

CÁSSIO MORILLA DOS SANTOS

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  E  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$   
PRODUZIDOS VIA SÍNTESE QUÍMICA

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais, apresentada no Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho

Bauru

2007

**DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO  
UNESP - BAURU**

Santos, Cássio Morilla dos.

Caracterização de filmes finos de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$   
e  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  produzidos via síntese química /  
Cássio Morilla dos Santos, 2007.

114 f. il.

Orientador : Paulo Noronha Lisboa Filho.

Dissertação (Mestrado) - Universidade  
Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru,  
2007.

1. Precursores poliméricos - Método. 2.  
Filmes finos. 3. Spin-coating. I - Universidade  
Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II -  
Título.

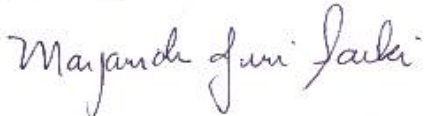


UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
CAMPUS DE BAURU  
FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE CÁSSIO MORILLA DOS SANTOS, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 09 dias do mês de março do ano de 2007, às 10:00 horas, no(a) Anfiteatro do Prédio da Pós-graduação, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Profa. Dra. MARGARIDA JURI SAEKI do(a) Departamento de Química e Bioquímica / Instituto de Biociências de Botucatu, Prof. Dr. VALMOR ROBERTO MASTELARO do(a) Departamento de Física e Ciência dos Materiais - Instituto de Física de São Carlos / Universidade de São Paulo, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de CÁSSIO MORILLA DOS SANTOS, intitulado "CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE YBCO E LCMO PRODUZIDOS VIA SÍNTESE QUÍMICA". Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO \_\_ \_\_ \_\_ \_\_ \_\_ \_\_ \_\_ \_\_. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.

Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO 

Profa. Dra. MARGARIDA JURI SAEKI 

Prof. Dr. VALMOR ROBERTO MASTELARO 

*Dedico este trabalho aos meus pais, Sergio e Nádia, ao meu orientador  
Paulo Noronha, e à minha amiga Lizane.*

## AGRADECIMENTOS

Aos meus pais Sergio Morilla dos Santos e Nádía Regina Morilla dos Santos, por todo amor, confiança, respeito, e apoio que me deram em todas as etapas da minha vida.

Ao meu orientador Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho, pela amizade, incentivo, conselhos e orientações durante a realização de meu projeto de pesquisa.

Ao Prof. Dr. Wido H. Schreiner e ao amigo João Jorge Klein, por toda ajuda recebida no Laboratório de Superfícies e Interfaces da Universidade Federal do Paraná.

Ao Prof. Dr. Wilson Aires Ortiz do Grupo de Supercondutividade e Magnetismo do DF/UFSCar pelo uso do magnetômetro SQUID.

À minha eterna amiga Lizane Lucia de Souza, que sempre acreditou no meu esforço e na minha dedicação para a realização dos meus sonhos, e por toda demonstração sincera de amor e carinho.

Ao Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva, por toda ajuda que recebi.

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Dayse Iara dos Santos, pela utilização do Laboratório de Materiais Supercondutores.

Ao amigo Maycon Motta, por me ajudar a dar os primeiros passos no início de meu projeto de pesquisa.

À amiga Camilla dos Santos Zanatta, por toda ajuda, incentivo, e apoio que recebi.

Aos meus amigos e companheiros do Laboratório de Materiais Supercondutores, Delton Amaral, Leonardo Barizon, Marco Aurélio Euflazino Maria, Omar Rachid Murad, Thiago Moura Lima, que nunca me negaram auxílio e paciência durante a conclusão de meu trabalho.

O meu muito obrigado.

*“Nunca desencoraje ninguém que continuamente faz progresso, não importa quão devagar”.*

Platão

## Resumo

Este trabalho teve como objetivos a preparação e caracterização de filmes finos de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  e  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , depositados sobre substratos de níquel metálico, silício, e substratos cerâmicos de  $\text{MgO}$ ,  $\text{SrTiO}_3$  e  $\text{LaAlO}_3$ . As análises realizadas tiveram como objetivos o estudo da formação da fase, e a determinação do comportamento de condução elétrica e das propriedades magnéticas dos filmes finos. Nas deposições realizadas sobre substratos de níquel foi utilizada uma camada intermediária de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , para posterior deposição de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . As soluções precursoras dos filmes foram obtidas através do método dos precursores poliméricos, com a inclusão do ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) como agente complexante. As deposições ocorreram através da técnica *Spin-Coating*. As análises realizadas através da Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS) e Difração de Raios X (XRD) auxiliaram, na identificação dos elementos químicos presentes nos filmes finos, e na verificação da formação das fases cristalográficas desejadas. Estas técnicas permitiram comprovar a eficácia da camada intermediária (*buffer layer*) de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  utilizada para a deposição de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  sobre substratos de níquel metálico, e comprovar a necessidade de uma camada *buffer layer* para a obtenção de filmes de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  depositado sobre substrato de silício. Assim como na deposição realizada sobre substrato de níquel, foi verificada também a boa formação das fases desejadas sobre os substratos cerâmicos. As análises de condução elétrica e das propriedades magnéticas demonstraram a característica supercondutora dos filmes de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  depositados sobre substratos de níquel metálico,  $\text{MgO}$  e  $\text{SrTiO}_3$ , e a característica magnética do filme de  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  depositado sobre substrato de silício. As análises realizadas através da Microscopia de Elétrons de Varredura (SEM) mostraram uma melhor formação do filme fino de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  sobre o substrato de  $\text{MgO}$ , e a ocorrência de regiões dos substratos não cobertas pelo filme fino.

**Palavras-chave:** Filmes Finos. Precursores Poliméricos - Método. *Spin-Coating*.

## Abstract

This paper aimed at preparing and characterizing  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  and  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  thin films, deposited on metallic nickel substrates, silicon and MgO,  $\text{SrTiO}_3$  and  $\text{LaAlO}_3$  ceramic substrates. The analyses performed had as objectives to study the phase formation and to determine the electric conduction behavior and the magnetic properties of the thin films. In the depositions performed on nickel substrates, a  $\text{Y}_2\text{O}_3$  buffer layer was utilized for posterior  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  deposition. The precursory solutions of the films were obtained by means of the polymeric precursor method, with the inclusion of the ethylenediaminetetra acetic acid (EDTA), as a complexant agent. The depositions occurred through the *Spin-coating* technique.

The analyses performed by means of the X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and X-ray Diffraction (XRD) aided in the identification of the chemical elements present in the thin films and in the verification of the formation of the desired crystallographic phases. Such techniques allowed for confirming the  $\text{Y}_2\text{O}_3$  buffer layer efficacy, utilized to the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  deposition on metallic nickel substrates, and for confirming the need of a buffer layer in order to obtain the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  films deposited on the silicon substrate. As in the deposition performed on the nickel substrate, it was also verified the good formation of the desired phases on the ceramic substrates. The analyses on electrical conduction and magnetic properties demonstrated the superconducting characteristic of the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  films deposited on metallic nickel substrates, MgO and  $\text{SrTiO}_3$ , as well as the magnetic characteristic of the  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  film deposited on the silicon substrate. The analyses performed by means of Scanning Electron Microscopy (SEM) showed a better  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  thin film formation on the MgO substrate, and the occurrence of areas of the substrates not covered by the thin film.

**Keywords:** Thin Films. Polymeric Precursors – Method. *Spin-Coating*.



## Lista de ilustrações

Figura 2.1	–	Estrutura de um filme fino	22
Figura 2.2	–	Substratos de níquel, MgO, e silício	23
Figura 2.3	–	Estrutura de um filme fino possuindo uma camada <i>buffer layer</i>	23
Figura 2.4	–	As redes de <i>Bravais</i>	24
Figura 2.5	–	Efeito Meissner	26
Figura 2.6	–	Gráfico Resistividade x Temperatura para o composto YBCO	28
Figura 2.7	–	Relação entre o estado supercondutor e o campo magnético aplicado	29
Figura 2.8	–	Domínios magnéticos	30
Figura 2.9	–	Curva de susceptibilidade de um material diamagnético	31
Figura 2.10	–	Curva de susceptibilidade de um material paramagnético	32
Figura 2.11	–	Curva de susceptibilidade de um material ferromagnético	32
Figura 2.12	–	Curva de susceptibilidade de um material antiferromagnético	33
Figura 2.13	–	Curva de susceptibilidade de um material ferrimagnético	34
Figura 2.14	–	Processo de formação de filmes finos através da deposição de solução química	35
Figura 2.15	–	Processo de síntese química através do Método dos Precursores Poliméricos	36
Figura 2.16	–	Exemplo da Reação de quelação	37
Figura 2.17	–	Exemplo da Reação de poliesterificação	37
Figura 2.18	–	Ácido etilenodiaminotetracético (EDTA)	38
Figura 2.19	–	Deposição de solução química sobre o substrato	39
Figura 2.20	–	Espalhamento da solução química sobre o substrato	40
Figura 2.21	–	Evaporação do solvente contido sobre o substrato	40
Figura 2.22	–	Força de espalhamento do material depositado sobre o substrato	41
Figura 2.23	–	Relação espessura do filme x velocidade de rotação	41
Figura 2.24	–	Relação espessura do filme x tempo de rotação	42

Figura 2.25	–	Distribuição irregular	43
Figura 2.26	–	Distribuição central	43
Figura 2.27	–	Distribuição em raias	43
Figura 3.1	–	SPIN COATER Model KW4 da Marca Chemat Technology INC	48
Figura 3.2	–	Cuba de Proteção e o <i>chuck</i>	49
Figura 3.3	–	Relação entre a tensão aplicada no tubo gerador de raios X, e as intensidades de cada onda comprimento de onda produzido.	51
Figura 3.4	–	Raios X incidentes nos planos cristalinos de um cristal	52
Figura 3.5	–	Difratograma da estrutura NaCl	52
Figura 3.6	–	Planos de Miller representando planos cristalinos (200) e (111)	53
Figura 3.7	–	Índices de Miller da estrutura NaCl	53
Figura 3.8	–	X-Ray Diffractometer da Rigaku International Corporation	54
Figura 3.9	–	Esquematização do processo de fotoemissão e elétron Auger	56
Figura 3.10	–	Espectro de um filme fino YBCO/MgO, obtido pela técnica ESCA/XPS	57
Figura 3.11	–	Multilab ESCA3000 System	59
Figura 3.12	–	Câmara de entrada de amostras	59
Figura 3.13	–	Porta amostras	60
Figura 3.14	–	Câmara de análise	60
Figura 3.15	–	Interior da Câmara de análise	61
Figura 3.16	–	Varredura realizada na região da linha principal do bário, referente ao espectro da Figura 3.10	62
Figura 3.17	–	Esquematização do método das quatro pontas	64
Figura 3.18	–	Equipamento de medida de resistividade para materiais supercondutores	67
Figura 4.1	–	Difratograma do substrato de níquel metálico	68
Figura 4.2	–	Difratograma do substrato de silício	69
Figura 4.3	–	Difratograma do substrato MgO	69
Figura 4.4	–	Difratograma do substrato STO	70

Figura 4.5	–	Difratograma do substrato LAO	70
Figura 4.6	–	Difratograma da amostra $Y_2O_3$	71
Figura 4.7	–	Difratograma da amostra YBCO	72
Figura 4.8	–	Difratograma da amostra LCMO	73
Figura 4.9	–	Difratograma da amostra YBCO/ $Y_2O_3$ /Ni	74
Figura 4.10	–	Espectro <i>survey</i> da amostra YBCO/ $Y_2O_3$ /Ni	74
Figura 4.11	–	Espectro da região da energia de ligação do Y3d da amostra YBCO/ $Y_2O_3$ /Ni	75
Figura 4.12	–	Espectro da região da energia de ligação do Ba3d da amostra YBCO/ $Y_2O_3$ /Ni	76
Figura 4.13	–	Espectro da região da energia de ligação do Cu2p da amostra YBCO/ $Y_2O_3$ /Ni	76
Figura 4.14	–	Espectro da região da energia de ligação do O1s da amostra YBCO/ $Y_2O_3$ /Ni	77
Figura 4.15	–	Gráfico da resistividade da amostra YBCO/ $Y_2O_3$ /Ni	78
Figura 4.16	–	Difratograma da amostra YBCO/Si	79
Figura 4.17	–	Espectro <i>survey</i> da amostra YBCO/Si	80
Figura 4.18	–	Medida de susceptibilidade magnética da amostra YBCO/Si	81
Figura 4.19	–	Difratograma da amostra LCMO/Si	82
Figura 4.20	–	Espectro <i>survey</i> da amostra LCMO/Si	83
Figura 4.21	–	Medida de susceptibilidade magnética da amostra LCMO/Si	84
Figura 4.22	–	Difratograma da amostra YBCO/MgO	85
Figura 4.23	–	Espectro <i>survey</i> da amostra YBCO/MgO	85
Figura 4.24	–	Espectro da região da energia de ligação do Y3d da amostra YBCO/MgO	86
Figura 4.25	–	Espectro da região da energia de ligação do Ba3d da amostra YBCO/MgO	87
Figura 4.26	–	Espectro da região da energia de ligação do Cu2p da amostra YBCO/MgO	87
Figura 4.27	–	Espectro da região da energia de ligação do O1s da amostra YBCO/MgO	88

Figura 4.28	–	Medida de susceptibilidade magnética da amostra YBCO/MgO	89
Figura 4.29	–	Micrografia da amostra YBCO/MgO	90
Figura 4.30	–	Difratograma da amostra LCMO/MgO	91
Figura 4.31	–	Espectro <i>survey</i> da amostra LCMO/MgO	91
Figura 4.32	–	Espectro da região da energia de ligação do La3d da amostra LMCO/MgO	92
Figura 4.33	–	Espectro da região da energia de ligação do Ca2p da amostra LCMO/MgO	92
Figura 4.34	–	Espectro da região da energia de ligação do Mn2p da amostra LCMO/MgO	93
Figura 4.35	–	Espectro da região da energia de ligação do O1s da amostra LCMO/MgO	94
Figura 4.36	–	Difratograma da amostra YBCO/STO	95
Figura 4.37	–	Espectro <i>survey</i> da amostra YBCO/STO	95
Figura 4.38	–	Espectro da região da energia de ligação do Y3d da amostra YBCO/STO	96
Figura 4.39	–	Espectro da região da energia de ligação do Ba3d da amostra YBCO/STO	97
Figura 4.40	–	Espectro da região da energia de ligação do Cu2p da amostra YBCO/STO	97
Figura 4.41	–	Espectro da região da energia de ligação do O1s da amostra YBCO/STO	98
Figura 4.42	–	Medida de susceptibilidade magnética da amostra YBCO/STO	99
Figura 4.43	–	Micrografia da amostra YBCO/STO	100
Figura 4.44	–	Difratograma da amostra LCMO/STO	101
Figura 4.45	–	Espectro <i>survey</i> da amostra LCMO/STO	101
Figura 4.46	–	Espectro da região da energia de ligação do La3d da amostra LMCO/STO	102
Figura 4.47	–	Espectro da região da energia de ligação do Ca2p da amostra LCMO/STO	103
Figura 4.48	–	Espectro da região da energia de ligação do Mn2p da	

	amostra LCMO/STO	103
Figura 4.49	– Espectro da região da energia de ligação do O1s da amostra LCMO/STO	104
Figura 4.50	– Difractograma da amostra YBCO/LAO	105
Figura 4.51	– Medida de susceptibilidade magnética da amostra YBCO/LAO	105
Figura 4.52	– Micrografia da amostra YBCO/LAO	106
Figura 4.53	– Difractograma da amostra LCMO/LAO	107
Figura 4.54	– Micrografia da amostra LCMO/LAO	108

## Lista de tabelas

Tabela 3.1	– Quantidades utilizadas na preparação da solução de $Y_2O_3$	44
Tabela 3.2	– Quantidades utilizadas na preparação da solução de YBCO	45
Tabela 3.3	– Quantidades utilizadas na preparação da solução de LCMO	45

## Lista de abreviaturas e siglas

AC	Ácido cítrico
BaCO <sub>3</sub>	Carbonato de bário
CO	Monóxido de carbono
CO <sub>2</sub>	Dióxido de carbono
CuO	Óxido de cobre
CaCO <sub>3</sub>	Carbonato de cálcio
EDTA	Ácido etilenodiaminotetraacético
EG	Etilenoglicol
FC	<i>Field cooled</i>
H <sub>c</sub>	Campo magnético crítico
HCl	Ácido clorídrico
HF	Ácido fluorídrico
HNO <sub>3</sub>	Ácido nítrico
H <sub>2</sub> O	Água
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrogênio
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
HTS	Sigla em inglês para Supercondutores de Alta Temperatura Crítica
J <sub>c</sub>	Densidade de corrente crítica
LAO	LaAlO <sub>3</sub>
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de lantânio
LCMO	La <sub>0.7</sub> Ca <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>
LCMO/LAO	Filme de LCMO depositado sobre substrato de LAO
LCMO/Si	Filme de LCMO depositado sobre substrato de silício
LCMO/MgO	Filme de LCMO depositado sobre substrato de MgO
LCMO/STO	Filme de LCMO depositado sobre substrato de STO
MnCO <sub>3</sub>	Carbonato de manganês
N <sub>2</sub>	Nitrogênio
NaCl	Cloreto de Sódio
NH <sub>4</sub> OH	Hidróxido de amônio
Ni	Níquel

O <sub>2</sub>	Oxigênio
SEM	Sigla em inglês para Microscopia Eletrônica de Varredura
Si	Silício
SiO <sub>2</sub>	Dióxido de silício
STO	SrTiO <sub>3</sub>
T <sub>c</sub>	Temperatura crítica
XPS	Sigla em inglês para Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X
XRD	Sigla em inglês para Difração de Raios X
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de ítrio
YBCO	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub>
YBCO/LAO	Filme de YBCO depositado sobre substrato de LAO
YBCO/MgO	Filme de YBCO depositado sobre substrato de MgO
YBCO/Si	Filme de YBCO depositado sobre substrato de Silício
YBCO/STO	Filme de YBCO depositado sobre substrato de STO
YBCO/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ni	Filme de YBCO depositado sobre substrato de níquel, com a utilização de uma camada <i>buffer layer</i> de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ZFC	<i>Zero field cooled</i>



## Lista de símbolos

Å	Ângstrons
cm	Centímetros
°C	Graus celsius
$\vec{E}$	Campo elétrico
eV	Elétron volt
g	Gramas
h	Constante de Planck ( $4,135 \cdot 10^{-15}$ eV.s)
$\vec{H}$	Campo magnético
h $\nu$	Energia do fóton
i	Corrente elétrica
K	Kelvin
m	Metros
$\vec{m}$	Momento magnético
$\vec{M}$	Magnetização
mbar	Milibar
min	Minutos
ml	Mililitros
Oe	Oersted
R	Resistência elétrica
rpm	Rotações por minuto
s	Segundos
$\theta$	Ângulo de incidência
$\Theta$	Constante de Curie
$\lambda$	Comprimento de onda
$\mu$	Micro
$\nu$	Frequência
$\pi$	Pi
$\rho$	Resistividade elétrica
$\phi$	Função trabalho
$\chi$	Susceptibilidade magnética

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>19</b>
<b>2</b>	<b>FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b>	<b>22</b>
<b>2.1</b>	<b>Filmes Finos</b>	<b>22</b>
2.1.1	Estrutura Cristalina e Parâmetros de Rede	24
<b>2.2</b>	<b>Formação de Filmes Finos a Partir da Deposição de Solução Química</b>	<b>25</b>
<b>2.3</b>	<b>Propriedades Supercondutoras</b>	<b>25</b>
2.3.1	Temperatura Crítica ( $T_c$ )	27
2.3.2	Densidade de Corrente Crítica ( $J_c$ )	28
2.3.3	Campo Magnético Crítico ( $H_c$ )	28
<b>2.4</b>	<b>Propriedades Magnéticas</b>	<b>29</b>
2.4.1	Materiais Magnéticos e Curvas de Susceptibilidade	30
2.4.2	Procedimentos de medida <i>Zero Field Cooled</i> (ZFC) e <i>Field Cooled</i> (FC)	34
<b>2.5</b>	<b>Técnica de Deposição de Solução Química</b>	<b>34</b>
<b>2.6</b>	<b>Método dos Precursores Poliméricos</b>	<b>36</b>
2.6.1	Agente Complexante EDTA	38
<b>2.7</b>	<b>Técnica de Deposição <i>Spin-Coating</i></b>	<b>38</b>
2.7.1	Processo de Deposição	39
2.7.2	Cuidados Requeridos Para a Utilização da Técnica <i>Spin-Coating</i>	40
<b>3.</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>44</b>
<b>3.1</b>	<b>Sínteses Químicas (Método dos Precursores Poliméricos)</b>	<b>44</b>
<b>3.2</b>	<b>Preparo dos Substratos para o Processo de Deposição</b>	<b>46</b>
3.2.1	Substratos Utilizados	46
3.2.2	Dimensões dos Substratos Utilizados	46
3.2.3	Limpeza Padrão RCA para Substratos de Silício	46
3.2.4	Limpeza dos Substratos	47
<b>3.3</b>	<b>Equipamento de Deposição SPIN COATER KW-4A</b>	<b>48</b>
<b>3.4</b>	<b>Metodologia Utilizada para a Formação de Filmes Finos</b>	<b>49</b>
<b>3.5</b>	<b>Técnicas de Análise</b>	<b>50</b>
3.5.1	A Técnica da Difração de Raios X	50

3.5.1.1	A Lei de Bragg	51
3.5.1.2	Os Índices de Miller	53
3.5.1.3	O Equipamento de Difração de Raios X	54
3.5.2	Análise XPS	54
3.5.2.1	Princípios da Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X	55
3.5.2.2	O equipamento VGX ESCA 3000	58
3.5.3	Análise de Resistividade dc em Sólidos	63
3.5.3.1	Método das Quatro Pontas (Método dos Quatro Terminais)	64
3.5.3.2	Equipamento de Medida de Resistividade	66
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	<b>68</b>
<b>4.1</b>	<b>Análise DRX dos Substratos utilizados</b>	<b>68</b>
<b>4.2</b>	<b>Análise DRX das Fases Depositadas</b>	<b>71</b>
<b>4.3</b>	<b>Análise dos Filmes Finos</b>	<b>73</b>
4.3.1	Amostra YBCO/Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Ni	73
4.3.2	Amostra YBCO/Si	78
4.3.3	Amostra LCMO/Si	81
4.3.4	Amostra YBCO/MgO	84
4.3.5	Amostra LCMO/MgO	90
4.3.6	Amostra YBCO/STO	94
4.3.7	Amostra LCMO/STO	100
4.3.8	Amostra YBCO/LAO	104
4.3.9	Amostra LCMO/LAO	106
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>109</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>111</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A tecnologia de filmes finos começou a ser estudada a partir da década de 60, devido à necessidade de fabricação de dispositivos eletrônicos cada vez menores, mais leves e de melhor performance. Os filmes finos apresentam uma ampla diversidade de aplicações, sendo utilizados por exemplo, em dispositivos eletrônicos e de telecomunicações, em células solares, memórias para computadores, equipamentos utilizados na medicina, no recobrimento de ferramentas de corte, e na proteção de superfícies contra agentes externos. Atualmente, a tecnologia de filmes finos está direcionada principalmente para o desenvolvimento e fabricação de dispositivos em nível nanométrico. Embora o desenvolvimento dos filmes finos tenha ocorrido nas últimas décadas, os egípcios antigos foram os primeiros a utilizá-la, obtendo folhas de ouro de espessuras muito finas (menores que  $0,3 \mu\text{m}$ ), para a sua utilização em ornamentação e proteção contra a corrosão (UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS, 2006).

As técnicas de produção de filmes finos podem ser divididas em três categorias principais. A primeira corresponde à técnica de deposição física a partir da fase de vapor (*Physical Vapor Deposition* - PVD), na qual espécies químicas são arrancadas de um alvo por evaporação ou impacto de íons (*Sputtering*), ocorrendo posteriormente a condensação do vapor sobre o substrato. A segunda corresponde à técnica de deposição química a partir da fase de vapor (*Chemical Vapor Deposition* - CVD), que parte por exemplo, de organometálicos, sendo que a deposição ocorre sobre a superfície do substrato através de reações químicas entre espécies convenientes. E a terceira corresponde à técnica de deposição de solução química, na qual um material líquido é depositado por imersão, ou por gotejamento e posterior centrifugação do substrato (TATSCH, 2006, p.1). Um dos motivos que faz com que a técnica de deposição de solução química seja considerada como promissora, é a possibilidade de fabricação de filmes finos multicomponente de baixo custo, como exemplo, os filmes finos supercondutores de alta temperatura crítica.

A técnica de deposição de solução química requer métodos de síntese química como o processo *Sol-Gel*, para a produção de soluções apropriadas para o processo de deposição. No processo de síntese química, o material é originado da hidrólise e condensação de precursores moleculares (BHUIYAN, 2006, p.R2). A

vantagem deste método consiste na possibilidade de obtenção de materiais homogêneos e de alta pureza, além da possibilidade do controle de todas as etapas do processo, permitindo a obtenção de materiais que exibam as características planejadas. O termo *Sol-Gel* indica que o material químico é sintetizado por via úmida, podendo se transformar em um Gel ao final do processo.

Na produção de filmes finos utilizando a técnica de deposição de solução química são normalmente utilizadas duas técnicas de deposição, denominadas de *Dip-Coating* e *Spin-Coating*. Na deposição por *Dip-Coating*, o substrato é imerso na solução, proporcionando o molhamento do substrato com a solução precursora do filme. Na deposição *Spin-Coating*, a solução é gotejada sobre o substrato, seguido do processo de rotação que proporciona o espalhamento e a homogeneização do material depositado sobre o substrato (SCHWARTS, 2004, p.443). Após o processo de deposição, o substrato com o material químico depositado é tratado termicamente, para que ocorra a formação do filme fino.

A caracterização estrutural das amostras pode ser realizada através da técnica da Difração de Raios X (*X-Ray Diffraction* - XRD), que permite a identificação das fases formadas e a verificação da cristalinidade do material. A técnica da Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy* - XPS), permite determinar os elementos químicos presentes na superfície do material analisado. A caracterização das propriedades de condução de filmes finos supercondutores, como a determinação de sua temperatura crítica, pode ser realizada através de medidas de resistividade e susceptibilidade. A caracterização das propriedades magnéticas de filmes finos supercondutores e magnéticos, como a determinação da temperatura crítica e a temperatura de Curie respectivamente, podem ser deduzidas das curvas de susceptibilidade. A morfologia dos filmes pode ser verificada através de micrografias, obtidas através da técnica da Microscopia Eletrônica de Varredura (*Scanning Electron Microscopy* - SEM).

Devido à importância tecnológica dos filmes finos, o objetivo desta dissertação é o estudo da formação de filmes finos com características supercondutoras e magnéticas utilizando diferentes tipos de substratos. A caracterização das propriedades de condução elétrica e propriedades magnéticas, assim como a caracterização superficial dos filmes finos, nos permitiram determinar quais dos substratos utilizados são melhores para a produção de filmes finos com as características desejadas.

No segundo capítulo dessa dissertação são apresentados fundamentos sobre a estrutura de filmes finos, substratos, aplicação da camada *buffer layer*, formação de filmes finos a partir da técnica de deposição de solução química, e propriedades supercondutoras e magnéticas dos materiais. São apresentados também, fundamentos sobre a técnica de deposição de solução química para a formação de filmes finos, o método de síntese química denominado de método dos precursores poliméricos, e da técnica de deposição *Spin-Coating*, utilizada para a formação de filmes finos.

No terceiro capítulo são descritos os processos de síntese química, o método de preparo dos substratos, as especificações do equipamento utilizado para as deposições, e a metodologia utilizada para a produção de filmes finos. Neste capítulo estão também presentes, as técnicas utilizadas para as análises dos filmes finos supercondutores de YBCO depositados sobre substratos de Níquel (com a utilização de uma camada *buffer layer* de  $Y_2O_3$ ), Silício, MgO, SrTiO<sub>3</sub> (STO) e LaAlO<sub>3</sub> (LAO), e de filmes finos magnéticos de LCMO depositados sobre substratos de Silício, MgO, SrTiO<sub>3</sub> e LaAlO<sub>3</sub>.

No quarto capítulo, constam os resultados e as discussões referentes às análises de estrutura (XRD) e superfície (XPS), as análises referentes às propriedades de condução e propriedades magnéticas, e as análises realizadas através da microscopia eletrônica de varredura (SEM).

No quinto capítulo, estão as conclusões sobre os resultados obtidos na caracterização das propriedades dos filmes finos produzidos.

## 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

### 2.1 Filmes Finos

A produção de filmes finos é de forma geral, caracterizada pela deposição de um material na forma líquida, na forma de vapor ou na forma de plasma, sobre um material denominado de substrato, que é a base para a deposição e formação do filme fino. A estrutura de um filme fino está ilustrada na Figura 2.1.



Figura 2.1 – Estrutura de um filme fino

O material que será utilizado como substrato deve apresentar uma boa uniformidade superficial, e satisfazer certos requisitos exigidos pela aplicação para a qual o filme fino foi projetado. Desse modo, resistência mecânica, condutividade térmica, coeficiente de expansão, condutividade elétrica, constante dielétrica, resistência química, microestrutura e compatibilidade com o material depositado, devem ser levados em consideração para a obtenção de um filme fino de boa qualidade. Os substratos cerâmicos por exemplo, apresentam algumas características como baixa condutividade térmica, baixa condutividade elétrica, boa estabilidade química, e resistência a choques elétricos e mecânicos (RIAD , 1997, p.3-1-3-2). Devido à sua baixa condutividade térmica, as cerâmicas não apresentam problemas em tratamentos térmicos a temperaturas elevadas. Por outro lado, os substratos metálicos apresentam maior valor de condutividade térmica e elétrica, se comparada com as cerâmicas. Na Figura 2.2, são ilustrados substratos de níquel, MgO e silício.

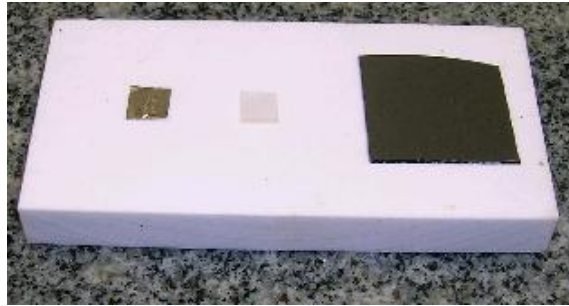


Figura 2.2 – Substratos de níquel, MgO e silício

Durante o tratamento térmico, a difusão entre o substrato e o material químico depositado pode acarretar na produção de um filme de qualidade inferior. A formação de fases não desejadas, causadas por reações entre o substrato e o material químico depositado, pode prejudicar ou destruir as características inicialmente planejadas. Por exemplo, nos filmes finos supercondutores, a ocorrência dessa difusão pode acarretar na formação de fases isolantes, prejudicando sua propriedade supercondutora pela diminuição da densidade de corrente crítica. Para evitar a difusão, são utilizadas camadas intermediárias denominadas *buffer layers*, que tem a função de impedir o contato físico e as reações químicas entre o material químico depositado e o substrato (RIAD, 1997, p.3-26). A estrutura de um filme fino com a utilização de uma camada *buffer layer* está ilustrada na Figura 2.3.



Figura 2.3 – Estrutura de um filme fino possuindo uma camada *buffer layer*

Uma propriedade importante para a formação de filmes finos é a aderência do filme ao substrato. A aderência é uma propriedade macroscópica, que depende das ligações formadas entre as espécies presentes e a interface do substrato. Uma boa aderência requer ligações fortes átomo-átomo na região de interface, e a ausência de deformação e fraturas no substrato, pois as condições da superfície do substrato influenciam no processo de crescimento do filme fino.



### 2.1.1 Estrutura Cristalina e Parâmetros de Rede

Nos materiais cristalinos, a rede cristalina descreve a maneira nas quais os átomos ou as moléculas dos sólidos estão ordenados no espaço. A existência das estruturas cristalinas se deve, ao fato de que os materiais cristalinos serem formados pela repetição de unidades elementares chamadas de células unitárias. Existem sete arranjos possíveis conhecidos como arranjos cristalinos. São eles: cúbico, tetragonal, ortorrômbico, hexagonal, trigonal, monoclínico e triclínico. Entretanto, partindo das células unitárias, e considerando os eixos de simetria e posição de cada elemento no cristal, pode-se descrever qualquer cristal em termos de redes de *Bravais*, ilustrados na Figura 2.4, nos quais os parâmetros de rede descrevem as dimensões da célula unitária (ASKELAND, 2005, p.76-78).

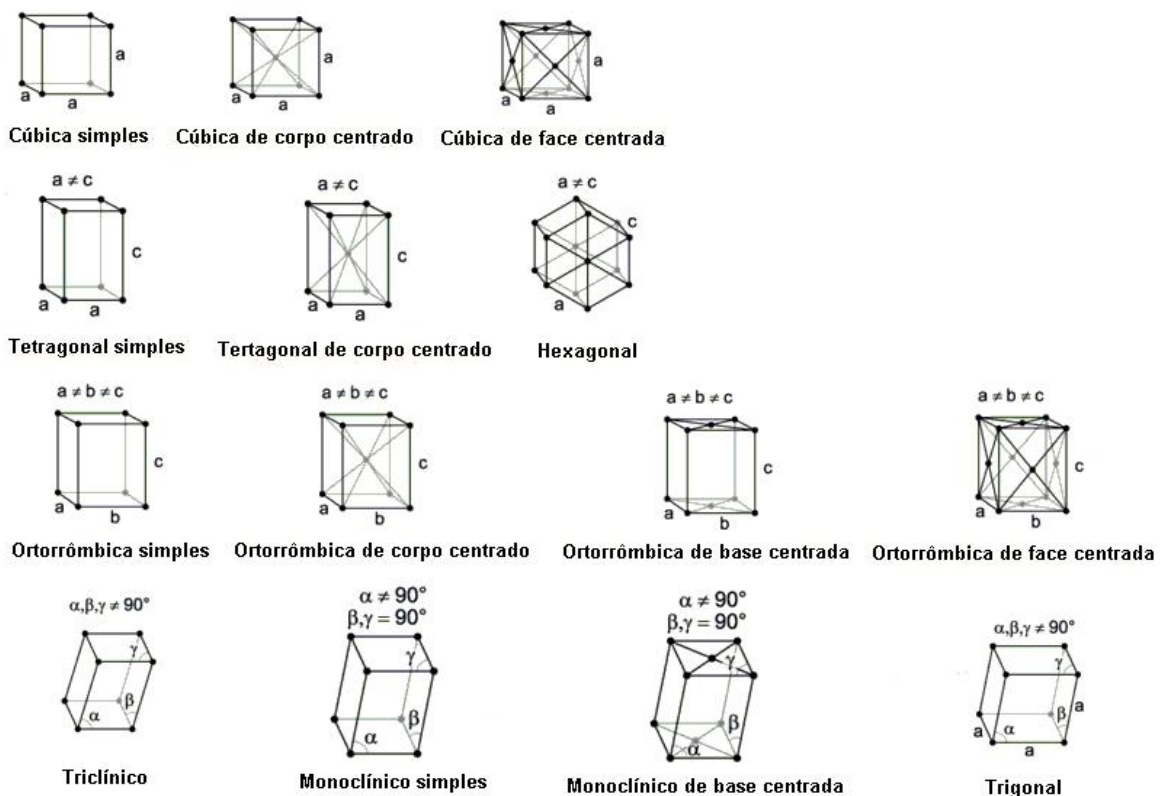


Figura 2.4 – As redes de *Bravais* (ASKELAND, 2005, p.77).

Deste modo, um dos fatores importantes na produção de filmes finos, é a relação entre os parâmetros de rede do material depositado, da camada *buffer layer*, e do substrato utilizado. A proximidade dos parâmetros de rede facilita a formação do filme fino. Além disso, a camada *buffer layer* também pode ser utilizada para

acomodar um filme fino que possua grandes diferenças no coeficiente de expansão térmica em relação ao substrato.

## **2.2 Formação de Filmes Finos a Partir da Deposição de Solução Química**

As características do filme fino formado são ditadas de acordo com as interações entre os precursores moleculares utilizados na síntese química, e o comportamento de transformação da solução depositada para a forma de gel. Sendo que a formação do gel é determinada pela evaporação do solvente. Desse modo, o solvente escolhido deve ser adequado para proporcionar a dissolução e a estabilidade dos precursores moleculares, apresentar uma boa taxa de evaporação, e uma viscosidade relativamente baixa, que não iniba as interações químicas entre as espécies precursoras. Além do solvente contido na solução, a solução química depositada pode apresentar uma fração relativamente grande de compostos orgânicos. Desse modo, para a obtenção da fase planejada, o solvente e as espécies orgânicas associadas com a rede do gel precisam ser removidos. Essa remoção ocorre através de tratamentos térmicos, no qual ligações metal-oxigênio-carbono e metal-oxigênio-hidrogênio são quebradas, formando ligações metal-oxigênio-metal, com a remoção de espécies voláteis (SCHWARTS, 2004, p.445). Um exemplo dessa remoção é a pirólise, nas quais moléculas orgânicas são eliminadas através da combustão na forma de CO e CO<sub>2</sub>. Dois processos são comumente utilizados para a remoção de espécies orgânicas. Na primeira, chamada de *two-step-process*, a remoção ocorre em temperaturas da ordem de 200-400°C, antes do processo de cristalização do filme fino sobre o substrato em altas temperaturas. A segunda, chamada de *one-step-process*, a remoção das espécies orgânicas e a formação do filme fino ocorrem ao mesmo tempo, com tratamentos térmicos a altas temperaturas, capazes de induzir a cristalização do filme sobre o substrato (SCHWARTS, 2004, p.444-448).

## **2.3 Propriedades Supercondutoras**

A supercondutividade é considerada um dos temas de pesquisa mais importantes a serem desenvolvidos. Sistemas de fornecimento de energia elétrica sem perdas de energia, sistemas de transporte utilizando trens Maglev, eletromagnetos capazes de gerar grandes campos magnéticos sem perda de

energia, computadores mais rápidos, e equipamentos de ressonância magnética, são alguns exemplos de onde os supercondutores podem ser utilizados.

O fenômeno da supercondutividade foi observado pela primeira vez em 1911, quando o físico Heike Kamerlingh Onnes, três anos após o início de seus estudos sobre a liquefação de hélio em baixas temperaturas, observou que a resistência do mercúrio caía subitamente para zero abaixo da temperatura de 4,15K. Um ano após sua descoberta, Onnes observou que a aplicação de um campo magnético relativamente forte destruía a supercondutividade, retornando a resistividade do material ao seu valor original. Posteriormente, descobriu-se que os materiais supercondutores são também materiais diamagnéticos perfeitos. Em 1933, Meissner e Ochsenfeld descobriram que um material supercondutor sob a ação de um campo magnético externo, expulsava as linhas de campo quando abaixo de sua temperatura de transição supercondutora, chamada de temperatura crítica ( $T_C$ ). Esse efeito, conhecido como efeito Meissner, está ilustrado na Figura 2.5 (POOLE, 1998, p.3).

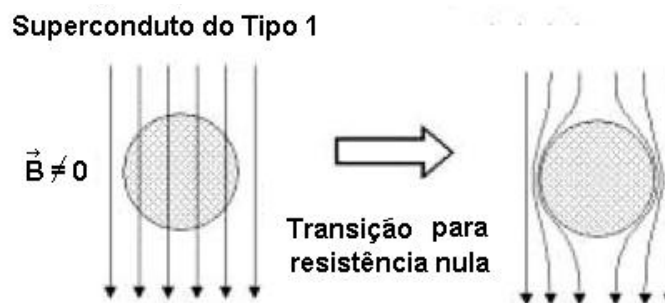


Figura 2.5 – Efeito Meissner (SANTOS, p.4)

Nas décadas seguintes, descobriu-se que metais puros e ligas metálicas também poderiam apresentar supercondutividade. Em 1941 descobriu-se que a liga vanádio-silício é supercondutora a uma temperatura de 17,5K. Em 1962 surgiu a primeira liga supercondutora comercial, a liga de nióbio-titânio, que somente em 1978 foi utilizada na confecção de ímãs para serem utilizados em aceleradores de partículas. No ano de 1986, os pesquisadores Alex Müller e Georg Bendornz, da *IBM Research Laboratory*, observaram a supercondutividade em um composto cerâmico que até então era considerado um material isolante. O composto  $\text{La}_{1,85}\text{Ba}_{0,15}\text{CuO}_4$  foi o primeiro supercondutor formado por planos e cadeias de cobre-oxigênio, criando uma nova categoria de materiais supercondutores. Em 1987, pesquisadores da

Universidade do Alabama substituíram o lantânio pelo ítrio, criando o composto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , conhecido como Y-123 ou YBCO, de temperatura crítica em torno de 92K. Foi a primeira vez que um material apresentava a supercondutividade em temperaturas acima do nitrogênio líquido. Devido a essa nova classe de supercondutores, de possuir tal propriedade em temperaturas mais altas, estes foram nomeados de Supercondutores de Alta Temperatura Crítica (HTS). Atualmente, o composto  $\text{Hg}_{0.8}\text{Tl}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8.33}$  é o material supercondutor com a maior temperatura crítica conhecida, que é em torno de 138K (SUPERCONDUCTORS, 1999).

Nosso atual conhecimento teórico sobre a natureza dos materiais supercondutores está baseado na chamada teoria **BCS** proposta em 1957, por John Bardeen, Leon Cooper e Robert Schrieffer. Segundo esta teoria, a supercondutividade está ligada à formação de pares acoplados de elétrons, chamados de pares de Cooper. Este acoplamento é possível através de ondas elásticas de vibração que percorrem a rede cristalina, denominados fônons. (POOLE, 1998, p.12). A teoria BCS não explica os HTS, pois estes são supercondutores a temperaturas mais altas que as previstas nesta teoria. Contudo, a descrição da supercondutividade, mesmo para os HTS, faz uso de grandezas e conceitos herdados da teoria BCS. Até o presente, não existe uma teoria definitiva para explicar a origem da supercondutividade nos HTS.

### 2.3.1 Temperatura Crítica ( $T_c$ )

Define-se temperatura crítica, como a temperatura abaixo da qual o material apresenta a característica supercondutora. Acima desta temperatura, o material pode apresentar um caráter metálico ou semicondutor. Enquanto o material supercondutor estiver resfriado a temperaturas abaixo de  $T_c$ , os pares de Cooper permanecerão intactos, uma vez que o movimento molecular é reduzido. Ao aquecermos o material supercondutor, as vibrações na rede tornam-se maiores e tendem a romper o acoplamento dos pares de Cooper. O limite máximo do desacoplamento dos pares de Cooper é definido em  $T_c$ . Cada material possui um valor característico para a temperatura crítica. Na Figura 2.6, é mostrado um gráfico da resistividade elétrica em função da temperatura, obtida para o composto cerâmico YBCO (SANTOS, p.4).

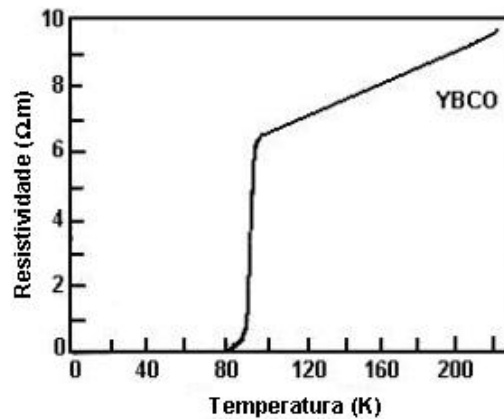


Figura 2.6 – Gráfico Resistividade x Temperatura para o composto YBCO (SANTOS, p.4)

### 2.3.2 Densidade de Corrente Crítica ( $J_c$ )

Uma vez que não há perda de energia na condução da corrente elétrica em um material supercondutor, fios relativamente finos deste material podem carregar grandes quantidades de corrente elétrica. Entretanto, existem correntes elétricas máximas possíveis para os materiais supercondutores, acima das quais estes deixam de ser supercondutores. Se um material supercondutor é submetido a uma corrente muito alta, este voltará ao seu estado resistivo normal, mesmo estando abaixo de sua temperatura de transição supercondutora. O valor da densidade de corrente crítica é uma função da temperatura, e quanto mais resfriado se encontrar o material supercondutor, maior é a corrente que o supercondutor suporta (SANTOS, p.4).

### 2.3.3 Campo Magnético Crítico ( $H_c$ )

Quando uma corrente elétrica passa por um fio, ele gera um campo magnético ao seu redor. Quando a corrente que atravessa o fio for alta, o campo magnético gerado em torno do fio também o será. Caso este campo magnético ultrapasse certo valor limite, o material passará do estado supercondutor para o estado resistivo normal. O valor do campo magnético crítico é característico de cada material supercondutor, e também é uma função da temperatura na qual este se encontra resfriado. De acordo com verificações experimentais, os materiais supercondutores podem ser divididos em dois tipos. Nos materiais supercondutores do tipo I se enquadram os elementos puros, que em geral são condutores a temperatura ambiente, como o chumbo e o mercúrio. Nesta classe de materiais, a

propriedade supercondutora é interrompida subitamente quando o campo magnético ultrapassar o valor do campo magnético crítico. Nos materiais supercondutores do tipo II enquadram-se a maioria dos novos supercondutores, como cupratos. Estes compostos, quando submetidos a campos magnéticos, perdem a supercondutividade de forma gradual. Ao ultrapassar um campo magnético crítico  $H_{c1}$ , o material passa para o estado misto, onde o estado normal e o estado supercondutor coexistem em diferentes regiões do material. Quando o campo magnético crítico  $H_{c2}$  é atingido, o material se converte todo ao estado normal, não mais supercondutor. Na Figura 2.7, estão ilustrados os comportamentos dos materiais supercondutores do tipo I e do tipo II, mostrando a relação do campo magnético induzido no interior do supercondutor e o campo magnético aplicado (SANTOS, p.5).

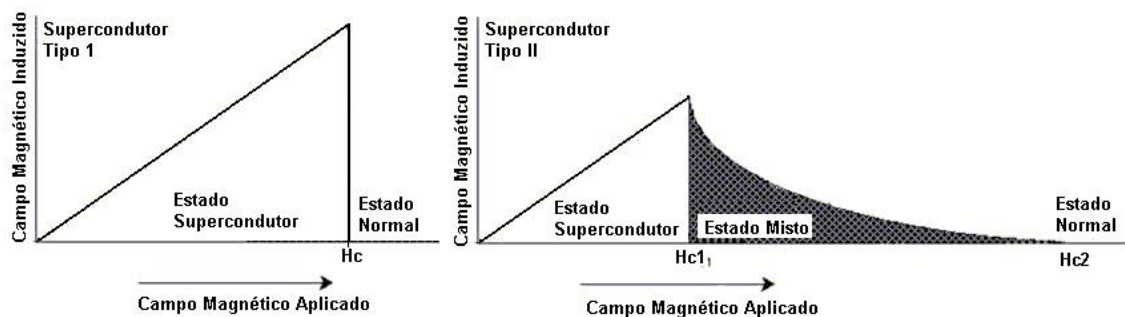


Figura 2.7 – Relação entre o estado supercondutor e o campo magnético aplicado (SANTOS, p.5)

## 2.4 Propriedades Magnéticas

Todos os materiais apresentam algum comportamento magnético, evidenciado muitas vezes pela presença de um campo magnético externo. Essa característica magnética dos materiais, é devida aos momentos magnéticos dos átomos que formam os materiais. O comportamento magnético dos materiais em relação à aplicação de um campo magnético é caracterizado pela susceptibilidade magnética ( $\chi$ ), que indica o comportamento e a orientação dos momentos magnéticos em regiões chamadas de domínios magnéticos, sob a influência de um campo magnético. Nos materiais ferromagnéticos, os momentos magnéticos apresentam forte orientação na direção do campo magnético, sendo estes domínios magnéticos separados pelas chamadas paredes de Bloch, que em um cristal representam as camadas intermediárias que separam domínios adjacentes. A

mudança de orientação entre dois domínios adjacentes ocorre de maneira gradual, e através de vários planos atômicos. A contribuição total de todos os domínios, corresponde ao comportamento magnético do material (KITTEL, 1978, p.476). Na Figura 2.8, estão ilustradas as regiões chamadas de domínios magnéticos, e suas orientações.

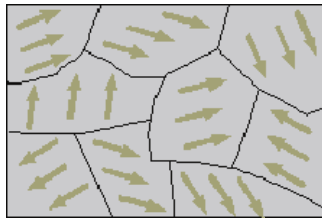


Figura 2.8 – Domínios magnéticos (HOYO, 2006)

De fato, a caracterização magnética de um material se faz através de medidas de uma grandeza física denominada de magnetização ( $\vec{M}$ ) do material. A magnetização é uma medida volumétrica, correspondente ao momento magnético ( $\vec{m}$ ) por unidade de volume. Dessa forma a susceptibilidade magnética, a magnetização e o momento magnético, estão relacionados da seguinte forma:

$$\vec{\chi} = \frac{\vec{M}}{\vec{H}} = \frac{\vec{m}}{V \cdot \vec{H}} \quad (2.1)$$

onde  $\vec{m}$  é o momento magnético e  $V$  é o volume da amostra. Assim, é possível notar que medidas da magnetização e da susceptibilidade magnética dos materiais são medidas volumétricas.

#### 2.4.1 Materiais Magnéticos e Curvas de Susceptibilidade

As propriedades magnéticas dos materiais são resultados da interação ou não dos seus momentos magnéticos com um campo magnético externo aplicado. A seguir são mostradas curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura para diferentes tipos de materiais.

### Materiais Diamagnéticos:

Os materiais diamagnéticos são aqueles que apresentam o valor da susceptibilidade magnética negativa, não interagindo com o campo magnético externo (UNIVERSITY OF MINNESOTA) (ASKELAND, 2005, p.856-857). A curva teórica de susceptibilidade magnética em função da temperatura de um supercondutor, que é um material diamagnético, está ilustrada na Figura 2.9. Nesta figura é possível observar a temperatura crítica ( $T_c$ ), acima da qual o material perde suas características supercondutoras.

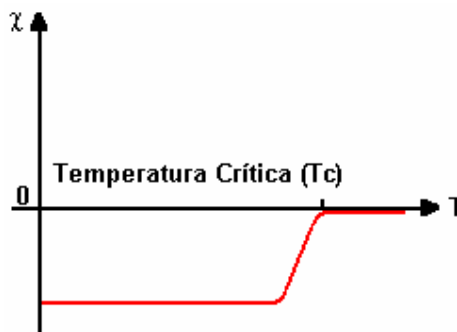


Figura 2.9 – Curva de susceptibilidade de um material diamagnético

### Materiais Paramagnéticos:

Os materiais paramagnéticos são aqueles que apresentam o valor da susceptibilidade magnética positiva, mas com baixo valor de acoplamento entre os momentos magnéticos. Na ausência de um campo magnético externo estes momentos magnéticos estão orientados aleatoriamente. Sujeitos à aplicação de um campo magnético externo, os momentos magnéticos tendem a se alinhar na direção do campo magnético, mas com o aumento da temperatura, o efeito da desordem térmica tende a desorientar estes momentos magnéticos, levando o valor da susceptibilidade magnética à zero. A curva teórica de susceptibilidade de um material paramagnético em função da temperatura, está ilustrada na Figura 2.10 (KITTEL, 1978, p.468).



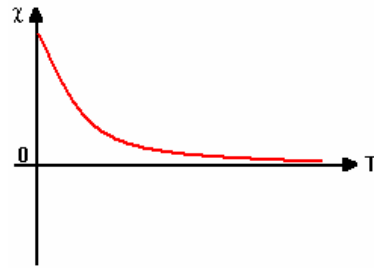


Figura 2.10 – Curva de susceptibilidade de um material paramagnético

Nos materiais paramagnéticos a susceptibilidade magnética é dada por:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (2.2)$$

onde  $C$  é uma constante.

#### Materiais Ferromagnéticos:

Os materiais ferromagnéticos são aqueles que possuem um forte ordenamento dos momentos magnéticos dos átomos, na mesma direção e mesmo sentido, mesmo na ausência de um campo magnético externo. A curva teórica de susceptibilidade de um material ferromagnético em função da temperatura, está ilustrada na Figura 2.11 (KITTEL, 1978, p.468).

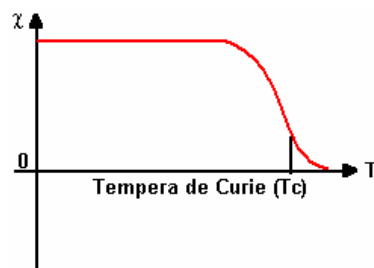


Figura 2.11 – Curva de susceptibilidade de um material ferromagnético

Nos materiais ferromagnéticos o final da ordem magnética pode ser verificado na temperatura de Curie ( $T_c$ ), temperatura nas quais estes materiais perdem suas propriedades ferromagnéticas, e passam a ter um comportamento paramagnético

(KITTEL, 1978, p.468). A susceptibilidade magnética pode ser calculada através da Lei de Curie-Weiss:

$$\chi = \frac{C}{T - \Theta} \quad (2.3)$$

onde  $C$  é a constante de Curie e  $\Theta$  é uma temperatura característica.

#### Materiais Antiferromagnéticos:

Os materiais antiferromagnéticos são aqueles nos quais os momentos magnéticos paralelos e antiparalelos se anulam na ausência de um campo magnético, exibindo susceptibilidade nula. Com o aumento da temperatura, os momentos magnéticos tendem a se alinhar ao campo magnético externo aplicado, aumentando o valor da susceptibilidade até um valor máximo. Este máximo ocorre na chamada temperatura de Néel ( $T_N$ ), a partir da qual os momentos tendem a um comportamento paramagnético. A teórica curva de susceptibilidade de um material antiferromagnético em função da temperatura, está ilustrada na Figura 2.12 (KITTEL, 1978, p.468).

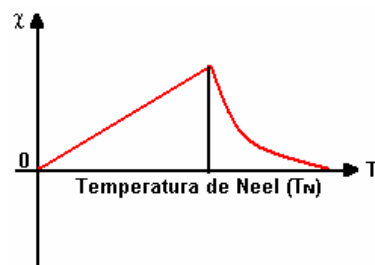


Figura 2.12 – Curva de susceptibilidade de um material antiferromagnético

#### Materiais Ferrimagnéticos:

Os materiais ferrimagnéticos são aqueles nos quais os momentos magnéticos paralelos e antiparalelos não se anulam completamente, exibindo algum valor inicial de susceptibilidade magnética, mesmo na ausência de um campo magnético externo aplicado. A curva teórica de susceptibilidade de um material ferrimagnético em função da temperatura está ilustrada na Figura 2.13.

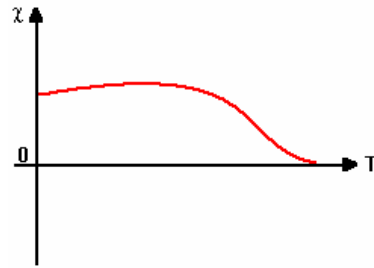


Figura 2.13 – Curva de susceptibilidade de um material ferrimagnético

#### 2.4.2 Procedimentos de medida *Zero Field Cooled* (ZFC) e *Field Cooled* (FC)

O estudo dos efeitos na susceptibilidade magnética dos materiais em relação à variação da temperatura, e na presença de um campo magnético constante, é realizado através das curvas de susceptibilidade denominadas *Zero Field Cooled* (ZFC) e *Field Cooled* (FC).

Para a obtenção de uma curva *Zero Field Cooled*, inicialmente a amostra é resfriada a baixas temperaturas sem a presença de um campo magnético. Posteriormente, já em uma temperatura inicial baixa, há a aplicação do campo magnético de excitação, e inicia-se o aumento da temperatura para determinar o comportamento da susceptibilidade magnética do material com relação à temperatura. Já a curva *Field Cooled*, o material é resfriando na presença do campo magnético aplicado, e sua resposta é medida também em função da temperatura.

No caso de medidas de filmes finos formados sobre substratos metálicos, como o níquel, a medida do comportamento da susceptibilidade não pode ser realizada, pois o sinal paramagnético do substrato impede a interpretação da medida. No caso dos substratos cerâmicos, o sinal paramagnético é menor, não causando interferência nas medidas de susceptibilidade magnética.

### 2.5 Técnica de Deposição de Solução Química

A técnica de Deposição de Solução química é um método comumente utilizado para a fabricação de filmes finos de óxidos eletrônicos. O primeiro uso desta técnica com esta finalidade data da década de 80, quando foi demonstrado pela primeira vez que a formação de óxidos do tipo *perovskita* na forma de filmes finos possuíam as mesmas propriedades desejáveis de sua correspondente na forma de *bulk* (SCHWARTS, 2004, p.434). Para a produção de filmes finos, esta técnica pode ser descrita através de quatro etapas principais. Na primeira etapa

estão envolvidos os processos de síntese química da solução e/ou do gel propriamente dito, como por exemplo, as rotas Sol-Gel. Na segunda etapa estão envolvidos os processos de deposição, podendo ser realizados por exemplo, através das técnicas *Spin-Coating*, *Dip-Coating* ou *Spray-Coating*. Na terceira etapa estão envolvidos os processos de remoção de espécies orgânicas e a formação de gel. E na quarta etapa, finalizando o processo de formação de filmes finos, estão envolvidos os tratamentos térmicos que possibilitam a cristalização do filme fino sobre o substrato. Estas quatro etapas estão esquematizadas na Figura 2.14 (SCHWARTS, 2004, p.435).

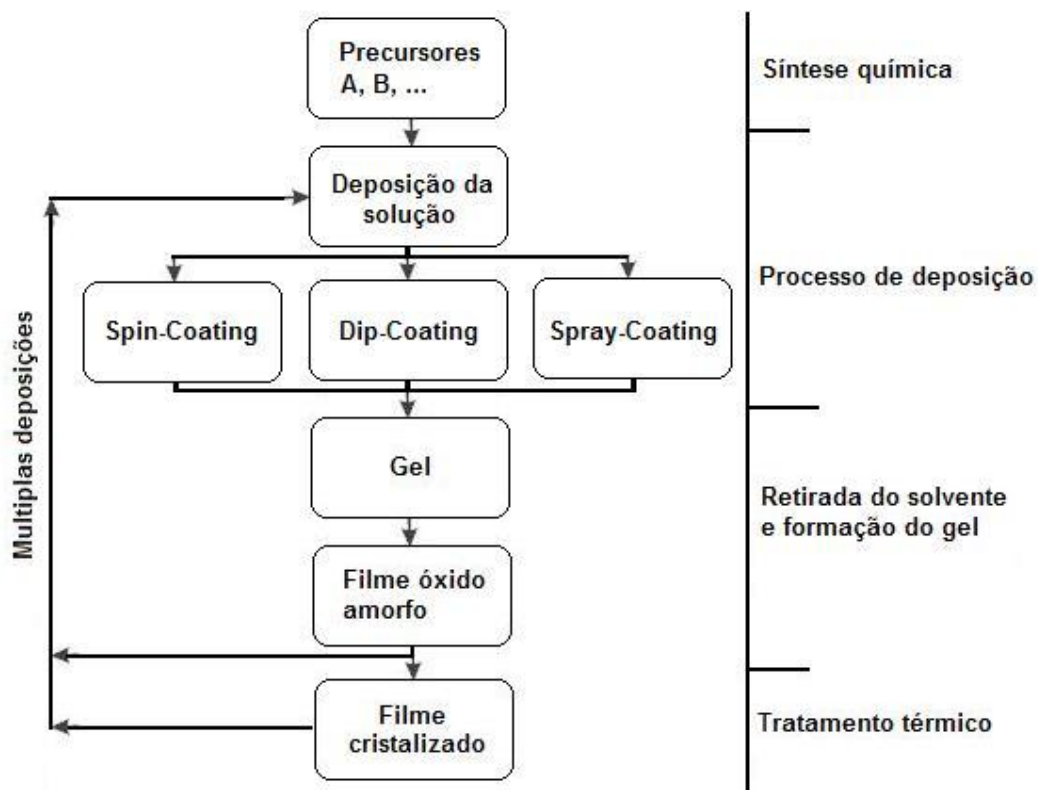


Figura 2.14 – Processo de formação de filmes finos através da deposição de solução química.

## 2.6 Método dos Precursores Poliméricos

O método dos precursores poliméricos, também conhecido como método de Pechini, é um caso especial do método Sol-Gel. Este método tem sido usado para o estudo de diversos filmes finos baseados em estruturas *perovskitas*. Este método está baseado nas reações de quelação e poliesterificação, e suas etapas esquematizadas na Figura 2.15.

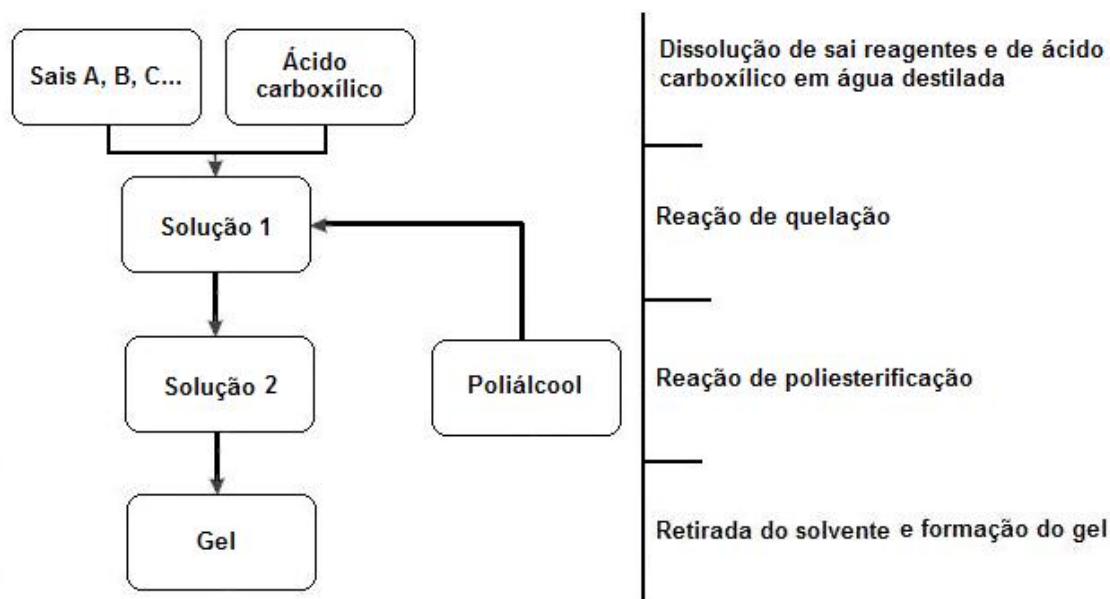


Figura 2.15 – Processo de síntese química através do Método dos Precursores Poliméricos

Na primeira etapa, quantidades de reagentes estequiometricamente calculadas, são dissolvidas em solução aquosa aquecida. Da mesma forma, faz-se a dissolução de um ácido carboxílico, na razão ácido/metal 3:1. Na segunda etapa ocorre a reação de quelação, exemplificada na Figura 2.16 e esquematizada pela "Solução 1" da Figura 2.15, ocorre quando as soluções contendo os reagentes dissolvidos são adicionadas na solução contendo o ácido carboxílico.

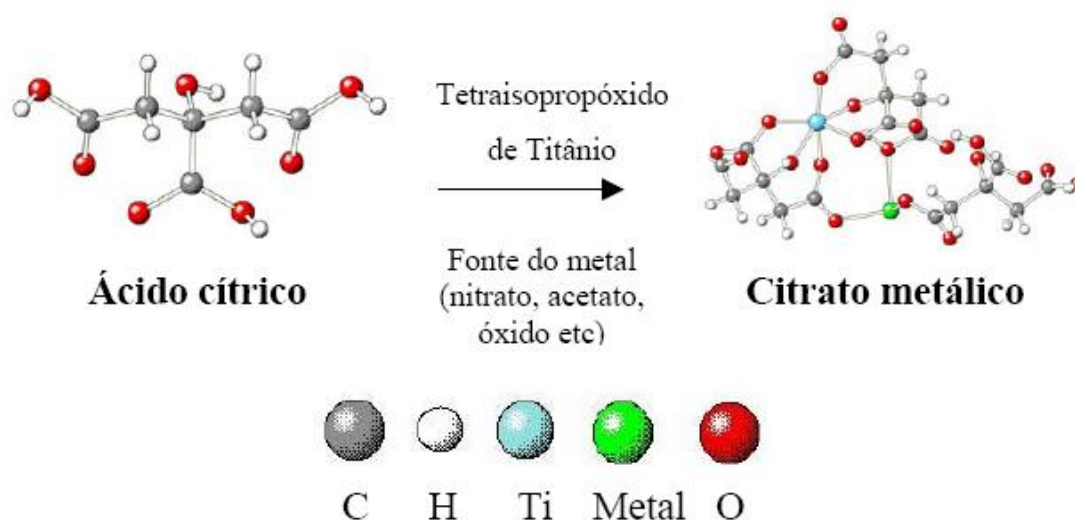


Figura 2.16 – Exemplo da Reação de quelação (LOPES, 2004, p.21)

Na terceira etapa ocorre a reação de poliesterificação, exemplificada na Figura 2.17 e esquematizada pela “Solução 2” da Figura 2.15, quando é adicionada à solução química (“Solução 1” da figura 2.15) uma quantidade de um poliálcool na razão ácido/poliálcool 60:40, visando a imobilização dos cátions na cadeia polimérica. Durante a reação de poliesterificação ocorre a formação de moléculas de água e do polímero.

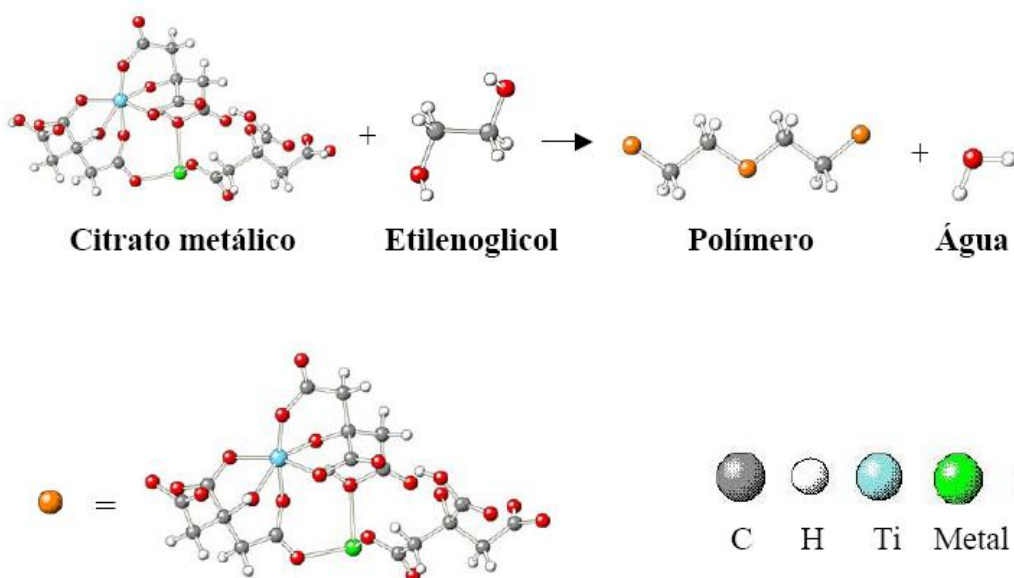


Figura 2.17 – Exemplo da Reação de poliesterificação (LOPES, 2004, p.21)

Na quarta etapa, com o aquecimento da solução resultante das etapas descritas acima, e com a retirada da maior parte da água contida na solução, o resultado final é a obtenção de uma resina polimérica.

Após o método descrito acima, a eliminação do excesso de material orgânico contido na solução e a formação do composto desejado, são obtidos através da realização de tratamentos térmicos (CARREÑO, 2002 p.936) (SCHWARTS, 2004, p.434).

### 2.6.1 Agente Complexante EDTA

O ácido etilenodiaminotetracético (EDTA), é um agente complexante muito empregado em sínteses químicas. Este composto ilustrado na Figura 2.18, possui quatro hidrogênios ionizáveis e dois nitrogênios com pares de elétrons, podendo produzir até seis espécies com potencial de complexação, dependendo do pH utilizado (BACCAN, 2001 p.130-131). Este agente é utilizado no método dos precursores poliméricos para aumentar a estabilidade de alguns componentes através da complexação das espécies.

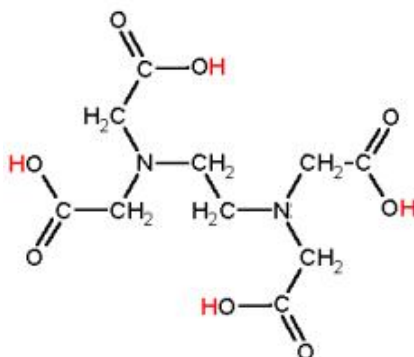


Figura 2.18 – ácido etilenodiaminotetracético (BRISTOL, 2006)

## 2.7 Técnica de Deposição *Spin-Coating*

Utilizada há várias décadas, é um dos procedimentos comumente utilizados para a produção de filmes finos. A principal motivação para o uso desta técnica consiste na possibilidade da produção de filmes finos homogêneos sobre a superfície de substratos.

A técnica de deposição *Spin-Coating* consiste na deposição de uma solução ou de um gel sobre a superfície de um substrato, o qual é colocado para rotacionar

em seu próprio eixo em velocidades e tempos pré-determinados (BREWER SCIENCE, 2006). A força centrífuga é o agente físico responsável pelo espalhamento da solução ou do gel sobre a superfície do substrato, objetivando que sua distribuição final seja homogênea sobre o substrato.

As propriedades e a espessura dos filmes finos, obtidos através das técnicas de deposição dependem de vários fatores. No caso da técnica *Spin-Coating*, a viscosidade do material depositado, a velocidade e o tempo de rotação, são fatores a serem considerados para a produção de filmes finos (BREWER SCIENCE, 2006).

### 2.7.1 Processo de Deposição

Após o processo de preparo do substrato para a deposição, o qual envolve a limpeza da superfície do substrato, inicia-se o processo de deposição. O processo de formação de filmes finos através da técnica de deposição *Spin-Coating* pode ser descrito através de três etapas.

Em uma primeira etapa, denominada de etapa de deposição, ilustrada na Figura 2.19, pode apresentar duas variações no que se refere à deposição de uma solução ou de um gel sobre a superfície do substrato. Para materiais de alta e baixa viscosidade, e na utilização de substratos com grande área para deposição, pode-se optar pela deposição do material químico sobre o substrato imóvel, através do uso de uma pipeta ou de uma espátula, antes do início do processo de espalhamento do material depositado sobre o substrato. Para materiais de baixa viscosidade, pode-se optar pela deposição do material químico com o substrato rotacionando em baixas velocidades de rotação, geralmente abaixo de 500 rpm, através do uso de uma pipeta (BREWER SCIENCE, 2006).



Figura 2.19 – Deposição de solução química sobre o substrato (BREWER SCIENCE, 2006)

A segunda etapa, denominada de etapa de espalhamento, ilustrada na Figura 2.20, tem como objetivo o espalhamento da solução ou do gel, de forma que o material depositado cubra toda a superfície do substrato de forma homogênea.



Nesta etapa, o substrato é acelerado até a velocidade de rotação programada, geralmente entre 500 a 6000 rpm, durante um tempo que pode variar de 10 s até alguns minutos, dependendo da viscosidade do material químico depositado (BREWER SCIENCE, 2006).

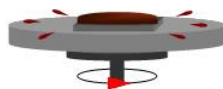


Figura 2.20 – Espalhamento da solução química sobre o substrato (BREWER SCIENCE, 2006)

A terceira e última etapa, ilustrada na Figura 2.21, é caracterizada pela retirada do solvente utilizado na síntese química, para a formação do material depositado sobre o substrato. Os solventes geralmente utilizados nas sínteses químicas são voláteis, e podem ser retirados pelo processo de evaporação. Dependendo da solução utilizada na deposição, pode-se optar pela evaporação do solvente ao ar livre, ou pela evaporação do solvente com o substrato sobre uma chapa aquecida.



Figura 2.21 – Evaporação do solvente contido sobre o substrato (BREWER SCIENCE, 2006)

Após a deposição da solução, seguindo os processos descritos anteriormente, o substrato estará pronto para passar pelo tratamento térmico, finalizando o processo de produção de filmes finos.

### 2.7.2 Cuidados Requeridos Para a Utilização da Técnica *Spin-Coating*

Para a formação dos filmes finos através da técnica de deposição *Spin-Coating*, é fundamental considerar as variáveis correlacionadas envolvidas. Quando o substrato é colocado em rotação, a solução ou o gel depositado sobre a superfície do substrato apresenta a tendência de se espalhar devido à força centrífuga, ilustrada na Figura 2.22, a que o material depositado está sujeito quando em rotação. Desse modo, o acerto entre a viscosidade do material depositado, velocidade e tempo de rotação, são imprescindíveis para a obtenção de filmes finos

de boa qualidade, que apresentem uma distribuição uniforme e homogênea sobre a superfície do substrato.



Figura 2.22 – Força de espalhamento do material sobre o substrato (BREWER SCIENCE, 2006)

Considerando as variáveis envolvidas no processo de deposição, podemos descrever as relações entre elas da seguinte maneira:

- **Viscosidade da Solução e Velocidade de Rotação:** A velocidade na qual o substrato será colocado para rotacionar, depende da viscosidade do material depositado. Via de regra, quanto maior a velocidade de rotação, menor será a espessura do material depositado sobre o substrato, como pode ser visto de maneira qualitativa na Figura 2.23. Para materiais de baixa viscosidade, como soluções, o espalhamento deverá ocorrer preferencialmente em baixas velocidades de rotação, para evitar a perda de material depositado para fora do substrato. Para materiais de alta viscosidade, como os géis, o espalhamento deverá ocorrer preferencialmente em altas velocidades de rotação, para evitar que o material depositado se concentre sobre o centro do substrato (BREWER SCIENCE, 2006).

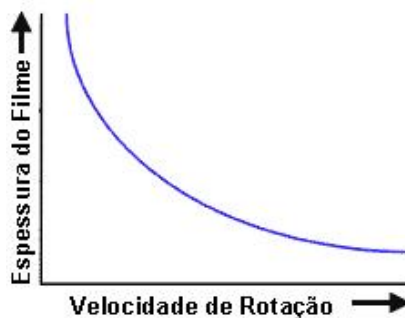


Figura 2.23 – Relação espessura do filme x velocidade de rotação (BREWER SCIENCE, 2006)

- Viscosidade da Solução e Tempo de Rotação: O tempo no qual o substrato permanecerá em rotação, depende da viscosidade do material depositado. Via de regra, quanto maior o tempo de rotação, menor será a espessura do material depositado sobre o substrato, como pode ser visto de maneira qualitativa na Figura 2.24. Para materiais de baixa viscosidade, pode ser utilizado um tempo mais curto de rotação para uma distribuição homogênea sobre o substrato, e para evitar a formação de uma camada muito fina de material sobre a superfície do substrato. Para materiais de alta viscosidade, pode ser utilizado um tempo mais longo de rotação para uma distribuição homogênea sobre o substrato, e para evitar a formação de uma camada muito espessa sobre a superfície do substrato (BREWER SCIENCE, 2006).

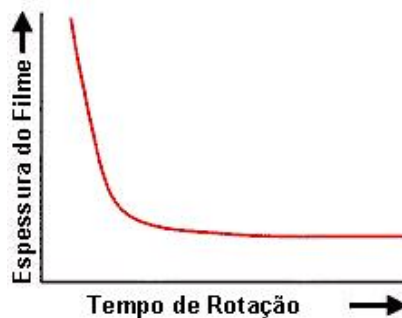


Figura 2.24 - Relação espessura do filme x tempo de rotação (BREWER SCIENCE, 2006)

Portanto, para a melhor utilização da técnica de deposição *Spin-Coating*, é necessário otimizar as seguintes variáveis, viscosidade, velocidade e tempo de rotação, pois estas determinam a qualidade dos filmes finos. Como principais problemas relacionados à técnica de deposição *Spin-Coating*, podemos citar:

- Filmes com distribuição irregular: Uma distribuição irregular do material depositado sobre o substrato, ilustrado da Figura 2.25, pode ser um indicativo de pouco material depositado. Neste caso, deve-se aumentar o volume do material depositado sobre o substrato (BREWER SCIENCE, 2006).

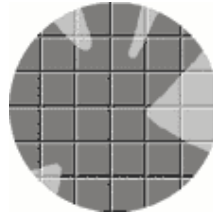


Figura 2.25 – Distribuição irregular (BREWER SCIENCE, 2006)

- Filmes com distribuição central: Uma distribuição central do material depositado sobre o substrato, ilustrado na Figura 2.26, é um indicativo de que a velocidade de rotação ou o tempo de rotação foram insuficientes. Neste caso, deve-se considerar a viscosidade do material depositado, e utilizar velocidades e tempos de rotação maiores (BREWER SCIENCE, 2006).

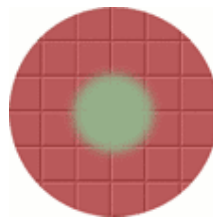


Figura 2.26 – Distribuição central (BREWER SCIENCE, 2006)

- Filmes com raias: Uma distribuição na forma de raias do material depositado sobre o substrato, ilustrado na Figura 2.27, é um indicativo de que a aceleração utilizada é muito alta. Neste caso, deve-se considerar a viscosidade do material depositado e utilizar acelerações menores. (BREWER SCIENCE, 2006).

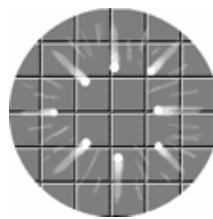


Figura 2.27 – Distribuição em raias (BREWER SCIENCE, 2006)

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Sínteses Químicas (Método dos Precursores Poliméricos)

- Solução de  $Y_2O_3$

Para a preparação da solução de  $Y_2O_3$ , o reagente foi adicionado a um becker contendo 50 ml água destilada aquecida à  $70^\circ C$  e mantido sobre o agitador magnético. Neste processo foram adicionados 2 ml de  $HNO_3$  para a dissolução do óxido. Posteriormente, esta solução foi adicionada à solução de 20 ml contendo o ácido cítrico (AC). Após 20 min de agitação à  $70^\circ C$  foi adicionado etilenoglicol (EG). A mistura foi mantida sob agitação durante 12 horas a temperatura ambiente, após o qual o pH da solução foi ajustado para 7,0. Os valores das quantidades utilizadas nesta síntese estão na Tabela 3.1. Antes da deposição a solução foi aquecida à  $90^\circ C$  para a retirada da maior parte do solvente, apresentando o volume de 20 ml no momento da deposição. A viscosidade era maior que a da água, desejável para a deposição de solução viscosa.

Tabela 3.1 – Quantidades utilizadas na preparação da solução de  $Y_2O_3$ .

Massa (g)	Massa (g)	Volume (ml)
$Y_2O_3$	AC	EG
0,5000	2,5526	1,53

- Solução de YBCO

Na preparação da solução de YBCO, reagentes de  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$  e  $CuO$  estequiometricamente calculados, foram dissolvidos separadamente cada um em um becker contendo 40 ml água destilada aquecida à  $70^\circ C$  sobre o agitador magnético. Neste processo foram adicionados 2 ml de  $HNO_3$  em cada uma das soluções, para o auxílio na dissolução dos compostos. Posteriormente, a solução contendo foi adicionada à solução de 20 ml contendo AC. Após 20 min em constante agitação e aquecimento à  $70^\circ C$ , foi adicionado EG e a mistura foi mantida em agitação por 12 horas a temperatura ambiente. Posteriormente o pH da solução foi ajustado para 7,5, e acrescidas de EDTA na razão AC/EDTA 4:1. Os valores das quantidades

utilizadas nesta síntese estão presentes na Tabela 3.2. Antes da deposição a solução foi aquecida à 90°C para a retirada da maior parte do solvente, apresentando o volume de 40 ml no momento da deposição. Sua viscosidade era maior que a da água, desejável para a deposição de solução viscosa.

Tabela 3.2 – Quantidades utilizadas na preparação da solução de YBCO

Massa (g)	Massa (g)	Massa (g)	Massa (g)	Massa (g)	Volume (ml)
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	BaCO <sub>3</sub>	CuO	AC	EDTA	EG
0,1695	0,5924	0,3582	5,1911	1,2978	3,12

- Solução de LCMO

Na preparação da solução de LCMO, reagentes de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaCO<sub>3</sub> e MnCO<sub>3</sub> estequiometricamente calculados, foram dissolvidos separadamente cada um em um becker contendo 40 ml água destilada aquecida à 70°C sobre o agitador magnético. Neste processo foram adicionados 2 ml de HNO<sub>3</sub> em cada uma das soluções, para o auxílio na dissolução dos compostos. Posteriormente, a solução foi adicionada à solução de 20 ml contendo AC. Após 20 min em constante agitação e aquecimento à 70°C, foi adicionado EG e a mistura foi mantida em agitação por 12 horas a temperatura ambiente. Posteriormente o pH da solução foi ajustado para 7,5, e acrescida de EDTA na razão AC/EDTA 4:1. Os valores das quantidades utilizadas nesta síntese estão presentes na Tabela 3.3. Antes da deposição a solução foi aquecida à 90°C, para a retirada da maior parte do solvente, apresentando o volume de 40 ml no momento da deposição. Sua viscosidade era maior que a da água, desejável para a deposição de solução viscosa.

Tabela 3.3 – Quantidades utilizadas na preparação da solução de LCMO

Massa (g)	Massa (g)	Massa (g)	Massa (g)	Massa (g)	Volume (ml)
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaCO <sub>3</sub>	MnCO <sub>3</sub>	AC	EDTA	EG
0,5374	0,1415	0,5417	5,4326	1,3244	3,26

## 3.2 Preparo dos Substratos para o Processo de Deposição

### 3.2.1 Substratos Utilizados

Para a deposição da camada *buffer layer* de  $Y_2O_3$ , e posteriormente deposição de YBCO, foram utilizados substratos de níquel (*nickel foil* 99%) da marca Alfa Aesar. Para as deposição de YBCO e LCMO nos substratos cerâmicos, foram utilizados os substratos MgO(100), SrTiO<sub>3</sub>(100) e LaAlO<sub>3</sub>(100) da marca Alfa Aesar. As soluções de YBCO e LCMO foram também depositados sobre substratos Si(100).

### 3.2.2 Dimensões dos Substratos Utilizados

A dimensão dos substratos, teve como base as dimensões aceitáveis para o uso das técnicas de caracterização. Os substratos para as amostras de níquel caracterizadas através de medidas XRD, XPS e de medidas de resistividade, foram cortados nas dimensões 0,5x0,5cm. Os substratos cerâmicos MgO, STO e LAO, e os substratos de silício caracterizadas através de medidas de XRD, XPS e SEM, foram cortadas nas dimensões 0,5x0,5cm. Os substratos utilizados na preparação das amostras cerâmicas caracterizadas através de medidas de magnetização, foram cortados nas dimensões 0,5x0,25cm.

### 3.2.3 Limpeza Padrão RCA para Substratos de Silício

Um dos métodos de limpeza para lâminas de silício utilizado para garantir uma limpeza eficaz, é o padrão de limpeza RCA. Este método é constituído de quatro etapas, descritas a seguir: (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS):

- Na primeira etapa, utilizada para remover quantidades de gordura que possam estar na superfície do silício, mergulha-se a lâmina de silício em uma solução formada por  $H_2SO_4/H_2O_2$  4:1 a 80°C durante 10 min (solução também conhecida como “solução piranha”). Em seguida, enxágua-se a lâmina em água corrente durante 3 min, e mantém-se a lâmina mergulhada por 3 minutos em água deionizada.
- Na segunda etapa, utilizada para remover quantidades de  $SiO_2$  que possam estar presentes na superfície do silício, mergulha-se a lâmina de silício em uma solução formada por  $HF/H_2O$  1:10 durante 30 s. Em seguida, enxágua-se

a lâmina em água corrente durante 3 min, e mantém-se a lâmina mergulhada por 3 minutos em água deionizada.

- Na terceira etapa, utilizada para remover quantidades de gordura e de alguns metais que possam estar presentes na superfície do silício, mergulha-se a lâmina de silício em uma solução formada por  $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  1:1:5 a  $70^\circ\text{C}$  durante 10 min. Em seguida, enxágua-se a lâmina em água corrente durante 3 min, e mantém-se a lâmina mergulhada por 3 minutos em água deionizada.
- Na quarta etapa, utilizada para remover quantidades de metais que possam estar presentes na superfície do silício, mergulha-se a lâmina de silício em uma solução formada por  $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  1:1:5 a  $70^\circ\text{C}$  durante 10 min. Em seguida, enxágua-se a lâmina em água corrente durante 3 min, e mantém-se a lâmina mergulhada por 3 minutos em água deionizada, seguindo da secagem das lâminas de silício com jato de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ).

#### 3.2.4 Limpeza dos Substratos

A limpeza da superfície dos substratos de níquel foi realizada através da imersão do substrato em acetona aquecida à  $80^\circ\text{C}$ , permanecendo em banho de ultra-som durante 20 min. Posteriormente, os substratos foram mergulhados em uma solução contendo  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  na proporção 3:1 durante 10 s, seguidos do enxágüe e imersão em água destilada. A limpeza da superfície dos substratos cerâmicos de MgO, STO e LAO foram realizados com a utilização de acetona aquecida e algodão. A limpeza da superfície dos substratos de silício foi realizada, através das duas primeiras etapas de limpeza do padrão de limpeza RCA. Inicialmente os substratos foram mergulhados na solução  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$  4:1 a  $80^\circ\text{C}$  durante 10 min. Seguidos do enxágüe do substrato em água destilada durante 3 min, e finalizando com o banho durante 3 minutos em água destilada. Posteriormente, os substratos foram mergulhados na solução  $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$  1:10 durante 30s. Seguidos do enxágüe do substrato em água destilada durante 3 min, e finalizando com o banho durante 3 minutos em água destilada.



### 3.3 Equipamento de Deposição SPIN COATER KW-4A

O equipamento utilizado para as deposições foi o SPIN COATER Model KW4, ilustrado na Figura 3.1, fabricado pela empresa CHEMAT TECHNOLOGY, INC.



Figura 3.1 – SPIN COATER Model KW4 da Marca Chemat Technology INC

Este modelo é composto em sua base, por um motor, por uma parte eletrônica contendo os controladores de velocidade de rotação e temporizadores, além de uma entrada para conexão de bomba de vácuo e uma entrada para conexão de exaustor. No painel do equipamento estão os dois controles de velocidades, um para o primeiro estágio de rotação (500-2500 rpm), e outro para o segundo estágio de rotação (1000-8000 rpm). Cada um dos controles de rotação é controlado por temporizadores para o controle do tempo de rotação. O temporizador para o controle de baixa rotação pode ser regulado no intervalo de 2 a 18s, enquanto o temporizador para o controle de alta rotação pode ser regulado no intervalo de 3 a 60s.

Sobre a base do equipamento de deposição está localizado a cuba de proteção, dentro da qual é fixado ao eixo do motor o disco giratório denominado *chuck*, ilustrado na Figura 3.2. O *chuck* é ligado ao eixo do motor, que proporciona o movimento de rotação em seu próprio eixo. O substrato é fixado ao *chuck*, através da sucção gerada pela bomba de vácuo.

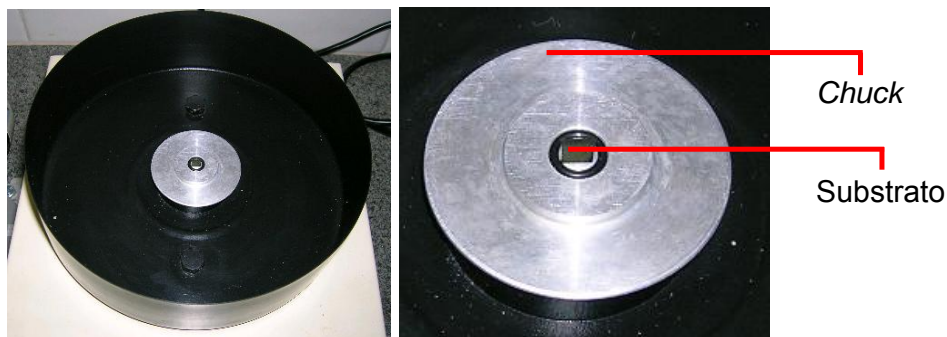


Figura 3.2 – Cuba de Proteção e o *chuck*

### 3.4 Metodologia Utilizada para a Formação de Filmes Finos

- Filmes Finos de YBCO/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni

Para a formação da camada de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sobre substrato de níquel, foram realizadas 3 deposições através da técnica *Spin-Coating*, cada uma seguida da retirada do solvente, colocando-se a amostra sobre uma chapa aquecida a temperaturas próximas a 200<sup>o</sup>C. Após as deposições, a amostra foi tratada à 700<sup>o</sup>C durante 1h. Posteriormente, foi realizada a deposição da camada de YBCO sobre a camada de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, com a realização de 3 deposições através da técnica *Spin-Coating*, cada uma seguida da retirada do solvente, colocando-se a amostra sobre uma chapa aquecida em temperaturas próximas a 200<sup>o</sup>C. Após o processo de deposição do YBCO, as amostras foram tratadas termicamente a 900<sup>o</sup>C/4h com uma taxa de aquecimento de 10<sup>o</sup>C/min, seguidas de um tratamento térmico a 500<sup>o</sup>C/30min em atmosfera de O<sub>2</sub> para acerto estequiométrico do filme fino.

- Filmes Finos de YBCO e LCMO Depositadas Sobre Silício, MgO, STO e LAO

Para a deposição da camada de YBCO e LCMO sobre substrato de silício, MgO, STO e LAO, foram realizadas 3 deposições através da técnica *Spin-Coating*, cada uma seguida da retirada do solvente, colocando-se a amostra sobre uma chapa aquecida a temperaturas próximas a 200<sup>o</sup>C. Após o processo de deposição, as amostras foram tratadas termicamente a 900<sup>o</sup>C/4h com uma taxa de aquecimento de 10<sup>o</sup>C/min, seguidas de um tratamento térmico a 500<sup>o</sup>C/30min em atmosfera de O<sub>2</sub> para acerto estequiométrico do filme fino.

- Amostra de  $Y_2O_3$

Após o uso da solução para a formação da camada *buffer layer* de  $Y_2O_3$ , esta foi transformada em gel, com aquecimento da solução em temperatura da ordem de  $120^\circ C$ , sendo posteriormente tratada termicamente a  $700^\circ C/1h$  para a análise DRX na forma de pó.

- Amostra de YBCO e LCMO

Após o uso das soluções de YBCO e LCMO para a formação do filme fino, estas foram transformadas em gel, com aquecimento da solução em temperatura da ordem de  $120^\circ C$ , sendo posteriormente tratada termicamente a  $900^\circ C/4h$ , seguidas de um tratamento térmico  $500^\circ C/30min$  em atmosfera de  $O_2$  para acerto estequiométrico, objetivando a análise DRX na forma de pó.

### 3.5 Técnicas de Análise

#### 3.5.1 A Técnica da Difração de Raios X

A descoberta dos raios X ocorreu no final do século XIX, quando o físico Wilhelm Conrad Röntgen observou em seus estudos sobre raios catódicos, que uma folha de papel pintada com platino-cianeto de bário, emitia fluorescência estando perto de um tubo de raios catódicos blindado. Röntgen começou a pensar que radiação era uma forma de luz invisível. Descobriu-se também, que essa radiação podia impressionar filmes fotográficos, e que podiam ionizar um gás ao atravessá-lo. Os Raios X são produzidos quando partículas altamente energéticas são desaceleradas. Quando um elétron de alta energia cinética colide com um alvo metálico (ânodo), um elétron de uma de suas camadas atômicas é ejetado na forma de um fotoelétron. Quando um outro elétron de uma camada mais externa passa a ocupar a vacância deixada pelo fotoelétron, ocorre a emissão de raios X, com a liberação de energia na forma de raios X. Essa energia é correspondente à diferença de energia entre as duas camadas. Na figura 3.3 está ilustrado o comportamento da radiação em relação à tensão aplicada. É possível observar que para tensões mais altas são produzidas radiações com intensidade característica do alvo, e que

possuem maior intensidade em relação às outras ondas eletromagnéticas emitidas (BLEICHER, 2000, p 5-7).

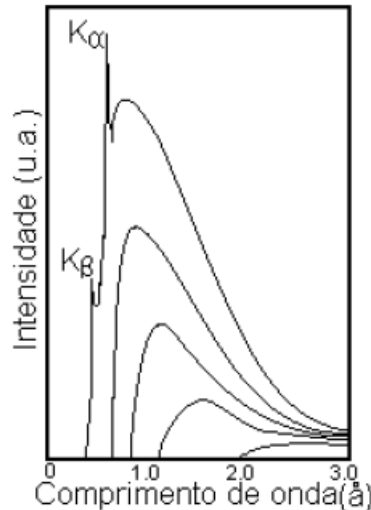


Figura 3.3 – Relação entre a tensão aplicada no tubo gerador de raios X, e as intensidades de cada onda comprimento de onda produzido (BLEICHER, 2000, p 5).

### 3.5.1.1 A Lei de Bragg

No ano de 1914 von Laue demonstrou que a incidência de raios X em um cristal gerava em uma chapa fotográfica um padrão de difração. A partir desta descoberta, a difração de raios X passou a ser utilizada para o estudo de estruturas cristalinas, utilizando os picos de intensidade de difração explicados pela lei de Bragg. O fenômeno da difração de raios X é caracterizado pelo espalhamento de raios X pelos planos de um cristal. Uma vez que a onda eletromagnética possua uma direção definida, com mesma fase e energia da onda incidente, esta será uma dita coerente, sendo que através de interferências construtivas formam padrões de difração. Entretanto, para que ocorra essa interferência construtiva é necessário que a lei de Bragg seja satisfeita:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (3.1)$$

onde:

$\lambda$  é o comprimento de onda incidente (raios X)

$d$  é a distância entre camadas atômicas de um cristal

$\theta$  é o ângulo de incidência  
 $n$  é um inteiro

Na Figura 3.4 está ilustrada a incidência de ondas de raios X (representadas por setas) em um conjunto de planos cristalográficos. Quando a lei de Bragg é satisfeita, ocorrerá uma interferência construtiva gerando um padrão de difração que pode ser transformado em uma curva de intensidade em função do ângulo de varredura, como por exemplo, o relativo à estrutura do NaCl da mostrado na Figura 3.5.

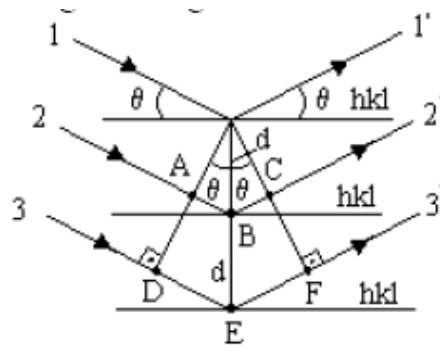


Figura 3.4 – Raios X incidentes nos planos cristalinos de um cristal (BLEICHER, 2000, p 7).

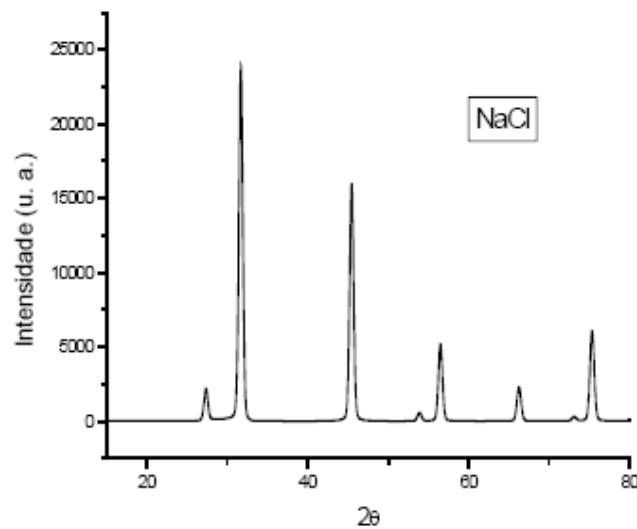


Figura 3.5 – Difratograma da estrutura NaCl (BLEICHER, 2000, p 11).

### 3.5.1.2 Os Índices de Miller

Para a representação de planos cristalinos são utilizados os chamados índices de Miller, que correspondem a uma representação no chamado espaço recíproco dos planos cristalinos do cristal, e que são representados pelos índices (h, k e l). Por exemplo, a Figura 3.6 mostra os planos cristalinos com índices de Miller (200) e (111).

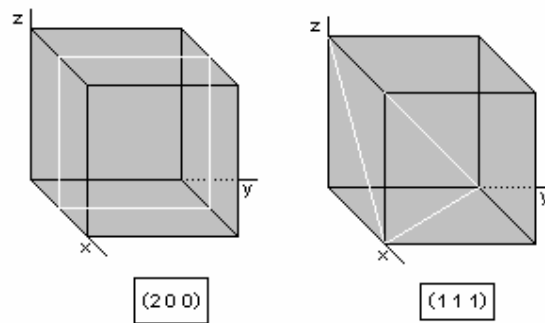


Figura 3.6 – Planos de Miller representando planos cristalinos (200) e (111)

No difratograma da Figura 3.7 estão exemplificados os índices de Miller, referentes ao padrão de difração da estrutura do NaCl.

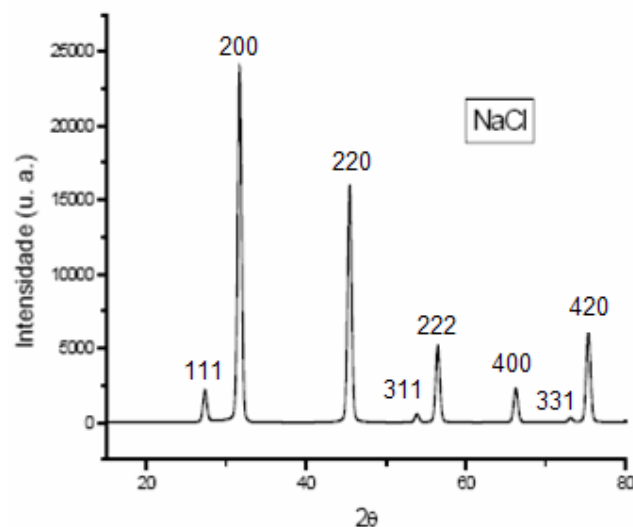


Figura 3.7 – Índices de Miller da estrutura NaCl (BLEICHER, 2000, p 11).

Também é possível através dos índices de Miller, calcular a distância entre dois planos cristalinos através da equação:

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (3.2)$$

onde os índices a, b, e c, correspondem aos parâmetros de rede, das redes de Bravais.

### 3.5.1.3 O Equipamento de Difração de Raios X

O equipamento utilizado para as análises através da difração de raios X foi o X-Ray Diffractometer da Rigaku International Corporation, mostrado na Figura 3.8. Nas medias dos filmes finos foi utilizado o procedimento de ângulo rasante com fendas para filmes finos.



Figura 3.8 – X-Ray Diffractometer da Rigaku International Corporation

### 3.5.2 Análise XPS

A caracterização química de superfícies é de grande interesse para a ciência e engenharia de materiais. É importante saber por exemplo, como a superfície de um dispositivo eletrônico se comporta sob certas condições de uso, como o ambiente onde este é utilizado. De igual importância, é de interesse a composição

química de um material depositado sobre um substrato, na fabricação de um filme fino. Para estas e muitas outras aplicações, como a análise da superfície de materiais semicondutores e polímeros, e no estudo de corrosão e catálise, a técnica da Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X uma ferramenta importante (DAMIANI, 2000, p.5).

A técnica da Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (*XPS – X-Ray Photoelectron Spectroscopy*), também denominada de Espectroscopia de Elétrons para Análise Química (*ESCA – Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), é uma técnica muito utilizada que permite a determinação dos compostos químicos das camadas superficiais de diversos materiais através da incidência de raios X em uma amostra. Esta técnica permite também, através da associação com *sputtering* (desbaste iônico), o levantamento de perfis composicionais das camadas que formam o material (KLEIN, 2005, P.2).

### 3.5.2.1 Princípios da Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X

#### O Efeito Fotoelétrico:

A maior parte das técnicas tem por base as excitações elementares (vibracionais ou eletrônicas) dos átomos presentes na superfície, e conseqüentemente a análise das partículas ou radiações emitidas a partir do material em estudo (MONTEMOR, 2002, p.2). A técnica da espectroscopia de fotoelétrons de raios X é baseada no efeito fotoelétrico, descoberto por Heinrich Rudolph Hertz em 1887. No efeito fotoelétrico, a luz incidente sobre uma superfície metálica (cátodo), causa a emissão de cargas de sua superfície. Quando estas cargas elétricas atingem o ânodo de um circuito externo, ocorre o surgimento de uma corrente elétrica. O processo fotoelétrico é, portanto, a interação direta de fótons com os átomos de um material.

#### O Processo de Fotoemissão:

Quando um feixe de fótons com uma dada energia atinge a superfície de um material, os fótons interagem com os elétrons mais externos (os mais fracamente ligados) dos átomos da superfície do material, causando a emissão destes. Estes elétrons emitidos, denominados de fotoelétrons, possuem energias cinéticas características, pois fazem parte das ligações químicas presentes na superfície do



material. Deste modo, os fotoelétrons são úteis na identificação dos elementos, e das ligações químicas presentes na superfície dos materiais (FURIO, 2000, p.5-6). No processo de fotoemissão, os átomos da superfície da amostra são ionizados através da liberação dos fotoelétrons, causando uma situação onde o átomo é muito instável. Ocorre portanto, a transferência de um elétron de um nível de energia mais externo para a lacuna deixada pelo fotoelétron liberado. Para efeitos de balanço energético ocorre a liberação de um outro elétron, chamado elétron Auger, que carrega o excesso de energia. Ao contrário dos fotoelétrons, os elétrons Auger não dependem do modo de ionização inicial, de modo que podem ser utilizados com uma segunda identidade na determinação dos elementos químicos (MONTEMOR, 2002, p.2). Na Figura 3.9, são mostrados os processos de emissão dos fotoelétrons e dos elétrons Auger. Através desta técnica, todos os elementos, com exceção ao hidrogênio e o hélio podem ser analisados.

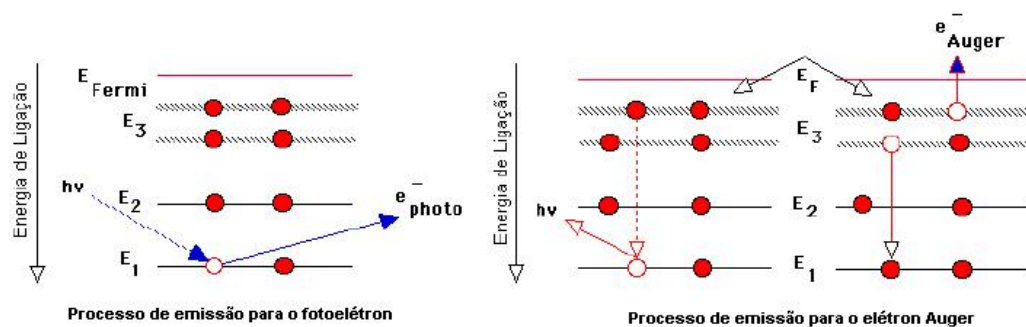


Figura 3.9 – Esquemática do processo de fotoemissão e elétron Auger

No processo fotoelétrico, a energia cinética dos fotoelétrons emitidos é dada pela equação:

$$KE = h\nu - BE - \phi \quad (3.3)$$

onde:

KE : Energia cinética do fotoelétron

h : Constante de Planck

$\nu$  : Frequência

$h\nu$  : Energia do fóton incidente

BE : Energia de ligação do fotoelétron

$\phi$  : Função trabalho do material

Normalmente, os equipamentos de espectroscopia de fotoelétrons de raios X bombardeiam as amostras com fótons provenientes de filamentos de  $MgK\alpha$  e  $AlK\alpha$ . Uma vez conhecida a função trabalho do material, é possível determinar a energia de ligação dos fotoelétrons ejetados com o átomo, através da equação 3.3. Dado que esta energia de ligação é característica de cada elemento da tabela periódica, é possível identificar os elementos presentes na superfície das amostras (KLEIN, 2005, P.34). A Figura 3.10, corresponde a uma análise através técnica da espectroscopia de fotoelétrons de raios X, de um filme fino de YBCO depositado sobre substrato de MgO. Neste espectro, é possível observar os elementos químicos presentes na superfície da amostra, contendo os elementos magnésio, ítrio, carbono, oxigênio, bário, e cobre.

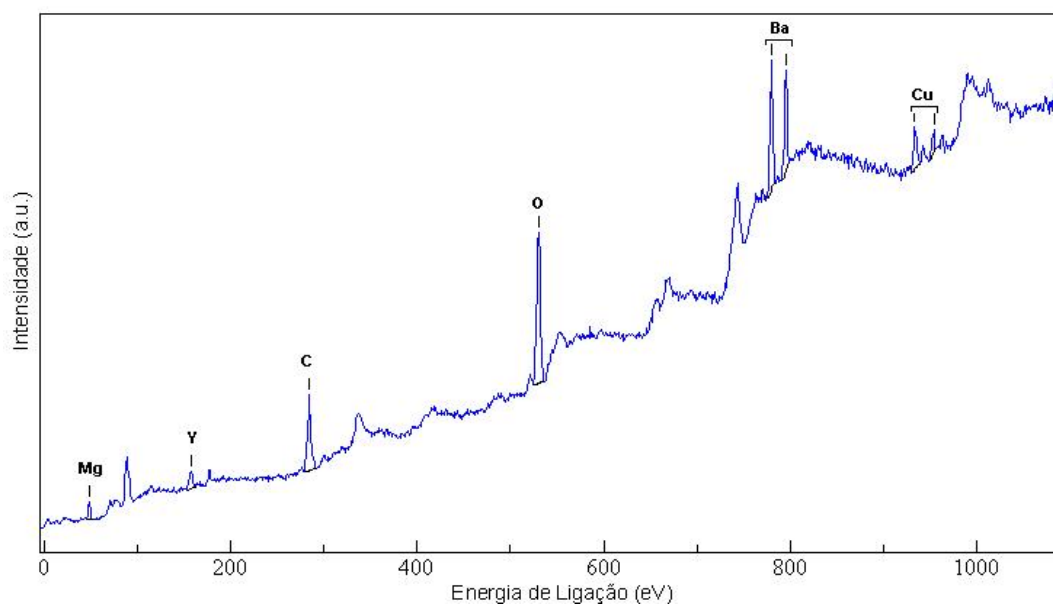


Figura 3.10 – Espectro de um filme fino YBCO/MgO, obtido pela técnica ESCA/XPS

#### Profundidade de Escape:

Na técnica da espectroscopia de fotoelétrons de raios X, os fótons incidentes na amostra apresentam uma profundidade, ou um grau de penetração no sólido, de 1 a 10  $\mu\text{m}$ , o que justifica o termo análise superficial. Após a excitação causada pelo fóton, os fotoelétrons podem sofrer choques com outros elétrons, perdendo energia e conseqüentemente sua informação característica. Os elétrons com energia cinética de 10 a 1500 eV são ideais para o estudo de superfícies, pois seus caminhos livres médios nos sólidos são de apenas algumas camadas atômicas (0,5 a 3 nm). Desse

modo, os elétrons que escaparam sem perda de energia devem ter se originado em uma camada extremamente fina. (FURIO, 2000, p.10) (KLEIN, 2005, P.37).

#### Carregamento Elétrico das Amostras:

Alguns fatores de ordem experimental, devem ser levados em conta durante a análise de um espectro ESCA/XPS. Se a amostra possuir uma característica isolante, sua superfície pode ficar carregada positivamente durante o processo de fotoemissão, devido a uma distribuição de cargas não uniforme, causando o deslocamento de alguns elétrons-volt (eV) em todo o espectro. Esta alteração ocorre porque o carregamento da superfície cria uma barreira, que deve ser transposta pelos fotoelétrons para que estes possam ser ejetados e analisados. Para estes casos, a correção dos espectros deve ser realizada em função do deslocamento referente pico fotoelétrico de carbono, tomado como fator de correção padrão, cuja energia de ligação é 284,5 eV.

#### 3.5.2.2 O equipamento VGX ESCA 3000

Os equipamentos utilizados para a análise da espectroscopia de fotoelétrons de raios X são compostos basicamente por câmaras de vácuo, uma destas, chamada de câmara de análise, contendo um canhão de raios X, um canhão para desbaste iônico, um analisador de energia para fotoelétrons, e um detector de elétrons. A parte eletrônica do equipamento controla as bombas de vácuo e as funções que ocorrem dentro da câmara de análise, como o processo de fotoemissão e o desbaste iônico. Ligado à parte eletrônica, um computador registra os dados referentes à análise das amostras. O equipamento utilizado para as análises da espectroscopia de fotoelétrons de raios X foi o Multilab ESCA 3000 System, ilustrado na Figura 3.11, localizado no Laboratório de Superfícies e Interfaces, da Universidade Federal do Paraná.

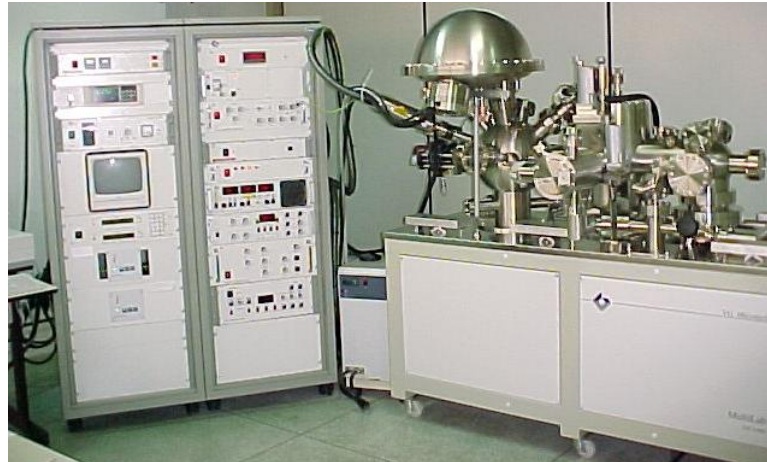


Figura 3.11 – Multilab ESCA3000 System

### O Sistema de Vácuo:

Para a análise das energias dos fotoelétrons emitidos pelas amostras através do processo fotoelétrico, a exigência da técnica é que o ambiente de análise seja o de ultra alto vácuo, da ordem de  $10^{-10}$  mbar. O objetivo da utilização das bombas de vácuo, é a retirada de qualquer contaminante, e moléculas de gás que estejam presentes na câmara de análise. A exigência de um ambiente de análise inerte, garante que a superfície das amostras não será alterada durante a análise.

A câmara de entrada das amostras, ilustrada na Figura 3.12, é controlada por uma bomba turbomolecular e uma bomba mecânica, que proporciona um ambiente de ultra alto vácuo, da ordem  $10^{-8}$  mbar. Para a entrada das amostras, o vácuo é desfeito com o bombeamento de nitrogênio para dentro da câmara. Uma vez aberta a câmara de entrada, é possível o carregamento de até oito amostras, fixadas em porta amostras apropriados, ilustrados na Figura 3.13, antes de se iniciar o processo de formação de vácuo.



Figura 3.12 – Câmara de entrada de amostras

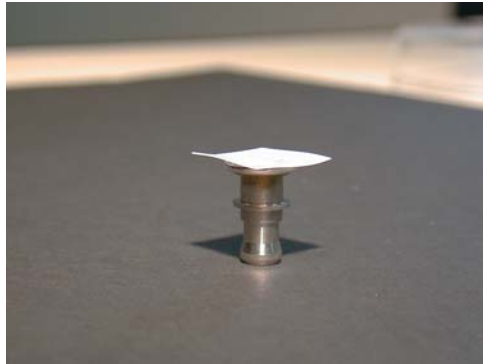


Figura 3.13 – Porta amostras

Através de um carrinho sobre trilhos, as amostras podem ser levadas para a câmara de análise, passando antes através da câmara secundária, mantida por uma bomba turbomolecular e uma bomba mecânica, em um ambiente de ultra alto vácuo, da ordem de  $10^{-9}$  mbar.

A câmara de análise, ilustrada na Figura 3.14 é mantida em um ambiente de ultra alto vácuo, da ordem de  $10^{-10}$  mbar, através de uma bomba iônica. Sobre a câmara de análise, localiza-se o analisador e o detector de fotoelétrons.

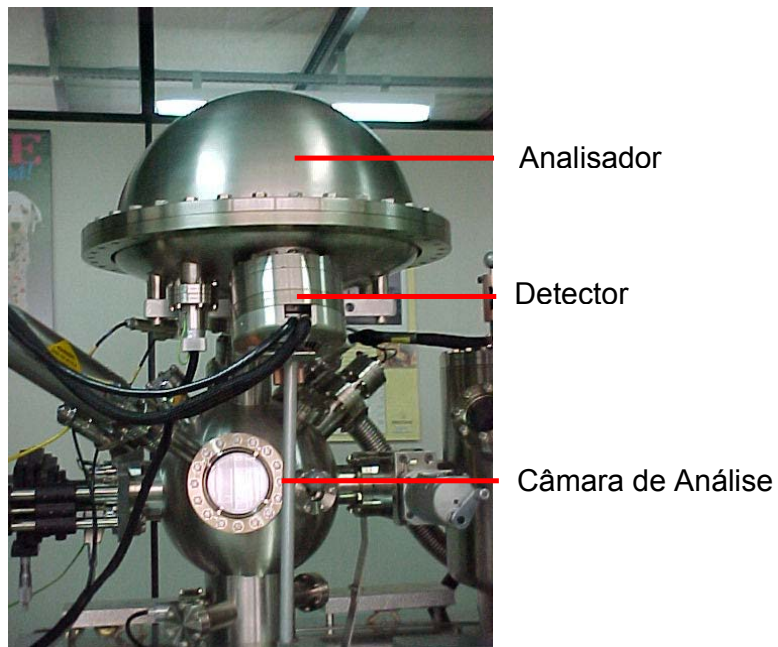


Figura 3.14 – Câmara de análise

### Interior da Câmara de Análise

No interior da câmara de análise, ilustrado na Figura 3.15, estão localizados o suporte para o porta amostra, o canhão de raios X, o canhão de argônio, e o tubo detector de fotoelétrons.

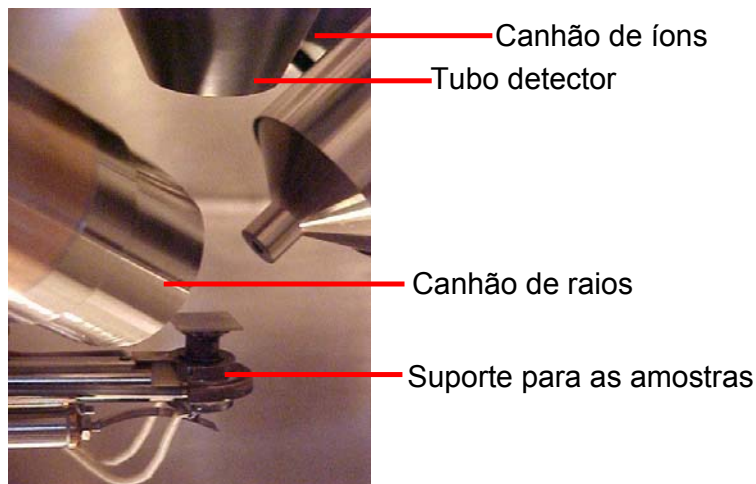


Figura 3.15 – Interior da Câmara de análise

### O Canhão de Raios X

As fontes de raios X são compostas por um filamento emissor de elétrons (cátodo), que aceleram elétrons para um ânodo sólido resfriado a água. Com o bombeamento de elétrons, criam-se lacunas nos níveis mais internos dos átomos do ânodo. Quando estes buracos são preenchidos por transições radioativas de níveis mais altos para níveis mais baixos, ocorre a emissão de raios X. Os materiais geralmente utilizados como ânodos, são o magnésio e o alumínio, cujas energias e larguras são respectivamente,  $MgK\alpha=1253,6\text{eV}$  e  $0,7\text{eV}$  e  $AlK\alpha=1486,6\text{eV}$  e  $0,8\text{eV}$ .

### O canhão de Íons

O canhão de íons apresenta duas finalidades. A primeira delas é a retirada de contaminantes presentes na superfície da amostra, que impedem que os elementos presentes sobre esta camada de impurezas sejam analisados. A segunda é o estudo de perfis, o que proporciona o conhecimento das várias camadas que a amostra pode apresentar. No método de desbaste iônico, a amostra é bombardeada geralmente por íons de argônio acelerados por uma voltagem, que incidem sobre a superfície da amostra, retirando camadas atômicas.

### O Analisador

Através do todo detector de fotoelétrons, os elétrons emitidos pela amostra analisada chegam ao analisador do tipo eletrostático, que funciona como um filtro de energia, permitindo que os elétrons que vão para o detector sejam selecionados em termos de suas energias cinéticas.

### O Detector

Os elétrons selecionados pelo analisador podem ser focados em uma ou mais fendas, havendo após cada fenda um detector, como por exemplo os *channeltrons*. Quanto maior for sua área útil, e quanto mais canais de contagem possuir o detector, maior será a taxa de contagem, proporcionando uma análise mais rápida e com melhor resolução. No detector do ESCA VGX900 System, estão presentes ao total, nove *channeltrons*.

### Análise de dados

Uma das finalidades da técnica da espectroscopia de fotoelétrons de raios X, é a determinação das ligações químicas presentes na superfície das amostras, através da análise dos picos característicos de cada elemento. Na Figura 3.16, está presente varredura detalhada do espectro da Figura 3.10, realizada na região de energia característica do bário.

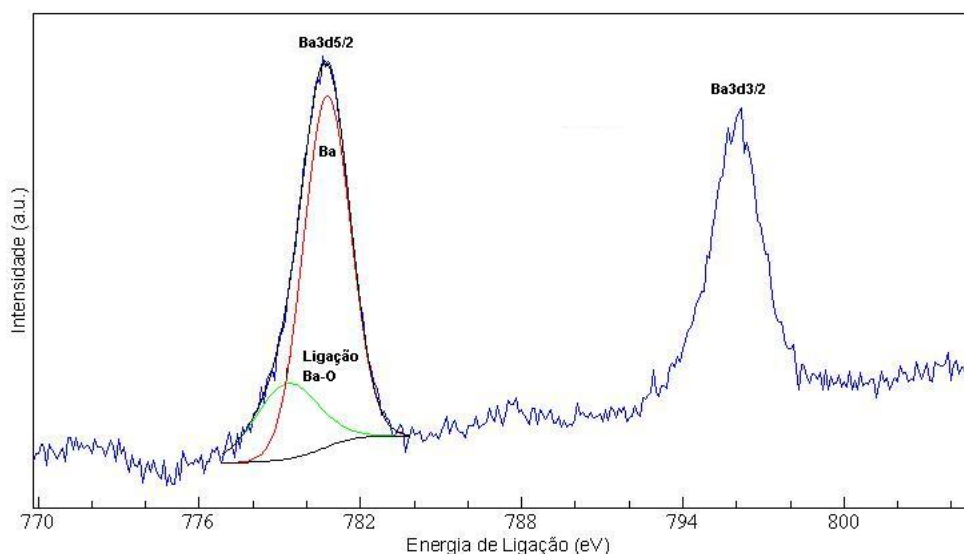


Figura 3.16 – Varredura realizada na região da linha principal do bário, referente ao espectro da Figura 3.10

Do ponto de vista da mecânica quântica, os orbitais atômicos são normalmente designadas por uma letra e dois números, característicos dos elétrons. Desse modo, os picos fotoelétricos são também caracterizados por estes números quânticos. Um elétron de momento angular orbital  $L(s,p,d,f)$ , e momento angular spin  $S$ , tem o momento angular total dado por  $J = L + S$ . Cada nível com  $J \geq 1$ , tem dois subníveis de energia, pois  $S = \pm 1/2$  (*spin up e spin down*). Por exemplo, o nível  $2p$  do cobre origina dois picos de fotoemissão,  $2p_{3/2}$  (com  $L=1$  e  $J=1+1/2$ ) e  $2p_{1/2}$  (com  $L=1$  e  $J=1-1/2$ ) (RIBEIRO, *et al*, p. 4). Para os orbitais  $d$ , existem três valores possíveis,  $1/2$ ,  $3/2$ , e  $5/2$ , sendo os dois últimos representados na Figura 3.15 (região de interesse para o elemento bário).

Para a determinação das ligações químicas, curvas representando as ligações químicas são deconvoluídas no espectro após a remoção do background. A remoção do background é realizada através de algoritmos, sendo o mais conhecido, e utilizada no espectro da Figura 3.15, o algoritmo de remoção *Shirley*. A soma das curvas deconvoluídas em um espectro, e que representam as ligações químicas presentes na região de energia de ligação analisada, deve representar o mais fiel possível a curva que representa o pico característico dos fotoelétrons analisados. Quanto mais próxima da curva que representa o pico fotoelétrico, for a curva resultante da deconvolução realizada, menor será o erro da análise.

### 3.5.3 Análise de Resistividade dc em Sólidos

Uma das características importantes na caracterização dos materiais é a sua resistência elétrica ( $R$ ), que caracteriza a dificuldade sofrida pelos portadores de carga ao percorrerem um material devido à aplicação de campo elétrico ( $\vec{E}$ ). A resistência elétrica é uma característica que depende do tipo do material, e de suas dimensões. Entretanto, pode ser muito importante conhecer a resistividade elétrica ( $\rho$ ) do material. Esta também é uma característica da dificuldade sofrida pelos portadores de carga, mas é uma propriedade intrínseca que depende do material, mas não de suas dimensões (GIROTTO, 2002, p.639). No caso dos materiais supercondutores, o comportamento de sua resistividade elétrica, nos indica a sua temperatura crítica ( $T_C$ ). O método das quatro pontas (ou dos quatro terminais), é um procedimento geralmente utilizado para a determinação da resistividade elétrica de



muitos materiais sólidos, sendo atualmente bastante utilizado para a caracterização elétrica de filmes finos e materiais supercondutores.

### 3.5.3.1 Método das Quatro Pontas (Método dos Quatro Terminais)

O método das quatro pontas foi proposto por F. Wenner em 1915, para a medida da resistividade elétrica do globo terrestre. Entretanto, somente em 1954, foi que L. B. Valdes adotou essa idéia para medir a resistividade elétrica em pastilhas de materiais semicondutores (GIROTTI, 2002, p. 642).

O método consiste na utilização de terminais (contatos) pontuais dispostos em linha sobre a amostra, e que monitoram a tensão e a corrente entre os terminais. Na Figura 3.17, está ilustrado o arranjo utilizado no método das quatro pontas.

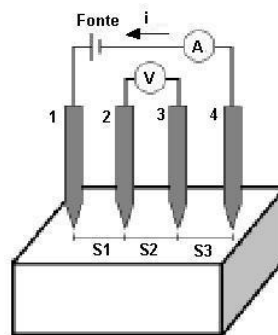


Figura 3.17 – Esquemática do método das quatro pontas

Os terminais externos são ligados a uma fonte de tensão dc, que por sua vez é conectada a um multímetro que mede a corrente elétrica entre os terminais (1 e 4). Os terminais internos estão ligados a um voltímetro, que mede a tensão entre os dois terminais (2 e 3), originada pelo campo elétrico formado pela aplicação da tensão entre os terminais externos. Para efeito de cálculos matemáticos, o valor do potencial utilizado é monitorado nos terminais internos e a corrente utilizada é a monitorada pelo multímetro ligado à fonte de tensão (GIROTTI, 2002).

O valor do potencial elétrico aplicado pela fonte depende das características da amostra. Quanto maior for a resistividade da amostra, maior deverá ser a tensão aplicada. Embora seja preferível um valor menor para essa tensão externa aplicada, para que os gradientes de potencial se estabilizem rapidamente.

A tensão ( $V$ ) a uma distância  $s$  de um eletrodo de resistividade  $\rho$ , e que transporta uma corrente elétrica ( $i$ ), é dada por:

$$V = \frac{\rho \cdot i}{2\pi \cdot s} \quad (3.4)$$

Considerando o material da Figura 3.17 apresenta dimensões semi-infinitas, com a corrente elétrica entrando pelo terminal 1 e saindo pelo terminal 4, a tensão é dada por:

$$V = \frac{\rho \cdot i}{2\pi} \cdot \left( \frac{1}{s1 - s4} \right) \quad (3.5)$$

Considerando que  $s1$  e  $s3$  correspondem às distâncias dos terminais 1 e 4, respectivamente, em relação aos terminais 2 e 3, as tensões nos terminais 2 e 3 são dadas por:

$$V2 = \frac{\rho \cdot i}{2\pi} \cdot \left( \frac{1}{s1} - \frac{1}{s2 + s3} \right) \quad \text{e} \quad V3 = \frac{\rho \cdot i}{2\pi} \cdot \left( \frac{1}{s1 + s2} - \frac{1}{s3} \right) \quad (3.6)$$

E a diferença de potencial  $V = V2 - V3$  é dada por:

$$V = \frac{\rho \cdot i}{2\pi} \cdot \left( \frac{1}{s1} + \frac{1}{s3} - \frac{1}{s2 + s3} - \frac{1}{s1 + s2} \right) \quad (3.7)$$

Considerando que  $s1=s2=s3=s$ , temos que:

$$V = \frac{\rho \cdot i}{2\pi} \cdot \left( \frac{1}{s} \right) \quad (3.8)$$

O que nos fornece a equação da resistividade, dada por:

$$\rho = \frac{V \cdot 2\pi \cdot s}{i} \quad (3.9)$$

A determinação da resistividade pelo método das quatro pontas depende de vários fatores, com o formato e as dimensões da amostra, e a disposição dos terminais. Desse modo, empregam-se fatores de correção (F), obtidos através de séries geométricas, e da aplicação de técnicas matemáticas como o método das imagens e as funções de Green. Considerando uma amostra de geometria finita, a equação 3.9 deve ser completada com o fator de correção, sendo a resistividade elétrica dada por (GIROTTI, 2002):

$$\rho = \frac{V \cdot 2\pi \cdot s \cdot F}{i} \quad (3.10)$$

### 3.5.3.2 Equipamento de Medida de Resistividade

O equipamento para a medida de resistividade elétrica para materiais supercondutores, ilustrado na Figura 3.18, é constituído pelos seguintes componentes: Fonte de tensão contínua, amperímetro, voltímetro, criostato (para a variação da temperatura de 300 K até 10 K), controlador de temperatura, (câmara de amostras), bomba de vácuo (ligada á câmara de amostra, para evitar que as amostras sejam oxidadas durante a análise), e computador.

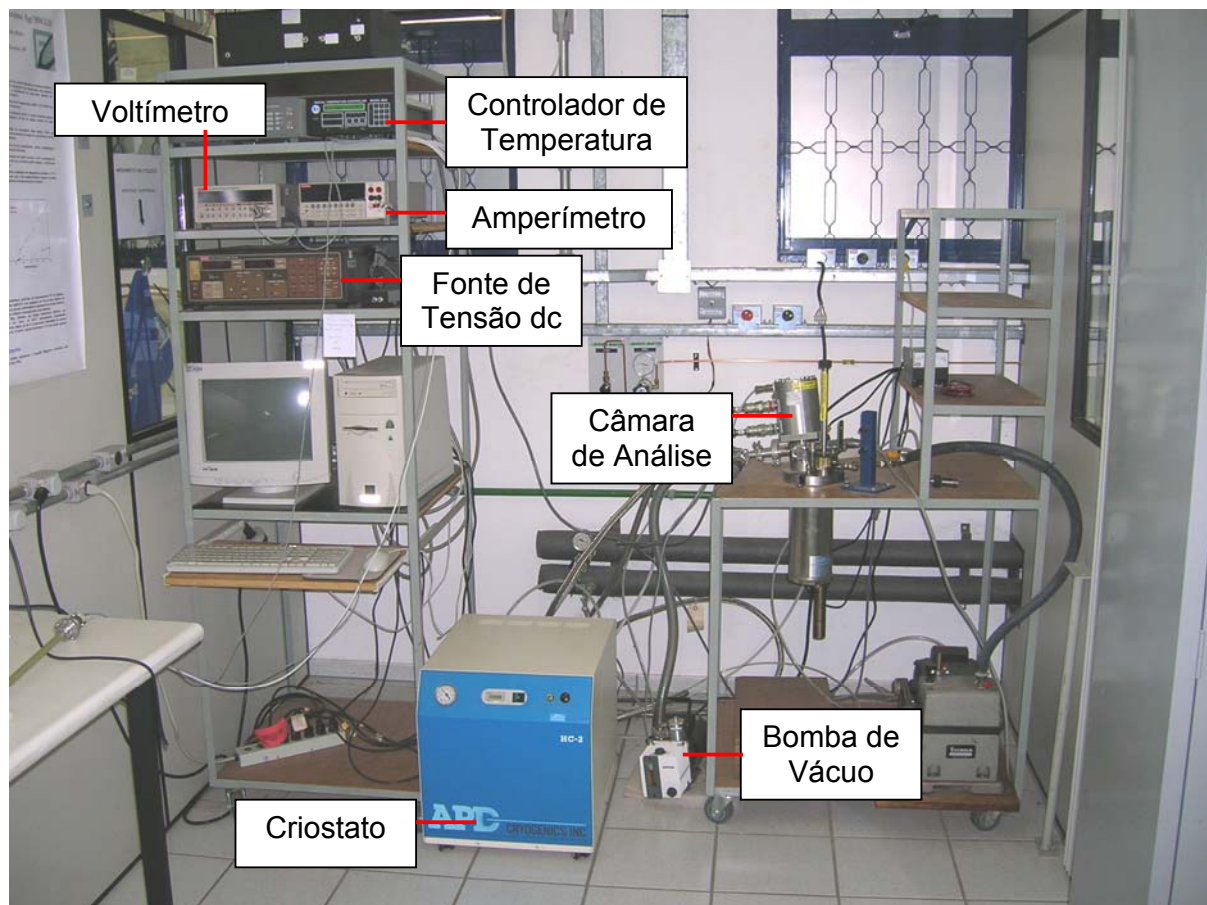


Figura 3.18 – Equipamento de medida de resistividade para materiais supercondutores

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Análise DRX dos substratos utilizados

- Substrato de Níquel Metálico

A Figura 4.1 mostra o difratograma do substrato de níquel antes do processo de deposição. Neste difratograma estão presentes os picos de difração referentes ao substrato. Através da comparação do difratograma com a ficha JCPDF 87-0712, foram determinados os picos de difração, e o parâmetro de rede da estrutura cristalina cúbica de face centrada ( $a=3,5238 \text{ \AA}$ ). Não foram observados picos de difração correspondentes ao óxido de níquel, pelo fato desta análise ter sido realizada antes da limpeza de sua superfície, deposição, e posterior tratamento térmico.

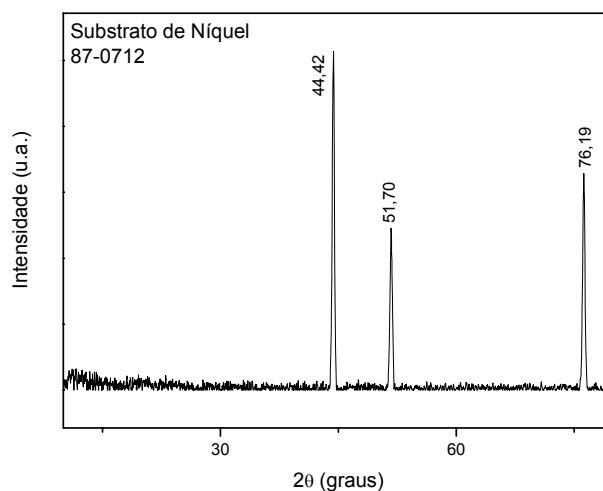


Figura 4.1 – Difratograma do substrato de níquel metálico

- Substrato de Silício

A Figura 4.2 mostra o difratograma do substrato de silício antes do processo de deposição. Neste difratograma estão presentes os picos de difração referentes ao substrato.

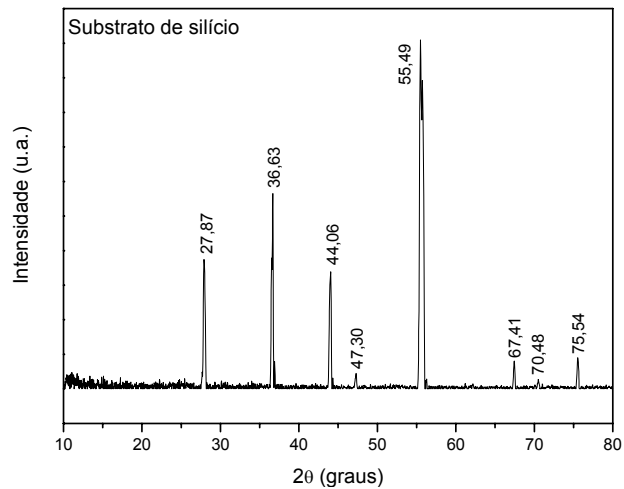


Figura 4.2 – Difratoograma do substrato de silício

- Substrato de MgO

A Figura 4.3 mostra o difratograma do substrato de MgO antes do processo de deposição. Neste difratograma estão presentes os picos de difração referentes ao substrato.

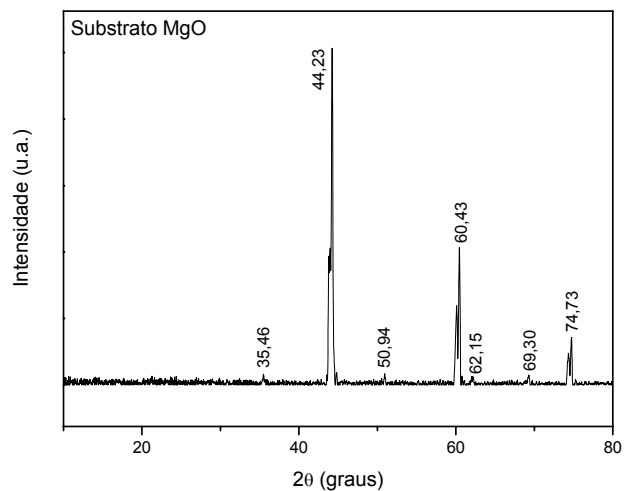


Figura 4.3 – Difratoograma do substrato MgO

- Substrato de SrTiO<sub>3</sub> (STO)

A Figura 4.4 mostra o difratograma do substrato de STO antes do processo de deposição. Neste difratograma estão presentes os picos de difração referentes ao substrato.

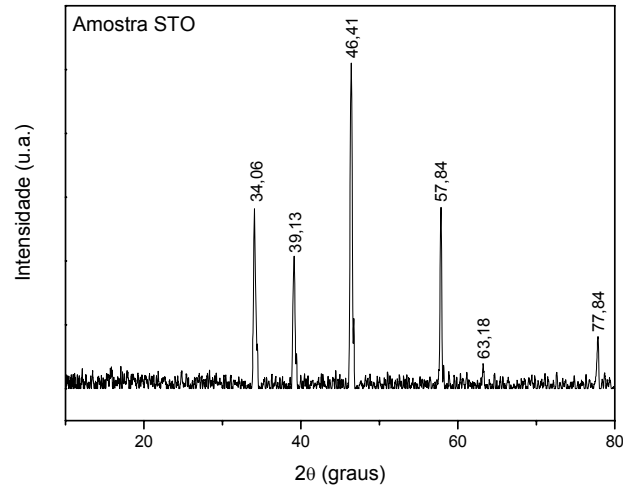


Figura 4.4 – Difratograma do substrato STO

- Substrato de LaAlO<sub>3</sub> (LAO)

A Figura 4.5 mostra o difratograma substrato de LAO antes do processo de deposição. Neste difratograma estão presentes os picos de difração referentes ao substrato.

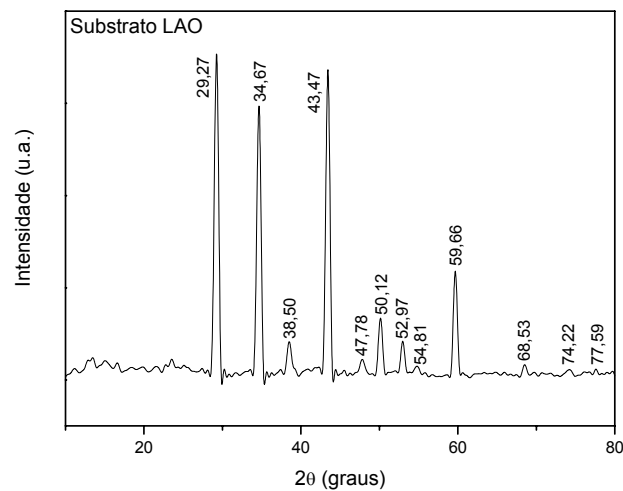


Figura 4.5 – Difratograma do substrato LAO

## 4.2 Análise DRX das Fases Depositadas

Nesta seção mostramos os difratogramas obtidos na forma de pó das mesmas fases utilizadas para as deposições, objetivando comparações com os difratogramas dos filmes finos formados.

- Amostra  $Y_2O_3$

A Figura 4.6 mostra o difratograma da amostra  $Y_2O_3$ . Através do tratamento térmico à  $700^\circ C/1h$  (LOU, 2001, p.334), foi possível observar a formação da fase de  $Y_2O_3$ . Neste difratograma estão presentes os picos de difração referentes ao material analisado no formato de pó. Através da comparação do difratograma com a ficha JCPDF 65-3178, foram identificados os picos de difração, e o parâmetro de rede da estrutura cristalina cúbica de corpo centrado ( $a=10,601 \text{ \AA}$ ).

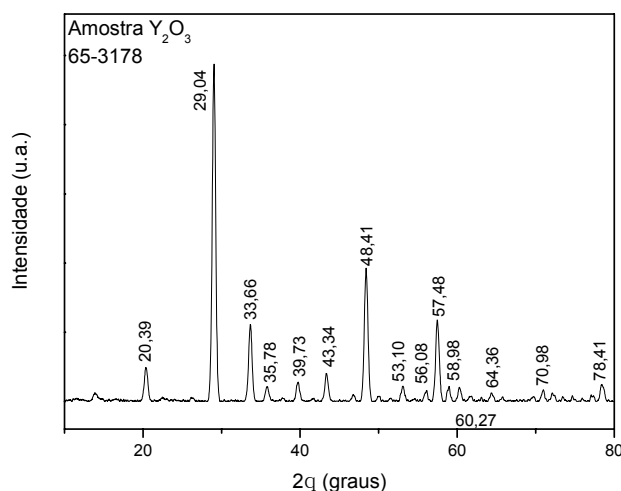


Figura 4.6 – Difratograma da amostra  $Y_2O_3$

- Amostra YBCO

A Figura 4.7 mostra o difratograma da amostra YBCO. Através do tratamento térmico à  $900^\circ C/4h$  e posterior tratamento térmico à  $500^\circ C/30 \text{ min}$  em atmosfera de  $O_2$  para acerto estequiométrico da amostra, foi possível observar a formação da fase de YBCO através da análise DRX. Neste difratograma estão presentes os picos de



difração referentes ao material analisado no formato de pó. Através da comparação do difratograma com a ficha JCPDF 89-8864, foram identificados os picos de difração, e os parâmetros de rede da estrutura cristalina estrutura ortorrômbica ( $a=7,676 \text{ \AA}$ ,  $b=3,879 \text{ \AA}$  e  $c=11,706 \text{ \AA}$ ).

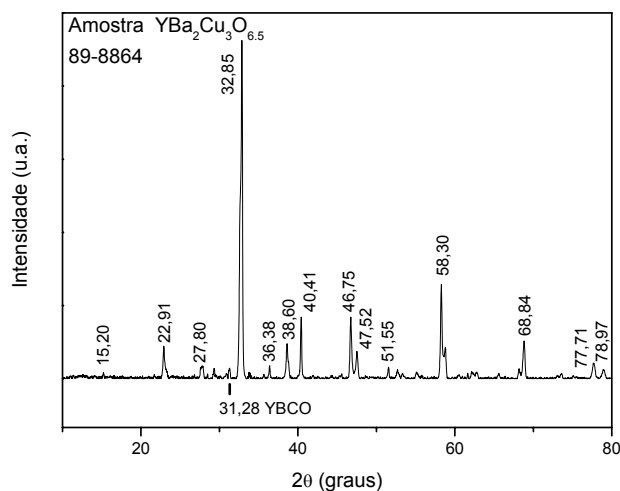


Figura 4.7 – Difratograma da amostra YBCO

- Amostra LCMO

A Figura 4.8 mostra o difratograma da amostra LCMO. Através do tratamento térmico à  $900^{\circ}\text{C}/4\text{h}$  e posterior tratamento térmico à  $500^{\circ}\text{C}/30 \text{ min}$  em atmosfera de  $\text{O}_2$  para acerto estequiométrico da amostra, foi possível observar a formação da fase de LCMO através da análise DRX. Neste difratograma estão presentes os picos de difração referentes ao material analisado no formato de pó. Através da comparação do difratograma com a ficha JCPDF 89-8084, foram identificados os picos de difração, e o parâmetro de rede da estrutura cristalina ortorrômbica ( $a=5,466 \text{ \AA}$ ,  $b=7,726 \text{ \AA}$  e  $c=5,482 \text{ \AA}$ ).

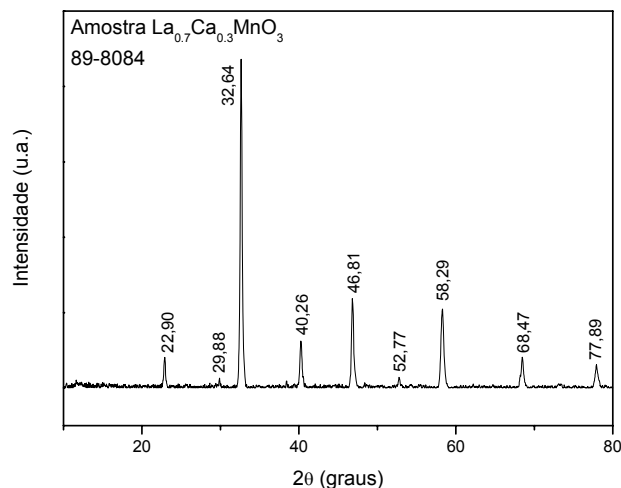


Figura 4.8 – Difratoograma da amostra LCMO

### 4.3 Análise dos Filmes Finos

#### 4.3.1 Amostra YBCO/ $\text{Y}_2\text{O}_3$ /Ni

##### Análise DRX

A Figura 4.9 mostra o difratograma do filme fino YBCO/ $\text{Y}_2\text{O}_3$ /Ni. Neste difratograma estão identificados os picos de difração referentes ao substrato de níquel, determinados através da comparação com o difratograma da Figura 4.1, os picos de difração referentes à oxidação do substrato devido ao tratamento térmico, determinados a partir da ficha JCPDF 78-0429, e os picos de difração do YBCO, determinados através da comparação com o difratograma da Figura 4.7. Através da deposição de uma camada de  $\text{Y}_2\text{O}_3$  sobre o substrato, com posterior tratamento térmico a  $700^\circ\text{C}/1\text{h}$  para a formação da camada *buffer layer*, e seguida da deposição de uma camada de YBCO, com tratamento térmico à  $900^\circ\text{C}/4\text{h}$  e posterior tratamento térmico à  $500^\circ\text{C}/30\text{min}$  em atmosfera de  $\text{O}_2$  para acerto estequiométrico do filme fino, foi possível observar a formação da fase de YBCO através da análise DRX.

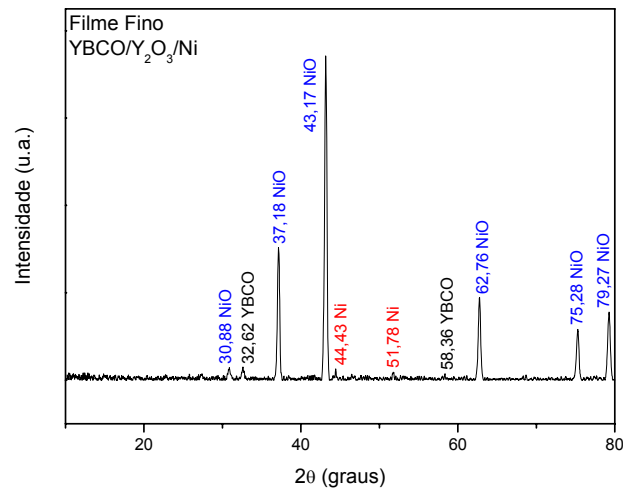


Figura 4.9 – Difratoograma da amostra YBCO/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni

### Análise XPS

Os espectros ilustrados nas Figuras 4.10 a 4.14, correspondem à análise de XPS da amostra YBCO/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni. Esta amostra passou por um desbaste com íons de argônio durante 10 min, sendo o carregamento elétrico de sua superfície, causado pela incidência de raios X, corrigido através da linha de emissão do C1s (284,5 eV), com a subtração de 1.5 eV em todos os espectros analisados.

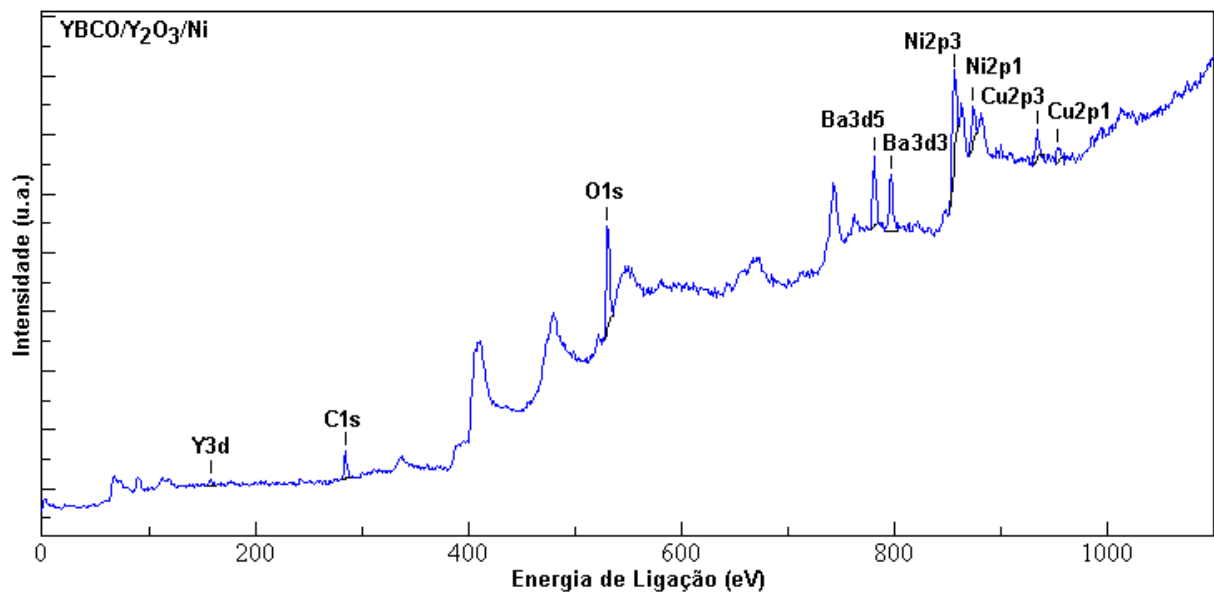


Figura 4.10 – Espectro *survey* da amostra YBCO/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni

Neste espectro estão ilustrados os picos das emissões principais do substrato de níquel (Ni2p), e os picos elementos que formam o filme fino sobre o substrato (Y3d, Ba3d, Cu2p e O1s). Mesmo com o desbaste com íons de argônio, ainda foi possível observar, embora pouco significativo, o sinal de carbono sobre a superfície da amostra, evidenciado pela intensidade do pico característico do carbono (C1s).

A Figura 4.11 mostra o espectro da região de energia de ligação das linhas de emissão do Y3d. Como o equipamento de XPS utilizado não possui um monocromador, não foi possível resolver as linhas de emissão do Y3d5/2 e Y3d3/2, tendo sido então necessário o processo da deconvolução para a determinação de suas posições. Desta forma, não foi possível determinar uma possível fração de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, que poderia estar evidenciada nesta região, devido a regiões do substrato que tenham sido cobertas somente pela camada *buffer layer* de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

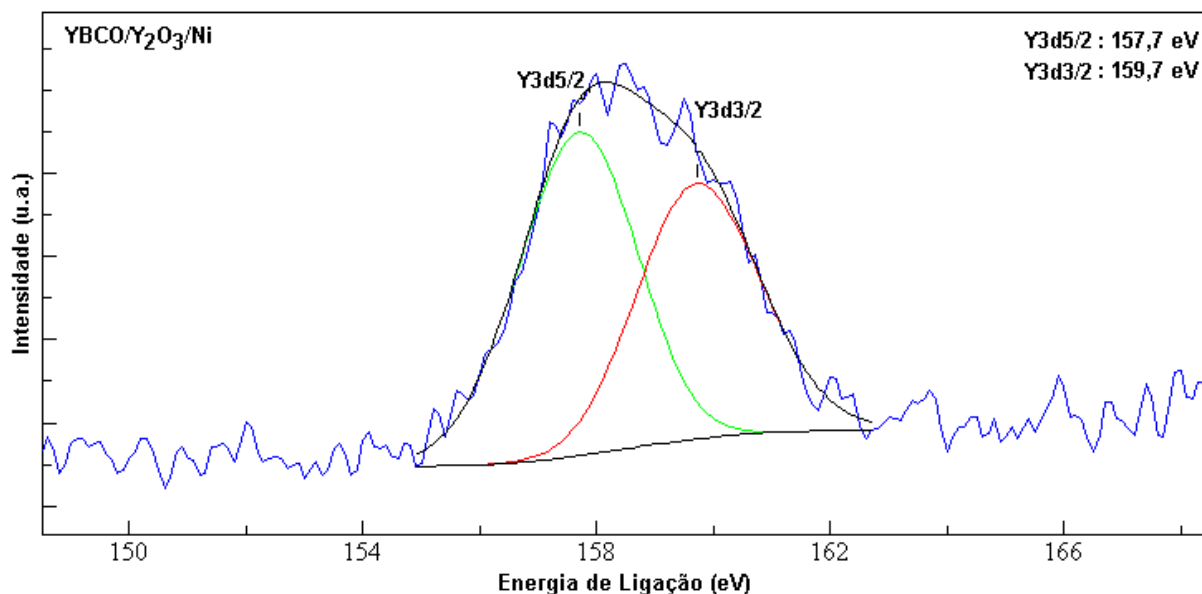


Figura 4.11 – Espectro da região da energia de ligação do Y3d da amostra YBCO/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni

Na Figura 4.12 é mostrado o espectro da região de energia de ligação das linhas de emissão do Ba3d. É possível observar a existência da contribuição pertencente à fase YBCO, e uma possível contribuição de BaO. Esta última contribuição é instável na temperatura ambiente, deste modo, justifica-se sua presença no espectro ao desbaste iônico realizado no equipamento de XPS.

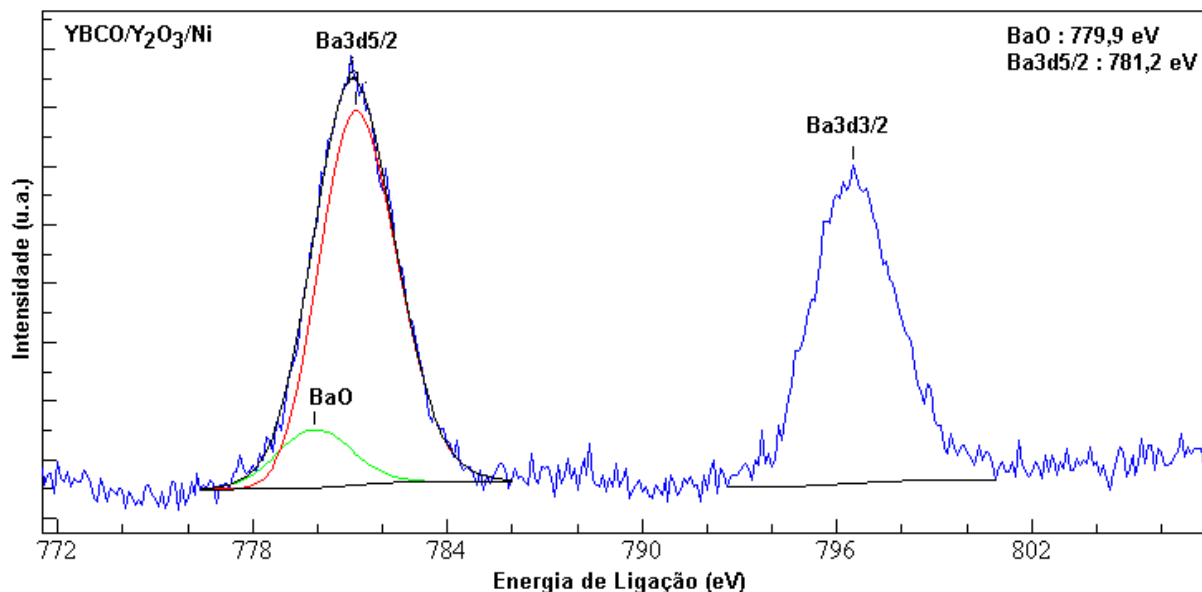


Figura 4.12 – Espectro da região da energia de ligação do Ba3d da amostra YBCO/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni

O espectro correspondente à região de energia de ligação das linhas de emissão do Cu2p está presente na Figura 4.13. Nesta figura são mostrados os picos deconvoluídos, que correspondentes às ligações nos planos e nas cadeias de cobre e de oxigênio. As ligações realizadas pelo cobre de valência +1 (Cu<sub>2</sub>O), representam aproximadamente 10% das ligações formadas entre o cobre e o oxigênio, comparadas com as ligações realizadas pelo cobre de valência +2 (CuO).

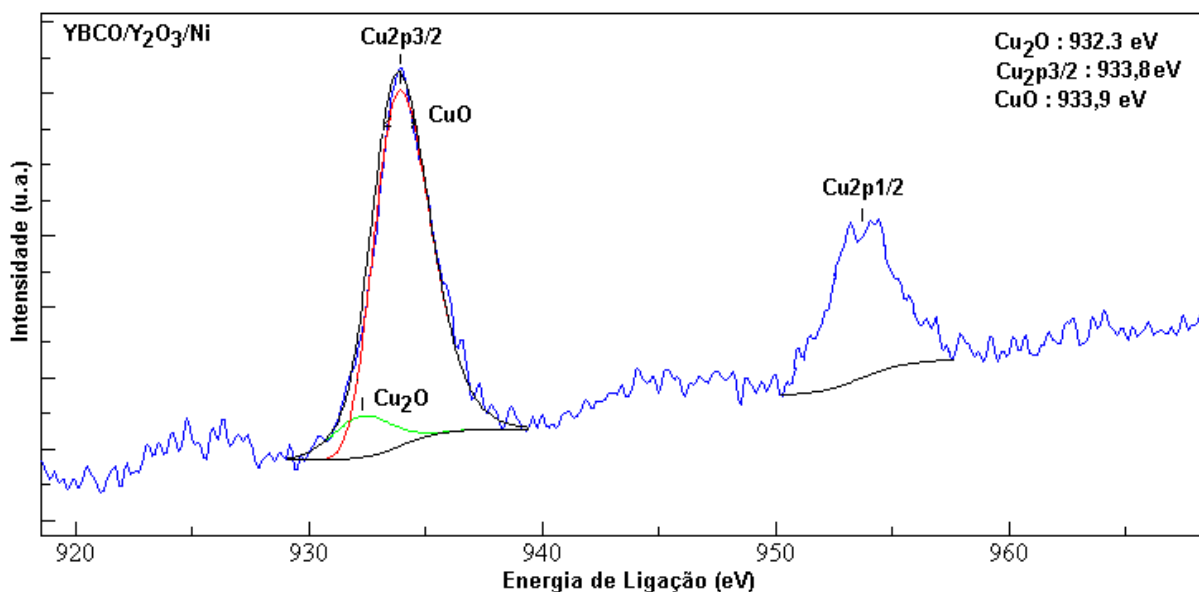


Figura 4.13 – Espectro da região da energia de ligação do Cu2p da amostra YBCO/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni

A Figura 4.14 mostra a análise do espectro da região de energia de ligação da linha de emissão do O1s, onde foram determinadas as ligações correspondentes ao oxigênio ligado ao bário e oxigênio ligado ao cobre. Através da deconvolução foi possível observar a presença das ligações químicas correspondentes às contribuições encontradas nos espectros anteriores.

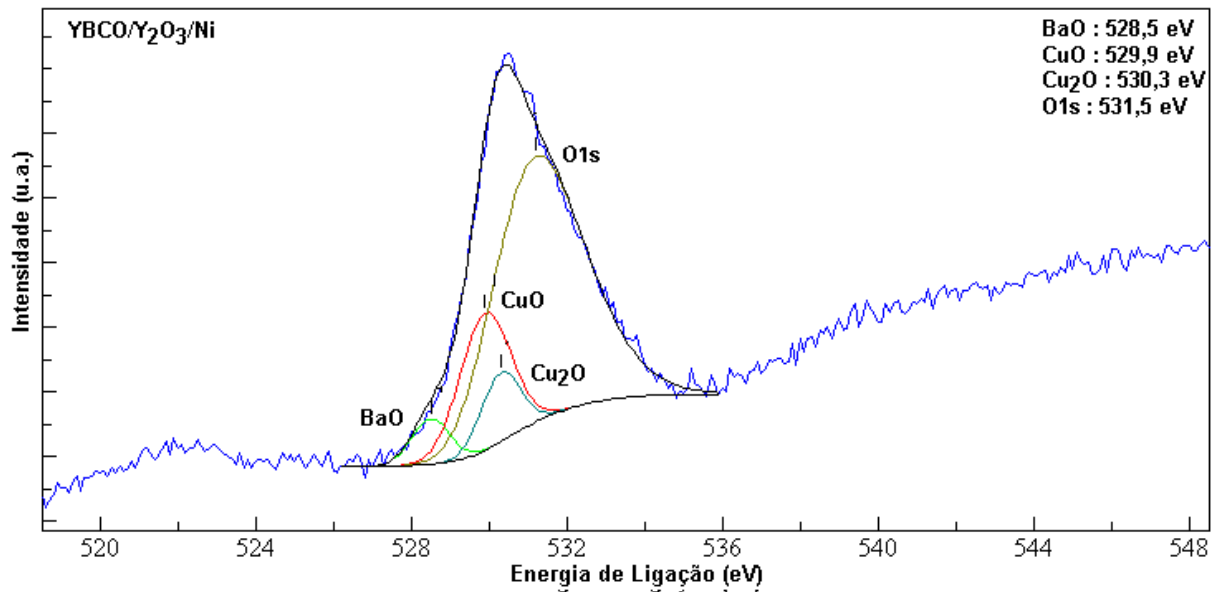


Figura 4.14 – Espectro da região da energia de ligação do O1s da amostra YBCO/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni

### Análise das Propriedades de Transporte

A Figura 4.15 mostra a medida de resistividade realizada na amostras de YBCO/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni. Nos materiais supercondutores de YBCO no formato de *bulk*, é conhecido que a transição supercondutora ocorre na temperatura aproximada de 91K ( $T_C$ ). A literatura relata que em medidas de resistividade de YBCO depositados sobre substratos de níquel, com a utilização de uma camada *buffer layer* de CeO<sub>2</sub>, a transição supercondutora ocorre aproximadamente em 83K (GAUZZI, 2005, p.2630).

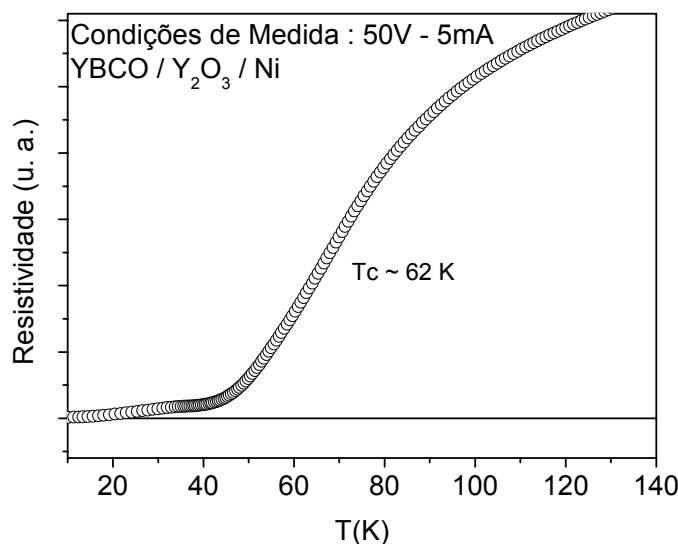


Figura 4.15 – Gráfico da resistividade da amostra YBCO/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Ni

Considerando que o YBCO depositado é um material policristalino, e que a supercondutividade da fase YBCO é fortemente dependente da estequiometria de O<sub>2</sub>, nem todos os grãos podem apresentar a propriedade de transição supercondutora à mesma temperatura. Considerando que a temperatura *onset*, que é a temperatura na qual o material começa a exibir a transição supercondutora, e a temperatura *offset*, na qual todo o material se encontra no estado supercondutor, utilizamos a derivada entre os valores de temperatura *onset* e *offset*, para determinar a temperatura na qual ocorre a mudança de concavidade, determinando assim a temperatura de transição supercondutora do filme fino em aproximadamente 62K, menor que a temperatura de transição encontrada para o YBCO na forma *bulk*. Justifica-se a análise das propriedades de condução para o filme depositado sobre substrato de níquel, ao fato de que este substrato não permite visualizar a análise de medidas de susceptibilidade do filme fino depositado.

#### 4.3.2 Amostra YBCO/Si

##### Análise DRX

O difratograma da Figura 4.16 mostra a análise DRX do filme fino YBCO/Si. Neste difratograma estão presentes os picos de difração referentes ao substrato de silício, determinados através da comparação com o difratograma da Figura 4.2, e os

picos de difração do YBCO, determinados através da comparação com o difratograma da Figura 4.7. Após a deposição de três camadas de YBCO, cada uma tratada termicamente à 900°C/4h e posterior tratamento térmico à 500°C/30min em atmosfera de O<sub>2</sub> para acerto estequiométrico do filme fino, foi possível observar pela DRX a formação da fase de YBCO. Mesmo após a limpeza da superfície do substrato através do padrão de limpeza RCA (UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS), o número de deposições realizadas para observar a formação da fase YBCO sobre o substrato, é um indicativo da necessidade de uma camada *buffer layer* entre o substrato e o filme fino de YBCO (LI, 2005, p.201).

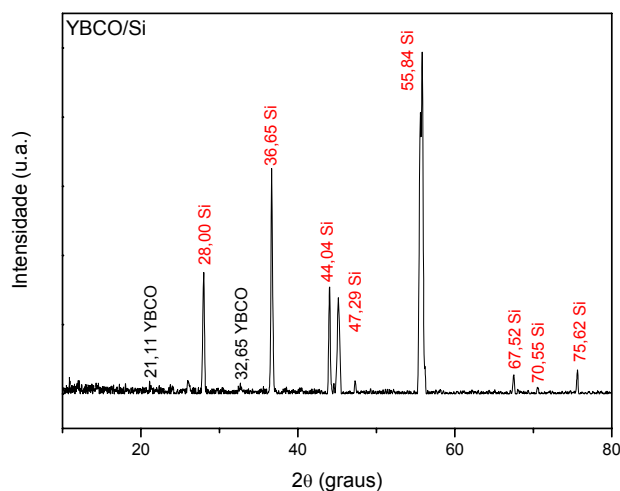


Figura 4.16 – Difratograma da amostra YBCO/Si

### Análise XPS

O espectro ilustrado na Figura 4.17 corresponde à análise XPS da amostra YBCO/Si. Esta amostra passou por um desbaste com íons de argônio durante 10min, sendo o carregamento elétrico de sua superfície corrigido através da linha de emissão do C1s (284,5 eV), com a subtração de 0.5 eV no espectro analisado.



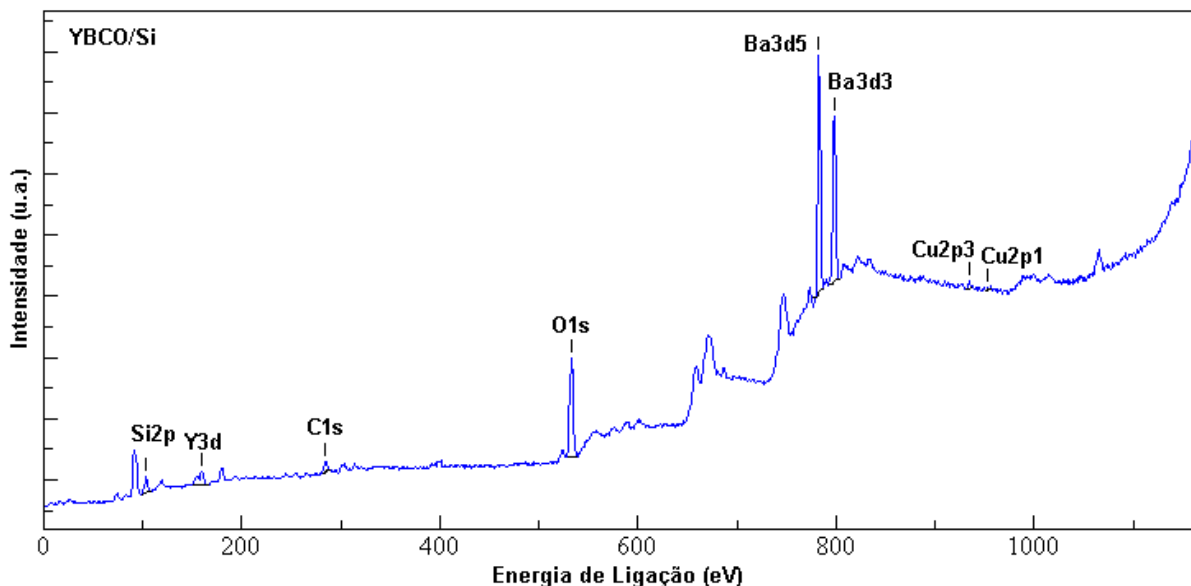


Figura 4.17 – Espectro *survey* da amostra YBCO/Si

Neste espectro, referente à amostra YBCO/Si após a deposição de uma camada de YBCO, estão presentes os picos de emissão principais, do substrato de silício (Si2p), e dos elementos que formam o filme fino de YBCO (Y3d, Ba3d, Cu2p, e O1s). O desbaste com íons de argônio eliminou a maior parte do carbono contido na superfície da amostra. Embora não tenham sido obtidos espectros das regiões das linhas de emissão do Y3d, Ba3d, Cu2p e O1s, a baixa intensidade dos picos da região de energia de ligação do Ba3d e Cu2p, pode ser um indicativo da não formação das ligações químicas da fase depositada, indicando pouca ou nenhuma formação do filme de YBCO sobre o substrato de silício. A dificuldade para a formação da fase YBCO sobre substrato de silício já havia sido demonstrada pela DRX, devido ao número de deposições realizadas se possível identificar os picos de difração da fase YBCO.

#### Análise das Propriedades Magnéticas

A Figura 4.18 mostra a curva de susceptibilidade magnética em função da temperatura para a amostra YBCO/Si após uma deposição de uma camada de YBCO.

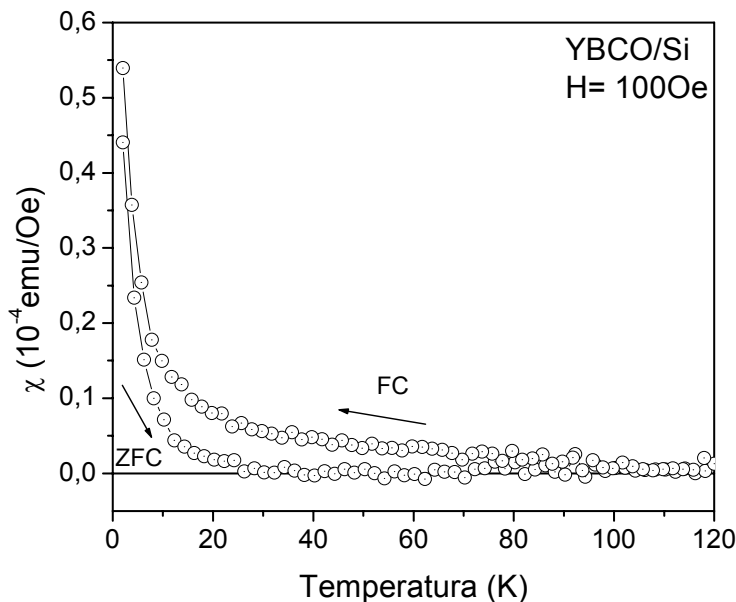


Figura 4.18 – Medida de susceptibilidade magnética da amostra YBCO/Si

Na Figura estão presentes as curvas ZFC e FC para a amostra YBCO/Si. O sinal paramagnético observado no gráfico em ambas as curvas, mostra somente o comportamento paramagnético do substrato, sem nenhum sinal do filme depositado, indicando possivelmente baixa ou a ausência do filme de YBCO neste tipo de substrato, não sendo possível observar a resposta supercondutora do filme fino de YBCO.

#### 4.3.3 Amostra LCMO/Si

##### Análise DRX

A Figura 4.19 ilustra o difratograma do filme fino LCMO/Si. Neste ensaio estão presentes os picos de difração referentes ao substrato de silício, determinados através da comparação com o difratograma da Figura 4.2, e os picos de difração da fase LCMO, determinados através da comparação com o difratograma da Figura 4.8. Somente após a deposição de três camadas de LCMO, cada uma tratada termicamente à 900°C/4h e posterior tratamento térmico à 500°C/30min em atmosfera de O<sub>2</sub> para acerto estequiométrico do filme fino, observou-se a formação da fase de LCMO através da análise de DRX. Mesmo a limpeza da superfície do substrato ter sido realizada através do padrão de limpeza RCA (UNIVERSIDADE

ESTADUAL DE CAMPINAS), o número de deposições realizadas para observar a formação da fase LCMO sobre o substrato, é um indicativo da necessidade de uma camada *buffer layer* entre o substrato e o filme de LCMO, embora os resultados da análise DRX, mostrar um melhor resultado comparado à amostra YBCO/Si.

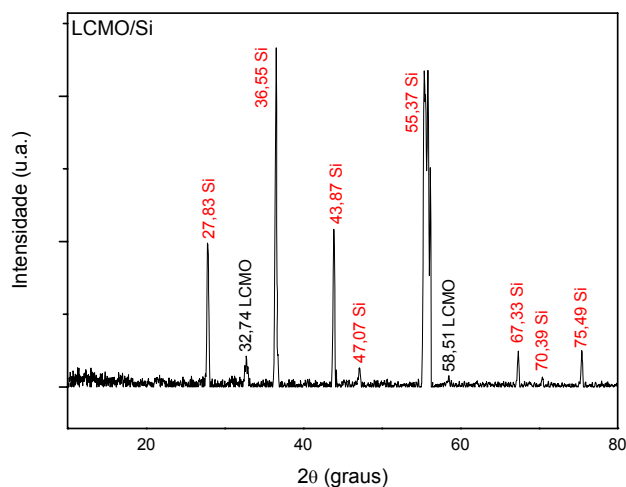


Figura 4.19 – Difratograma da amostra LCMO/Si

### Análise XPS

O espectro mostrado na Figura 4.20 corresponde à análise XPS da amostra LCMO/Si. Esta amostra passou por um desbaste com íons de argônio durante 10min, sendo o carregamento elétrico de sua superfície corrigido através da linha de emissão do C1s (284,5 eV), com a subtração de 1.5 eV no espectro analisado.

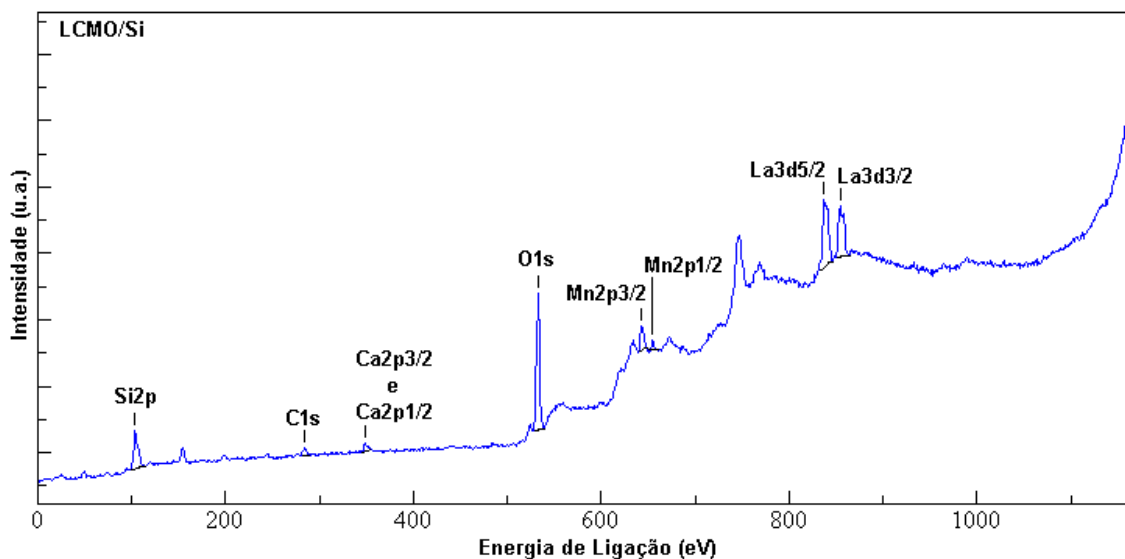


Figura 4.20 – Espectro *survey* da amostra LCMO/Si

Neste espectro, referente à amostra LCMO/Si após a deposição de uma camada de LCMO, estão ilustrados os picos de emissão principais, do substrato de silício (Si2p) e dos elementos que formam o filme fino de LCMO (Ca2p, Mn2p, La3d e O1s). O desbaste com íons de argônio eliminou a maior parte do carbono contido na superfície da amostra. Embora não tenham sido obtidos espectros das regiões das linhas de emissão do Ca2p, Mn2p, La3d e O1s, resultados da DRX já demonstraram que a deposição de LCMO sobre substrato de silício sem a utilização de uma camada *buffer layer*, pode dificultar a formação da fase LCMO. A dificuldade para a formação da fase LCMO sobre substrato de silício já havia sido demonstrada pela DRX, devido ao número de deposições realizadas se possível identificar os picos de difração da fase LCMO.

### Análise das Propriedades Magnéticas

A Figura 4.21 mostra a curva de susceptibilidade magnética em função da temperatura para a amostra LCMO/Si após a deposição de uma camada de LCMO. Embora a análise DRX indicasse a necessidade de mais de uma deposição de LCMO para a confirmação da formação da fase LCMO, foi possível observar o comportamento magnético do filme fino, através das curvas ZFC e FC para a amostra LCMO/Si. As medidas magnéticas mostram, além do comportamento

paramagnético do substrato, o sinal magnético do filme de LCMO depositado. A curva ZFC indica uma transição ferrimagnética-paramagnética em temperatura de aproximadamente 275K. Como é de se esperar a medida FC mostra o alinhamento ferromagnético para baixas temperaturas.

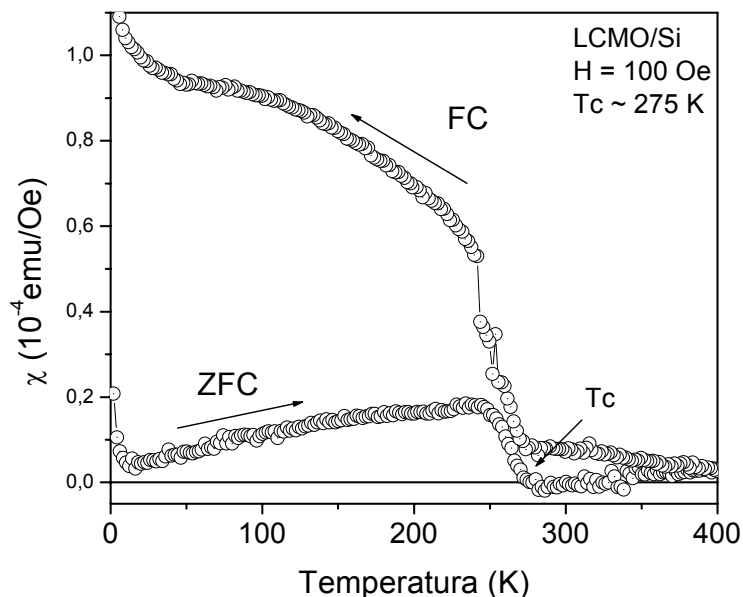


Figura 4.21 – Medida de susceptibilidade magnética da amostra LCMO/Si

#### 4.3.4 Amostra YBCO/MgO

##### Análise DRX

A Figura 4.22 mostra a análise DRX do filme fino YBCO/MgO. Neste difratograma estão presentes os picos de difração referentes ao substrato MgO, determinados através da comparação com o difratograma da Figura 4.3, e os picos de difração do YBCO, determinados através da comparação com o difratograma da Figura 4.7. Com a deposição de uma camada de YBCO, tratada termicamente à 900°C/4h e posterior tratamento térmico à 500°C/30min em atmosfera de O<sub>2</sub> para acerto estequiométrico do filme fino, foi possível observar a formação da fase de YBCO. A observação da fase YBCO com a deposição de uma camada, demonstra que o MgO é um bom substrato para a deposição de filmes fino de YBCO.

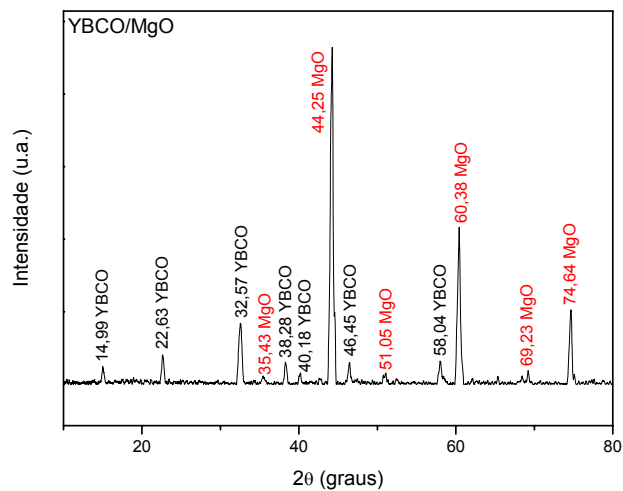


Figura 4.22 – Difratoograma da amostra YBCO/MgO

### Análise XPS

Os espectros mostrados nas Figuras de 4.23 a 4.27 correspondem à análise XPS da amostra YBCO/MgO. Esta amostra passou por um desbaste com íons de argônio durante 10 min, sendo o carregamento elétrico de sua superfície corrigido através da linha de emissão do C1s (284,5 eV), com a subtração de 5.2 eV em todos os espectros analisados.

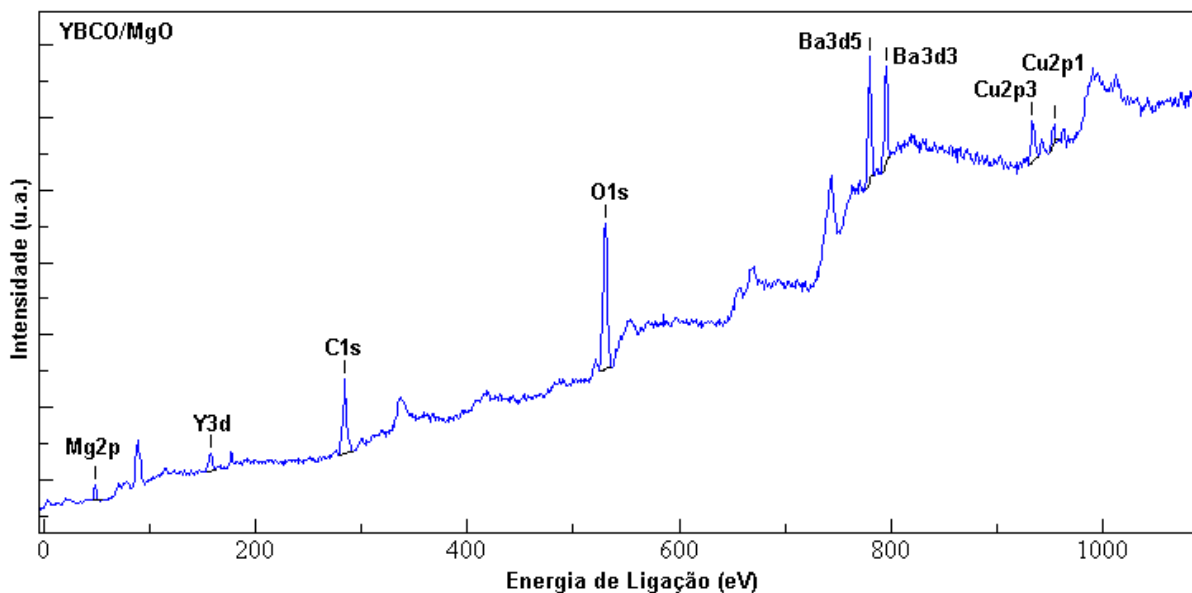


Figura 4.23 – Espectro *survey* da amostra YBCO/MgO

Neste espectro estão ilustrados os picos de emissão principais, do substrato de MgO (Mg2p e O1s), e dos elementos que formam o filme fino de YBCO sobre o substrato (Y3d, Ba3d, Cu2p, e O1s). Mesmo com o desbaste com íons de argônio, ainda permaneceu uma fração significativa de carbono sobre a superfície da amostra evidenciado pela intensidade do pico característico do carbono (C1s).

A Figura 4.24 mostra a região de energia de ligação das linhas de emissão do Y3d. Não foi possível observar a diferença entre as linhas de emissão do Y3d5/2 e Y3d3/2, sendo necessário utilizar o processo da deconvolução para a determinação de suas posições. Durante a análise desta região de energia de ligação, a melhor deconvolução encontrada foi aquela na qual três contribuições foram contabilizadas, como mostrado na figura. A contribuição em energias próximas a 159 eV está identificada como óxido de ítrio, embora uma contribuição correspondente não tenha sido observada pela análise de DRX, esta é ainda uma questão em estudo.

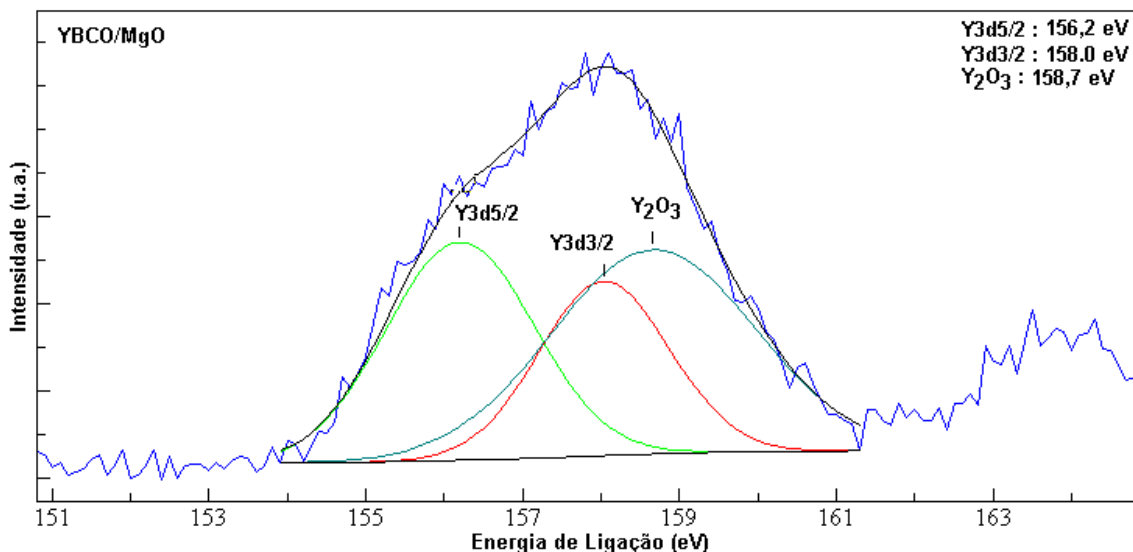


Figura 4.24 – Espectro da região da energia de ligação do Y3d da amostra YBCO/MgO

Para esta amostra, o espectro das linhas de emissão do Ba3d está mostrado na Figura 4.25, na qual foram deconvoluídas duas curvas representando o bário pertencente a fase YBCO e o BaO. A contribuição BaO é atribuída ao desbaste iônico realizado, uma vez que esta fase é instável à temperatura ambiente.

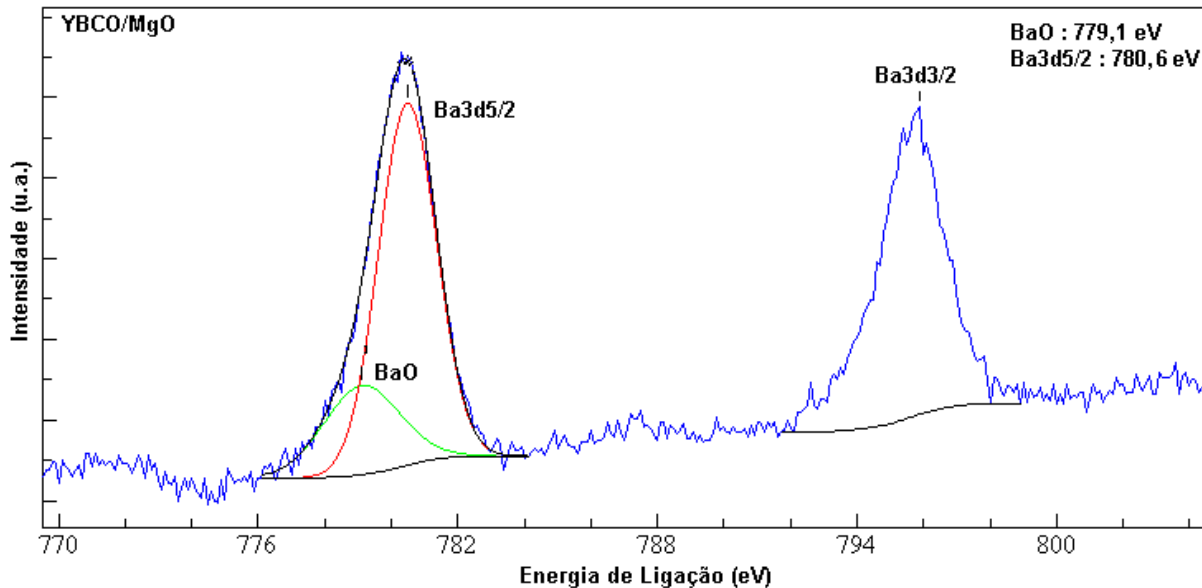


Figura 4.25 – Espectro da região da energia de ligação do Ba3d da amostra YBCO/MgO

Na Figura 4.26 estão ilustrados os picos correspondentes à região das linhas de emissão do Cu2p. Através do processo da deconvolução, determinou-se que a contribuição do Cobre de valência +1 ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) representa aproximadamente 14%, comparadas com as ligações realizadas pelo cobre de valência +2 ( $\text{CuO}$ ).

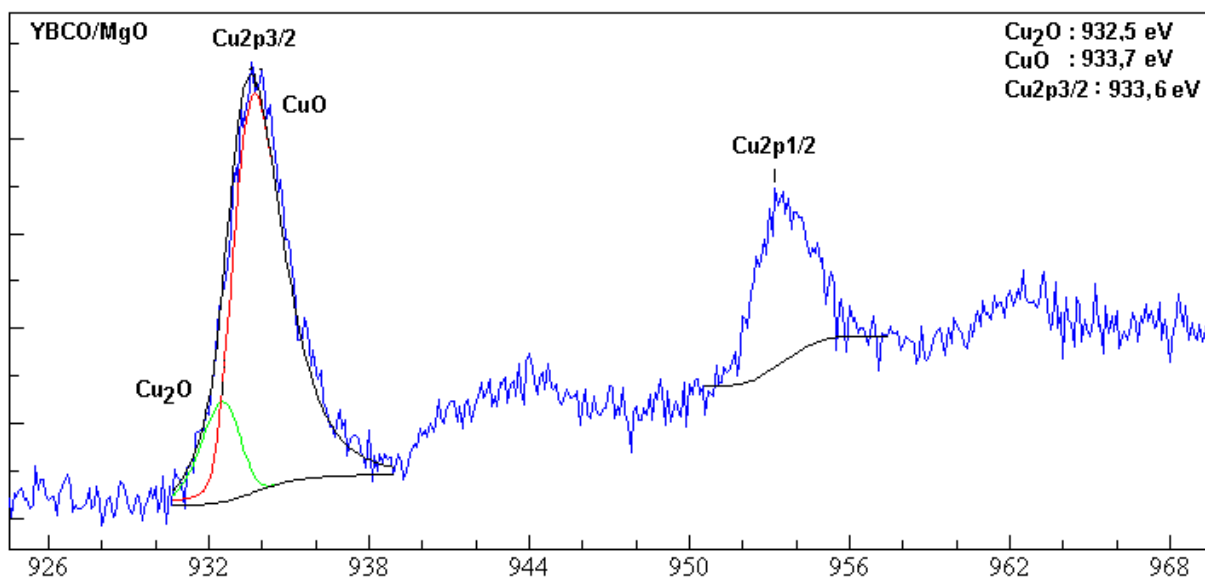


Figura 4.26 – Espectro da região da energia de ligação do Cu2p da amostra YBCO/MgO



Na análise do espectro da região da linha de emissão do oxigênio (O1s), mostrada na Figura 4.27, foram determinadas as ligações correspondentes ao oxigênio ligado ao bário e ao cobre, encontradas nos espectros anteriores.

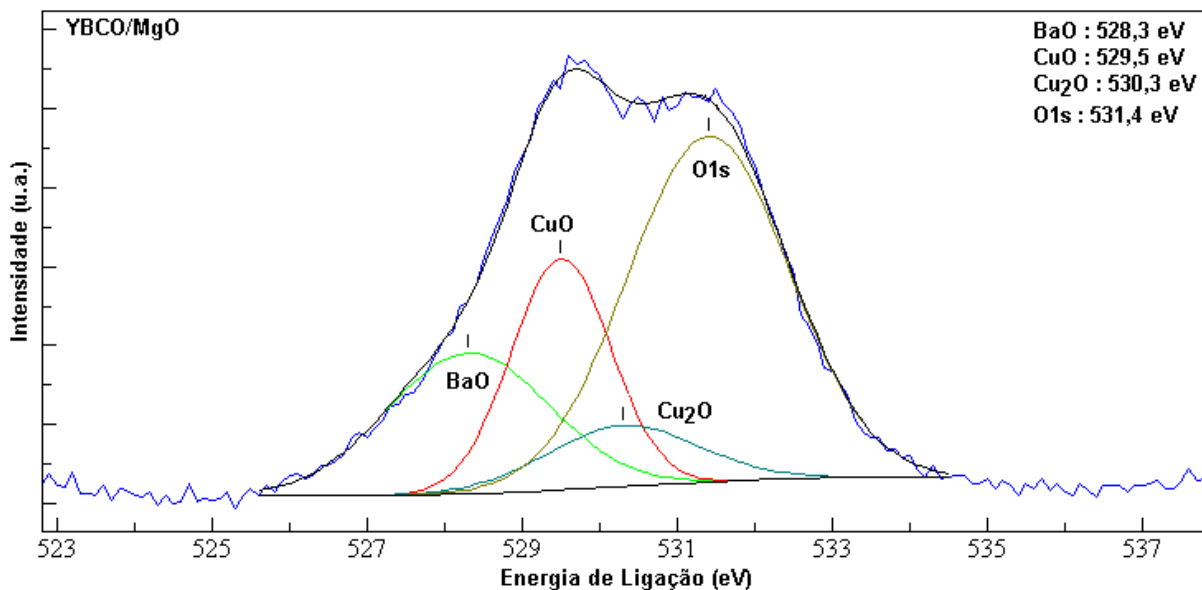


Figura 4.27 – Espectro da região da energia de ligação do O1s da amostra YBCO/MgO

### Análise das Propriedades Magnéticas

A Figura 4.28 mostra a curva de magnetização vs temperatura da amostra YBCO/MgO, para um campo magnético aplicado de 100 Oe.

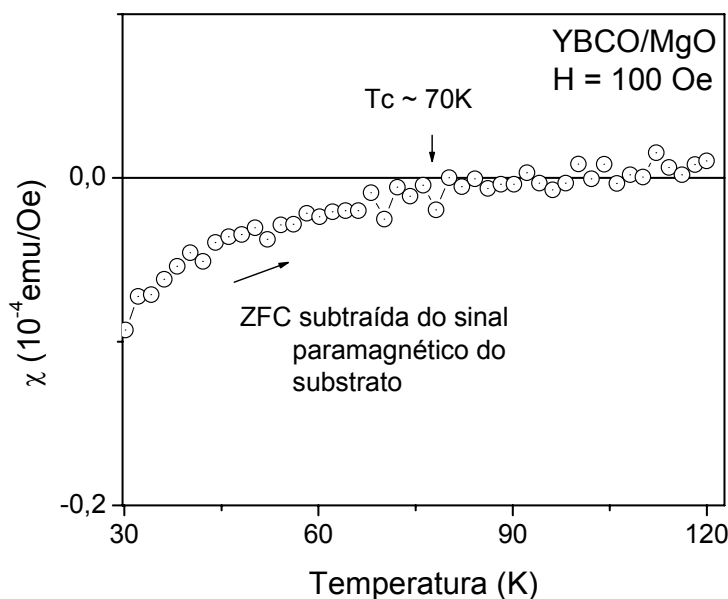


Figura 4.28 – Medida de susceptibilidade magnética da amostra YBCO/MgO

Nesta figura está presente a curva que representa de susceptibilidade magnética da amostra, obtida através da subtração da curva *ZFC* com a contribuição do sinal paramagnético do substrato, o que permitiu a determinação da temperatura crítica do filme fino de YBCO em aproximadamente 70K. Este valor está abaixo do valor relatado na literatura, no qual materiais supercondutores de YBCO depositados sobre substratos de MgO, o início da transição supercondutora (temperatura *onset*) pode ocorrer em 87,3K, enquanto que a temperatura de caracterização supercondutora com resistividade zero (temperatura *offset*), pode ocorrer em 82,8K (ZHU,2003, p.969).

### Análise MEV

O micrografia da Figura 4.29 mostra a análise MEV do filme fino YBCO/MgO (vista lateral), com a deposição de duas camadas de YBCO. É possível observar regiões escuras, referentes a regiões do substrato que não foram recobertas pelo filme fino, e regiões mais claras, nas quais é possível identificar a presença das duas camadas depositadas. Nota-se uma melhor formação do filme fino através da deposição de uma camada de YBCO (mais homogênea), em comparação com a segunda camada depositada.

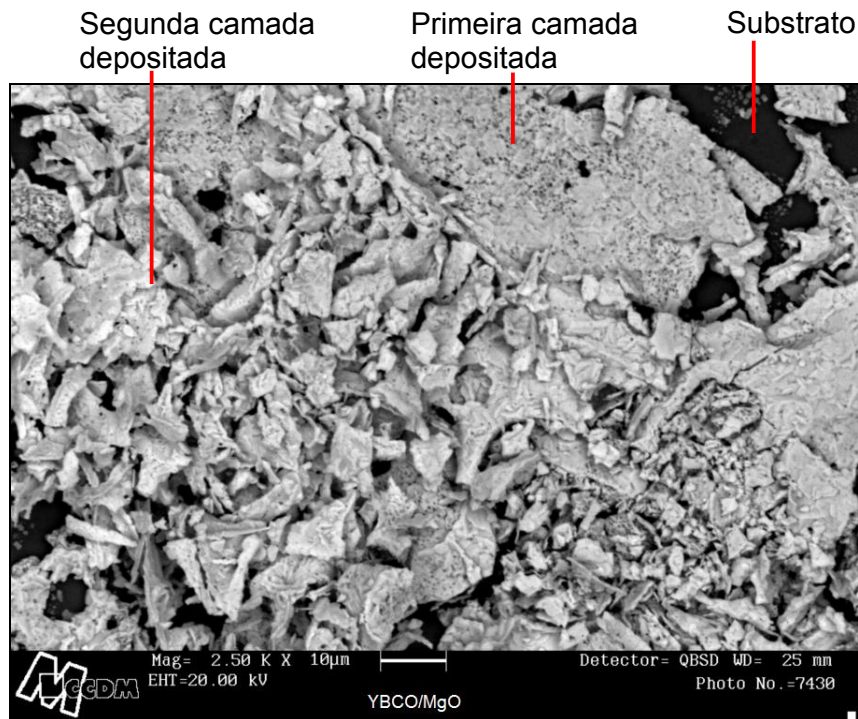


Figura 4.29 – Micrografia da amostra YBCO/MgO

#### 4.3.5 Amostra LCMO/MgO

##### Análise DRX

O difratograma da Figura 4.30 mostra a análise correspondente ao filme LCMO/MgO. Neste ensaio estão presentes os picos de difração referentes ao substrato de MgO, determinados através da comparação com o difratograma da Figura 4.3, e os picos de difração do LCMO, determinados através da comparação com o difratograma da Figura 4.8. Com a deposição de uma camada de LCMO, tratada termicamente à 900°C/4h e posterior tratamento térmico à 500°C/30min em atmosfera de O<sub>2</sub> para acerto estequiométrico do filme fino, foi possível observar a formação da fase de LCMO. A observação dos picos de difração no difratograma com a deposição de uma camada de LCMO, é um indicativo de que MgO é um bom substrato para a deposição da fase depositada.

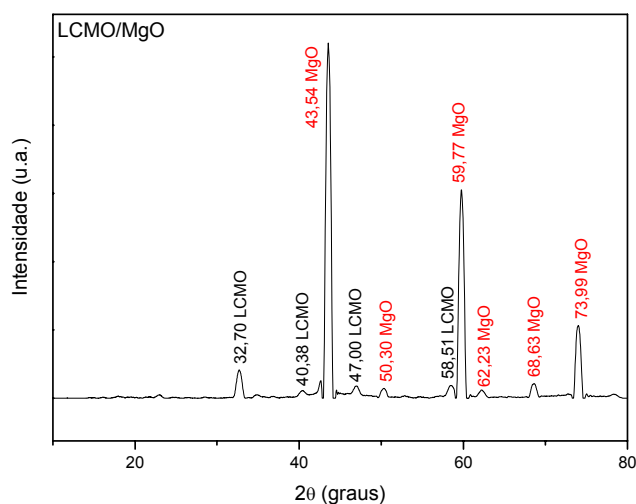


Figura 4.30 – Difractograma da amostra LCMO/MgO

### Análise XPS

Os espectros mostrados nas Figuras de 4.31 a 4.35, correspondem à análise XPS da amostra LCMO/MgO. Esta amostra passou por um desbaste com íons de argônio durante 10 min, sendo o carregamento elétrico de sua superfície, causado pela incidência de raios X, corrigido através da linha de emissão do C1s (284,5 eV), com a subtração de 6.1 eV em todos os espectros analisados.

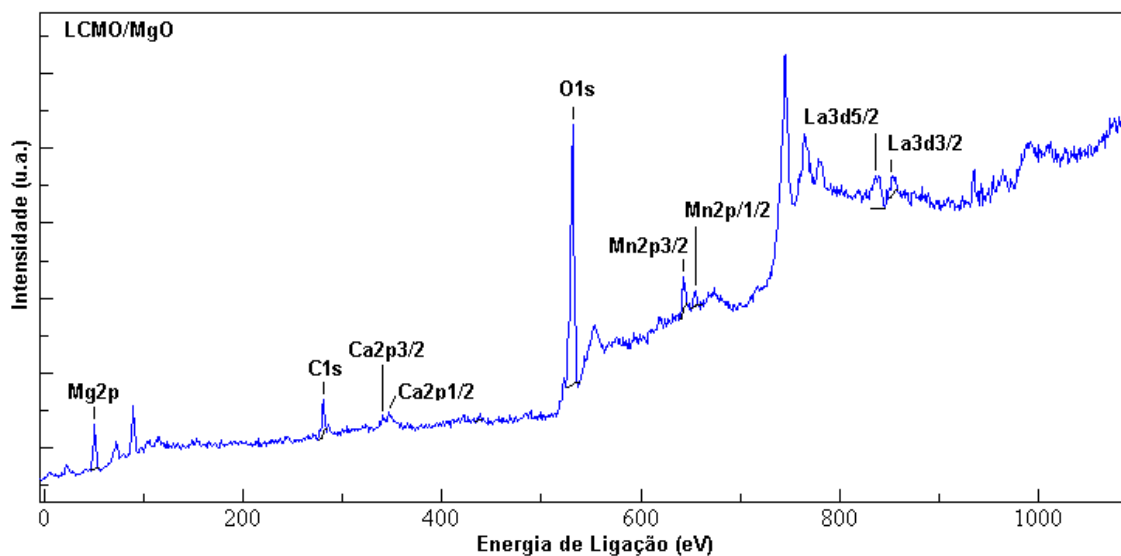


Figura 4.31 – Espectro *survey* da amostra LCMO/MgO

O espectro *survey* ilustrado na Figura 4.31 mostra os picos de emissão principais, do substrato de MgO (Mg2p e O1s), e dos elementos que formam o filme fino de LCMO sobre o substrato (La3d, Ca2p, Mn2p e O1s).

A Figura 4.32 mostra o duplete La3d referente ao lantânio da fase LCMO.

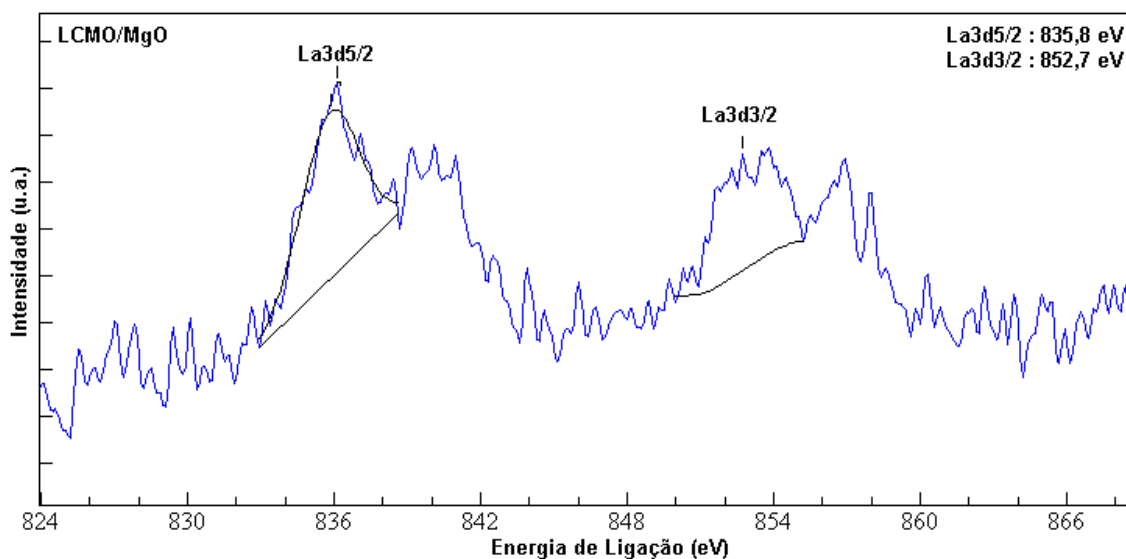


Figura 4.32 – Espectro da região da energia de ligação do La3d da amostra LCMO/MgO

A Figura 4.33 mostra os picos referentes ao Ca2p3/2 e Ca2p1/2 determinados através da deconvolução do Ca2p.

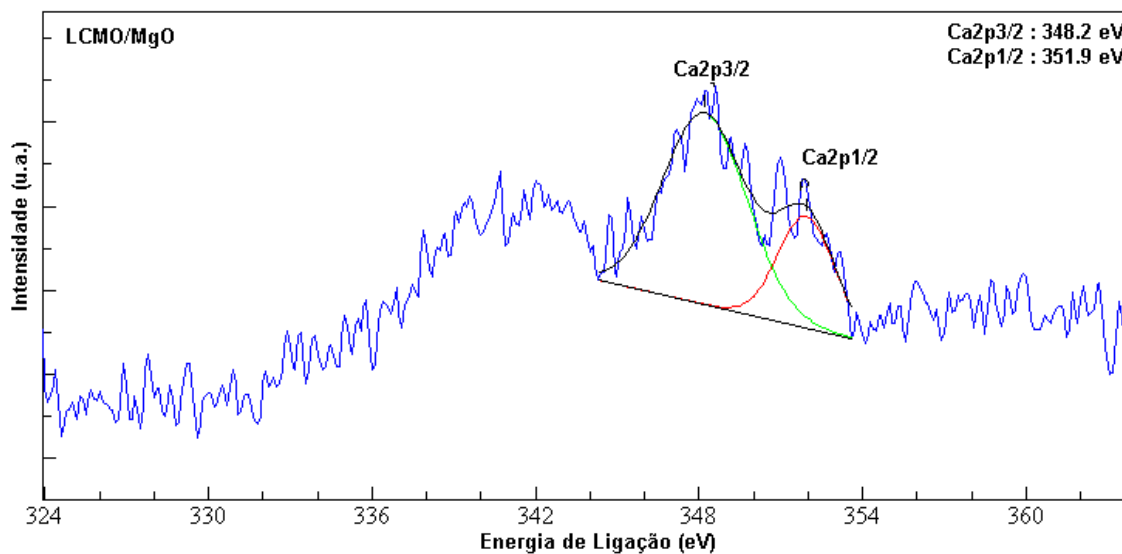


Figura 4.33 – Espectro da região da energia de ligação do Ca2p da amostra LCMO/MgO

A perovskita LCMO pode apresentar o elemento químico manganês com três tipos de valência, dependendo de suas ligações químicas. A ligação MnO de valência +2, está representada pela curva à esquerda, enquanto as possíveis contribuições das ligações químicas MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, e Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, estão presentes na curva em vermelho, que representa a possibilidade de ocorrência de todas estas ligações, como mostrada na Figura 4.34.

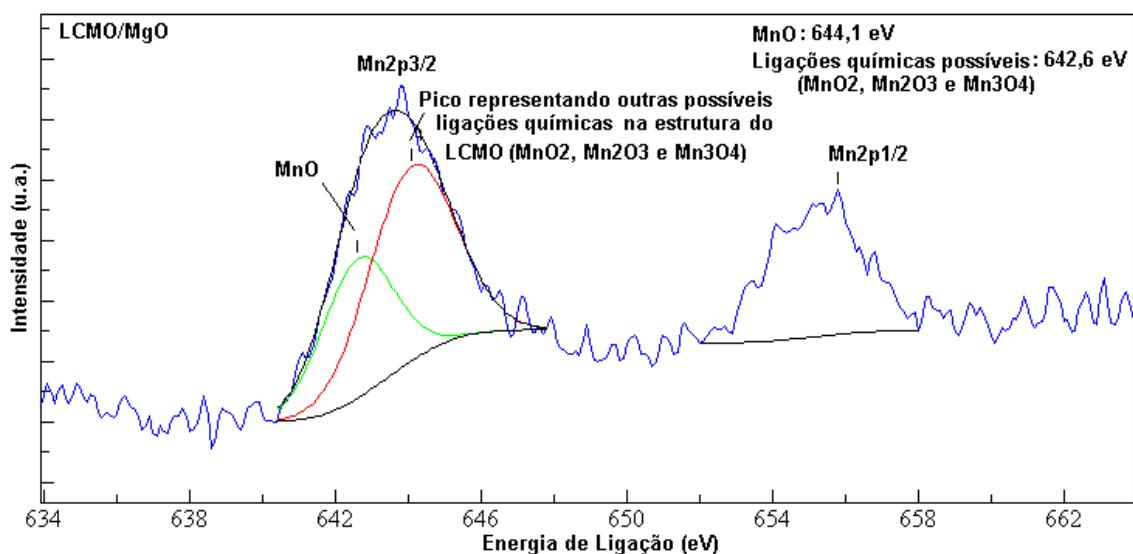


Figura 4.34 – Espectro da região da energia de ligação do Mn2p da amostra LCMO/MgO

A análise do espectro da região O1s mostrada na Figura 4.35, está presente o pico correspondente às ligações determinadas nos espectros anteriores, com a inclusão da região mais a esquerda, referente a uma possível contribuição de CO<sub>2</sub> adsorvido na superfície.

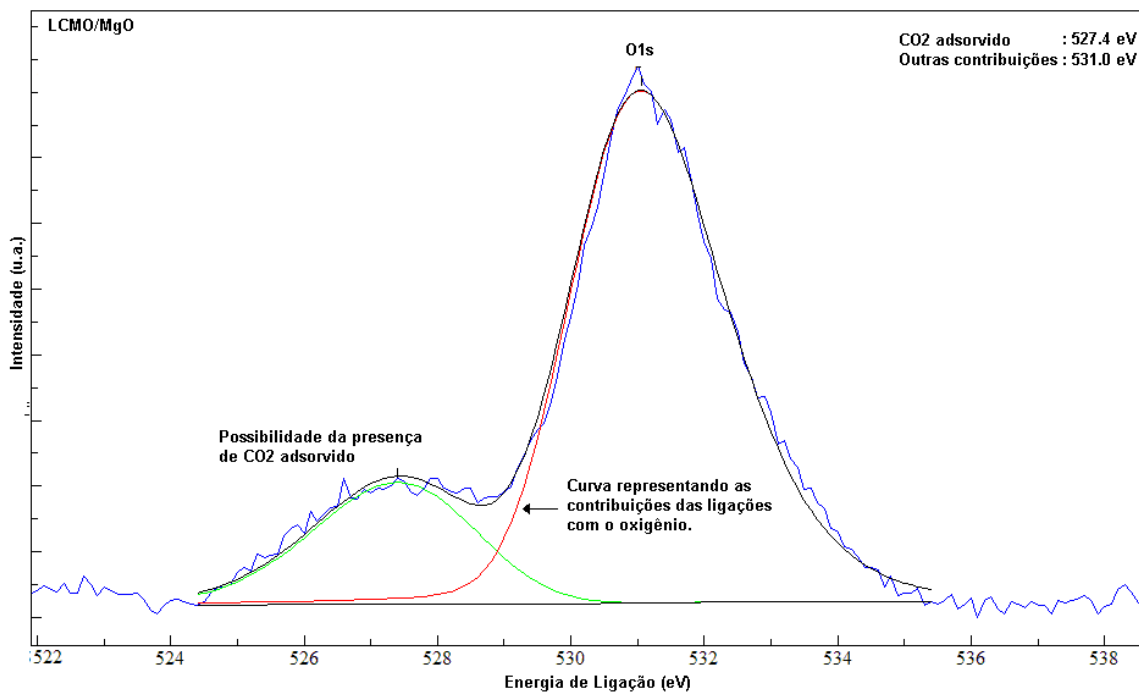


Figura 4.35 – Espectro da região da energia de ligação do O1s da amostra LCMO/MgO

#### 4.3.6 Amostra YBCO/STO

##### Análise DRX

O difratograma da Figura 4.36 ilustra a análise DRX do filme fino YBCO/STO. Neste difratograma estão presentes os picos de difração referentes ao substrato STO, determinados através da comparação com o difratograma da Figura 4.4, e os picos de difração do YBCO, determinados através da comparação com o difratograma da Figura 4.7. Com a deposição de duas camadas de YBCO, cada uma tratada termicamente à 900°C/4h e posterior tratamento térmico à 500°C/30min em atmosfera de O<sub>2</sub> para acerto estequiométrico do filme fino, foi possível observar um pronunciado sinal indicando a formação da fase de YBCO.

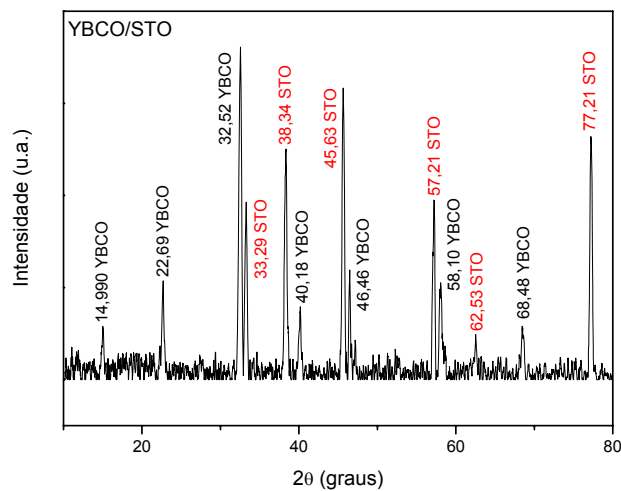


Figura 4.36 – Difractograma da amostra YBCO/STO

### Análise XPS

Os espectros mostrados nas Figuras 4.37 a 4.41 correspondem à análise XPS da amostra YBCO/STO. Esta amostra passou por um desbaste com íons de argônio durante 10 min, sendo o carregamento elétrico de sua superfície corrigido através da linha de emissão do C1s (284,5 eV), com a subtração de 7.1 eV em todos os espectros analisados.

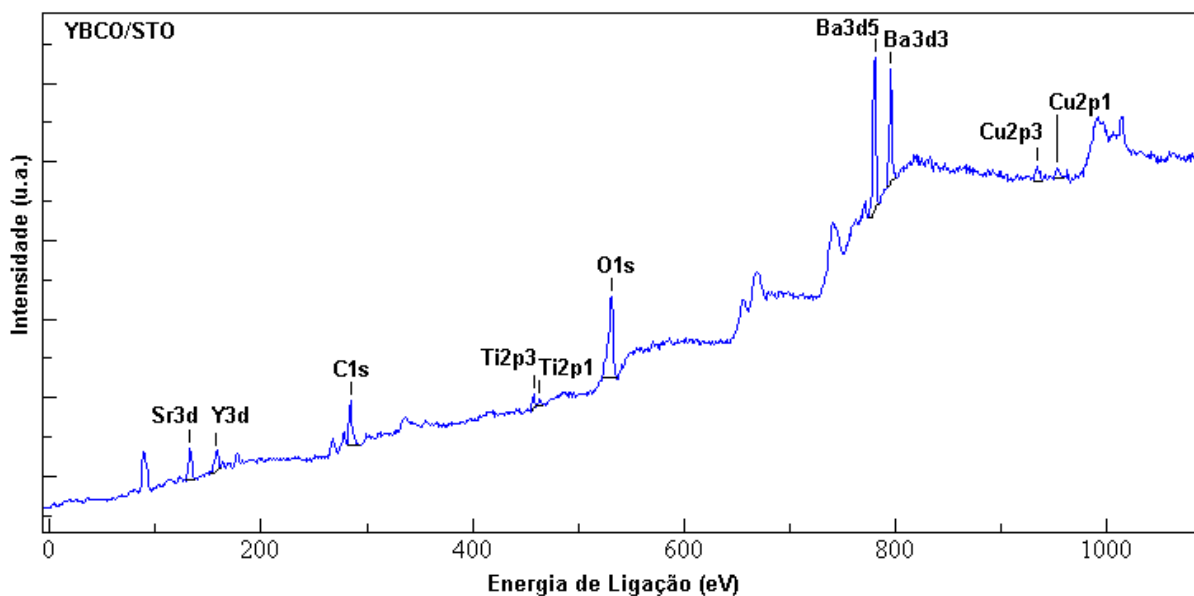


Figura 4.37 – Espectro *survey* da amostra YBCO/STO



No espectro *survey* mostrado na Figura 4.37, estão presentes os picos de emissão principais, do substrato de STO (Sr3d, Ti2p e O1s), e os picos dos elementos que formam o filme fino sobre o substrato (Y3d, Ba3d, Cu2p, e O1s).

A Figura 4.38 mostra o espectro de energia de ligação das linhas de emissão do Y3d. Novamente não foi possível observar a diferença entre as linhas de emissão do Y3d5/2 e Y3d3/2 sendo necessário utilizar o processo da deconvolução para a determinação de suas posições. Uma contribuição de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> também está contabilizada, embora não apareçam indícios da formação desta fase no difratograma desta amostra, permanecendo ainda uma questão em estudos.

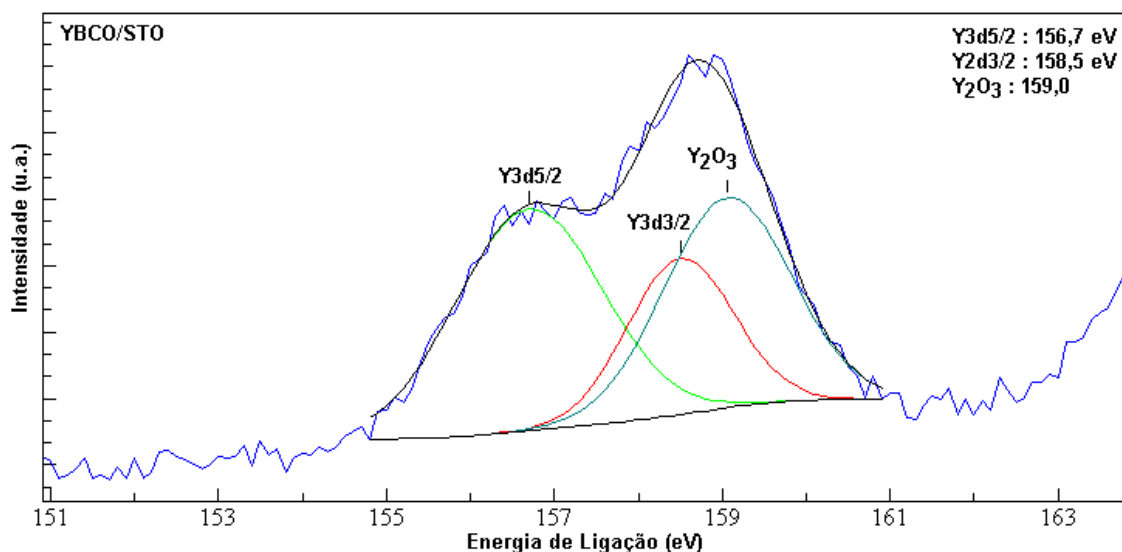


Figura 4.38 – Espectro da região da energia de ligação do Y3d da amostra YBCO/STO

O espectro ilustrado na Figura 4.39 mostra a região de energia de ligação das linhas de emissão do Ba3d, na qual foram deconvoluídas duas curvas, uma representando o bário presente na estrutura do YBCO e a outra representando óxido de bário, presente em menor proporção, justificada pelo desbaste iônico realizado na amostra.

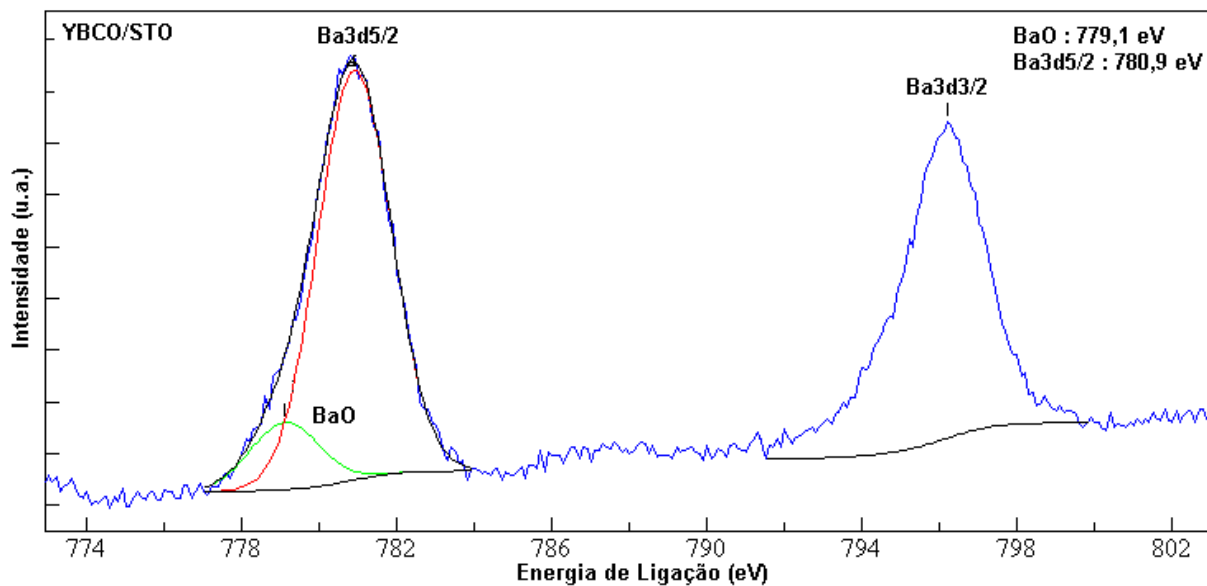


Figura 4.39 – Espectro da região da energia de ligação do Ba3d da amostra YBCO/STO

A análise da região das linhas de emissão do  $Cu_{2p}$  mostrado na Figura 4.40 mostra os picos correspondentes às ligações do cobre e do oxigênio. As ligações realizadas pelo cobre de valência +1 ( $Cu_2O$ ), e em menor quantidade, representam aproximadamente 13% das ligações químicas, quando comparadas com as ligações realizadas pelo cobre de valência +2 ( $CuO$ ).

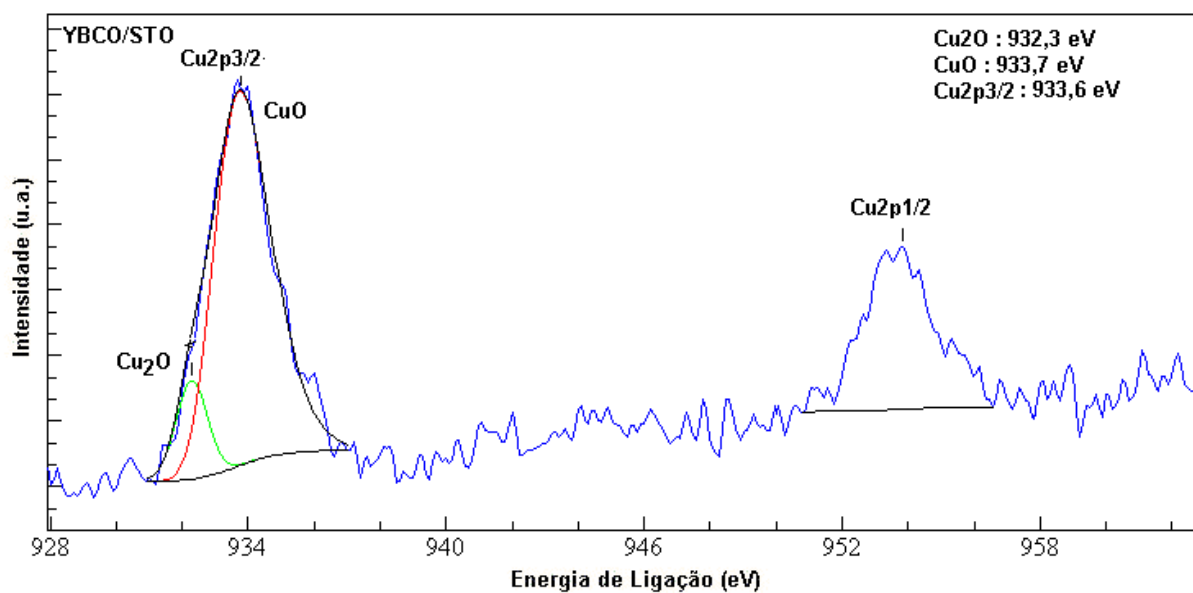


Figura 4.40 – Espectro da região da energia de ligação do  $Cu_{2p}$  da amostra YBCO/STO

Na análise do espectro da região do oxigênio (O1s) mostrada na Figura 4.41, foram determinadas as ligações correspondentes ao oxigênio ligado ao bário e ao cobre.

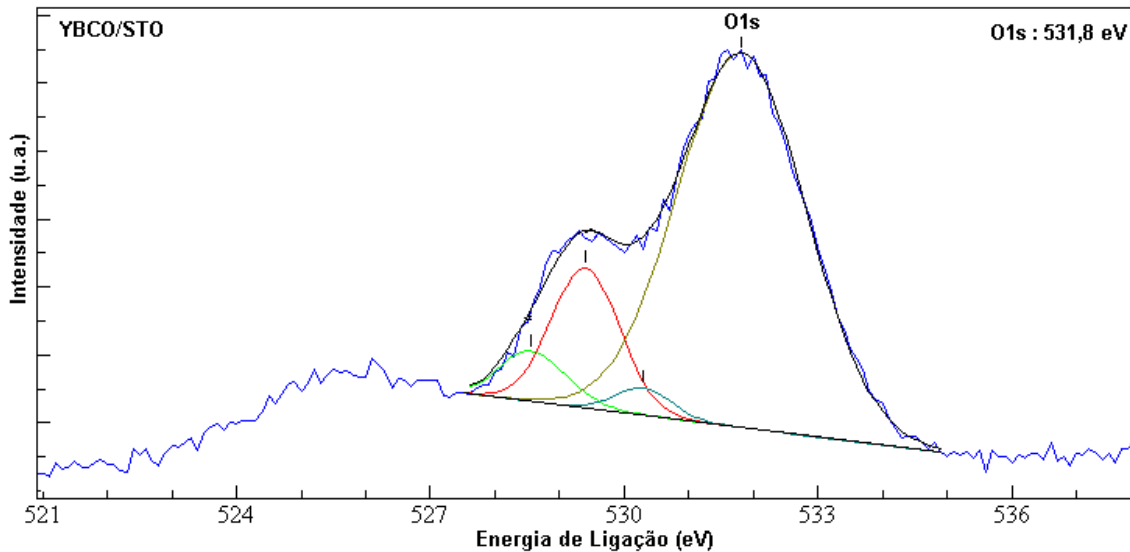


Figura 4.41 – Espectro da região da energia de ligação do O1s da amostra YBCO/STO

### Análise das Propriedades Magnéticas

Na figura 4.42 está presente a curva que representa de magnetização vs temperatura para a amostra YBCO/STO, obtida através da subtração da curva ZFC com a contribuição do sinal paramagnético do substrato. Após a subtração da contribuição da parte paramagnética do substrato através da lei de Curie-Weiss, a temperatura crítica do filme fino foi determinada em aproximadamente 83K. Esta análise realizada após uma deposição, já demonstrou a fase supercondutora YBCO.

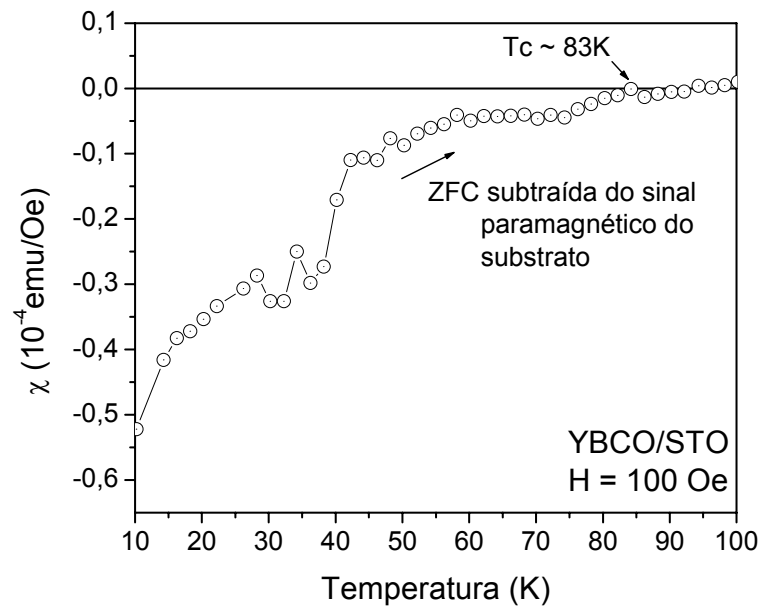


Figura 4.42 – Medida de susceptibilidade magnética da amostra YBCO/STO

### Análise MEV

A micrografia da Figura 4.43 mostra a análise MEV do filme fino YBCO/STO (vista de cima), com a deposição de uma camada de YBCO. É possível observar regiões mais escuras, referentes a regiões do substrato que não foram recobertas pelo filme fino, e regiões mais claras, nas quais é possível observar a formação não contínua do filme fino de YBCO.

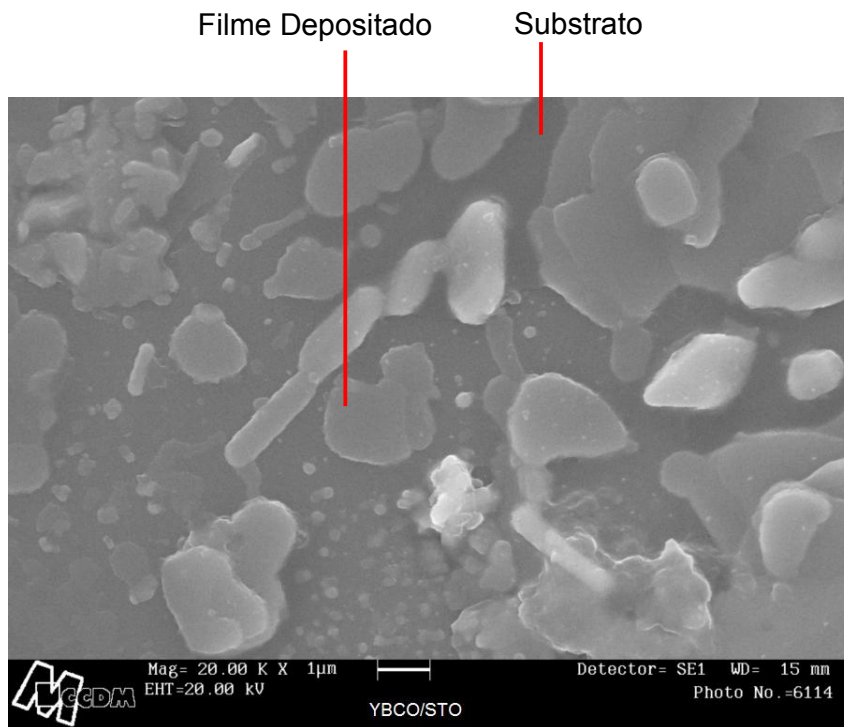


Figura 4.43 – Micrografia da amostra YBCO/STO

#### 4.3.7 Amostra LCMO/STO

##### Análise DRX

A Figura 4.44 ilustra a análise DRX do filme fino LCMO/STO. Neste difratograma estão presentes os picos de difração referentes ao substrato STO, determinados através da comparação com o difratograma da Figura 4.4, e os picos de difração do LCMO, determinados através da comparação com o difratograma da Figura 4.8. Com a deposição de duas camadas de LCMO, cada uma tratada termicamente à 900°C/4h e posterior tratamento térmico à 500°C/30min em atmosfera de O<sub>2</sub> para acerto estequiométrico do filme fino, foi possível observar um pronunciado sinal indicando a formação da fase de LCMO. A análise DRX deste filme demonstrou que o STO também é um bom substrato para a deposição de um filme fino de LCMO.

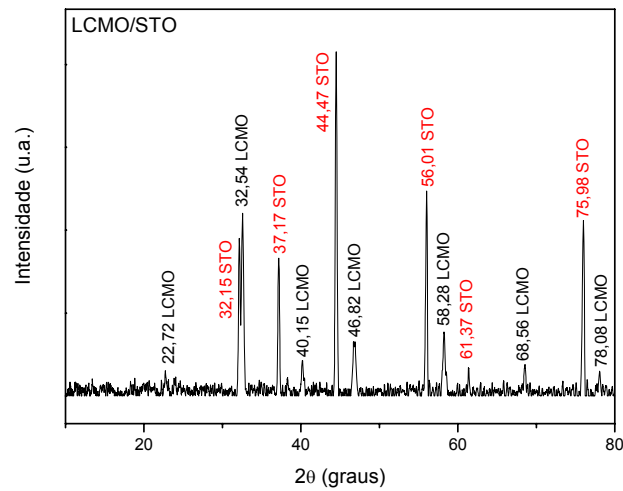


Figura 4.44 – Difratoograma da amostra LCMO/STO

### Análise XPS

Os espectros ilustrados nas Figuras 4.45 a 4.49, correspondem à análise XPS da amostra LCMO/STO. Esta amostra passou por um desbaste com íons de argônio durante 10 minutos, sendo o carregamento elétrico de sua superfície, causado pela incidência de raios X, corrigido através da linha de emissão do C1s (284,5 eV), com a subtração de 4.5 eV em todos os espectros analisados.

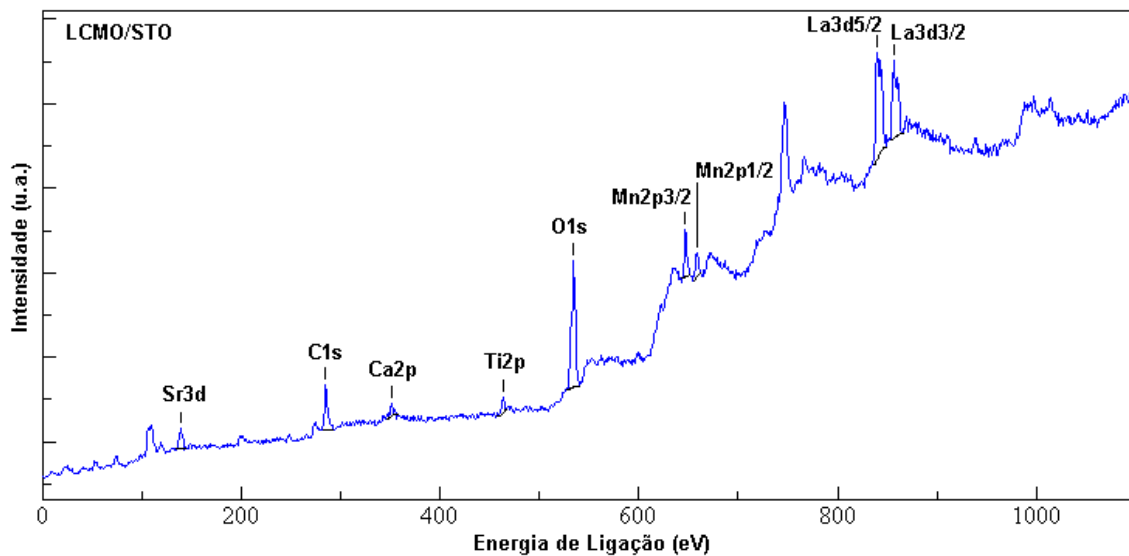


Figura 4.45 – Espectro *survey* da amostra LCMO/STO

Na Figura do espectro *survey*, observa-se os picos de emissão principais, do substrato de STO (Sr3d, Ti2p e O1s), e as linhas de emissão principais que formam o filme fino sobre o substrato (La3d, Ca2p, Mn2p e O1s).

Na Figura 4.46 estão presentes os dois picos referentes ao duplete La3d, da fase LCMO.

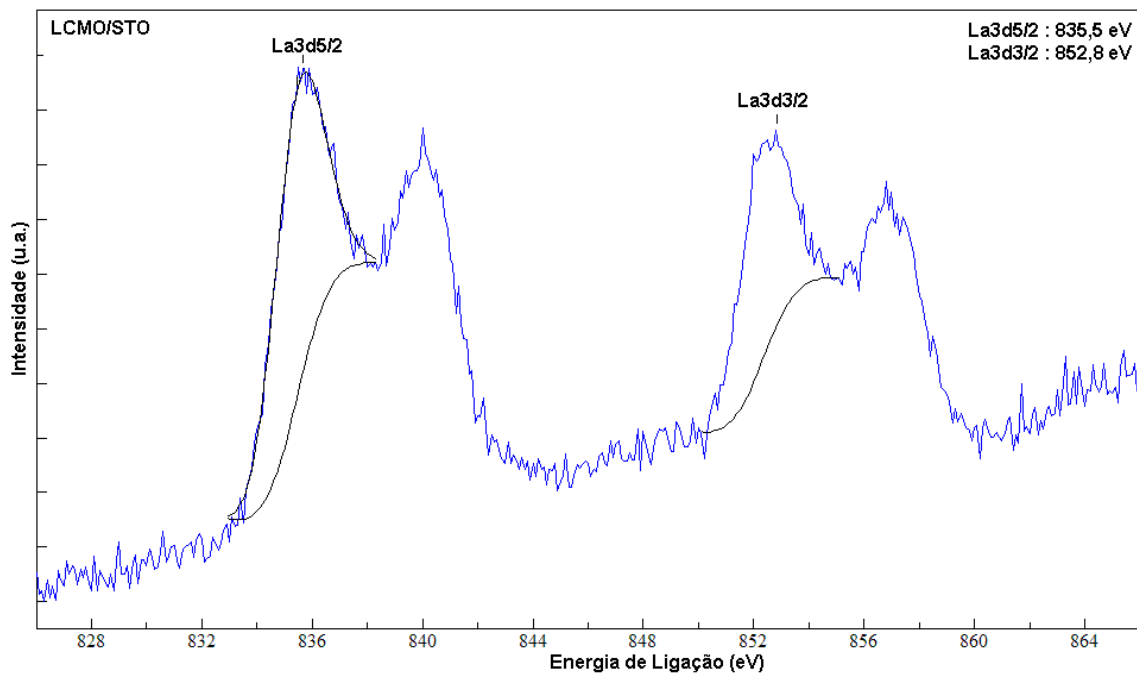


Figura 4.46 – Espectro da região da energia de ligação do La3d da amostra LCMO/STO

Na Figura 4.47 é possível observar os picos referentes ao Ca2p3/2 e Ca2p1/2, com suas respectivas energias de ligação, determinadas através do processo da deconvolução.

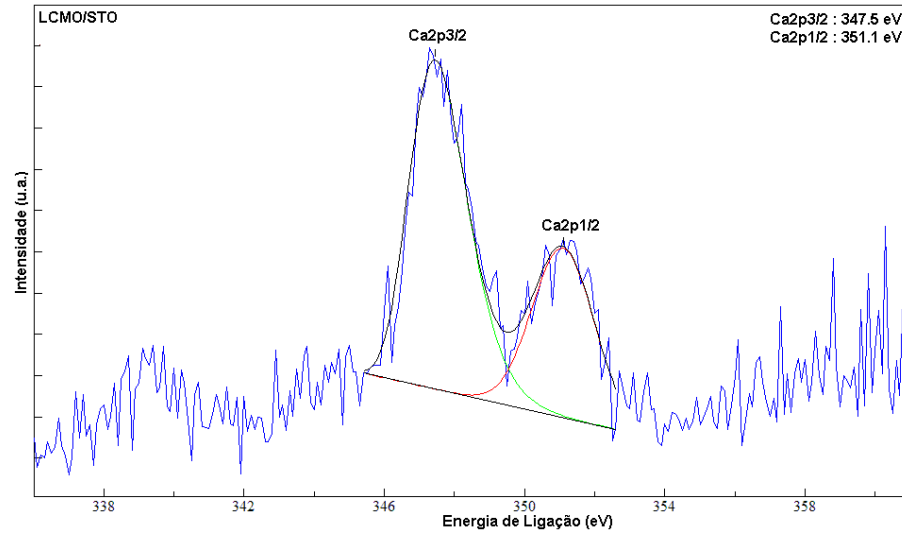


Figura 4.47 – Espectro da região da energia de ligação do Ca2p da amostra LCMO/STO

Na Figura 4.48 foram deconvoluídas duas curvas, referentes às ligações químicas do elemento manganês com o oxigênio. A curva deconvoluída mais à esquerda representa a ligação MnO, de valência +2, enquanto que a curva deconvoluída mais à direita representa a possibilidade de possíveis ligações químicas MnO<sub>2</sub>, Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Mn<sub>3</sub>O<sub>3</sub>.

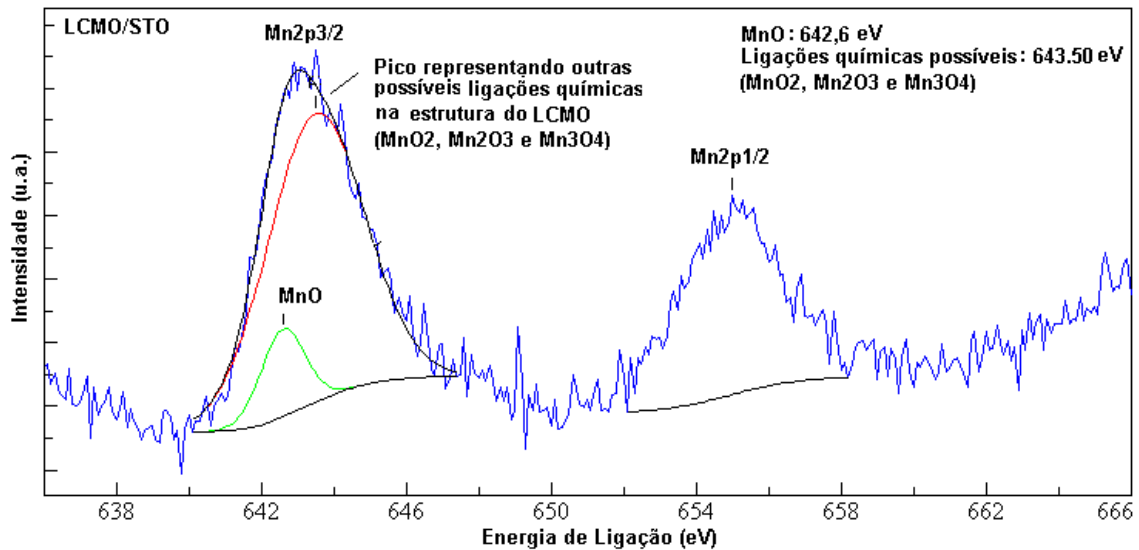


Figura 4.48 – Espectro da região da energia de ligação do Mn2p da amostra LCMO/STO

Na Figura 4.49 estão presentes duas contribuições no espectro do O1s. A curva mais à esquerda representa a possibilidade de uma contribuição de CO<sub>2</sub>



adsorvido na superfície, enquanto a curva à direita representa a contribuição das ligações químicas do oxigênio com outros elementos químicos que formam o filme fino.

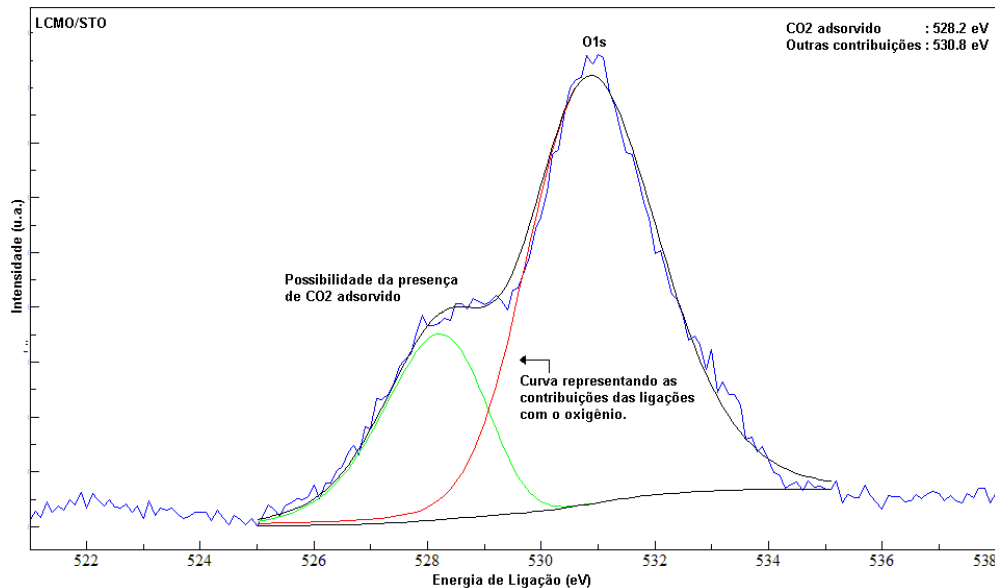


Figura 4.49 – Espectro da região da energia de ligação do O1s da amostra LCMO/STO

#### 4.3.8 Amostra YBCO/LAO

##### Análise DRX

A Figura 4.50 mostra o difratograma do filme fino YBCO/LAO. Neste difratograma estão presentes os picos de difração referentes ao substrato de LAO, determinados através da comparação com o difratograma da Figura 4.5, e os picos de difração do YBCO, determinados através da comparação com o difratograma da Figura 4.7. Com a deposição de duas camadas de YBCO, cada uma tratada termicamente à 900°C/4h e posterior tratamento térmico à 500°C/30min em atmosfera de O<sub>2</sub> realizado para acerto estequiométrico do filme fino, foi possível observar um pronunciado sinal indicando a formação da fase de YBCO.

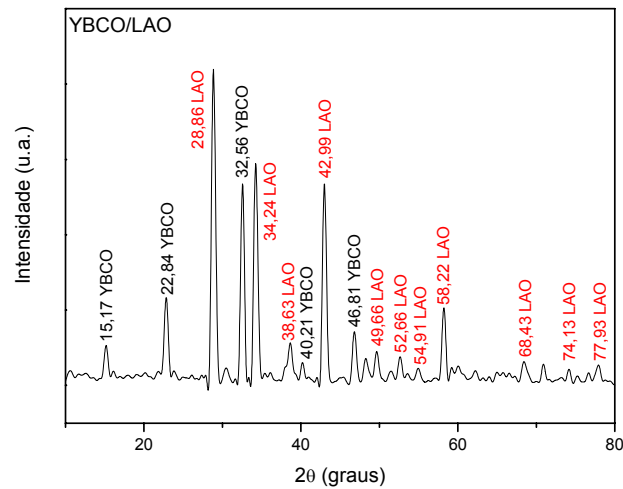


Figura 4.50 – Difratoograma da amostra YBCO/LAO

### Análise das Propriedades Magnéticas

A Figura 4.51 mostra a curva de susceptibilidade magnética em função da temperatura para a amostra YBCO/LAO após a deposição de uma camada de YBCO.

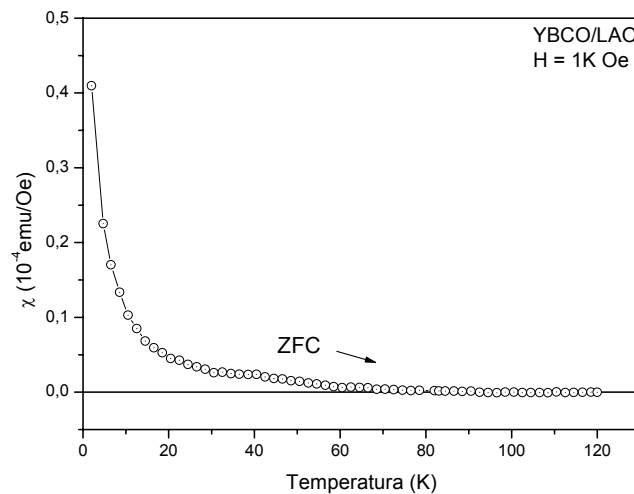


Figura 4.51 – Medida de susceptibilidade magnética da amostra YBCO/LAO

Na figura está presente a curva ZFC, na qual pode-se observar somente o comportamento paramagnético devido ao substrato, sem nenhum sinal da resposta supercondutora do filme de YBCO.

### Análise MEV

A micrografia da Figura 4.52 mostra a análise MEV do filme fino YBCO/LAO (vista frontal), com a deposição de uma camada de YBCO. É possível observar regiões do substrato que não foram recobertas pelo filme fino, e regiões nas quais é possível observar a formação não contínua do filme fino de YBCO.

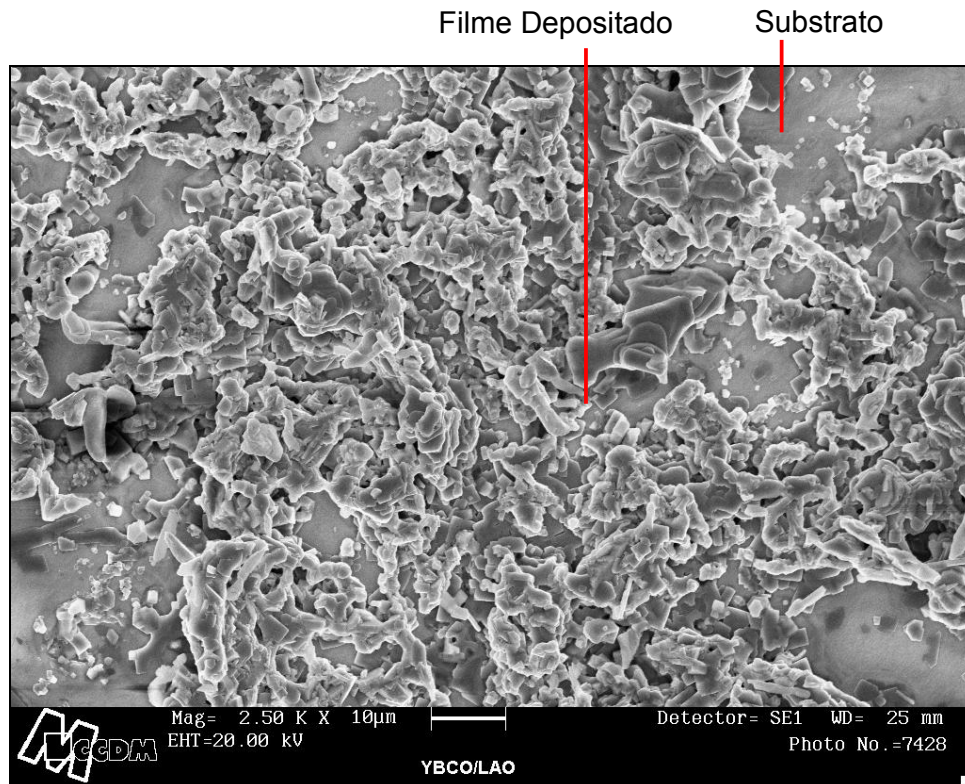


Figura 4.52 – Micrografia da amostra YBCO/LAO

#### 4.3.9 Amostra LCMO/LAO

### Análise DRX

A Figura 4.53 mostra o difratograma do filme fino LCMO/LAO. Neste difratograma estão presentes os picos de difração referentes ao substrato de LAO, determinados através da comparação com o difratograma da Figura 4.5, e os picos de difração do LCMO, determinados através da comparação com o difratograma da Figura 4.8. Com a deposição de três camadas de LCMO, cada uma tratada termicamente à 900°C/4h e posterior tratamento térmico à 500°C/30min em atmosfera de O<sub>2</sub>

realizado para acerto estequiométrico do filme fino, foi possível observar um pronunciado sinal indicando a formação da fase de LCMO.

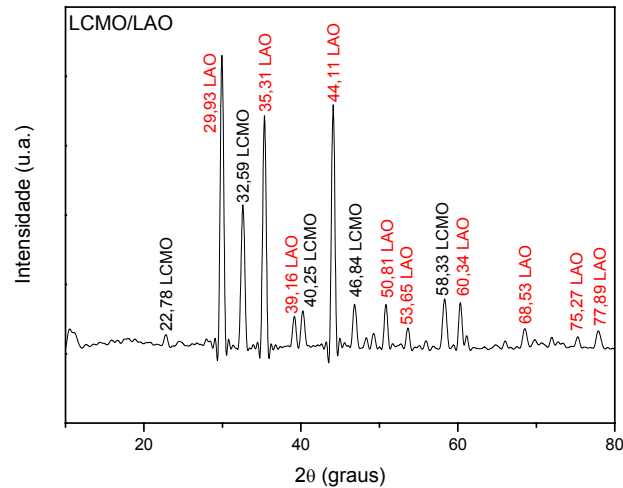


Figura 4.53 – Difratograma da amostra LCMO/LAO

### Análise MEV

A micrografia da Figura 4.54 ilustra a análise MEV do filme fino LCMO/LAO, com a deposição de uma camada de LCMO. É possível observar regiões do substrato que não foram recobertas pelo filme fino, e regiões nas quais é possível observar a formação não contínua do filme fino de LCMO.

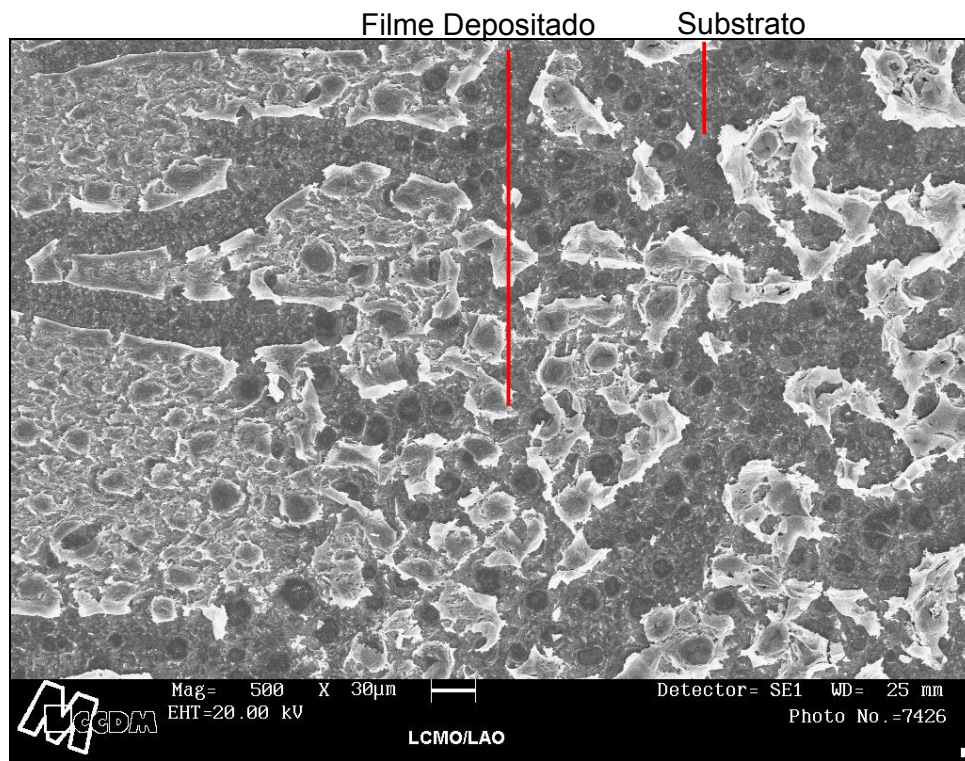


Figura 4.54 – Micrografia da amostra LCMO/LAO

## 5. CONCLUSÕES

Este trabalho permitiu a implantação da técnica *Spin-Coating* para a produção de filmes finos de materiais óxidos no Laboratório de Materiais Supercondutores (LMSC) do DF/FC/UNESP, embora muito trabalho ainda deva ser realizado para melhorar a qualidade dos filmes.

A deposição em substratos metálicos, como o níquel (com uma camada *buffer layer* de óxido de ítrio) demonstrou ser promissora. Foi possível determinar que a técnica de deposição *Spin-Coating* é mais apropriada para a deposição das fases de YBCO e LCMO sobre os substratos cerâmicos de MgO e STO e LAO, do que depositados sobre substratos de silício, que apesar da utilização do padrão de limpeza RCA, este substrato não se mostrou promissor para a deposição através da técnica utilizada.

O uso do EDTA na solução para a deposição química demonstrou ser uma variação também promissora para a produção de filmes finos, pois permitiu um melhor controle na obtenção da viscosidade desejada, além da obtenção de soluções estáveis.

Através da análise DRX, foi possível identificar a formação das fases desejadas sobre os substratos, sobretudo nas deposições realizadas sobre substratos cerâmicos. Em associação com a técnica XPS, foi possível identificar os elementos químicos contidos nas soluções depositadas sobre diversos substratos, e as ligações químicas correspondentes às perovskitas de YBCO e LCMO. Outro resultado obtido da utilização das técnicas DRX e XPS, foi a demonstração que as deposições sobre substrato de silício, sem uma camada *buffer layer*, inviabiliza a produção de um filme fino com as características planejadas. Em contrapartida, as deposições efetuadas sobre substrato de MgO, mostraram bons resultados, através da análise de ambas as técnicas. Resultados através da DRX e XPS demonstraram a formação das fases YBCO e LCMO sobre substratos de STO, enquanto que as análises da DRX evidenciaram formação das fases YBCO e LCMO em substratos de LAO.

A análise da resistividade do filme fino de YBCO depositado sobre substratos de níquel, com a utilização de uma camada *buffer layer* de óxido de ítrio, demonstrou a característica supercondutora do filme fino. Embora a transição supercondutora observada tenha sido mais larga do que a observada na literatura, sua temperatura

crítica foi determinada em aproximadamente 62 K. Justifica-se esse comportamento da transição supercondutora à não homogeneidade na estequiometria de oxigênio na amostra. Atualmente estamos trabalhando no sentido de otimizar as características supercondutoras desta deposição.

A temperatura crítica do filme de YBCO sobre o substrato de STO indica uma melhor formação da fase supercondutora de YBCO sobre a superfície deste substrato. Justifica-se esta afirmativa, pelo fato do filme fino de YBCO/STO ter apresentado a maior temperatura de transição (83 K), em relação ao filme fino de YBCO/MgO, de temperatura crítica obtida de aproximadamente 70 K. Não foi observado comportamento supercondutor na amostra de YBCO/Si.

Através da técnica de microscopia eletrônica de varredura, foi possível observar que os filmes finos formados sobre os substratos não são contínuos sobre todo o substrato, sendo possível observar também a formação de outras camadas depositadas. Os próximos passos a serem realizados são estudos para a ocorrência de uma deposição uniforme do material sobre todo o substrato, sendo que a otimização da técnica de produção de filmes finos através do método de deposição de solução química possibilitará a realização de análises para a determinação da espessura dos filmes finos produzidos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ASKELAND, Donald R., PHULÉ, Pradeep P. **The Science and Engineering of Materials**. Thomson Books/Cole. 2003. 4 ed.

BACCAN, N., ANDRADE, J. C. de, GODINHO, O. E. S. **Química Analítica Quantitativa Elementar**. Editora Edgard Blücher LTDA, 3 ed, 2001.

BHUIYAN, M. S., PARANTHAMAN, M., SALAMA, K. **Solution-derived textured oxide thin films-a review**. Institute of Physics Publishing. Superconductor Science And Technology, 2006.

BLEICHER, Lucas, SASAKI, José Marcos. **Introdução à Difração de Raios-x em Cristais**. Universidade Federal do Ceará. Setembro, 2000.

BREWER SCIENCE. **Theory, Spin Coat Theory / Theory, Spin Coating Process Troubleshooting**. 2006  
<http://www.brewerscience.com/products/cee/technical/spintheory>. Acesso em: 12 outubro 2006.

BRISTOL, University of. **EDTA - A Molecule with a Complex Story**.  
<http://www.chm.bris.ac.uk/motm/edta/edtah.htm>. Acesso em: 05 Julho 2006.

CARREÑO, Neftali L. V. *et al.* **Síntese, caracterização e estudo das propriedades catalíticas e magnéticas de nanopartículas de Ni dispersas em matriz mesoporosa de SiO<sub>2</sub>**, SciELO Brazil, Química Nova, vol 25, n 6, 2002. p 936.

DAMIANI, Fúrio, TATSCH, Peter Jürgen, NELI, Roberto Ribeiro. **X-Rays Photoelectron Spectroscopy - XPS/ESCA**. DSIF - Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica, UNICAMP - Universidade Estadual de Campina, Campinas, Maio de 2000.  
<http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/XPS-ESCA.pdf>. Acesso em 16 setembro 2006.

Furio Damiani, Peter Jürgen Tatsch, Roberto Ribeiro Neli. **X-Rays Photoelectron Spectroscopy - XPS/ESCA**. DSIF - Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica, UNICAMP - Universidade Estadual de Campina, Campinas, Maio de 2000. <http://www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/XPS-ESCA.pdf>. Acesso em 16 setembro 2006.



GAUZZI, A. *et al* . **Continuous Deposition of Thermally Co-Evaporated YBCO/CeO<sub>2</sub>/Ni Coated Conductors.** IEEE Transactions On Applied Superdoncutivity v. 15, n.2, Junho 2005. p.2628-3631.

GIROTTI, Emerson M., SANTOS, Ivair A., Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo. **Medidas de Resistividade Elétrica DC em Sólidos: Como Efetuá-las Corretamente.**, Quim. Nova, Vol. 25, No. 4, 639-647, 2002

HOYO, J. Q. **Problemas Resueltos de Electromagnetismo y Semiconductores.** Departamento de Física Aplicada, Universidad Politécnica de Valencia. <http://personales.upv.es/jquiles/prffi/magnetismo/ayuda/hlpferromagnetismo.htm>. Acesso em: 20 outubro 2006.

LOU, L *et al*, **Preparation and Characterization of sol-gel Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> planar waveguides.** Optical Materials, v. 18 (2001), 331-336.

LI, X. L. *et al*. **Effect of Eu<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>/Yttrium-stabilized ZrO<sub>2</sub> buffer layers on YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> thin films grown on Si substrates.** Thin Solid Films, v. 489 (2005), 200-204.

MONTEMOR, Maria de Fátima. **Espectroscopia de AUGER e XPS – Notas – Fundamentos, Equipamentos, e Aplicações.** DEMat - Departamento de Engenharia de Materiais, Instituto Superior Técnico, Lisboa, Julho de 2002. <http://www.demat.ist.utl.pt/educacao/licenciaturas/caracterizacao2/pdf/aulas/Notas A ES XPS.pdf>. Acesso em: 16 setembro 2006.

POOLE Jr, Charles P., DATTA Timir, Farach, Horacio A. **Cooper Oxide Superconductors.** Wiley – nterscience Publication. 1998.

RIAD, Aicha Elshabini, BARLOW III, Fred D. **Thin Film Technology Handbook.** McGraw-Hill, 1997.

RIBEIRO, Emerson Schwingel, *et al*. **PRINCÍPIOS BÁSICOS DE XAS E XPS.** Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, São Paulo. e-mail: gushikem@iqm.unicamp.br

SANTOS, Dayse Yara dos. **SUPERCONDUTORES.** Texto de revisão. Departamento de Física da Faculdade de Ciências – UNESP campus de Bauru

SCHWARTS, Robert W., SCHNELLER, Theodor, WASER, Rainer Waser, **Chemical solution deposition of electronic oxide films**, Comptes Rendes Chimie 7, 2004.

SUPERCONDUCTORS. **Superconductors Information for the beginner**, 1999  
Disponível em: <http://www.superconductors.org/>. Acesso em: 20 abril 2006.

TATSCH, Peter J. Universidade Estadual de Campinas. Centro de componentes Semicondutores (CCS). **Deposição de Filmes Finos**. Campinas, 2006 Disponível em: [www.ccs.unicamp.br/site\\_antigo/cursos/fee107/download/cap11.pdf](http://www.ccs.unicamp.br/site_antigo/cursos/fee107/download/cap11.pdf). Acesso em: 18 setembro 2006.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS. Centro de Componentes (CCS) Semicondutores. **Limpeza Padrão RCA**.  
<http://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/rca.html>. Acesso em 15 outubro de 2006.

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS. Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC). **Filmes Finos Cerâmicos**. São Carlos, 2006. Disponível em: <http://www.liec.ufscar.br/ceramica/pesquisa/filmesfinos/>. Acesso em: 14 setembro 2006.

UNIVERSITY OF MINNESOTA. Institute for Rock Magnetism. **Classes of Magnetic Materials**. [http://www.irm.umn.edu/hg2m/hg2m\\_b/hg2m\\_b.html](http://www.irm.umn.edu/hg2m/hg2m_b/hg2m_b.html). Acesso em: 5 novembro 2006.

KITTEL, C. **Introdução à Física do Estado Sólido**, Guanabara Dois, 1978, 5 ed.

KLEIN, João Jorge. **O Estudo por Espectroscopia de Fotoelétrons da Camada Passiva em Aços Inoxidáveis Ferríticos e Austeníticos sob diferentes Tratamentos Superficiais**. PIPE - Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia, UFPR - Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2005.

LOPES, Kírian Pimenta. **Desenvolvimento de Pigmentos Nanométricos Encapsulados**. Programa de Pós-Graduação em Química. Departamento de Química. Universidade Federal de São Carlos. São Carlos, 2004.

WANG, P. *et al*, **Epitaxial growth of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin films on silicon-on-insulator substrates by pulsed laser deposition**. Institute of Physics Publishing. Superconductors Science and Technology, 17 (2004), 804-807.

ZHU, Y. B. *et al.* **Preparation of YBCO Superconducting Thick Films on MgO Substrates by Modified Melt Growth Process.** Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism, v. 16, n. 6. Dezembro 2003. p. 967-969.