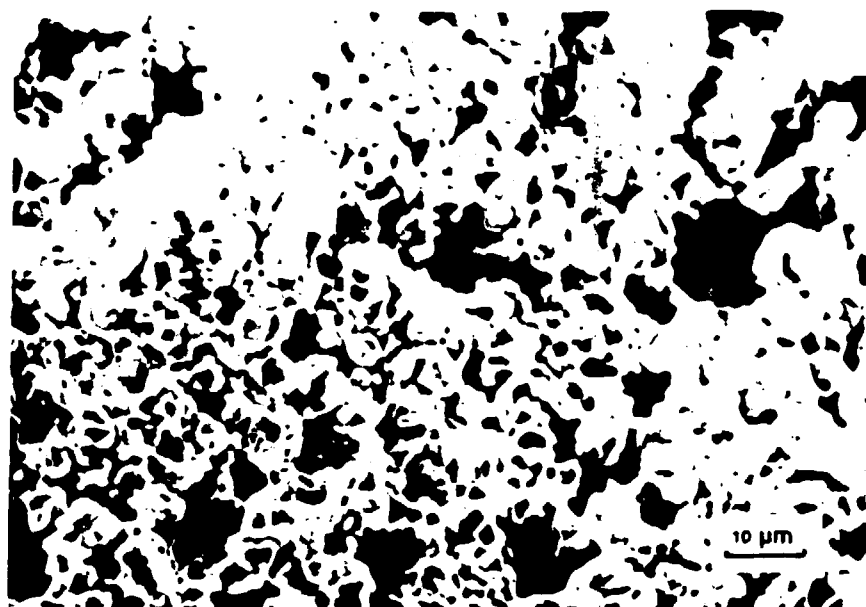


Fig. 3.9 - Microscopia eletrônica de varredura do filme C3, sobre substrato de alumina, duplamente sinterizado: ao ar, a 950°C por 40 min e sob fluxo de O₂, nas mesmas condições.

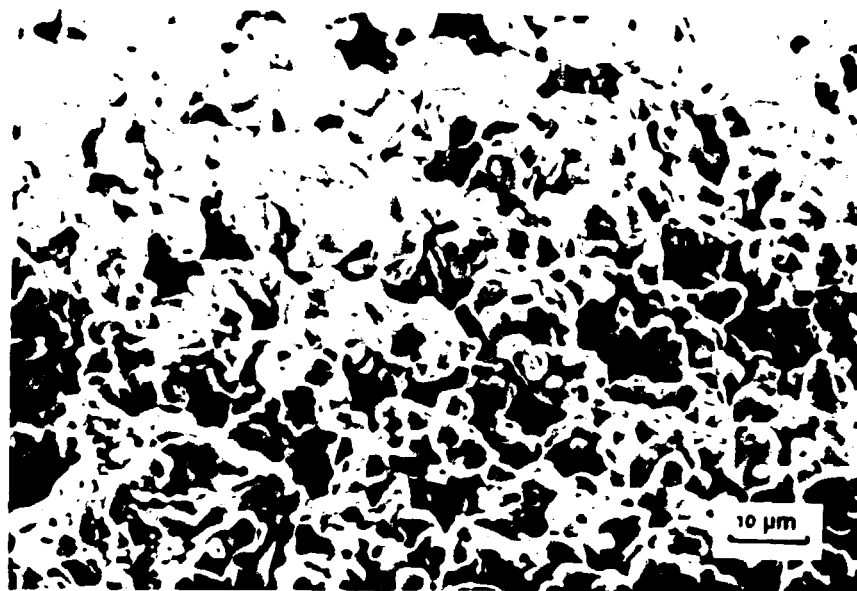
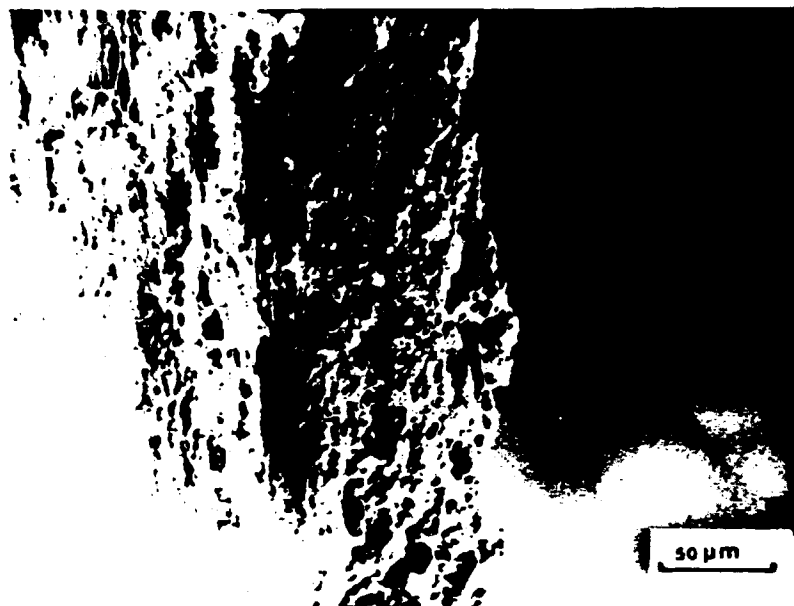
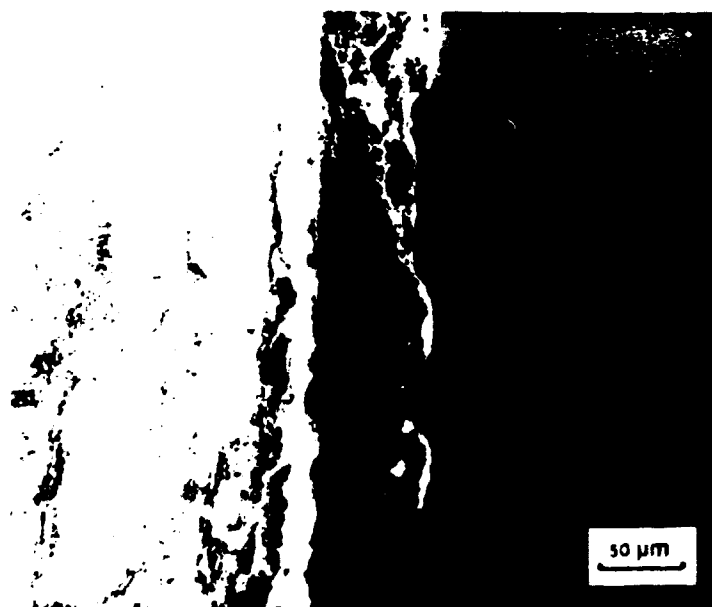


Fig. 3.10 - Microscopia eletrônica de varredura do filme CS, sobre substrato de YSZ, sinterizado ao ar, a 950°C por 40 min.



(a)



(b)

Fig. 3.11 - Secção transversal, obtida por MEV, para os filmes: (a) C1, sinterizado ao ar, a 950°C por 40min; (b) C6, duplamente sinterizado, ao ar e sob O₂, nas mesmas condições de (a).

CONCLUSÕES

Foi desenvolvida uma metodologia e confirmada a possibilidade de produção de filmes cerâmicos supercondutores. Foram obtidos filmes monofásicos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ com propriedades fortemente dependentes de um conjunto de variáveis.

Há uma temperatura e um tempo de sinterização ideais. Temperaturas excessivamente altas (acima de 950°C) bem como longos períodos de tempo, acentuam as reações na interface e provocam a degradação do filme. Por outro lado, para baixas temperaturas e tempos de sinterização reduzidos, não ocorre adesão dos filmes sobre os substratos. Os melhores resultados foram obtidos a 950°C por 40-60min.

As amostras na forma de pó tem seu caráter diamagnético acentuado após recalcinação sob fluxo de O_2 , confirmado através de testes do efeito Meissner. Observa-se, portanto, a necessidade do controle cuidadoso do teor de oxigênio no tratamento térmico.

Ao serem comparadas as medidas de resistência elétrica de filmes sinterizados sob diferentes condições de oxigenação, constata-se que o aumento do fluxo de O_2 provoca diminuição de resistência sem, contudo, provocar alterações na temperatura crítica (T_c^0). Outra constatação que se pode tirar dessas medidas é acerca do comportamento semicondutor dos filmes antes do início da transição, isto é, admitimos que este comportamento é proveniente de três causas: presença acentuada da fase verde, estequiometria incorreta de oxigênio para algumas regiões das amostras e movimento de portadores preferencialmente ao longo do eixo c da célula unitária.

A temperatura crítica (T_c^0) se encontra em torno de 94K para todos os filmes produzidos e a resistividade em temperatura ambiente é função do substrato utilizado.

A largura de transição (ΔT_c) depende da corrente utilizada na medida de resistência, sendo que ela aumenta quando a corrente

varia de $25\mu\text{A}$ para 10mA . Para os filmes produzidos por esta técnica, a densidade de corrente crítica (J_c) é superior a $1,7\text{A}/\text{cm}^2$.

A espessura dos filmes foi medida por microscopia eletrônica de varredura. Foram constatadas várias irregularidades na superfície, aleatoriedade na orientação dos grãos e algumas reações na interface filme-substrato.

PROPOSTAS DE CONTINUIDADE

Elemento fundamental na produção de filmes de boa qualidade, o substrato deve ser considerado em qualquer projeto futuro. É relevante a utilização de estruturas do tipo "perovskita" (por exemplo, SrTiO_3), compatíveis com a estrutura do YBCO e substratos com planos cristalográficos definidos.

O diâmetro da tela utilizada na pintura, o solvente orgânico para diluir o pó acondicionado e o tempo e a temperatura de secagem para eliminação do solvente, são parâmetros susceptíveis de mudança.

Uma importante forma de melhorar a qualidade dos filmes é agilizar o processo de produção e isto é conseguido com caracterizações rápidas num trabalho em paralelo. Dentre as técnicas utilizadas, aconselha-se o uso constante de um microscópio ótico e subsequente medida de resistência elétrica (se possível, abaixo de 77K).

Na caracterização por microscopia eletrônica poderão ser estudados diversos parâmetros, tais como: tamanho de grãos, porosidade e reações na interface, relacionados a diferentes condições de sinterização e substratos utilizados.

Além de filmes de YBCO, outros sistemas cerâmicos poderão ser testados, em particular o sistema BiSrCaCuO .

BIBLIOGRAFIA

- (1) Bednorz, J.G. e Müller, K.A., *Z. Phys. B - Condensed Matter* 64, 189 (1986).
- (2) Sharp, J.H., *Br. Ceram. Trans. J.* 89, 1 (1990).
- (3) Beasley, M.R., *Proceedings of the IEE* 77, 1155 (1989).
- (4) Tozer, S.W., Kleinsasser, A.W., Penney, T., Kaiser, D. e Holtzberg, F., *Phys. Rev. Lett.* 59, 1768 (1987)
- (5) London, F., *Superfluids - Vol. I.* New York, John Wiley & Sons, Inc. 1950.
- (6) Lynton, E.A., *Superconductivity.* London, Chapman and Hall Ltd. (3^a ed., 1989).
- (7) Rose-Innes, A.C. e Rhoderick, E.H., *Introduction to Superconductivity.* Oxford, Pergamon Press Ltd. (2^a ed., 1978).
- (8) Tinkham, M., *Introduction to Superconductivity.* New York, McGraw-Hill, Inc., 1975.
- (9) Pippard, A.B., *Proc. Roy. Soc. A* 216, 547 (1953).
- (10) Poole, Jr., C.P., Datta, T., Farach, H.A., Rigney, M.M., e Sanders, C.R., *Copper Oxide Superconductors.* New York, John Wiley & Sons, 1988.
- (11) Leskelä, M., Truman, J.K., Mueller, C.H. e Holloway, P.H., *J. Vac. Sci. Technol.* 7, 3147 (1989).

- (12) Humphreys, R.G., Satchell, J.S., Chew, N.G., Edwards, J.A., Goodyear, S.W., Blenkinsop, S.E., Dosser, O.D. e Cullis, A.G., Supercond. Sci. Technol. 3, 38 (1990).
- (13) Koinuma, H., Hashimoto, T., Kawasaki, M. e Fueki, K., Jpn. J. Appl. Phys. 26, L399 (1987).
- (14) Koinuma, H., Hashimoto, T., Nakamura, T., Kishio, K., Kitazawa, K. e Fueki, K., Jpn. J. Appl. Phys. 26, L761 (1987).
- (15) Budhani, R.C., Tzeng, H., Doerr, H.J. e Bunshah, R.F., Appl. Phys. Lett. 51, 1277 (1987).
- (16) Chandrasekaran, K.D., Varadaraju, U.V., Baradarajan, A. e Subba Rao, G.V., Bull. Mater. Sci. 10, L263 (1988).
- (17) Koinuma, H. e Hashimoto, T., Annual Report of the Engineering Research Institute. Faculty of Engineering, University of Tokyo, vol. 47, pag. 139, 1988.
- (18) Yoshiara, K., Kagata, K., Yokoyama, S., Hiroki, T., Higuma, H., Yamazaki, T. e Nakahigashi, K., Jpn. J. Appl. Phys. 27, L1492 (1988).
- (19) Agatsuma, K., Ohara, T., Tateishi, H., Kaiho, K., Ohkubo, K. e Karasawa, H., Physica C 153-155, 814 (1988).
- (20) Varadaraju, U.V., Subba Rao, G.V., Chandrasekaran, K.D. e Baradarajan, A., Thin Solid Films 164, 119 (1988).
- (21) Bhattacharya, D., Maiti, C.K., Pramanik, P., Dey, T.K., Ghatak, S.K. e Chopra, K.L., Thin Solid Films 164, 115 (1988).

- (22) Bansal, N.P., Simons, R.N. e Farrell, D.E., 90th Annual Meeting of the American Ceramic Society, Cincinnati, Ohio, May 1-5, 1988.
- (23) Bansal, N.P., Simons, R.N. e Farrell, D.E., Appl. Phys. Lett. 53, 603 (1988).
- (24) Tabuchi, J. e Utsumi, K., Appl. Phys. Lett. 53, 606 (1988).
- (25) Cima, M.J., Schneider, J.S., Peterson, S.C. e Coblenz, W., Appl. Phys. Lett. 53, 710 (1988).
- (26) Sacchi, M., Sirotti, F., Morten, B. e Prudenziati, M., Appl. Phys. Lett. 53, 1110 (1988).
- (27) Ginley, D.S., Mitchell, M.A., Kwak, J.F., Venturini, E.L., Baughman, R.J. e Fu, W., J. Mater. Res. 4, 501 (1989).
- (28) Matsuoka, Y., Ban, E. e Ogawa, H., Supercond. Sci. Technol. 2, 300 (1989).
- (29) Matsuoka, Y., Ban, E. e Ogawa, H., J. Phys. D: Appl. Phys. 22, 564 (1989).
- (30) Matsuoka, Y., Ban, E. e Ogawa, H., J. Phys. D: Appl. Phys. 22, 1935 (1989).
- (31) Aponte, J.M. e Octavio, M., Physica C 162-164, 1027 (1989).
- (32) Aponte, J.M. e Octavio, M., J. Appl. Phys. 66, 1480 (1989).
- (33) Orlando, M.T.D., Maldonado, E.P., Gomes, L. e Morato, S.P., "Probe for ac magnetic susceptibility in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ". Trabalho apresentado na Conferência sobre Propriedades de

Transporte de Supercondutores, ICTP'S 90, Rio de Janeiro, Brasil, abril 29-maio 05, 1990.

- (34) Gomes, L., Vieira, M.M.F., Baldochi, S.L., Lima, N.B., Novak, M.A., Vieira Jr., N.D., Morato, S.P., Braga, A.J.P., Cesar, C.L., Penna, A.F.S. e Mendes, J., *J. Appl. Phys.* **63**, 5044 (1988)

- (35) Chaudhari, P., Dimos, D. e Mannhart, J., *IBM J. Res. Develop.* **33**, 299 (1989).

- (36) Azoulay, J., Goldschmidt, D. e Brener, R., *J. Appl. Phys.* **66**, 3937 (1989).

- (37) Mogro-Campero, A., Turner, L.G., Hall, E.L., Lewis, N., Peluso, L.A. e Balz, W.E., *Supercond. Sci. Technol.* **3**, 62 (1990).

- (38) Goldschmidt, D., *Phys. Rev. B* **39**, 2372 (1989).

- (39) Malozemoff, A.P., *High Temperature Superconducting Compounds II*, ed. Whang, S.H., DasGupta, A. e Laibowitz, R.B., (TMS Publications, Warrendale PA, 1990), a ser publicado.