

Deposição de Filmes Finos Supercondutores de Bi-Sr-Ca-Cu-O

Neelkanth G. Dhere*, Ramesh G. Dhere e John Moreland**

Solar Energy Research Institute, 1617 Cole Blvd, Golden, CO 80401, EUA

**National Bureau of Standards, Boulder, CO, EUA

A demonstração por Maeda e col, de supercondutividade com T_c de - 110 K em compostos de Bi-Sr-Ca-Cu-O, gerou grande interesse em depositar filmes finos de supercondutores baseados em Bi. A maioria dos pesquisadores utiliza a deposição simultânea por evaporação ou pulverização catódica com fontes múltiplas. Este trabalho descreve a preparação de filmes finos supercondutores sobre substratos pela técnica de pulverização catódica RF utilizando-se alvo único. O aquecimento e a polarização dos substratos tornaram os filmes finos cristalinos e condutores. Verificou-se que a temperatura de substratos, de 500° C resulta na formação incompleta da fase supercondutora com T_c de 107 K após o recozimento dos filmes. Filmes finos supercondutores, como depositados, com T_c = 6-20 K, foram preparados com o aquecimento de substratos a 525° C e polarização a -150 V. Observou-se a fase ortorrômbica $Bi_2Sr_{3-x}Ca_xCu_2O_8$. Foi sugerida estrutura tetragonal com a = 7,66 Å e c = 37,38 Å, consistente com observações anteriores, para a fase $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ com T_c de 110 K.

1. INTRODUÇÃO

Maeda e col¹ descobriram a supercondutividade em óxidos baseados no bismuto no início de 1988. Desde então vários grupos estão pesquisando diversos métodos - evaporação simultânea ou sequencial dos componentes, evaporação instantânea a altas temperaturas ("Flash"), ablação por laser e pulverização catódica de alvos únicos ou múltiplos - de deposição de filmes finos de materiais supercondutores de Bi-Sr-Ca-Cu-O^{2,3,4}. Entre estes métodos ablação por laser e pulverização catódica de fontes únicas têm vantagem da incorporação de oxigênio e poderão ser desenvolvidos para proporcionar a vantagem de composição uniforme sobre largas áreas. Wasa e col² depositaram os filmes finos baseados em bismuto utilizando pulverização catódica RF de alvo único planar. O isolamento do plasma é melhor com o alvo na forma de anel tipo "Sputter-gun". As características deste tipo de alvo são diferentes. No trabalho anterior⁵, demonstrou-se a possibilidade de depositar filmes finos com as fases supercondutores $Bi_2Sr_2CuO_6$ e

$Bi_2Sr_{2-x}Ca_{1+x}Cu_2O_8$ com temperaturas de transição de 6-20 K e 85 K utilizando-se o alvo único tipo "Sputter-gun" com composição de $Bi_{2,2}Sr_{2,0}Ca_{0,81}Cu_{2,0}O_{8+x}$. Identificou-se também uma nova fase (fase III) tetragonal com a = 3,81 Å e c = 55,23 Å. Este trabalho apresenta resultados sobre a preparação, composição, estrutura e propriedades supercondutora de filmes finos de Bi-Sr-Ca-Cu-O, depositados sobre substratos aquecidos e polarizados, utilizando-se uma nova composição do alvo único tipo "Sputter-gun".

2. TÉCNICA EXPERIMENTAL

Filmes finos de Bi-Sr-Ca-Cu-O, com espessuras de até 2,5 um, foram depositados por pulverização catódica RF utilizando-se alvo único na forma de anel, tipo "Sputter-gun", num sistema fabricado pela UNIFILM. Foram utilizados substratos monocristalinos de MgO e amorfos de quartzo fundido. Os substratos foram aquecidos a temperaturas de até 550° C e polarizados com voltagens direta de até -150 V. Depositou-se filmes finos de Ag e Cu, com espessura de - 1000 Å, sobre uma parte do substrato e obteve-se contato elétrico com folhas finas de cobre e molibdênio. Verificou-se que este tipo de contato era muito precário, porém, a técnica serviu para demonstrar a vantagem da polarização elétrica. Os alvos comerciais foram fabricados pela KEMA por compactação a alta temperatura da mistura de pós de Bi_2O_3 , SrO, CaO e CuO, em proporção de $Bi_{1.47}Sr_{2.1}Ca_{1.8}Cu_{3.17}O_x$. Utilizou-se bomba criogênica para obter alto vácuo de $1-3 \times 10^{-7}$ Torr. A pressão parcial do gás reativo oxigênio, P_{O_2} , variou de 1.5×10^{-4} a 3.7×10^{-3} Torr enquanto a pressão total, adequada para pulverização catódica RF, de 5×10^{-3} Torr, era obtida admitindo-se o gás inerte Argônio na câmara. Foi notado, pelos resultados do trabalho anterior, que os filmes finos recozidos em ar a temperaturas de até 825° C não apresentam as fases supercondutores de alta T_c . Portanto, os filmes foram aquecidos em ar a temperaturas na faixa de 850 - 855° C durante 5 a 7 horas. Alguns filmes foram fundidos a temperatura de 865-870° C durante 20 min⁵. As espessuras dos filmes finos foram medidas num perfilometro marca Dektak II. A composição e a estrutura cristalográfica dos filmes foram analisadas por microsonda marca Cameca e em sistema de difração de raios-x, marca

* sob licença do Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, RJ, Brasil

Rigaku. As medidas de resistividade com temperatura foram feitas no National Bureau of Standards, Boulder.

3. RESULTADOS

Os filmes finos depositados sobre substratos não-aquecidos eram amorfos, transparentes e isolantes e parcialmente descolaram do substrato durante o recozimento. O aquecimento dos substratos a temperaturas acima de 300°C e a polarização tornaram os filmes policristalinos e cada vez menos resistivos. O aquecimento dos substratos durante a deposição resolveu também o problema de descolamento durante o recozimento. A medida da resistência de superfície pode ser utilizada para dar uma idéia da cristalinidade dos filmes. A estrutura cristalina e a dopagem determinam a condutividade σ , mais importante, as propriedades supercondutoras dos filmes. Para o alvo utilizado, a proporção de Bi no filme depositado era menor que a desejada. Quando os substratos foram aquecidos a 500°C , a composição dos filmes finos como depositados passou para a composição $\text{Bi}_{1,81}\text{Sr}_{2,1}\text{Ca}_{1,9}\text{Cu}_{2,36}\text{O}_{6,24}$ mais próxima da desejada. A resistência de superfície destes filmes era de $\sim 2000 \Omega/\square$. A análise por difração de raio-x mostrou formação de fases cristalinas. Os picos não eram muito fortes, mostrando-se a fraca cristalinidade (fase amorfa e grãos menores). Com certeza houve bombardeamento dos substratos devido a pequena, 2 cm, separação entre o canhão de pulverização e os substratos. Estes filmes foram fundidos durante 20 min. a temperatura de $865\text{--}870^{\circ}\text{C}$, e em seguida, recozidos a temperaturas na faixa de $850\text{--}855^{\circ}\text{C}$ durante 5 horas, e de 400°C durante 10 horas. Kitazawa e col⁶ conseguiram a transformação para a fase de 110 K com recozimento a 400°C . A resistência de superfície dos filmes recozidos baixou para $5 \Omega/\square$. A variação da resistência com temperatura (Fig. 1a) mostra a formação incompleta das fases supercondutoras com temperaturas central de transição de 107 K ($T_{\text{C on}} = 113 \text{ K}$, $T_{\text{C off}} = 103 \text{ K}$) e 75 K ($T_{\text{C on}} = 79 \text{ K}$, $T_{\text{C off}} = 72 \text{ K}$). Existe ainda a fase semicondutora que não deixou que a resistência caísse a zero. A difração de raio-x, fig. 2a, mostrou a fase característica ortorrômbica $\text{Bi}_2\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$, proposta por Subramanian e col⁷, com temperatura de transição de 91-116 K e provavelmente a fase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$, com estrutura cristalográfica tetragonal com $a = 7.66 \text{ \AA}$ e $c = 37.38 \text{ \AA}$, que deve corresponder a temperatura de transição de 110 K. Verificou-se também que os picos da fase III sugerida no trabalho anterior⁵ podem ser explicados na base de superestrutura $c \times 2$ ou $c \times 4$ desta fase tetragonal. Utilizou-se os filmes finos depositados sobre quartzo fundido principalmente para a análise de composição dos filmes não-recozidos, estes filmes também demonstraram cristalinidade e se tornaram condutores com a resistência de superfície na mesma faixa. Não-se recozeu os filmes sobre quartzo fundido.

Dependendo-se das condições da deposição e do recozimento, os filmes finos supercondutores

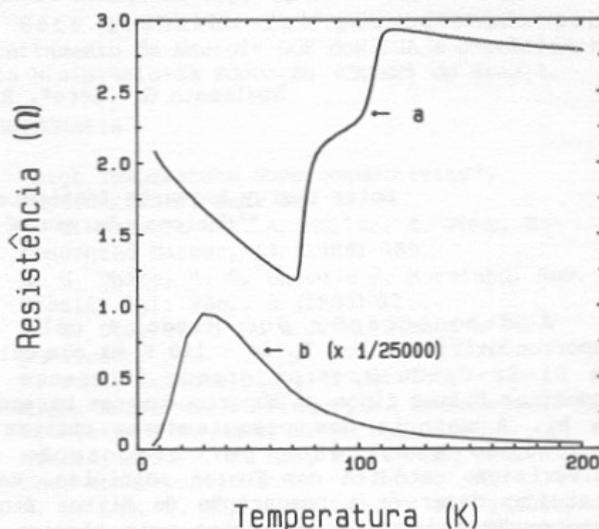


Fig. 1 Variação da resistência com temperatura de filmes finos de Bi-Sr-Ca-Cu-O (a) depositados com temperatura de substrato, de 500°C , e separação de 2 cm entre o canhão de pulverização e os substratos e recozidos posteriormente. (b) depositados com temperatura de substratos, de 525°C , separação de 2 cm entre o canhão de pulverização e substratos e sem recozimento posterior.

baseados no Bismuto, neste trabalho e no anterior, mostraram tendência para a formação de superestruturas com $c \times 2$ e $a \times 5$. Observou-se também que geralmente, os parâmetros das redes cristalinas aumentaram com o aumento das temperaturas do recozimento. Houve um caso isolado de queda brusca da resistência a 175 e 125 K. Encontra-se na literatura alguns trabalhos anunciando observações não confirmadas sobre fases com T_{C} mais altas.

Polarizou-se os monocristais de MgO a voltagens negativas de até -200 V . A polarização CC a voltagens negativas até -150 V ajudou na melhoria da cristalinidade e condutividade, devido ao aumento da mobilidade dos átomos adsorvidos sobre os substratos, pela transferência de energia cinética dos íons de argônio bombardeando o substrato. Estes filmes demonstraram forte semicondutividade - considerável aumento da resistência elétrica com diminuição da temperatura, até atingir temperaturas abaixo de 30 K quando houve queda contínua, característica da fase supercondutora (fig. 1b). A análise de difração de raio-x, (fig. 2b) mostrou a formação de fases cristalinas nos filmes finos como depositados com aquecimento de substratos a 525°C , e com a polarização a -150 V . Os picos na figura de difração podem ser indexados através da fase tetragonal, observada nos filmes recozidos. Embora seja preciso melhorar as propriedades cristalinas e supercondutoras destes filmes, a possibilidade de preparação de filmes supercondutores, como depositados, sem o recozimento posterior, demonstra o enorme

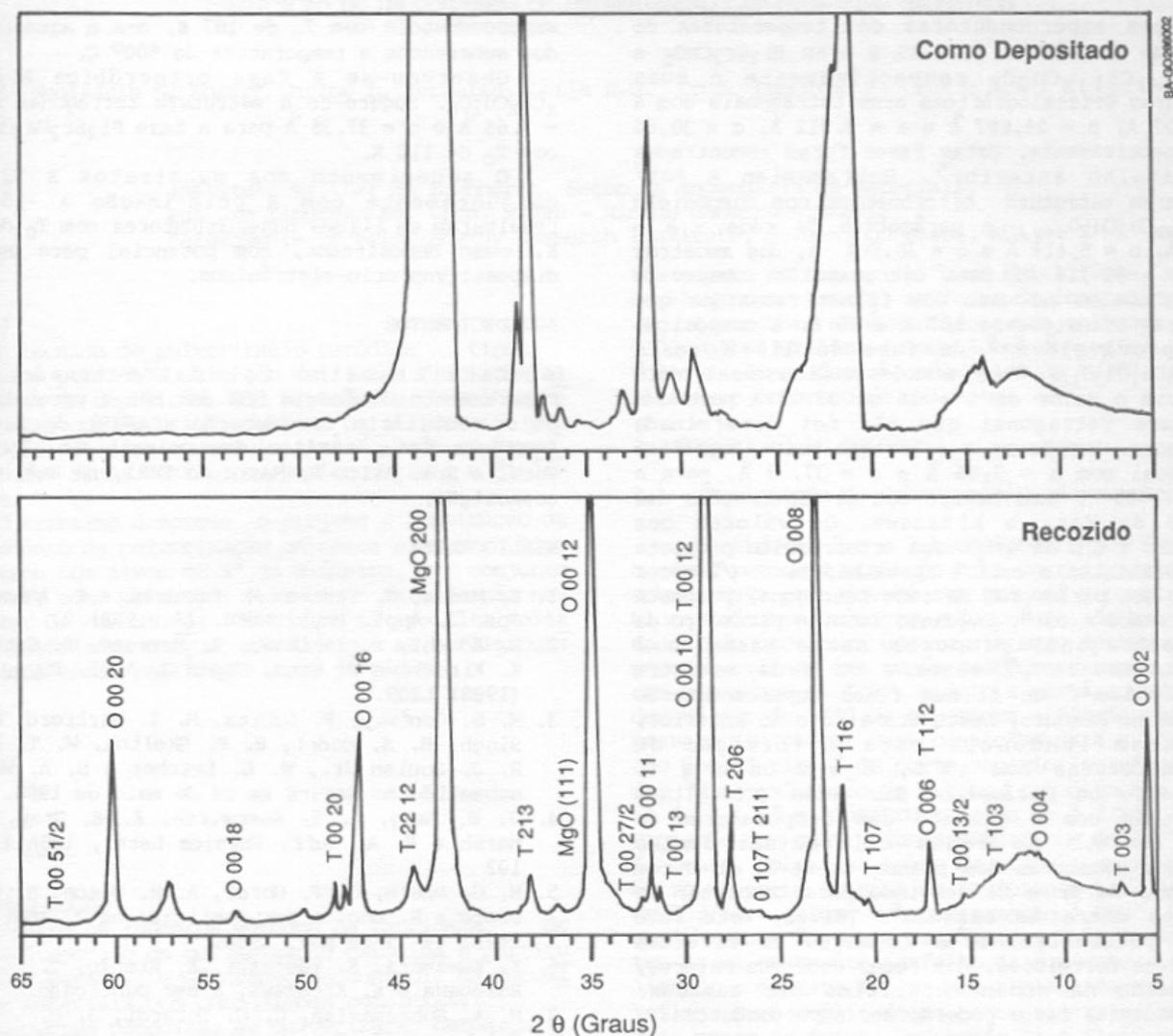


Fig. 2 Figuras de difração de raios-x de filmes finos de Bi-Sr-Ca-Cu-O (a) Temperatura de substratos durante a deposição de 500° C, e com recozimento, correspondente à fig. 1 (a); (b) Temperatura de substratos durante a deposição de 525° C, sem recozimento, correspondente à fig. 1 (b)

potencial para a fabricação de dispositivos crioeletrônicos.

5. DISCUSSÃO

Altas temperaturas do processo de preparação de filmes finos supercondutores provocam excessiva interdifusão entre os filmes e substratos comumente utilizados em microeletrônica e.g. Si e safira e tornam obrigatório o uso de substratos, tais como MgO e SrTiO₃, que são incompatíveis com os processos de microeletrônica. Os filmes depositados também são rugosos. O aquecimento de substratos durante a deposição é uma das mais eficazes maneiras de fornecer energia aos átomos adsorvidos. Os átomos adsorvidos são átomos incidentes que não se equilibraram energeticamente com o substrato. Estes átomos podem se movimentar sobre a superfície do

substrato até encontrar outros átomos e até atingir, os sítios de energia potencial mínima, se a energia não for perdida em colisões. O aquecimento do substrato ou seu bombardeamento por ions energeticos pode proporcionar a energia necessária, para que os átomos atinjam os sítios correspondentes às posições apropriadas na rede cristalográfica. A energia maior também facilita a reação química. Isto resulta em compostos químicos estequiométricos de filmes finos livres de defeitos cristalográficos. Será necessário fornecer muito mais energia, durante o recozimento, após a deposição dos filmes finos, para completar a reação química e para melhorar a cristalinidade, uma vez que os átomos no interior do material terão que difundir até encontrar outros átomos para completar a reação e para atingir os sítios apropriados na rede cristalina.

Torrance e col⁸ mostraram que as composições

das fases supercondutoras com temperaturas de transição de 6-20 K e 70-85 K eram $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ e $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-x}\text{Ca}_{1+x}\text{Cu}_2\text{O}_8$ respectivamente e suas estruturas cristalográficas eram tetragonais com $a = 3,8097 \text{ \AA}$, $c = 24,607 \text{ \AA}$ e $a = 3,812 \text{ \AA}$, $c = 30,66 \text{ \AA}$, respectivamente. Estas fases foram encontradas no trabalho anterior⁵. Subramanian e col⁷ analisaram estrutura ortorrômbica, com composição $\text{Bi}_2\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_{8+y}$ e parâmetros da rede - $a = 5,399 \text{ \AA}$, $b = 5,414 \text{ \AA}$ e $c = 30,904 \text{ \AA}$, das amostras com $T_C = 91-116 \text{ K}$. Esta estrutura foi observada neste trabalho no caso dos filmes recozidos que mostraram transições a 107 K e 75 K. A composição mais provável^{2,6,9} da fase de 110 K seria $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{xCa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$. Wasa e col² e Kitazawa e col⁶ indicaram o valor de $c = 36$ ou $37,05 \text{ \AA}$ para uma estrutura tetragonal que não foi determinada totalmente. Propõe-se a estrutura cristalográfica tetragonal com $a = 7,66 \text{ \AA}$ e $c = 37,38 \text{ \AA}$, para a fase de 110 K, consistente com as observações dos grupos de Wasa e Kitazawa. Os valores dos parâmetros a e b da estrutura ortorrômbica proposta por Subramanian e col⁷ é aproximadamente $\sqrt{2}$ vezes o valor dos parâmetros da rede tetragonal proposta por Torrance e col⁸. Enquanto isto, o parâmetro da rede tetragonal proposta neste trabalho é aproximadamente $\sqrt{2}$ vezes a ou b da estrutura ortorrômbica⁷. Os filmes finos supercondutores baseados no Bismuto, neste trabalho e no anterior, mostraram tendência para a formação de superestruturas com $a \times 5$, $c \times 2$ ou $c \times 4$. Geralmente os parâmetros das redes cristalinas aumentaram com o aumento das temperaturas do recozimento. As redes cristalinas destes compostos consistem dos planos de Bi-O, Cu-O com os átomos de Sr e Ca servindo para completar as ligações entre as camadas⁹. Talvez, este fato esteja possibilitando a formação de diversas estruturas correlatas, com redes cada vez maiores, dependendo da ordem específica das camadas. Algumas destas fases poderão ser supercondutoras.

4. CONCLUSOES

Preparou-se filmes finos supercondutores sobre monocristais de MgO, pela técnica de pulverização catódica RF com alvo único.

O aquecimento a polarização dos substratos tornou os filmes finos cristalinos e condutores.

Conseguiu-se a formação incompleta da fase

supercondutora com T_C de 107 K, com o aquecimento dos substratos a temperatura de 500° C.

Observou-se a fase ortorrômbica $\text{Bi}_2\text{Sr}_{3-x}\text{Ca}_x\text{Cu}_2\text{O}_8$. Sugere-se a estrutura tetragonal com $a = 7,66 \text{ \AA}$ e $c = 37,38 \text{ \AA}$ para a fase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ com T_C de 110 K.

O aquecimento dos substratos a 525° C conjuntamente com a polarização a -150 V, resultaram em filmes supercondutores com T_C de - 6 K, como depositados, com potencial para uso em dispositivos crio-eletrônicos.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi patrocinado pelo Departamento de Energia DOE dos EUA e parcialmente pelo Ministério da Educação (CAPES) do Brasil. Agradece-se o auxílio dos colegas Sr. John P. Goral e Sra. Alice R. Mason do SERI, na análise de composição.

BIBLIOGRAFIA

1. H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi e T. Asano, Jpn. J. Appl. Phys. Lett. **27** (1988) 2.
2. H. Adachi, Y. Ichikawa, K. Setsune, S. Hatta, K. Kiroshi e K. Wasa, Japan J. Appl. Phys., **27**, (1988) L209.
3. M. S. Osofsky, P. Lubitz, M. Z. Hartford, A. K. Singh, B. S. Qadri, E. F. Skelton, W. T. Elam, R. J. Soulen Jr., W. L. Letcher e S. A. Wolf, submetido ao Nature em 18 de maio de 1988.
4. J. H. Kang, R. T. Kampwirth, K. E. Gray, S. Marsh e E. A. Huff, Physics Lett., **128A** (1988) 102
5. N. G. Dhere, J. P. Goral, A. R. Mason, R. G. Dhere e R. Ono, a ser publicado em J. Appl. Phys. **64** 15 de nov. 1988.
6. K. Kuwahara, S. Yaegashi, K. Kishio, T. Hasegawa e K. Kitazawa, a ser publicado.
7. M. A. Subramanian, C. C. Torardi, J. C. Calabrese, J. Gopalkrishnan, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippen, U. Choudhry and e W. Sleight, Science, **238**, 1015 (1988).
8. J. B. Torrance, Y. Tokura, S. J. Laplaca, T. C. Huang, R. J. Savoy e A. I. Nazzari, Solid State Communications, **66** (1988) 703.
9. N. G. Dhere, Rev. Brasil. Apl. Vác., **8** (1988) 78 .