



Crescimento e estudo espectroscópico de filmes finos da família $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$

F590 - Iniciação científica I

Relatório final



Karine Silva Alcântara

RA: 156093

alc.karine(arroba)gmail.com

Orientador: Dr. Pedro Schio

pedro.schio(arroba)lnls.br

LNLS - CNPEM

Coordenador: Prof. Dr. José J. Lunazzi

DFMC - IFGW

Campinas, 04 de julho de 2017

1 Introdução

Supercondutores são materiais que possuem resistência elétrica nula e expulsão de campos magnéticos quando resfriados abaixo de sua temperatura crítica característica. O $La_2CuO_{\delta+}$ (LCO+O) está entre os primeiros materiais supercondutores de altas temperaturas, com temperatura crítica $T_c = 37K$ e estrutura cristalina ortorrômbica com parâmetros de rede $a_0 = 0,53346$ nm, $b_0 = 0,54148$ nm, e $c_0 = 1,31172$ nm [1]. Em diversos materiais a supercondutividade pode ser obtida a partir da dopagem do material com portadores de cargas. No caso do La_2CuO_4 (LCO) a dopagem modifica a oxidação +2 dos íons de cobre. Caso ela seja feita com íons divalentes, como Sr^{2+} , ocorre a oxidação das camadas CuO_2 , induzindo uma dopagem do tipo p e gerando um material supercondutor. Alternativamente, o mesmo efeito pode ser obtido por inserção intersticial de íons O^{2-} ou F^- , como representado na fig. 1. O LCO+O é interessante não apenas pelas suas propriedades magnéticas e supercondutoras, mas também pela sua separação intrínseca em duas fases, uma metálica e rica em oxigênio, e outra isolante e pobre em oxigênio, uma vez que essa separação apresenta características-chaves relacionadas ao mecanismo de supercondutividade de altas temperaturas.

Filmes finos são camadas de um ou mais materiais que têm de poucos nanômetros a vários micrômetros de espessura, usualmente crescidos sobre um substrato. As propriedades eletrônicas dos filmes finos são fortemente ligadas ao seu grau de orientação, que é definido durante o crescimento. Um dos aspectos mais importantes que determinam a formação de

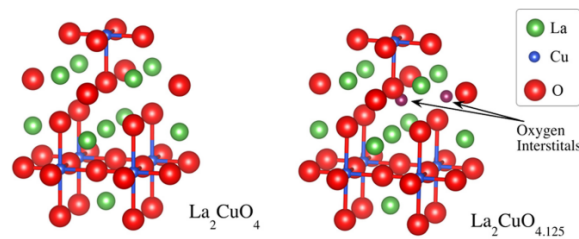


Figura 1: Representação da estrutura cristalina do LCO. Na parte superior, o La_2CuO_4 , sem dopagem. Na parte inferior, $\text{La}_2\text{CuO}_{4,125}$ com dopagem de oxigênio, sendo os átomos de oxigênios provenientes da dopagem representados em roxo e ocupando sítios intersticiais. Imagem adaptada de [2].

um filme bem orientado é a tensão entre as primeiras camadas do filme e o substrato, dada pela diferença de parâmetro de rede entre ambos. Se a tensão não for alta, o filme pode crescer epitaxialmente no substrato. Caso contrário o crescimento epitaxial é interrompido, resultando em uma estrutura policristalina com orientação aleatória [3]. Considerando os aspectos energéticos e de tensão durante o crescimento, foram escolhidos como substratos cristais de STO (001).

O STO é um óxido com estrutura perovskita, com constante de rede $a = 3,905\text{\AA}$. Na sua forma estequiométrica o STO é isolante, mas pode se tornar condutor quando dopado com Nb ou com deficiência de oxigênio. A diferença de parâmetro de rede do STO em relação a outros óxidos é pequena, por isso ele é um dos substratos mais adequados para o crescimento de filmes finos destes materiais. Ele pode ter terminações SrO ou TiO_2 no plano (001).

A terminação superficial afeta as propriedades eletrônicas de interface dos substratos, de forma que o controle destas terminações também é fundamental para o crescimento de

amostras cristalinas [4]. No caso do crescimento de filmes finos de LCO+O, é esperado uma superfície formada por terraços atômicos terminados em TiO_2 , o que pode ser obtido através de diferentes tratamentos de *wet-etch*, uma vez que os cristais de STO comprados apresentam uma topografia desordenada e com diferentes tipos de terminações.

Uma descrição mais detalhada das técnicas experimentais utilizadas até o momento neste projeto é apresentada na seção 2. Adiante, são discutidos os métodos estudados para o tratamento dos substratos de STO na seção 2.4, e por fim são apresentados os resultados na seção 3 e as perspectivas para a continuação deste trabalho na seção 4.

2 Experimental

2.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)

AFM é um tipo de microscopia de varredura por sonda (*Scanning Probe Microscopy - SPM*) utilizada para caracterização morfológica. Esta técnica é capaz de fornecer imagens da topografia da superfície de nanoestruturas com resolução de ångströms a micrômetros.

Um esquema simplificado de um equipamento de AFM é mostrado na fig. 2a. Este é constituído por uma sonda, usualmente na forma de uma ponta afiada da ordem de micrômetros, presa em um cantiléver com um laser direcionado para a parte traseira deste suporte. A ponta é aproximada da amostra, e quando esta escaneia a superfície da amostra, interações atômicas entre as duas causam flexões no cantiléver e, conseqüentemente, des-

vios na direção do laser. Estes desvios são medidos através de um fotodetector de quatro quadrantes, possibilitando a medição de alterações na superfície da amostra.

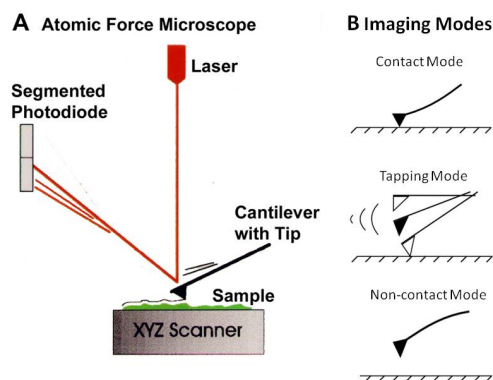


Figura 2: (a) Esquema de um microscópio de AFM. (b) Modos de operação do AFM. Na parte superior é representado o modo de contato, no meio o modo de contato intermitente, e na parte inferior o modo de não-contato. Imagem adaptada de [5].

2.2 Deposição por Laser Pulsado (PLD)

A PLD é uma técnica de crescimento por vapor físico, notável pela possibilidade de transferência estequiométrica do material a ser crescido entre o alvo e o substrato, uma vez que os seus parâmetros sejam bem ajustados. Ela é uma técnica já bem estabelecida no crescimento de filmes finos de diversos materiais, em particular de óxidos complexos. Um esquema simplificado do equipamento é mostrado na fig. 3. Ele é constituído basicamente por um laser de alta energia focado através de lentes em um alvo sólido do material a ser crescido. Caso a energia do laser seja suficientemente alta, o alvo é evaporado localmente, formando um plasma que se expande na forma de uma pluma. Esta expansão ocorre na di-

reção normal ao alvo e, ao entrar em contato com o substrato, o material é condensado e o filme começa a ser formado.

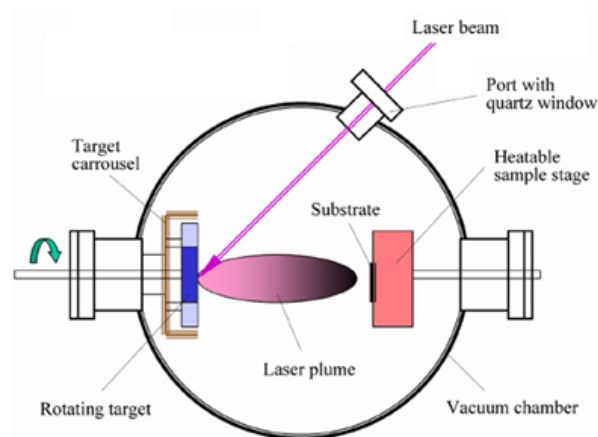


Figura 3: Esquema simplificado de uma câmara PLD. Dentro da câmara há um carrossel de alvos, sendo o alvo desejado atingido pelo laser, criando uma pluma. Conforme o material da pluma entra em contato com o substrato, ele é condensado e forma-se o filme. Imagem adaptada de [6].

Apesar do procedimento da PLD ser relativamente simples, os mecanismos dos fenômenos que ocorrem durante o crescimento são complexos, principalmente a formação e expansão da pluma, de forma que ainda não existe um modelo teórico que explique completamente todo o processo de crescimento. Da mesma forma, ainda não se sabe completamente como cada parâmetro da PLD pode induzir desordem na estrutura do filme crescido, e conseqüentemente afetar suas propriedades. Entre estes parâmetros estão a distância entre alvo e substrato, pressão, temperatura e fluência do laser. Em especial, a pressão parcial de O_2 afeta diretamente o nível de dopagem do filme de LCO, enquanto a fluência tem um importante efeito na estequiometria do material depositado.

2.3 Espectroscopia fotoeletrônica por raios x (XPS)

XPS é uma técnica espectroscópica quantitativa baseada no efeito fotoelétrico capaz de medir o estado eletrônico e químico, e composição de um material. Ela é realizada da faixa de raios x moles (200 - 2000 eV) para analisar os níveis de cerne. Uma fonte de raios x é emitida na amostra, levando à absorção de fótons por átomos ou moléculas da amostra, que causa ionização e conseguinte emissão de um elétron de cerne. Pelo fato da técnica ser realizada em ambientes de ultra alto vácuo, os elétrons ejetados da amostra são coletados pelo analisador sem interferências de gases residuais. Após serem coletados, os elétrons passam pelo analisador, que usualmente utiliza um campo magnético entre dois hemisférios para separar os elétrons de acordo com a sua energia cinética de forma que apenas os elétrons dentro da faixa de energia desejada são medidos pelo detector.

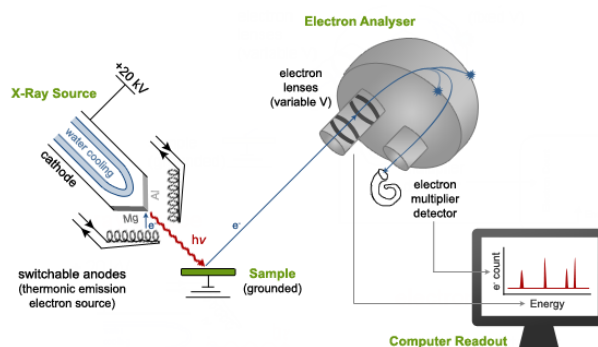


Figura 4: Esquema simplificado de um equipamento de XPS. Ele é constituído basicamente por uma fonte de raios x e um analisador de energia de elétrons em uma câmara de vácuo. Imagem adaptada de [7].

Cada elemento químico possui uma energia de ligação associada aos orbitais atômicos de cerne. Portanto, nestes valores de energia, cada elemento fornece um conjunto de picos

característicos, que são apresentados no espectro fotoeletrônico. Pela presença e intensidade destes picos é possível identificar os elementos químicos presentes na amostra e a sua concentração. Porém, por ser sensível à superfície devido ao caminho médio dos elétrons, o XPS tem resultados relativos aos primeiros 1 - 10nm da amostra [8].

2.4 Tratamento dos substratos de STO

Diversos métodos para o tratamento de substratos de STO foram desenvolvidos e apresentados na literatura [4, 9]. Todos eles são constituídos basicamente de duas partes: primeiramente um tratamento químico em água e ácido, seguido de um tratamento térmico envolvendo *annealing* do substrato em pressão atmosférica.

Na primeira etapa do tratamento os substratos são imersos em água deionizada em banho ultrassônico por cerca de 40min. Este procedimento é feito com base no fato das camadas de SrO do STO apresentarem ligações de natureza iônica, diferentemente das camadas de TiO₂, que apresentam ligações covalentes. Esta propriedade permite que as terminações de SrO formem complexos solúveis em água (Sr(OH)_x + xH₂O), de forma que apenas as terminações de TiO₂ permanecem na superfície do cristal após o banho com água. O próximo ponto é realizar banho ultrassônico em ácido, também para a remoção das terminações de SrO. Trabalhos mais antigos sugerem o uso de BHF, entretanto, devido à indisponibilidade deste, utilizamos água régia (HCl-HNO₃ (3:1)). Essa troca de ácidos é sugerida em trabalhos mais recentes e apresenta a vantagem de que a água régia proporciona superfícies com

menor rugosidade em relação àquelas tratadas com BHF [9]. O tempo de banho em ácido sugerido na literatura varia entre 30s e 15min. Porém, como percebemos que o tempo de ácido neste intervalo de tempo não afeta de forma significativa a superfície do substrato fixamos o tempo em 40s.

Após o banho com ácido, deve-se limpar a amostra com água DI, isopropanol e acetona, e em seguida realizar aquecimento em pressão atmosférica (*annealing*). A temperatura de *annealing* deve ser mantida pelo menos acima de 800°C, uma vez que é nesta temperatura que a reorganização da superfície começa a ocorrer. Entre 900°C e 1000°C, além da formação dos terraços, há o favorecimento da formação de uma superfície com terminação única, portanto, neste trabalho estudamos o efeito da temperatura nesta faixa de valores, com o tempo entre 15min e 4h.

3 Resultados

Observamos que o resultado do tratamento é dependente do ângulo de corte do cristal ao comparar a superfície de substratos tratados sob as mesmas condições. A figura 5c mostra um substrato com alto ângulo de corte, cuja superfície apresenta uma reestruturação avançada, já começando a formar estruturas retangulares, que indicam proximidade do estado final da superfície. Os substratos das figuras 5a,b, apesar de tratados da mesma forma, apresentam superfícies ainda em um estágio inicial de reestruturação, o que indica que elas possuem ângulo de corte menor.

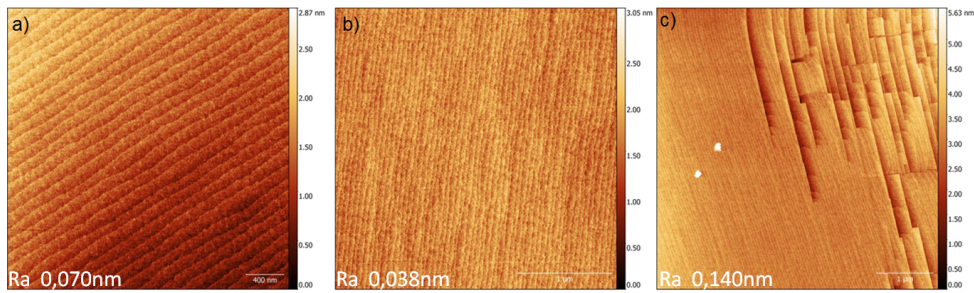


Figura 5: Imagens AFM de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ de três substratos de STO tratados com 30min de *annealing* a 900°C . Os diferentes estágios de reestruturação das superfícies evidencia que o ângulo de corte da amostra influencia os resultados do tratamento.

Na figura 6 é apresentado o desenvolvimento da reestruturação da superfície do STO durante o processo de *annealing*, partindo da superfície sem nenhum tratamento até a obtida após um *annealing* excessivamente longo, passando por estágios intermediários. Na linha superior estão as imagens da morfologia da superfície e na linha inferior estão as imagens das respectivas fases.

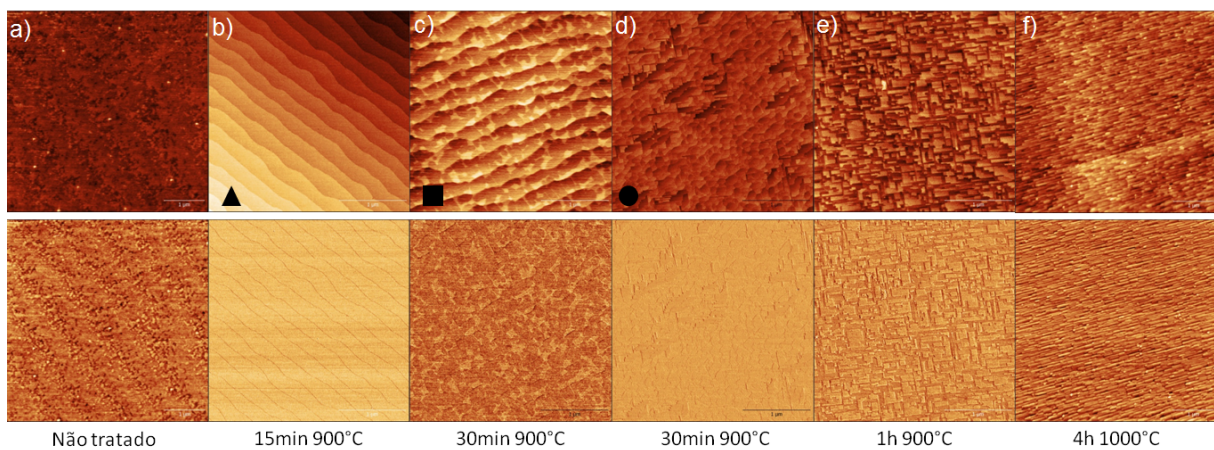


Figura 6: Imagens AFM de $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ substratos de STO tratados com diferentes condições de *annealing*, explicitadas embaixo de cada imagem. Na linha de cima estão as imagens da morfologia da superfície, embaixo estão as respectivas fases. Da esquerda para direita temos a evolução da superfície do STO, desde sua condição não tratada, passando por terraços atômicos de TiO_2 , a estruturas terminadas em SrO.

A superfície dos substratos sem tratamento, como a mostrada na figura 6a, é irregular e composta pelas duas terminações possíveis, o que é evidenciado pelo contraste na imagem de fase. Com o tratamento mais curto obtemos o estágio de terraços atômicos, mostrada na figura 6b. Pela imagem uniforme da fase, podemos observar que os terraços possuem apenas uma terminação o que indica que o tratamento em água e ácido são eficientes em remover as terminações de SrO, como esperado.

Prosseguindo com o *annealing*, observamos a aparição de buracos semelhantes a bolhas nos terraços (figura 6c). Neste estágio, a fase volta a ser irregular, indicando mais de um tipo de terminação. Este fenômeno parece corresponder com segregação seguida de evaporação das terminações de TiO₂, relatada na literatura [10]. Junto com a formação destas bolhas observamos também o início da formação de estruturas retangulares, como mostrado na figura 6d. Prolongando o tempo de *annealing*, podemos ver estas estruturas completamente formadas na superfície (figura 6e). Em diversos trabalhos é relatado que ao chegar neste estágio morfológico, a superfície do STO é terminada em SrO devido à perda das terminações de TiO₂ e ao do transporte do SrO do *bulk* para a superfície. Prolongando ainda mais o *annealing* observamos que as estruturas retangulares se tornam menos definidas e que a fase se torna mais irregular (figura 6f).

Realizamos medidas de XPS em substratos com diferentes superfícies. As medidas foram realizadas no ângulo mágico $\theta \approx 54,75$. Em todas as amostras obtivemos os picos Sr 3d e Ti 2p, que indicam a presença dos dois elementos nas primeiras camadas dos substratos. Na figura 7 são apresentados os picos Sr 3d e Ti 2p de três substratos de STO. Os índices *b*, *c* e *f*

são referentes às amostras apresentadas da figura 7, que possuem superfícies indicativas de terminações de TiO_2 , TiO_2 com SrO , e SrO , respectivamente.

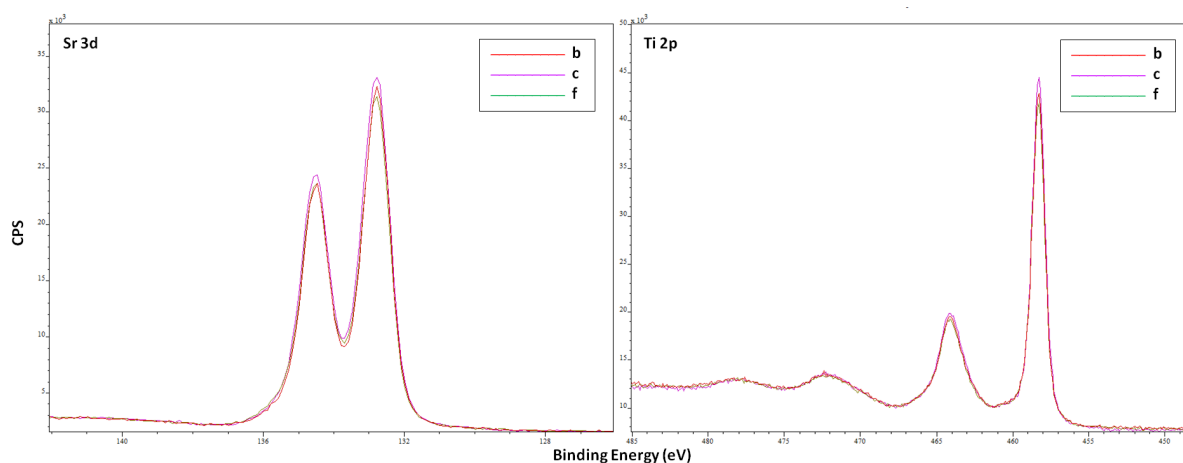


Figura 7: Medidas XPS de substratos de STO. À esquerda pico Sr 3d, à direita pico Ti 2p. Os índices são referentes às amostras apresentadas na figura 6.

Observando os picos da figura 7 percebe-se que eles possuem intensidades similares nas três amostras, apesar delas possuírem superfícies com morfologias diferentes. Calculando as áreas destes dois picos e dividindo-as pelo fator de sensibilidade de cada elemento, concluímos que as três amostras apresentam uma concentração de $\frac{Sr}{Sr+Ti}$ de aproximadamente 0,56. Seguindo a mesma análise, todas as outras amostras tratadas apresentaram uma concentração muito próxima a esta, entre 0,56 e 0,57. Isso indica que todas as amostras possuem uma maior concentração de Sr na superfície e em proporções similares, de forma que não conseguimos relacionar a morfologia à estequiometria das superfícies.

4 Comentários Finais e Perspectivas

Os resultados das medidas de AFM dos substratos de STO mostram que há, de fato, uma relação entre tempo de *annealing* e a morfologia da superfície formada após tratamento, de forma que já conseguimos obter superfícies com morfologia adequada para crescimento de filmes finos. Entretanto, as medidas de XPS ainda não apresentaram resultados conclusivos quanto a estequiometria das superfícies, pois todas as amostras apresentaram uma proporção similar de Sr e Ti.

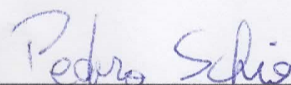
Portanto, pretendo dar continuidade a este projeto prosseguindo com as medidas de XPS que já estão sendo realizadas nos substratos de STO. Pretendemos também iniciar um estudo em ângulo das medidas XPS, uma vez que um estudo similar foi apresentado na literatura e obteve sucesso em analisar diferentes concentrações de Sr e Ti nas superfícies do STO [11]. Após a conclusão desta relação entre estequiometria e morfologia das superfícies, pretendo iniciar o crescimento dos filmes finos de LCO+O por PLD, técnica com a qual já estou tendo contato, e por fim caracterizá-los por AFM, XPS, difração de raios x, transporte e espectroscopia de fotoemissão resolvida em ângulo (*angle-resolved photoemission spectroscopy* - ARPES)

Campinas, 03 de junho de 2017

Parecer sobre relatório parcial de Iniciação científica Karine Silva Alcântara

Gostaria de parabenizar a aluna Karine Alcântara Silva pelo excelente trabalho desenvolvido durante sua iniciação científica junto ao grupo de Superfícies e Interfaces de Materiais Multifuncionais do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron(LNLS). O trabalho trata do crescimento e estudo espectroscópico de filmes finos da família $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$. Conforme descrito em seu primeiro relatório, a aluna se dedicou primeiramente a estudar a superfície dos substratos de SrTiO_3 e de processos para estabilização de terminação específica na superfície do substrato. Os resultados preliminares indicam que o tempo de tratamento térmico causa modificações na morfologia do filme sugerindo a formação da terminação almejada. Nesta segunda versão do relatório a técnica de XPS foi utilizada para determinação da estequiometria da superfície. O resultado não foi conclusivo provavelmente por necessitar de um estudo com variação do ângulo entre superfície das amostras e o analisador.

Atenciosamente,



Dr Pedro Schio de Noronha Muniz

Pesquisador associado U11-PGM

Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais

pedro.schio@lnls.br (+55) (19) 3512 1051

5 Referências

- [1] C. Chaillout, S. Cheong, Z. Kisk, M. Lehmann, M. Marezio, B. Morosin, and J. E. Schirber, *Physica C* **158** (1989).
- [2] N. Poccia, M. Chorro, A. Ricci, W. Xu, A. Marcelli, G. Campi, and A. Bianconi, *Applied Physics Letters* **104** (2014).
- [3] P. Seong-Tae, K. WeeKyung, K. Hyun-Tak, and J. Y. Sun, *Bulletin of the Korean Chemical Society* **29** (2008).
- [4] J. G. Connell, B. J. Isaac, D. R. Strachan, and S. A. Seo, *Applied Physics Letters* **101** (2012).
- [5] H. Hansma, *Research on biological atomic force microscopy*, URL <http://web.physics.ucsb.edu/~hhansma/biomolecules.htm>.
- [6] *Pulsed laser deposition abstract*, URL http://groups.ist.utl.pt/rschwarz/rschwarzgroup_files/PLD_files/PLD.htm.
- [7] J. Horton, *Research projects*, URL <http://faculty.chem.queensu.ca/people/faculty/horton/research.html>.
- [8] *Introdução à técnica de espectroscopia fotoeletrônica por raios x (XPS)* (2011).
- [9] M. Kareev, S. Prosandeev, J. Liu, A. Kareev, J. W. Freeland, M. Xiao, and J. Chakhalian, *Applied Physics Letters* **93** (2008).

- [10] F. Sánchez, C. Ocal, and J. Fontcuberta, *Chemical Society Reviews* **43** (2014).
- [11] C. Baeumer, X. C., F. Gunkel, N. Raab, R. Heinen, A. Koehl, and R. Dittmann, *Scientific Reports* **5** (2015).