

O Estudo de Supercondutores de Alta Temperatura de Transição - Uma Revisão

Neelkanth G. Dhere*

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

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

A descoberta de supercondutores com alta T_C gerou animação geral entre os pesquisadores do mundo inteiro. A estrutura dos supercondutores baseados em óxidos consiste em camadas de planos formados por Cu-O e Bi-O (Y-O ou Tl-O) ligados pelos átomos de Ca e Sr (Ba). Seguindo-se a descoberta dos novos supercondutores, diversos grupos estão se esforçando em depositar filmes finos destes materiais. Estas pesquisas resultaram na deposição de filmes finos supercondutores da família de $YBaCu_3O_7$, Bi-Sr-Ca-Cu-O e Tl-Ba-Ca-Cu-O com T_C final de 70-102 K sobre substratos não aquecidos. Os problemas de alta temperatura de processo, que também necessita o uso de substratos incompatíveis com a tecnologia de microeletrônica, estão sendo resolvidos com aquecimento de substratos durante a deposição assistida por plasma. Os resultados obtidos mostram potencial dos filmes finos supercondutores em dispositivos crio-eletrônicos.

1. INTRODUÇÃO

Heike Kamerling Onnes, Físico Holandês descobriu a supercondutividade em 1911. Em 1908 ele tinha conseguido liquidificar hélio e estava estudando as propriedades dos metais a baixas temperaturas. Fig. 1 mostra a evolução das temperaturas críticas de transição, desde a descoberta da supercondutividade¹. O sonho de Onnes de transformar sua descoberta em aplicações tecnológicas se realizou somente nos anos 60, com a postulação dos supercondutores tipo II pelo cientista Russo, Abrikosov em 1957, e a preparação de ligas supercondutoras, tais como V_3Si e Nb_3Sn , que foram recebidos pela comunidade científica americana como "Schmutzphysiks"-Física de lixo.

A nova época dos supercondutores baseados em óxidos da família de estrutura Perovskita, se iniciou timidamente pela descoberta de Alex Müller e Georg Bednorz² sobre a "indicação" da "possível" supercondutividade a ~ 30 K no sistema Ba-La-Cu-O. A confirmação da supercondutividade por Koichi Kitazawa e Shoji Tanahka com efeito Meissner e a perda de resistividade a 36 K gerou animação global. Em janeiro de 1987, Paul Chu e

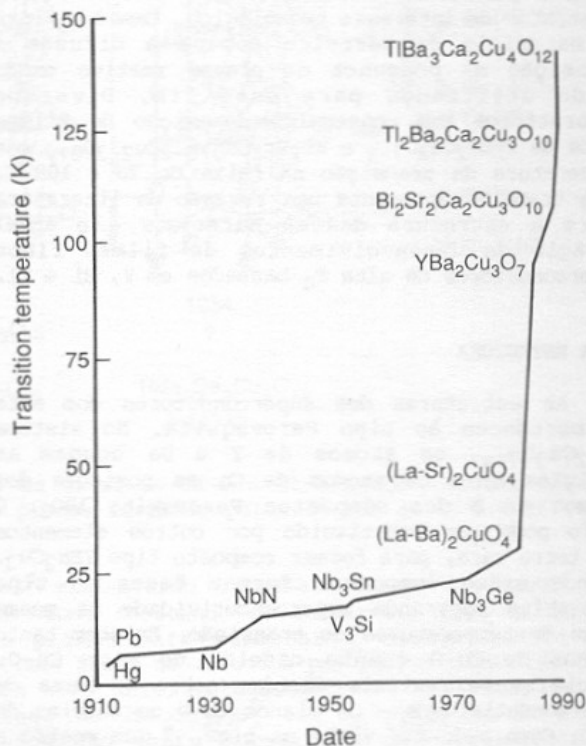


Fig. 1 Evolução da temperatura de transição supercondutora desde a descoberta da supercondutividade pelo Onnes¹.

col descobriram a supercondutores baseados em ítrio com T_C acima de 77 K (93 K). Seguindo-se a descoberta de supercondutividade em Bi-Sr-Cu-O por Bernard Raveau e col da universidade de Caen, em setembro de 1987, Hiroshi Maeda e col³ anunciaram em 22 de janeiro deste ano, a supercondutividade a ~ 110 K no sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O. Enquanto isto, Allen Herman e Zhengzhi Sheng apresentaram em 15 de fevereiro o sistema Tl-Ba-Ca-Cu-O com T_C on (temperatura crítica de início da transição) a 123 K, seguido pela confirmação em 3 de março, por Victor Lee e col da IBM em San Jose, da T_C final (temperatura crítica de final da transição) = 125 K¹. Recentemente (agosto) Wu e col⁴ descobriram supercondutividade no sistema Tl-Ba-Ca-Cu-O com T_C on acima de 140 K.

Os filmes finos de materiais supercondutores de alta T_C poderão possibilitar a fabricação de dispositivos crio-eletrônicos. Os filmes finos de supercondutores tem sido depositados utilizando as técnicas de evaporação simultânea dos componentes, pulverização catódica de um ou mais alvos, ablação por feixe de laser e deposição química a vapor. Os métodos de pulverização catódica de um único alvo e ablação por feixe de laser são mais adequados para produção em larga escala. A diminuição de temperatura do processo poderá produzir filmes finos lisos sobre substratos de interesse tecnológico. Camadas finas de materiais de barreira contra a difusão e deposição na presença de plasma reativo estão sendo utilizados para este fim. Diversos laboratórios tem conseguido deposição de filmes finos de $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ e $Bi_2Sr_2Ca_{0,8-2}Cu_{2-3}O_{8+y}$ com temperatura de transição na faixa de 70 - 108 K. Este trabalho apresenta uma revisão da literatura sobre a estrutura destes materiais e o atual estágio de desenvolvimentos de filmes finos supercondutores de alta T_C baseados em Y, Bi e Tl.

2. A ESTRUTURA

As estruturas dos supercondutores com alta T_C pertencem ao tipo Perovskita. No sistema $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, os átomos de Y e Ba ocupam as posições A, e os átomos de Cu as posições dos átomos de B dos compostos Perovskita ABO_3 . O ítrio pode ser substituído por outros elementos dos terra rara, para formar composto tipo YBa_2Cu_3 . Todos estes compostos formam fases do tipo Perovskita mostrando supercondutividade na mesma faixa de temperaturas de transição. Existem tanto planos de Cu-O quanto cadeias do tipo Cu-O. Inicialmente, existia dúvida sobre a causa da supercondutividade - os planos Cu-O ou cadeias de Cu-O. Como pode ser visto na figs. 2 que mostra a estrutura cristalográfica dos supercondutores baseados em Bi e Tl^5 , não há cadeias de Cu nos sistemas baseados em Bi e Tl. Portanto, pode-se atribuir a supercondutividade principalmente aos planos de Cu-O. A estrutura consiste de quatro átomos de Bi ou Tl, formando planos de Bi-O ou Tl-O nas duas extremidades e planos de Cu-O, cada um formado por quatro átomos de Cu, em grupos de 2 ou 3 (Fig. 2). Os átomos de Ca proporcionam massa de ligação entre os tijolos (planos) de Cu-O, enquanto isto, os átomos de Sr ou Ba possibilitam a ligação entre os grupos dos planos de Cu-O e também entre o (sanduíche) conjunto destes grupos e os planos de Bi-O ou Tl-O nas extremidades. Ao longo dos planos de Cu-O, que formam pares ou ternos, não há resistência ao movimento dos elétrons. Como pode ser visto pela figura 2, que mostra, as temperaturas de transição das fases químicas, existe uma correlação empírica entre o número de planos acoplados dentro da rede cristalina e a temperatura de transição, T_C^5 . Os compostos $Bi_2Sr_2Cu_3O_6$ e $Tl_2Ba_2Cu_3O_6$, com um plano de Cu-O, tem T_C de 23 K e < 80 K respectivamente, $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ e $Tl_2CaBa_2Cu_2O_8$, com dois planos de Cu-O, tem T_C de 85 K e 105 K respectivamente, $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_6$ e $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_6$, com três planos

de Cu-O, tem T_C de 110 K e 125 K respectivamente, e $TlBa_3Ca_2Cu_4O_6$, com quatro planos de Cu-O, possui T_C de > 140 K. Não se sabe se isto poderá continuar até atingir temperaturas de transição bem altas - temperatura ambiente por exemplo. Novas estruturas com mais planos de Cu-O, talvez poderão ser descobertas. As estruturas entretanto, se tornarão menos estáveis e cada vez mais difíceis de serem preparadas. Os aumentos nos valores de T_C também serão cada vez menores. Acredita-se que T_C acima de 200 K poderá ser atingido.

4. FILMES FINOS SUPERCONDUTORES

4.1 Filmes Finos de YBa_2Cu_3

A estrutura cristalográfica dos compostos da família YBa_2Cu_3 foi determinada por Hazen e col⁶. Os parâmetros da rede cristalográfica tetragonal, tipo Perovskita do YBa_2Cu_3 são $a = 3.85 \text{ \AA}$, $c = 11.72 \text{ \AA}$. Logo após a descoberta dos supercondutores de alta T_C , diversos grupos iniciaram pesquisas sobre a preparação e estudo das propriedades dos filmes finos de YBa_2Cu_3 e compostos da mesma família. Os substratos mais comumente utilizados são planos (100) de monocristais de $SrTiO_3$, MgO e Zircônia (fase cúbica estabilizada por 10% de ítria) devido ao bom casamento dos parâmetros das redes cristalinas e à estabilidade. Os compostos desta família não evaporam congruentemente (mantendo-se a mesma estequiometria) devido a dissociação e a grande diferença entre as pressões parciais dos elementos constituintes. Utiliza portanto a evaporação por aquecimento Joule ou canhão eletrônico, dos elementos, ou seus óxidos, carbonetos ou fluoretos. Estão sendo depositados rotineiramente, no NBS de Boulder, EUA, e em outros laboratórios filmes finos de YBa_2Cu_3 e outros compostos.

A pulverização catódica CC ou RF de alvos únicos ficou prejudicada devido aos efeitos de repulverização ("resputtering") por íons negativos de oxigênio. Por isto, vários grupos optaram pelo processo mais complexo de fontes múltiplas. Alguns pesquisadores contornaram o problema modificando as geometrias ou utilizando dois feixes de íons ("dual beam")^{7, 8}. A ablação por laser de "excimer" ou YAG-Nd foi utilizada por diversos pesquisadores^{9, 10}. As técnicas de ablação por laser e pulverização catódica tem vantagem de manter a estequiometria e ao mesmo tempo de incorporação da oxigênio.

Os filmes finos supercondutores de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ foram depositados também por deposição centrífuga de solução metalorgânica, ("spin-on coating")¹¹.

Todos os métodos de deposição mencionados acima necessitam de recozimento posterior, em fluxo de oxigênio a temperaturas na faixa de 800-900° C e esfriamento lento para facilitar a incorporação adequada de oxigênio. Os filmes depositados, portanto, tem a morfologia rugosa característica de materiais cerâmicos. Uma vez demonstrada a viabilidade de deposição dos filmes finos supercondutores da família de YBa_2Cu_3 os pesquisadores começaram a tratar o problema da

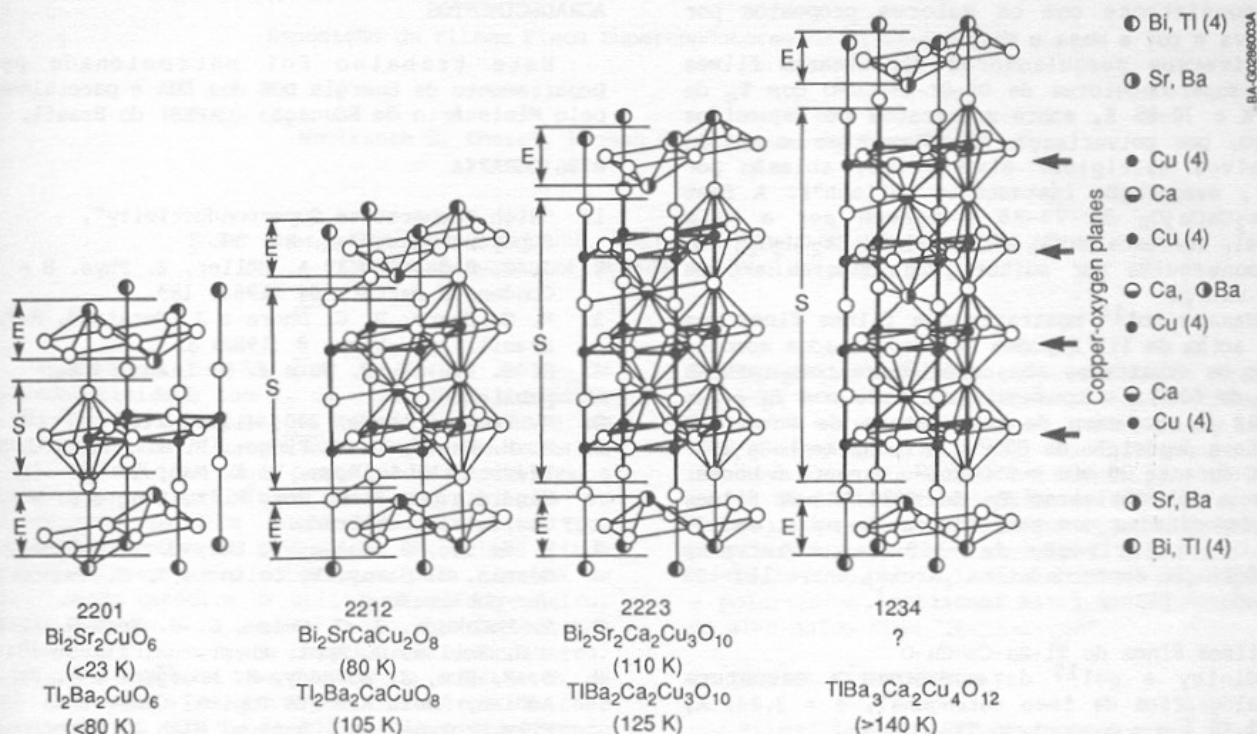


Fig. 2 A rede cristalina dos compostos supercondutores de Bi-Sr-Ca-Cu-O e Tl-a-Ca-Cu-O mostrando-se a posições dos átomos de Bi (Tl), Sr (Ba), Ca, Cu e O e os planos formados pelos átomos de Cu-O e Bi (Tl)-O⁵.

incompatibilidade com os processos de fabricação de dispositivos semicondutores. Não será possível iniciar projetos de fabricação de dispositivos crio-eletrônicos enquanto os problemas criados pela alta temperatura do processo não sejam resolvidos. As altas temperaturas do processo 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. O aquecimento dos substratos foi utilizado por Wasa e col¹², Lee e col⁷ e Witanachchi e col¹³. Wasa e col¹² mostraram que a temperatura de cristalização de filmes finos de Y-Ba-Cu-O e Er-Ba-Cu-O se situa na faixa de 600-800° C. Eles estudaram o efeito da temperatura de substrato na faixa de cristalização e do bombardeamento dos substratos por plasma contendo íons de oxigênio. A variação do bombardeamento foi conseguida variando-se a separação entre o canhão de pulverização catódica planar tipo magnetron e os substratos. Conseguiram T_c final de 86 K, utilizando temperatura de substratos de 650° C e separação menor de 35 mm entre o canhão e os substratos. Mostraram também que devido a difusão entre o filme fino e o substrato a temperatura final de transição diminui com a redução da espessura dos filmes finos depositados sobre safira. Por outro lado Lee e

col⁷ minimizaram o bombardeamento dos substratos por íons colocando os substratos fora da região de plasma para melhorar a estequiometria dos filmes finos depositados por pulverização catódica com alvo único estequiométrico. Obtiveram filmes finos de YBa₂Cu₃O_{7-x} com T_c final de 87 K por deposição sobre substratos monocristalinos de SrTiO₃ mantidos à temperatura de 300° C durante a deposição e recozimento posterior em fluxo de oxigênio a 900° C durante 1 min. Foram depositados "in situ" filmes finos supercondutores com T_c final de 76 K, sobre substratos de monocristais de Si mantidos à temperatura de 700° C. Witanachchi e col¹³ utilizaram a ablação a laser assistida por plasma para depositar filmes finos supercondutores e orientados de YBa₂Cu₃O_{7-x} com T_c final de 75 K sobre camadas de MgO e Ag sobre monocristais de safira e Si.

4.2 Filmes Finos de Bi-Sr-Ca-Cu-O

Torrance e col determinaram a estrutura cristalográfica das fases Bi₂Sr₂CuO₆-Tetragonal, a = 3,8097 Å, c = 24,607 Å, com T_c de 6-20 K; e Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ - Tetragonal, a = 3,812 Å, c = 30,66 Å, com T_c de 75-85 K. Subramanian e col analisaram a estrutura Ortorrômbica com a = 5,399 Å, b = 5,414 Å e c = 30,904 Å para a fase Bi₂Sr_{3-x}Ca_xCu₂O₈ com T_c de 91-120 K. Dhare e col mostraram que a estrutura da fase Bi₂Sr₂Ca₂Cu₃O₁₀ é Tetragonal com a = 7,66 Å e c = 37,38 Å. O parâmetro a desta fase é respectivamente 2 e √2 vezes os parâmetros a propostos por Torrance e col e Subramanian e col, enquanto o valor do parâmetro

c é consistente com os valores propostos por Kitazawa e col e Wasa e col³.

Diversos pesquisadores depositaram filmes finos supercondutores de Bi-Sr-Ca-Cu-O com T_c de 6-20 K e 70-85 K, sobre substratos não aquecidos de MgO, por pulverização catódica tipo magnetron com alvos múltiplos, alvo unico, ablação por laser, evaporação instantânea ("Flash"). A fase $Bi_2Sr_2CaCu_2O_8$ de 75-85 K parece ser a mais estável. Por esta razão a fase $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ não foi conseguida por muitos pesquisadores até na forma maciça.

Wasa e col¹⁴ mostraram que filmes finos com T_c on acima de 110 K podem ser depositados somente quando os substratos são aquecidos a temperaturas acima de 600° C e conseguiram filmes com T_c final de 102 K, no caso de temperatura de substrato durante a deposição de 800° C e recozimento a 890-900° C durante 20 min e 850-865° durante 5 horas. Dhere e col obtiveram T_c de 6-30 K nos filmes como depositados com temperatura de substrato de 525° C e polarização de -150 V e observaram transformação supercondutora parcial entre 113-103 K quando os filmes foram recozidos³.

4.3 Filmes Finos de Tl-Ba-Ca-Cu-O

Ginley e col¹⁵ determinaram a estrutura cristalográfica da fase tetragonal, $a = 3.841 \text{ \AA}$, $c = 19.77 \text{ \AA}$ com composição $TlBaCaCu_{20}x$.

Filmes finos de Tl-Ba-Ca-Cu-O com T_c final de na faixa de 96-102 K, foram depositados por pulverização catódica tipo magnetron com alvos múltiplos¹⁶ e fonte única¹⁴. Devido a toxicidade e à alta pressão parcial de Tl acima de 100° C, não se deve depositar estes compostos sobre substratos aquecidos.

5. CONCLUSOES

A estrutura dos supercondutores baseados em óxidos consiste em camadas dos planos formados por Cu-O e Bi-O (Y-O ou Tl-O) ligados por átomos de Ca e Sr (Ba).

As pesquisas sobre a deposição de filmes finos supercondutores, realizadas por diversos grupos, resultaram até o momento, na deposição de filmes finos supercondutores da família de $YBaCu_3O_7$, Bi-Sr-Ca-Cu-O e Tl-Ba-Ca-Cu-O com T_c de 70-102 K sobre substratos não aquecidos. Os problemas de alta temperatura de processo e substratos incompatíveis estão sendo resolvidos com aquecimento de substratos durante a deposição assistida por plasma. Os resultados obtidos mostram potencial dos filmes finos supercondutores em dispositivos frio-eletrônicos.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho foi patrocinado pelo Departamento de Energia DOE dos EUA e parcialmente pelo Ministério da Educação (CAPES) do Brasil.

BIBLIOGRAFIA

- "High Temperature Superconductivity", Supercurrents, Jan. 88, 14.
- J. G. Bednorz e K. A. Müller, Z. Phys. B - Condensed Matter, 64 (1986) 189.
- N. G. Dhere, R. G. Dhere e J. Moreland, Rev. Brasil. Apl. Vác., 8 (1988) 82.
- R. S. Liu, P. T. Wu e J. M. Liang, a ser publicado.
- R. Pool, Science, 240, (1988) 146.
- R. M. Hazen, L. W. Finger, R. J. Angel, C. T. Prewitt, N. L. Ross, H. K. Mao, C. G. Handiacos, P. H. Hor, R. L. Meng e C. W. Chu, a ser publicado.
- W. Y. Lee, J. Salem, V. Lee, C. T. Rettner, G. Gorman, R. Savoy, V. Deline e T. C. Huang, a ser publicado.
- P. Madakson, J. J. Cuomo, G. S. Yee, R. A. Roy e G. Scilla, J. Appl. Phys., 63, (1988) 2046.
- B. F. Kim, J. Bohandy, K. Moorjani e F. J. Adrian, Anais AIP-AVS Topical Conf. Thin Film Process. and Charact. High Tc Supercond. Anaheim, CA (1988) 182.
- L. Lynds, B. R. Weinberger e T. W. Grudkowski, Anais AVS-AIP Top. Conf. Thin Film Process. and Charact. High Tc Supercond. Anaheim, CA, (1988) 159.
- A. M. Hamdi, J. V. Mantese, A. L. Micheli, R. C. O. Laugal, D. F. Dungan, Z. H. Zhang e K. R. Padmanabhan, Appl. Phys. Lett. 51 (1987) 2152,
- K. Wasa, M. Kitanabe, H. Adachi, K. Setsune, e K. Hiroshi, Anais AVS-AIP Top. Conf. Thin Film Process. and Charact. High Tc Supercond. Anaheim, CA, (1988) 38.
- S. Witanachchi, H. S. Kwok e D. T. Shaw, Appl. Phys. Lett. 53, (1988) 234.
- H. Adachi, K. Wasa, Y. Ichikawa, K. Hirochi e K. Setsune, a ser publicação na J. Crystal Growth.
- D. S. Ginley, E. L. Venturini, J. F. Kwak, R. J. Baughman, M. J. Carr, P. F. Klava, J. E. Schriber e B. Morosin, Physica C, 152 (1988) 217.
- J. H. Kang, R. T. Kampwirth e K. E. Gray, submetido a Appl. Phys. Lett. em 20 de abril de 1988.