

**CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE KNbO_3 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-5}$
Y MULTICAPAS DE AMBOS MATERIALES FABRICADAS POR DEPOSICIÓN CON LÁSER
PULSADO (PLD)**

Por:

MARIA CRUCELLY SALAZAR ARISTIZABAL

Tesis sometida en cumplimiento parcial
de los requisitos para el grado de

MAESTRO EN CIENCIAS

En

Física

**UNIVERSIDAD DE PUERTO RICO
RECINTO UNIVERSITARIO DE MAYAGÜEZ
2005**

Aprobada por:

Pablo Marrero, Ph.D.
Presidente, Comité Graduado

Fecha

Félix Fernández, Ph.D.
Miembro, Comité Graduado

Fecha

Rafael A. Ramos, Ph.D.
Miembro, Comité Graduado

Fecha

Wilfredo Quiñones, Ph.D.
Representante de Estudios Graduados

Fecha

Félix E. Fernández, Ph.D.
Director Departamento de Física

Fecha

ABSTRACT

In this thesis we discuss results of the growth of thin films of KNbO_3 and $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ and multilayer of both materials by the PLD method (Pulsed Laser Deposition) under specific pressure, temperature and frequency conditions as well substrate-target separation distances. The samples were grown over substrates of MgO (100) at 600 °C and 700 °C and KTaO_3 (100) at 600 °C and 740 °C with different deposition times. The samples were characterized by X ray diffraction, atomic force microscope and Raman spectroscopy. X ray spectra show that the ferroelectric material grows with a (hk0) preferred orientation and that the superconductor grows with the c axis perpendicularly to the substrate with a (00l) preferred orientation. Both materials were crystallized in orthorhombic structure. The obtained grain size by X ray and AFM matches for both materials at approximately 42 nm for KNbO_3 and 35 nm for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. The found oxygen content for the superconducting samples was $7-\delta = 6.85$ according to the X ray and $7-\delta = 6.89$ according to the Raman results. The Raman spectra shows clearly the typical vibrational modes of oxygen, $\text{O}(2,3)$ at 336 cm^{-1} and $\text{O}(4)$ at 500 cm^{-1} .

RESUMEN

En este trabajo de tesis se reporta el crecimiento de películas delgadas de KNbO_3 y $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ y multicapas de ambos materiales por el método de PLD (deposición por láser pulsado) bajo condiciones específicas de presión, temperatura, frecuencia, energía y distancia de separación blanco-sustrato. Las muestras fueron crecidas sobre sustratos de MgO (100) a 600 y 700 °C y KTaO_3 (100) a 600 y 740 °C con diferentes tiempos de deposición. Las muestras fueron caracterizadas con difracción de rayos X, microscopio de fuerza atómica y espectroscopía Raman. Los espectros de rayos X indican que el material ferroeléctrico creció con orientaciones preferenciales (hk0) y que el superconductor crece con el eje c perpendicular al sustrato, con orientaciones (00l). Ambos materiales cristalizaron en estructura ortorrómbica. El tamaño de grano, obtenido por rayos X y por AFM, es parecido para ambos materiales aproximadamente 42 nm para el KNbO_3 y 35 nm para el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. El contenido de oxígeno encontrado para las muestras superconductoras fue $7-\delta = 6.85$ según rayos X y $7-\delta = 6.89$ según los resultados de Raman. El espectro de Raman muestra claramente los modos típicos vibracionales del oxígeno, el O (2,3) en 336 cm^{-1} y el O (4) en 500 cm^{-1} .

AVISO DE DERECHO DE AUTOR

Por este medio autorizo a la Biblioteca de la Universidad de Puerto Rico, Recinto Universitario de Mayagüez, la copia parcial o total de este documento, con uso exclusivo para fines investigativos.

DEDICATORIA

A Dios que me acompaña en todo momento.

A mis padres: Miguel y Margarita

A mis Hermanos: Sonia, Aldemar, Adriana y Leandro

*por el amor, confianza y apoyo incondicional en todas las etapas de
mi vida*

*A Julián Alexander que aunque todavía no nace es la mayor alegría
en mi vida*

A Gerardo

Los amo mucho

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darme la fuerza y la sabiduría para alcanzar esta meta en mi vida.

A mis padres, hermanos y sobrinos que a pesar de la distancia siempre me han brindado su amor, cariño, apoyo y comprensión incondicional.

A Gerardo por su amor, comprensión y compañía en esta etapa de mi vida.

Al Dr. Pablo Marrero por su gran colaboración y orientación en el transcurso de mis estudios de maestría y desarrollo de la tesis.

Al Señor Alfredo Moreu por colaborarme con el diseño y fabricación de los instrumentos necesarios para la elaboración de las muestras y por sus buenos consejos.

Al Dr. Félix Fernández por su orientación y por facilitarme los equipos necesarios para el desarrollo de mi tesis.

A mis amigos, Arismendy, Rolando, Sandra y Carolina por brindarme su apoyo, colaboración y consejos en este transcurrir de mi vida.

A la Universidad de Puerto Rico Recinto Universitario de Mayagüez, por brindarme la oportunidad de lograr mi superación académica.

A todos los profesores que en el transcurso de la maestría me brindaron su enseñanza.

TABLA DE CONTENIDO

DECLARACIÓN DE DERECHOS DE AUTOR.....	IV
DEDICATORIA.....	V
AGRADECIMIENTOS.....	VI
LISTA DE TABLAS.....	IX
LISTA DE FIGURAS.....	X
CAPITULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
CAPITULO 2. TRABAJOS PREVIOS.....	3
CAPITULO 3. MARCO TEÓRICO.....	8
3.1 Perovskitas.....	8
3.2 Superconductividad.....	10
3.3 Ferroelectricidad.....	15
3.4 Los materiales.....	19
3.4.1 El KNbO_3	20
3.4.2 El $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	22
3.5 Deposición por láser pulsado (PLD).....	26
3.5.1 Introducción al PLD.....	26
3.5.2 Descripción de PLD.....	26
3.5.3 Estudio de los procesos de PLD.....	27
3.5.4 La nucleación y crecimiento de las películas delgadas.....	29
3.5.5 Multicapas usando PLD.....	31
3.5.6 Ventajas de PLD.....	31
3.6 Técnicas de caracterización.....	33
3.6.1 Difracción de Rayos X (XRD).....	33
3.6.2 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).....	35

3.6.3 Espectroscopia Raman.....	37
CAPITULO 4. PARTE EXPERIMENTAL.....	41
4.1 El sistema de deposición.....	41
4.2 Los blancos.....	42
4.3 Los sustratos.....	46
4.4 Procedimiento utilizado en la fabricación de las películas delgadas.....	47
4.5 Parámetros óptimos para el crecimiento de los materiales.....	49
CAPITULO 5. RESULTADOS Y ANALISIS.....	51
5.1 Difracción de Rayos X (XRD).....	51
5.1.1 KNbO_3	51
5.1.2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	57
5.1.3 Multicapas de los materiales KNbO_3 y $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	60
5.1.3.1 Bicapas: ferroeléctrico-superconductor (F-S) y superconductor-ferroeléctrico (S-F).....	61
5.1.3.2 Tricapas: ferroeléctrico-superconductor –ferroeléctrico (F-S-F) y superconductor-ferroeléctrico-superconductor (S-F-S).....	63
5.2 Microscopía de fuerza atómica (AFM).....	65
5.2.1 KNbO_3	65
5.2.2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	67
5.3 Microscopía Raman de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	69
CAPITULO 6. CONCLUSIONES.....	71
BIBLIOGRAFIA.....	74

LISTA DE TABLAS

Tabla 3.1 Temperaturas críticas y campos magnéticos críticos de algunos materiales superconductores.....	13
Tabla 3.2 Temperaturas críticas de algunos cristales ferroeléctricos.....	19
Tabla 3.3 Constantes de red para el KNbO_3	21
Tabla 3.4 Índices de refracción de KNbO_3 a temperatura ambiente.....	22
Tabla 3.5 Coeficientes no lineales de KNbO_3	22
Tabla 3.6 Coeficientes electro-ópticos para KNbO_3 a temperatura ambiente.....	22
Tabla 3.7 Constantes dieléctricas de KNbO_3 a temperatura ambiente.....	22
Tabla 3.8 Constantes de red para el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	25
Tabla 3.9 Parámetros típicos del superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	25
Tabla 4.1 Parámetros de fabricación de los blancos.....	43
Tabla 4.2 Parámetros de los sustratos utilizados.....	47
Tabla 4.3 Parámetros óptimos para el crecimiento de los materiales.....	49
Tabla 5.1 Tamaño del grano obtenido por diferentes métodos para el KNbO_3 y el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	68

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 Representación esquemática de la estructura cristalina de la celda unidad tipo Perovskita.....	8
Figura 3.2 Cristal tipo perovskita.....	9
Figura 3.3 Comportamiento de un superconductor tipo II.....	14
Figura 3.4 Ciclo de histéresis ferroeléctrico (P-E).....	17
Figura 3.5 Vista frontal de la estructura cristalina de la perovskita. a) Por encima de 120°C b) Por debajo de 120°C.....	17
Figura 3.6 Estructura de KNbO_3	21
Figura 3.7 Estructura de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	23
Figura 3.8 a) Representación de los diferentes parámetros de la celda unidad de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ frente al contenido de oxígeno. b) T_c en función del contenido de oxígeno.....	24
Figura 3.9 Esquema de un sistema de PLD.....	27
Figura 3.10 Representación de la interacción láser blanco.....	28
Figura 3.11 Modos de crecimiento de películas delgadas. a) Frank-Van derMerwe. b) Volver-Weber. c) Stranki-Krostanov.....	30
Figura 3.12. Difracción de rayos X en los planos cristalinos de un sólido.....	34
Figura 3.13 Componentes del microscopio de fuerza atómica (AFM).....	36
Figura 3.14 Fuerza de interacción entre los átomos de la punta y la muestra en el AFM...	37
Figura 3.15 Bandas Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes.....	40
Figura 4.1 Cámara de deposición de acero inoxidable.....	41
Figura 4.2 Láser de Excimeros KrF.....	42
Figura 4.3 Espectro de difracción de rayos X del blanco KNbO_3 . a) Blanco comercial. b) Blanco fabricado en el laboratorio.....	44
Figura 4.4 Espectro Difracción de rayos X del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	45

Figura 4.5 Blancos utilizados.....	45
Figura 5.1 espectro de difracción de rayos X de una muestra de KNbO_3 crecida sobre un sustrato de KTaO_3 (100) (a) De $20 - 50^\circ$. (b) De $21.2 - 23^\circ$. (c) De $44.2 - 46^\circ$	52
Figura 5.2 Espectro de difracción de rayos X de una película de KNbO_3 crecida sobre un sustrato de MgO (100), con un “rocking curve” para la reflexión típica de (110).....	53
Figura 5.3 Superposición de los espectros de rayos X de las figuras 5.1(a) y 5.2.....	54
Figura 5.4 Espectro de difracción de rayos X de una películas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crecida sobre un sustrato de MgO (100) a una temperatura de 600°C	55
Figura 5.5 Espectro de difracción de rayos X de una películas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crecida sobre un sustrato de MgO (100) a una temperatura de 700°C	56
Figura 5.6 Espectro de difracción de rayos X de una muestra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crecida sobre un sustrato de KTaO_3 (100) a una temperatura de 600°C (a) De $13 - 60^\circ$ con un “rocking curve” típico para la reflexión (005). (b) De $21.5 - 23^\circ$. (c) De $44 - 48^\circ$	57
Figura 5.7 Superposición de los espectros de rayos X de las figuras 5.4, 5.5 (b) y 5.6(a)	59
Figura 5.8 Superposición de las figuras 5.2 y 5.4 , muestras crecidas sobre MgO (100) a una temperatura de 600°C	60
Figura 5.9 Espectro de difracción de rayos X de una bicapa de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{KNbO}_3$ crecida sobre MgO (100) a una temperatura de 600°C	61
Figura 5.10 Espectro de difracción de rayos X de una bicapa de $\text{KNbO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crecida sobre MgO (100) a una temperatura de 600°C	62
Figura 5.11 Espectro de difracción de rayos X de una tricapa de $\text{KNbO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{KNbO}_3$ crecida sobre MgO (100) a una temperatura de 600°C	63
Figura 5.12 Espectro de difracción de rayos X de una tricapa de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{KNbO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crecida sobre MgO (100) a una temperatura de 600°C	64
Figura 5.13 Imagen de AFM de una muestra de KNbO_3 de $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ (a) En dos dimensiones (b) En tres dimensiones.....	66

Figura 5.14 Imagen AFM de una muestra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ de $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ (a) En dos dimensiones (b) En tres dimensiones.....	67
Figura 5.15 Espectro de Raman de muestras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crecidas sobre diferentes sustratos y diferentes temperaturas.....	70

CAPÍTULO 1.

INTRODUCCIÓN

Las Perovskitas son cerámicas que combinan elementos metálicos con no metálicos. Este tipo de estructura fue descrito en términos cristalográficos en 1925. Las perovskitas cubren toda la gama de propiedades eléctricas, como son aislantes, semiconductores, ferroeléctricos, superconductores y conductores superiónicos. Los materiales que tienen estructura perovskita de la forma ABO_3 , como son el $CaTiO_3$, $BaTiO_3$, $SrTiO_3$ y $KNbO_3$, se presentan como materiales ferroeléctricos. Los que tienen estructura perovskita de la forma $ABO_{3-\delta}$ (llamados perovskitas deficientes en oxígeno) como el $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ y su precursor no oxigenado $YBa_2Cu_3O_6$ se presentan como materiales superconductores. En este trabajo, los materiales que se estudiaron fueron el ferroeléctrico $KNbO_3$ y el superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, los cuales tienen estructura perovskita.

El niobato de potasio es de gran interés por sus propiedades eléctricas, electro-ópticas y ópticas no lineales. Es un material ferroeléctrico por debajo de 435°C , piroeléctrico, piezoeléctrico, y posee una alta constante dieléctrica. Teniendo en cuenta sus propiedades ópticas no lineales se puede utilizar para obtener un generador de segunda armónica. El material cambia su índice de refracción al aplicarse un voltaje. Se han realizado varios trabajos de investigación con el niobato de potasio, especialmente en películas delgadas, como indican en sus trabajos Christen et al. [1], Chow et al. [2], Zaldo et al. [3]. Estos investigadores crecieron sus películas delgadas por el método de PLD y por "Ion Beam Sputtering" y las caracterizaron con difracción de rayos X (XRD), retrodispersión de Rutherford (RBS), SEM, espectroscopía Auger, espectroscopía Raman y TEM.

El superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ es conocido también como Y-123, YBACUO o simplemente YBCO. Este es uno de los materiales superconductores de alta temperatura más estudiado y es utilizado en varios campos de investigación y en aplicaciones tecnológicas como son la fabricación de limitadores de corriente permitiendo la fabricación de dispositivos más pequeños que soporten grandes corrientes en estado superconductor, electroimanes de elevado campo magnético, detectores de microondas, motores eléctricos, cables superconductores. Trabajos relacionados al $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ han sido realizados por Chen et al. [4], Pelka et al. [5], Farnan et al. [6], Seongsik et al [7] depositando el material en películas delgadas por los métodos de PLD y por “Ion Beam Sputtering” y las cuales se caracterizaron con difracción de rayos X, espectroscopia Auger, espectroscopia Raman, auto-inductancia y la técnica de resistencia de cuatro puntos. Otros investigadores realizaron deposición de multicapas utilizando tanto el KNbO_3 como el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ con otros materiales (LaNiO_3) (Sun et al [8], Soble et al [9]). Estos utilizaron los métodos mencionados anteriormente y caracterizaron las multicapas con difracción de rayos X, retrodispersión de Rutherford, espectroscopia Auger y TEM.

En la presente investigación se estudió el crecimiento de películas delgadas de KNbO_3 y de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, así como de multicapas de ambos materiales utilizando el método de deposición de láser pulsado (PLD) y para la caracterización se utilizaron las siguientes técnicas: Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía de fuerza atómica (AFM) y Espectroscopia Raman.

CAPÍTULO 2

TRABAJO PREVIOS

Diversos son los estudios que se han realizado a los cristales cerámicos de tipo perovskita ABO_3 y $ABO_{3-\delta}$ se han crecido los materiales utilizando diferentes métodos como: “sputtering”, PLD, CVD “chemical vapor deposition” etc. y han sido caracterizados usando diferentes técnicas. A continuación se mencionan algunos de estos trabajos que se tomaron como objeto de comparación y discusión en el proceso de análisis de esta investigación.

Christen et al. [1] crecieron películas delgadas de $KNbO_3$ (niobato de potasio) y $KNbO_3/KTaO_3$ (niobato de potasio/ tantalato de potasio) sobre $KTaO_3$ (100) por el método de PLD, en un rango de temperatura de 650-800°C, usando una fluencia de 1.5- 3 J/cm², y una frecuencia de 3.3 pulsos/s, la presión de oxígeno durante la deposición fue de 100 mtorr y la distancia de separación entre el sustrato y el blanco fue 6 cm. El análisis se realizó con difracción de rayos X y retrodispersión de Rutherford. Los resultados mostraron que a temperatura ambiente las películas del $KNbO_3$ resultantes tienen estructura ortorrómbica con parámetros de red $a = 3.975 \text{ \AA}$, $b = 4.001 \text{ \AA}$ y $c = 4.055 \text{ \AA}$.

Chow et al. [2] crecieron películas delgadas de $KNbO_3$ sobre los sustratos $KTaO_3$ (100), $MgAl_2O_4$ (100) y MgO (100) usando “ion beam sputtering” en un rango de temperaturas de 650-700 °C, y una presión de oxígeno de 1×10^{-4} torr. Sus resultados muestran que todas las películas tenían estructura ortorrómbica con orientación (110) y parámetros de red $a = 5.721 \text{ \AA}$, $b = 5.695 \text{ \AA}$ y $c = 3.973 \text{ \AA}$. Todas las películas tenían deficiencia de potasio con una proporción de K a Nb en el rango de 0.7- 0.95.

Zaldo et al. [3] crecieron películas delgadas de KNbO_3 sobre sustratos de MgO (100) por PLD, usando un láser de excímeros operado a longitud de onda de 248 nm, a una frecuencia de 5 Hz. La fluencia usada fue 2.5 J/cm^2 y el rango de temperatura de deposición entre 650-700 °C. La distancia de separación entre el blanco y el sustrato fue de 6 cm. La presión parcial de oxígeno fue de 150 mtorr. El análisis realizado a las muestras con microsonda electrónica y retrodispersión de Rutherford indica una pérdida progresiva del potasio al aumentar la distancia de separación del blanco al sustrato. La difracción de rayos X mostró orientación de las películas (110) perpendicular a la superficie del sustrato.

Chen et al. [4] caracterizaron por micro-espectroscopía Raman películas delgadas de 16, 28, 40, 80 y 200nm de grosor del material superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crecido sobre YSZ “yttrium-stabilized zirconia” (001) por el método de PLD con un láser de excímeros operado a longitud de onda de 248nm, a una frecuencia de 5 Hz. La fluencia utilizada fue 2 J/cm^2 y la temperatura de deposición fue 710 °C. La presión de oxígeno durante la deposición fue 0.21 mbar y la distancia entre el blanco y el sustrato de 4.8 cm. Los resultados indican que existe una fuerte dependencia entre el grosor de la película y la orientación del eje c siendo su mayor orientación cuando la película tiene un grosor de 80nm.

Pelka et al. [5] realizaron difracción de rayos X a películas delgadas del superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ depositada sobre sustratos monocristalinos de Si (100), LaAlO_3 (110) y vidrio por el método de PLD, usando un láser de excímeros de KrF. Utilizaron una fluencia de 1.5 J/cm^2 y una presión de oxígeno de 400 m Torr. La temperatura de deposición fue 300 K y frecuencia de pulsos del láser fue 10 Hz. Los patrones de difracción de rayos X mostraron películas amorfas.

Farnan et al [6] crecieron películas delgadas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre sustratos de MgO (100) por el método de PLD, usando un láser de excímeros KrF con energía de más de 630 mJ, en conjunto con un portablancos con capacidad para varios blancos que giraba libremente y un sustrato calentado en una cámara de vacío operada a presiones de aproximadamente 10^{-6} mbar. Estas películas fueron caracterizadas con espectroscopía Auger, difracción de rayos X y la técnica de resistencia de cuatro puntos. Se encontró una interesante relación entre la tasa de deposición, la topografía del sustrato y la oxigenación del blanco en la determinación de la calidad de las películas.

Seongsik et al [7] realizaron un estudio con micro-espectroscopia Raman y difracción de rayos X a diferentes películas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ completamente oxigenadas crecidas sobre sustratos de MgO (100) por el método de PLD con temperaturas entre 680- 800°C. El espectro de rayos X de estas películas mostró una clara orientación en eje c perpendicular al sustrato. Sin embargo el espectro de Raman reveló modos de defectos en 594 y 243 cm^{-1} , con el incremento en la temperatura de deposición.

Sun et al. [8] crecieron multicapas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{I}/\text{LaNiO}_3$ sobre sustratos de SrTiO_3 (100), (donde I es un aislante y se usaron SrTiO_3 , CeO_2 , y EuCuO_4) por el método de PLD usando un láser de excímeros KrF , a una fluencia de energía de 3 J/cm^2 con una frecuencia de 8Hz. La presión de oxígeno usada fue de 0.1 -0.3 mbar y el rango de temperatura de deposición entre 640-750 °C. La distancia de separación entre el blanco y el sustrato fue de 4.5 cm. La difracción de rayos X mostró orientación (00l) en todas las películas. El YBCO exhibió buenas propiedades superconductoras con una temperatura de transición de 82 K y un ancho de transición menor que 1.5 K.

Soble et al [9] depositaron bicapas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ / KNbO_3 sobre sustratos de MgO (100) usando el método de “ion-beam sputtering”. Al caracterizar las muestras con el microscopio electrónico de transmisión y difracción de rayos X, se encontró que las películas crecieron epitaxialmente. El KNbO_3 creció con la dirección [001] perpendicular a la superficie del sustrato y el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ creció orientado con el eje c perpendicular a la película de KNbO_3 . La espectroscopia de retrodispersión de Rutherford indica que no hay una difusión notable del potasio dentro de la película de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ni sobre el sustrato MgO .

Pavlenko et al. [10] desarrollaron un modelo fenomenológico de la periodicidad de las heteroestructuras ferroeléctrico-superconductor, donde las capas superconductoras son representadas por dos planos con una posibilidad de transferencia de carga entre los planos y el interior de la capa. Se analizó el caso cuando la temperatura de transición ferroeléctrica es menor que la temperatura de transición superconductor ($T_{cf} < T_{cs}$). Este fenómeno se observa también en aisladores complejos de aleaciones de perovskita tales como $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{TiO}_3$ (BST) acoplados a superconductores de alta temperatura. El sistema se analizó para diferentes grosores de las películas FE-S, demostrando el cambio dramático de la topología de los diagramas de fase con una variación del grosor de las capas. Los resultados son aplicados en los procesos de crecimiento de películas de materiales superconductores a altas temperaturas sobre aleaciones de perovskitas que exhiben propiedades ferroeléctricas a bajas temperaturas.

Pavlenko et al. [11] presentaron una técnica de heteroestructuras periódicas que contienen películas superconductoras (S) entre capas ferroeléctricas (FE). Mostraron que la polarización ferroeléctrica en la geometría confinada considerada permite alcanzar sustancialmente la más

fuerte modulación de densidad de portadores y una temperatura de transición a la fase superconductora comparada a los bicapas de FE-S , típicamente usadas en transistores FETs (transistores de efecto campo, que son dispositivos en los que la corriente se controla mediante voltaje) ferroeléctricos superconductores.

CAPÍTULO 3

MARCO TEORÍCO

3.1 Perovskitas

Las perovskitas son óxidos cerámicos que combinan elementos metálicos con no metálicos. El primer óxido con este tipo de estructura que fue descubierto fue CaTiO_3 . Este fue descrito en términos cristalográficos por primera vez en 1925. El ordenamiento atómico en este mineral, que es uno de los más abundantes de la tierra, puede describirse como un empaquetamiento fcc de cationes A metálicos y aniones O no metálicos con un catión metálico pequeño B ocupando los huecos octaédricos generados por los aniones. En base a esta descripción se suele representar a la estructura de tipo perovskita como ABO_3 y asignarle una celda cúbica, en cuyo centro se coloca el catión A, los cationes B ocupan las ocho esquinas y los aniones ocupan los puntos medios entre los cationes B. A éstos se les llama perovskitas ideales. , El índice de coordinación del catión B será por lo tanto seis, mientras que el del catión A será 12. (Ver figuras 3.1, 3.2). El balance de cargas indica que los estados de oxidación de A y B deben sumar 6+.[24]

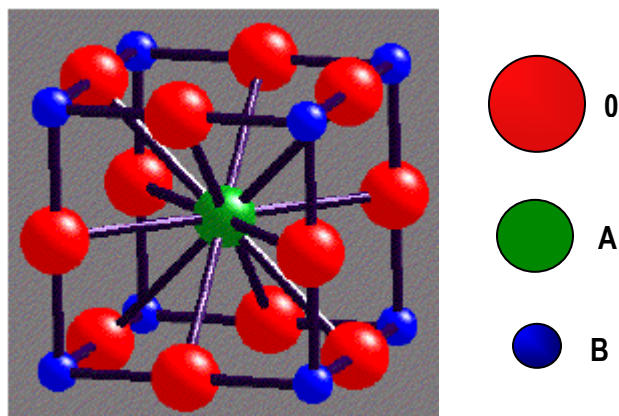


Figura 3.1. Representación esquemática de la estructura cristalina de la celda unidad de Perovskita [12]

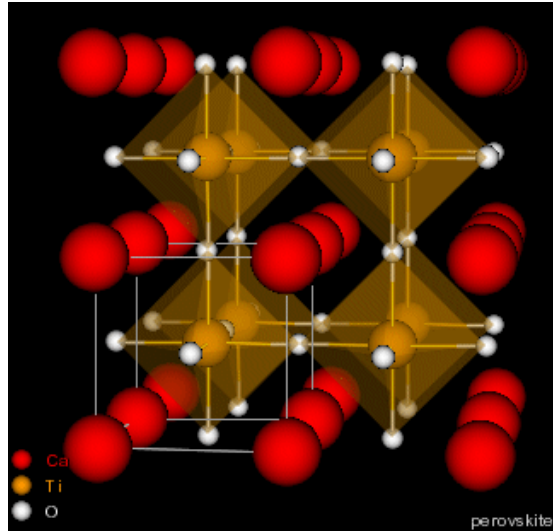


Figura 3.2: Cristal tipo perovskita [13]

Las perovskitas ideales son aislantes y, como los tres ejes del cubo son idénticos, poseen isotropía de las propiedades eléctricas, ópticas y mecánicas. En muchas perovskitas, sin embargo se observan distorsiones debido a que el catión A es pequeño en comparación con los cationes B, lo que provoca que los aniones O y los cationes B se desplacen ligeramente en direcciones opuestas por debajo de cierta temperatura (temperatura crítica o de Curie), cambiando su estructura de cúbica a ligeramente tetragonal y creando pequeños momento dipolares [14, 24].

Dentro de los materiales que tienen estructura perovskita (ABO_3) se encuentran: $CaTiO_3$, $BaTiO_3$, $SrTiO_3$, $KNbO_3$, $PbTiO_3$, $LiTaO_3$, $LiNbO_3$, los cuales presentan ferroelectricidad. El estudio de materiales que poseen este tipo de estructura ha aumentado considerablemente debido a sus propiedades ópticas, magnéticas, magnetoresistivas y eléctricas.

Casi todas las estructuras cristalinas están asociadas con unas propiedades eléctricas específicas, mientras que las perovskitas cubren toda la gama: aislantes, semiconductores,

conductores superiónicos (en los que son iones en lugar de electrones los que establecen un flujo de corriente eléctrica), conductores semejantes a metales y superconductores.

Existen en la naturaleza estructuras de tipo perovskita deficientes en cationes o aniones, siendo común encontrar composiciones que se aparten mucho de ABO_3 . Sin embargo, se han preparado un gran número de compuestos cuya base estructural es la de perovskita, con deficiencias de oxígeno del orden hasta del 30 %. Estas son las llamadas perovskitas oxígeno-deficientes, cuya fórmula general es $\text{ABO}_{3-\delta}$. En ellas, la suma de estados de oxidación de A y B es menor que 6+, generándose un desbalance de carga que se neutraliza mediante la eliminación de un número de átomos de oxígeno.

El material superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ y su precursor no oxigenado $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ son descritos como perovskitas deficientes en oxígeno, donde puede verse que se ha triplicado la base de perovskita y se han generado vacancias de oxígeno.

3.2 Superconductividad

La superconductividad es un estado en el que algunos materiales, en ciertas condiciones de temperatura, campo magnético e intensidad de corriente eléctrica, tienen resistencia eléctrica nula y excluyen parcial o totalmente el campo magnético.

La temperatura por debajo de la cual la resistencia eléctrica de un material superconductor es cero se denomina temperatura crítica (T_c). Por encima de esta temperatura, al material se le conoce como “normal”, y por debajo de T_c , se dice que es superconductor. Además de la temperatura el

estado superconductor también depende de otras variables, como son el campo magnético (H) y la densidad de corriente (J). De este modo, para que un material sea superconductor, la temperatura crítica del material, su campo magnético y su densidad de corriente no deben ser mayores de unos valores específicos para cada caso (H_c y J_c respectivamente), ya que para cada material superconductor, existe una superficie crítica en el espacio de T, H y J (temperatura, campo magnético y densidad de corriente) [14].

En el siglo XIX los científicos tenían un interés muy grande en licuar todos los gases conocidos hasta ese momento, lo cual se podía lograr sólo a temperaturas por debajo de 0°C . La licuefacción de los gases permitía estudiar los fenómenos que se presentaban en los materiales a temperaturas muy bajas.

En 1845 Michael Faraday perfeccionó la técnica de licuar gases; sin embargo esa técnica no resultaba útil para la licuefacción del helio, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno, metano, monóxido de carbono y óxido nítrico que eran los únicos gases que faltaban por licuar de todos los conocidos en esa época. Entre 1867-1898 se logró la licuefacción del hidrógeno y el oxígeno. Pero fue en 1908, cuando Heike Kamerling Onnes pudo obtener helio líquido, el cual tiene una temperatura de ebullición de 4.22K, lo que abrió paso al descubrimiento de la superconductividad.

Con el helio líquido Kamerling Onnes pudo ya disponer de un baño térmico a muy bajas temperaturas y se dispuso a investigar las propiedades de la materia a esas temperaturas. Seleccionó, como uno de los temas de su investigación a bajas temperaturas, el comportamiento de la resistividad eléctrica de los metales. El primer metal en ser estudiado fue el mercurio (por ser uno de los metales más puros en esa época). La resistencia eléctrica de éste decrecía

bruscamente a cero a la temperatura de 4.2 K, lo que indicaba que pasaba a un nuevo estado, al cual Onnes llamó superconductor, por esa propiedad extraordinaria de resistencia cero.

A pesar de los grandes avances realizados, la teoría del estado superconductor tardó más de 40 años en desarrollarse. Fue en 1957 cuando los físicos estadounidenses John R. Schrieffer, Leon N. Cooper y John Bardeen postularon la Teoría BCS (iniciales de cada apellido), cuya característica fundamental es la formación de estados de dos electrones ligados llamados pares de Cooper. Este trabajo les mereció el Premio Nobel de Física en 1972 [42].

En 1986 Alex. Müller y Geogr Bednorz, investigadores del IBM Research Laboratory, crearon un compuesto cerámico superconductor ($\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ con $x \approx 0.2$) con la más alta temperatura crítica registrada hasta entonces (30 K) y con estructura de perovskita. Este descubrimiento, que los hizo merecedores del Premio Nóbel de Física en 1987, dio pie a la búsqueda de materiales superconductores entre los materiales cerámicos, consiguiéndose al poco tiempo materiales superconductores a temperaturas críticas superiores a los 77 K, la barrera tecnológica del nitrógeno líquido. Esta nueva familia de superconductores, llamados superconductores de alta temperatura o HTSC (los que poseen temperatura crítica que sobrepasa los 30 K que es el límite de los superconductores clásicos), incrementó las expectativas de aplicación mostrando un enorme potencial de utilización en la industria y en los mercados de la electricidad, la electrónica y el magnetismo.

No tardaron en aparecer ligeras variaciones del sistema cuprato ($\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$). Científicos encabezados por C.W. Paul Chu de la Universidad de Alabama (Huntsville, USA) en colaboración con un grupo de la Universidad de Houston, substituyeron el lantano por itrio consiguiendo el

compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) con T_c de 92 K . Esto fue un acontecimiento importante en la superconductividad de alta temperatura, debido a que la temperatura de transición de este compuesto es mayor que la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (77 K), un refrigerante que se consigue fácilmente, es económico y mucho más fácil de manejar que el helio líquido [43].

El interés en este tipo de materiales (HTCS) se debe especialmente a que: los óxidos metálicos son relativamente fáciles de fabricar y, en consecuencia, pueden investigarse en laboratorios y universidades pequeñas; tienen valores de temperatura crítica (T_c) muy altos y campos magnéticos críticos (H_c) sumamente elevados (más grandes que 100 T(teslas)); sus propiedades y los mecanismos responsables de su comportamiento superconductor representan un gran reto para los teóricos y por su considerable importancia tecnológica.

Las temperaturas críticas de superconducción de algunos metales, determinados compuestos intermetálicos, y de nuevos compuestos cerámicos se citan en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Temperaturas críticas y campos magnéticos críticos (a temperatura de 0 K y medido en teslas) de algunos materiales superconductores [14].

METALES	METALES		COMPUESTOS INTERMETÁLICOS			COMPUESTOS CERÁMICOS		
	T_c (K)	H_c (T)		T_c (K)	H_c (T)		T_c (K)	H_c (T)
Niobio (Nb)	9.15	0.1960						
Vanadio (V)	5.30	0.1020	Nb ₃ Ge	23.2	38	Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _x	125	
Tántalo (Ta)	4.48	0.0830	Nb ₃ Sn	21	24.5	YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	94	160
Titanio (Ti)	0.39	0.0100	Nb ₃ Al	18.5	32.4	Ba _{1-x} K _x BiO _{3-y}	30	
Estaño	3.72	0.0306	NbTi	9.5	15			

Los superconductores se clasifican en dos clases:

Superconductores tipo I: Son aquellos que son capaces de mantener el campo magnético en su interior igual a cero hasta que el campo exterior aplicado destruye el estado superconductor (Es mayor que H_c). Son por lo general metales de punto de fusión bajo, muy puros y bastante libres de dislocaciones en su interior.

Superconductores tipo II: Son aquellos que están caracterizados por tener dos campos magnéticos críticos, llamados H_{c1} y H_{c2} ver figura 3.3. Cuando el campo magnético externo es menor que el campo crítico inferior H_{c1} , el material es completamente superconductor y no hay penetración de flujo. Cuando el campo magnético externo es mayor que el campo crítico superior H_{c2} , el flujo penetra por completo y el estado superconductor desaparece. Para campos que se encuentran entre H_{c1} y H_{c2} sin embargo, el material está en un estado mixto, conocido como estado vórtice (líneas de flujo cuantizadas). Este tipo de superconductores son generalmente aleaciones o metales de transición.

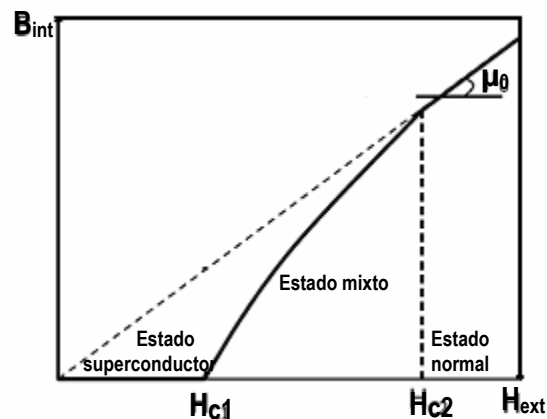


Figura 3.3. Comportamiento de un superconductor tipo II campo magnético interno (B) en función del campo magnético externo (H).

Los superconductores de alta temperatura tienen una gran variedad de aplicaciones en: levitación magnética¹, medicina², generadores eléctricos³, bélicas⁴ y electrónica⁵.

3.3 Ferroelectricidad

Los materiales ferroeléctricos, por debajo de cierta temperatura, presentan polaridad eléctrica espontánea y estable, es decir, polarización en ausencia de un campo eléctrico. Estos materiales reciben también el nombre de eléctricos Seignette o eléctricos Rochelle. Estas denominaciones provienen del nombre de la primera sustancia en la que se manifestó este tipo de comportamiento: la sal de Rochelle ($\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6\cdot 4\text{H}_2\text{O}$). Durante 1930-1934, I. V. Kurchátov y sus colaboradores realizaron estudios más detallados de este material. Entre 1944-1946, B. M. Vul e I. M. Goldman descubrieron un nuevo ferroeléctrico, el titanato de bario (BaTiO_3). Las investigaciones realizadas sobre este material contribuyeron notablemente a la comprensión de la naturaleza de la ferroelectricidad [45].

En los materiales ferroelectricos, la ferroeléctricidad desaparece normalmente cuando se sobrepasa una cierta temperatura, llamada temperatura de transición o temperatura crítica T_c , (que es característica de cada material), por encima de la cual se dice que el cristal está en un estado paraeléctrico.

¹ Medios de transporte como un tren que elimina totalmente la fricción entre el tren y las vigas, ya que este “flota” sobre un riel magnético. Este tren existe en Japón y a alcanzado velocidades de aproximadamente 550 Km/hr.

² Se utilizan imanes superconductores como herramienta de diagnóstico llamada imágenes de resonancia magnética (MRI). Esta técnica utiliza radiación de radiofrecuencia relativamente segura para producir imágenes de secciones del cuerpo, en lugar de rayos X.

³ Construcción con cables superconductores los cuales tendrían una eficiencia del 99 % sobre los generadores comunes elaborados con alambres de cobre, debido a la no resistividad característica de los superconductores.

⁴ Una “bomba electrónica” (E-bomb) está siendo desarrollada por los EEUU, tiene como principio un campo magnético derivado de un superconductor. La explosión de esta bomba produciría un pulso electromagnético (EMP) que deshabilitaría los aparatos electrónicos del enemigo.

⁵ Debido a sus propiedades de conmutación “switching”, la unión Josephson (Cuando dos superconductores están separados por una barrera aislante delgada y fluye corriente eléctrica entre ellos) puede emplearse como elemento de computadoras.

Una de las características más importantes de los materiales ferroeléctricos es el ciclo de histéresis (no linealidad de la relación entre el desplazamiento eléctrico y el campo eléctrico aplicado), Ver figura 3.4. Para pequeños valores del campo eléctrico, la polarización se incrementa linealmente con la amplitud del campo (segmento OA). En esta región el campo no es suficientemente fuerte para cambiar dominios con direcciones desfavorables de polarización. Cuando el campo es incrementado, la polarización de dominios con dirección desfavorable de polarización empezará a cambiar en la dirección del campo, incrementándose rápidamente (Segmento AB). La respuesta de la polarización en esta región no es linealmente. Una vez que todos los dominios están alineados (punto B) la ferroelectricidad se comporta nuevamente linealmente (segmento BC). Si la intensidad del campo empieza a decrecer algunos dominios retornaran a su estado inicial, pero cuando el campo es cero la polarización no es cero (punto D). Para alcanzar un estado de polarización cero el campo debe ser revertido (punto F). Un incremento adicional del campo en la dirección negativa causará un nuevo alineamiento y la saturación (punto G). El campo es reducido a cero y revertido para completar el ciclo. El valor de la polarización cuando el campo es cero es conocido como la polarización remanente P_r . El campo necesario para hacer que la polarización sea cero es llamado campo coercitivo E_c .

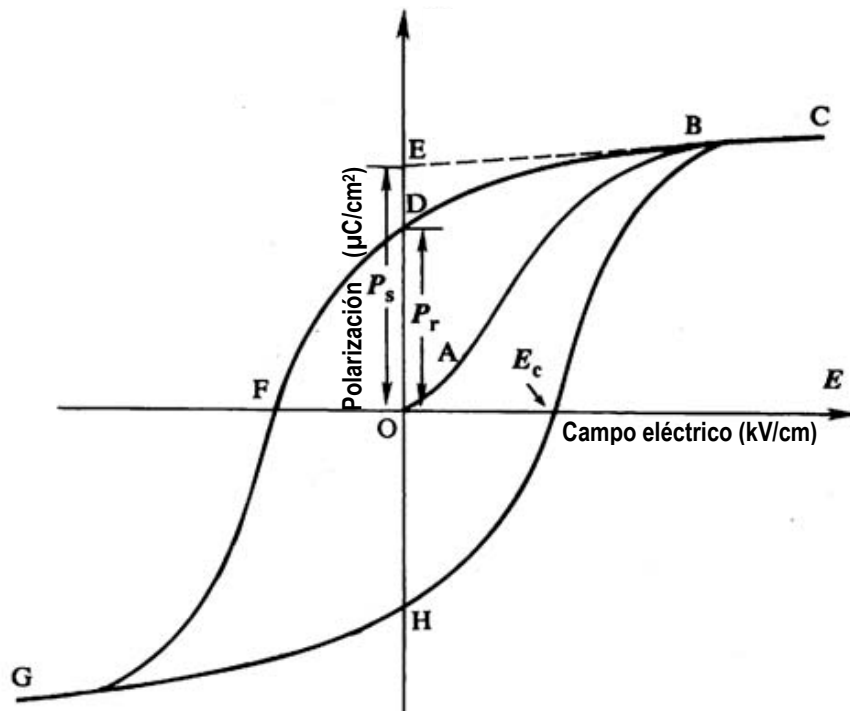


Figura 3.4. Ciclo de histéresis ferroeléctrico (P- E) [15]

En estos materiales la existencia de dipolos eléctricos permanentes se explicará para el caso del titanato de bario (BaTiO_3), uno de los materiales ferroeléctricos más comunes. La polarización espontánea es una consecuencia de las posiciones de los iones de Ba^{2+} , Ti^{4+} y O^{2-} dentro de la celda unitaria, tal como se presenta en la figura 3.5.

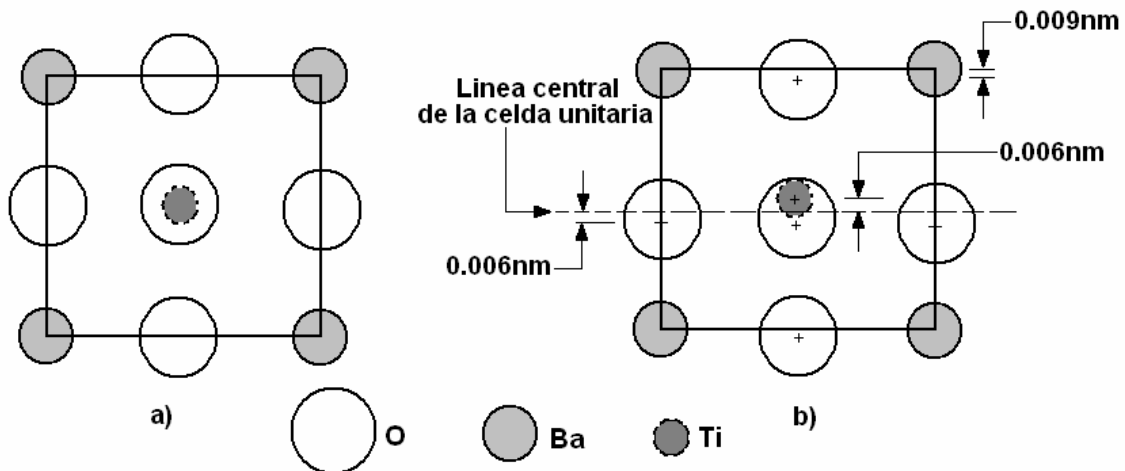


Figura 3.5. Vista frontal de la estructura cristalina de la perovskita a) Por encima de 120°C
b) Por debajo 120°C [16]

Los iones de Ba^{2+} están situados en los vértices de la celda unitaria, la cual tiene simetría tetragonal (un cubo que ha sido alargado ligeramente en una dirección). El momento dipolar resulta de los desplazamientos relativos de los iones O^{2-} y Ti^{4+} de sus posiciones simétricas, tal como se muestra en la figura 3b. Los iones de O^{2-} están colocados cerca, pero ligeramente por debajo, de los centros de cada una de las seis caras, mientras que los iones de Ti^{4+} están desplazados hacia arriba respecto del centro de la celda unitaria. Por lo tanto, un momento dipolar permanente está asociado a cada celda unitaria. Sin embargo cuando el titanato de bario se calienta por encima de la temperatura de Curie (120°C), la celda unitaria se hace cúbica y todos los iones adoptan posiciones simétricas dentro de ésta, con lo cual cesa el comportamiento ferroeléctrico del material y, este se vuelve paraeléctrico [14].

Desde su descubrimiento, la ferroelectricidad se ha convertido en uno de los fenómenos más apasionantes de la física del estado sólido, aunque durante años el fenómeno sólo fue observado en un número limitado de cristales: sal de Rochelle, fosfato de potasio di-hidrogenado, titanato de bario y un grupo de compuestos isomorfos con estos cristales. En la tabla 3.2 se muestra una lista de algunos cristales ferroeléctricos con sus temperaturas críticas.

En algunos cristales el momento ferroeléctrico puede no cambiar con un campo eléctrico de la máxima intensidad que es posible aplicar sin causar ruptura eléctrica del cristal. En estos cristales se puede observar a menudo un cambio en el momento espontáneo cuando se les calienta. Estos cristales reciben el nombre de Piroeléctricos. Otros materiales cerámicos exhiben piezoelectricidad: efecto electromecánico por el cual fuerzas mecánicas sobre un material ferroeléctrico pueden producir una respuesta eléctrica, o fuerzas eléctricas una respuesta mecánica.

Tabla 3.2. Temperaturas críticas de algunos cristales ferroeléctricos [14]

CRISTAL	T _c (K)
KH ₂ PO ₄	123
KD ₂ PO ₄	213
RbH ₂ PO ₄	147
RbH ₂ AsO ₄	111
KH ₂ AsO ₄	96
KD ₂ AsO ₄	162
CsH ₂ AsO ₄	143
CsD ₂ AsO ₄	212
Sulfato de Triglicina	322
Seleniato de Triglicina	295
BaTiO ₃	393
SrTiO ₃	32
WO ₃	223
KNbO ₃	712
PbTiO ₃	763
LiTaO ₃	1470

En los sistemas superconductores se mide la conductividad eléctrica para determinar la temperatura crítica, mientras que en los ferroeléctricos se determina la temperatura de transición analizando la permitividad dieléctrica en función de la temperatura.

3.4 Los materiales

Los materiales utilizados en este trabajo son el ferroelectrico KNbO₃, y el superconductor YBa₂Cu₃O_{7-δ}, , los cuales presentan estructura de perovskita.

3.4.1 El KNbO_3

Es un material ferroeléctrico por debajo de 435°C (lo que permite la posibilidad de producir memorias no volátiles para computadoras), piroeléctrico (esta propiedad permite usarlo como un sensor de rápida acción), piezoeléctrico (lo que posibilita producir actuadores mecánicos en miniatura), y posee una alta constante dieléctrica (lo que permite producir capacitores más pequeños, aumentando así el número de ellos en un procesador de computadoras, y por lo tanto hacerlo más poderoso). Teniendo en cuenta sus propiedades ópticas no lineales se puede utilizar para obtener un generador de segunda armónica (donde una onda incidente de frecuencia ω , genera otra de frecuencia 2ω), produciendo largos de onda en la región del azul y verde a partir de un haz inicial infrarrojo. Un material que posee propiedades electro-ópticas cambia su índice de refracción al aplicarse un voltaje. Así que al aplicar una diferencia de potencial entre las caras de un cristal de KNbO_3 puede cambiarse su índice de refracción. Al ser un material anisotrópico, los cambios en índice de refracción del KNbO_3 sometido a una diferencia de potencial tienen efectos distintos sobre diferentes componentes de polarización del haz de luz que va viajando a través del cristal. El punto de fusión de este ferroeléctrico es 1039°C y su densidad es 4.59 g/cm^3 .

Son varios los cambios de fase estructurales por los cuales pasa el KNbO_3 al cambiar su temperatura.

- a) A temperaturas mayores de 435°C el material posee una estructura perovskita cúbica, en la cual el potasio ocupa las esquinas del cubo en la posición $(0,0,0)$ y equivalentes, el niobio se encuentra en el centro de la estructura con coordenadas $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, y el oxígeno ocupando los centros de las caras $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$, y $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ y equivalentes, como se muestra en la figura 3.6

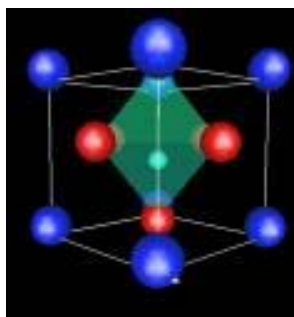


Figura3.6. Estructura del KNbO_3 [17]

- b) Por debajo de 435°C y hasta 225°C , el niobato de potasio posee una estructura tetragonal.
- c) En el rango de temperatura (-10°C , 225°C) el material presenta estructura ortorrómbica.
- d) A temperaturas bajo -10°C el material pasa ser rombohedral.

En todas estas estructuras el material presenta ferroelectricidad excepto cuando está en la cúbica, donde la simetría lo impide [24].

En las siguientes tablas se encuentran las constantes y coeficientes más importantes de KNbO_3 [18].

Tabla 3.3. Constantes de red para KNbO_3 .

Estructura	$A(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$
Cúbica	4.0252	4.0252	4.0252
Tetragonal	4.9992	4.0647	4.0647
Ortorrómbico	5.6946	3.9714	5.7203

Tabla 3.4. Índices de refracción de KNbO_3 a temperatura ambiente

Índices de refracción	$\lambda = 1.0642\mu\text{m}$	$\lambda = 0.860\mu\text{m}$	$\lambda = 0.6328\mu\text{m}$	$\lambda = 0.5321\mu\text{m}$	$\lambda = 0.430\mu\text{m}$
n_a	2.2200	2.2372	2.2799	2.3224	2.4145
n_b	2.2574	2.2784	2.3291	2.3807	2.4974
n_c	2.1196	2.1318	2.1685	2.2029	2.2771

Tabla 3.5. Coeficientes no lineales de KNbO_3 (pm/V) con $\lambda = 1.064 \mu\text{m}$

D_{33}	D_{32}	D_{31}
27.4	18.3	15.8

Tabla 3.6. Coeficientes electro-ópticos para KNbO_3 (pm/V) a una temperatura de 22°C y: $\lambda = 0.633\mu\text{m}$

r_{33}	r_{13}	R_{23}	r_{42}	r_{51}
64 ± 5	28 ± 2	1.3 ± 0.5	380 ± 50	105 ± 13

Tabla 3.7. Constantes dieléctricas de KNbO_3 a temperatura ambiente

ϵ_a	ϵ_b	ϵ_c
140	1200	40

3.4.2 El $\text{Yb}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$

Es un compuesto cerámico con estructura tipo perovskita (figura 7). Tiene una simetría ortorrómbica aunque cristalográficamente se suele tratar como tres celdas pseudo cúbicas. Su estructura es muy importante ya que sus propiedades dependen directamente de ella.

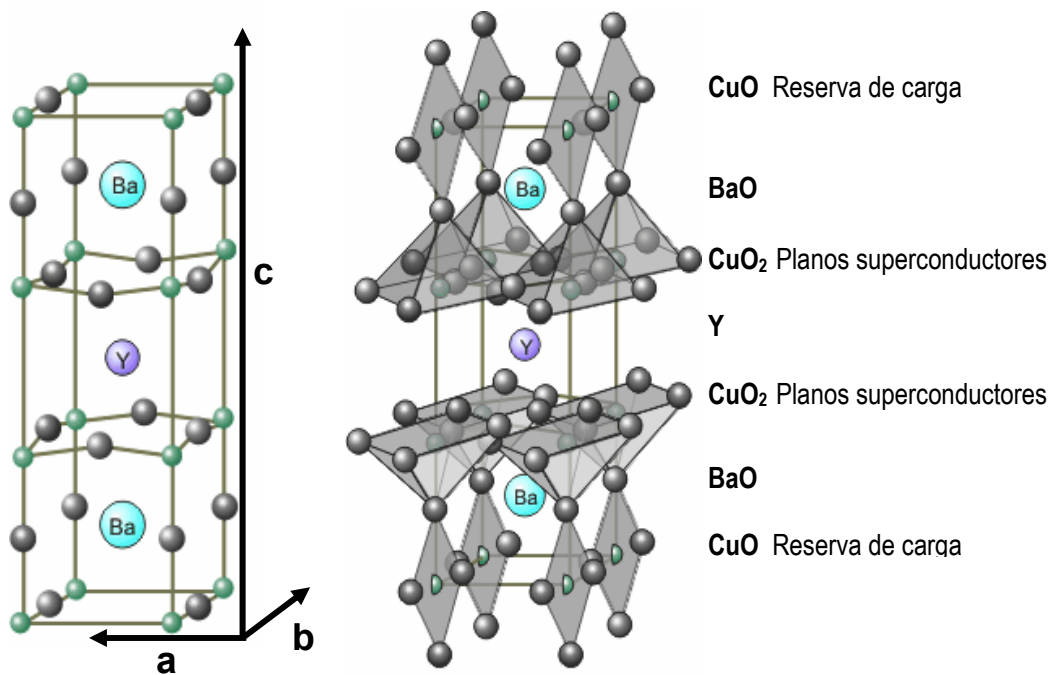
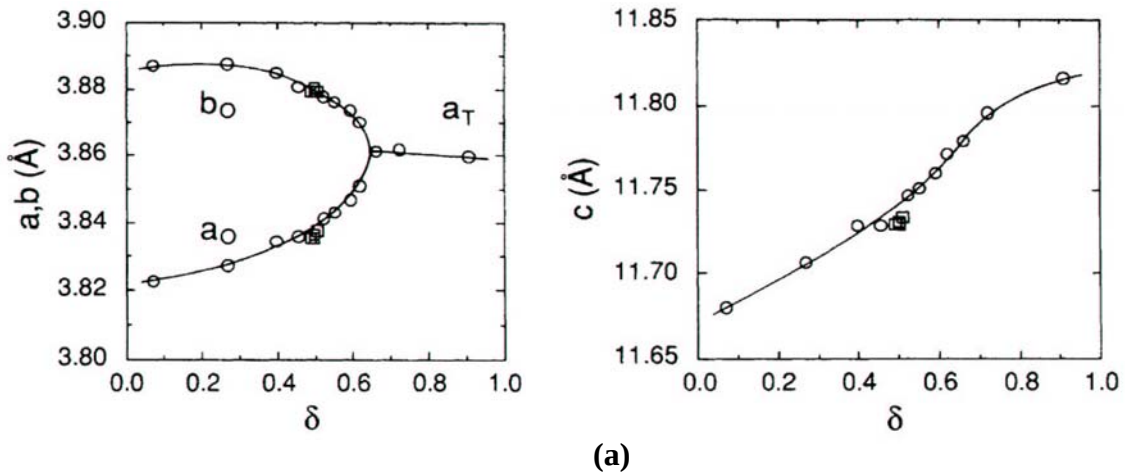


Figura 3.7. Estructura del YBa₂Cu₃O_{7-δ} [19]

Se ha comprobado que la corriente en el estado superconductor fluye principalmente por los planos de CuO₂ en dirección paralela al plano *ab*. El YBCO tiene una estructura formada por varios planos situados uno encima de otro. Los cupratos superconductores están caracterizados por ser altamente anisotrópicos (sus propiedades son diferentes en las distintas direcciones del espacio, al contrario que los superconductores de baja *T_c*). La conductividad, el campo crítico (*H_c*) y la densidad de corriente *J_c* alrededor de los planos *ab* son diferentes a los del eje *c*. Otras características como la longitud de penetración magnética (*λ*) y la longitud de coherencia (*ξ*) son también anisotrópicas [43].

Algunos datos experimentales indican que la conductividad eléctrica es mucho mayor en la dirección de los planos de CuO₂ que en la dirección perpendicular a ellos (dirección *c*), apreciándose así dos resistividades: *ρ_{ab}* y *ρ_c*. Una forma de definir la anisotropía del material

es a través del cociente entre sus resistividades en el estado normal de sus direcciones principales el cual es llamado el factor de anisotropía (γ^2). En el YBCO los reservorios de carga del eje c contienen una cadena metálica, lo que permite una mayor conductividad en esa dirección. Además, como en la mayoría de los cupratos, en el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ la superconductividad esta estrechamente relacionada a la presencia de planos de CuO_2 en la celda unidad, como se esquematiza en la figura 7, donde el contenido de oxígeno es clave en relación con sus propiedades superconductoras. Su estructura, como se dijo anteriormente, consiste en una secuencia de planos $\text{CuO}/\text{BaO}/\text{CuO}_2/\text{Y}/\text{CuO}_2/\text{BaO}/\text{CuO}$ a lo largo de la dirección c. Esta variabilidad en el contenido de oxígeno genera una modificación de la estequiometría de los planos CuO que provoca que en la celda del $\text{Yba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ tenga valores entre $\delta = 0$ (fase ortorrómbica y superconductora) y $\delta = 1$ (fase tetragonal y aislante). Lo que hace que los parámetros a, b, y c se alteren. El contenido de oxígeno afecta de manera drástica la temperatura de transición superconductora del YBCO, tal como se observa en la figura 3.8, donde se observa que para valores de δ menores de 0.65 desaparece la superconductividad [14]



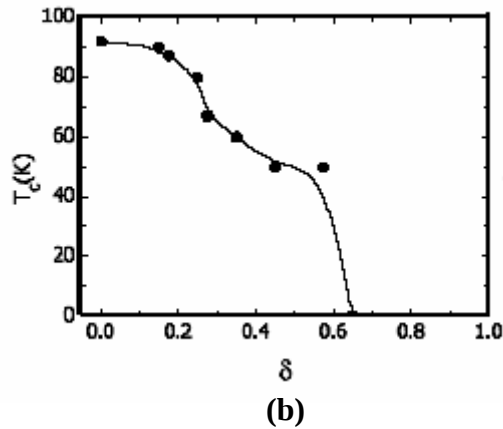


Figura 3.8. (a) Representación de los diferentes parámetros de la celda unidad de YBCO en función del contenido de oxígeno. (b) T_c en función del contenido de oxígeno para YBCO [14]

Tabla 3.8. Constantes de red para el YBCO

Estructura	$a(\text{\AA})$	$b(\text{\AA})$	$c(\text{\AA})$
tetragonal	3.869	3.869	11.723
Ortorrómico	3.8227	3.8872	11.6802

Tabla 3.9. Parámetros típicos del superconductor YBCO

TEMPERATURA CRÍTICA (K)	90-94
Campo magnético crítico (T)	$H_{c1} = 0.01$; $H_{c2} = 300$
Longitud de penetración (nm)	$\lambda_{ab} = 30$; $\lambda_c = 200$
Longitud de coherencia (nm)	$\xi_{ab} = 3$; $\xi_c = 0.4$
Densidad de corriente ($A\ cm^2$)	$J_{c_{ab}} = 6 \times 10^4$; $J_{c_c} = 1.5 \times 10^4$
Punto de Fusión (K)	~ 1273

El material YBCO tiene gran variedad de aplicaciones tecnológicas como son la fabricación de limitadores de corriente, por presentar densidades de corrientes críticas elevadas, lo que permite la fabricación de dispositivos más pequeños que soporten grandes corrientes en estado superconductor; electroimanes de elevado campo magnético, detectores de microondas, motores eléctricos, cables superconductores etc.

3.5 Deposición por láser pulsado

3.5.1 Introducción

La técnica de PLD (“**Pulsed Laser Deposition**”) comenzó a utilizarse al poco tiempo de la invención del láser. Cuando el primer láser de rubí de alto poder estuvo disponible en 1963, se realizaron muchos estudios teóricos y experimentales sobre la interacción del láser con superficies de materiales sólidos, líquidos y gaseosos. La facilidad de vaporizar materiales encontrada hizo a esta técnica idónea para depositar películas delgadas. El primer trabajo fue realizado en 1965 por Smith y Turner utilizando un láser de rubí para depositar películas delgadas de materiales semiconductores, dieléctricos y materiales orgánicos. Los análisis arrojaron que los pulsos del láser de rubí eran muy débiles y estaban limitados a longitudes de onda en la región del rojo. Además, el láser desprendió partículas o macropartículas y estas se mezclaron con el vapor de la pluma lo cual causó particulado en algunas muestras. Debido a las limitaciones encontradas, los investigadores siguieron trabajando para el perfeccionamiento del láser.

Entre los años 70 y 80 con el desarrollo de los láseres de excímeros, los cuales permitían producir pulsos cortos ($\tau \approx 30$ ns y con una potencia sobre 10^6 W) y con luz de longitud de onda en la región UV se logró mejorar la deposición de materiales. En 1969 Schwartz y Toutellotte llevaron a cabo el primer trabajo de crecer una película delgada de un material ferroeléctrico BaTiO_3 por la técnica de PLD. En 1983 Zeitsev – Zatov et al realizaron por primera vez el crecimiento de materiales superconductores tipo perovskita por este método [24].

3.5.2 Descripción de PLD

El PLD es una de las técnicas más usada para la deposición de películas delgadas. La figura 3.9 ilustra en forma esquemática esta técnica. Un haz de alta intensidad de láser pulsado pasa por un

lente y se hace incidir sobre el blanco, vaporizándolo y depositando una película delgada sobre el sustrato, todo dentro de una cámara de vacío.

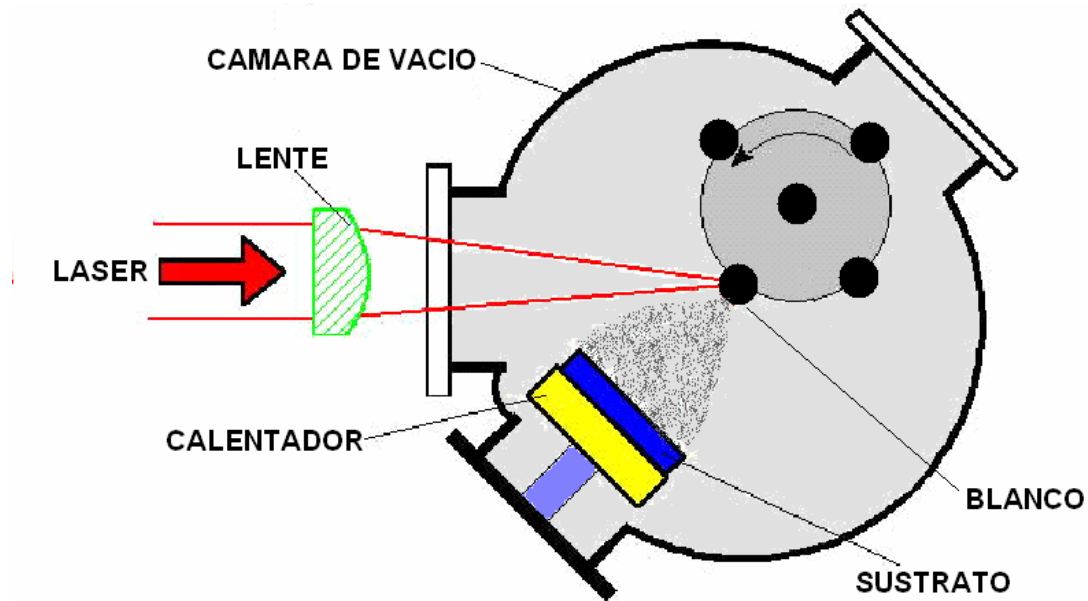


Figura 3.9. Esquema de un sistema de ablación láser [20].

3.5.3 Estudio de los procesos de PLD.

En esta técnica los procesos físicos que intervienen son muy complejos. En general se puede decir que está gobernada por las transformaciones físicas que ocurren en tres regiones de intercambio de energía: Interacción láser-blanco, interacción de las partículas erosionadas entre sí y el ambiente e interacción plasma-sustrato.

La física de cada uno de estos procesos resulta ser complicada, por lo que el estudio global de PLD resulta ser un problema bastante complejo. En especial, la interacción láser-blanco resulta ser la más complicada y con la que se cuenta con menos herramientas para su diagnóstico. Por esta causa, la mayor parte de los estudios de esta interacción son trabajos de índole teórica. Es un hecho conocido (Haglund, 1998) que los mecanismos que rigen la ablación son distintos según el tipo de material del que se trate: metálico, covalente o iónico.

Debido a la dificultad mencionada existen distintos modelos teóricos que describen la evaporación del material de la superficie de un sólido sobre el cual se incide radiación láser. Este proceso se puede describir mediante los pasos mostrados en la figura 3.10.

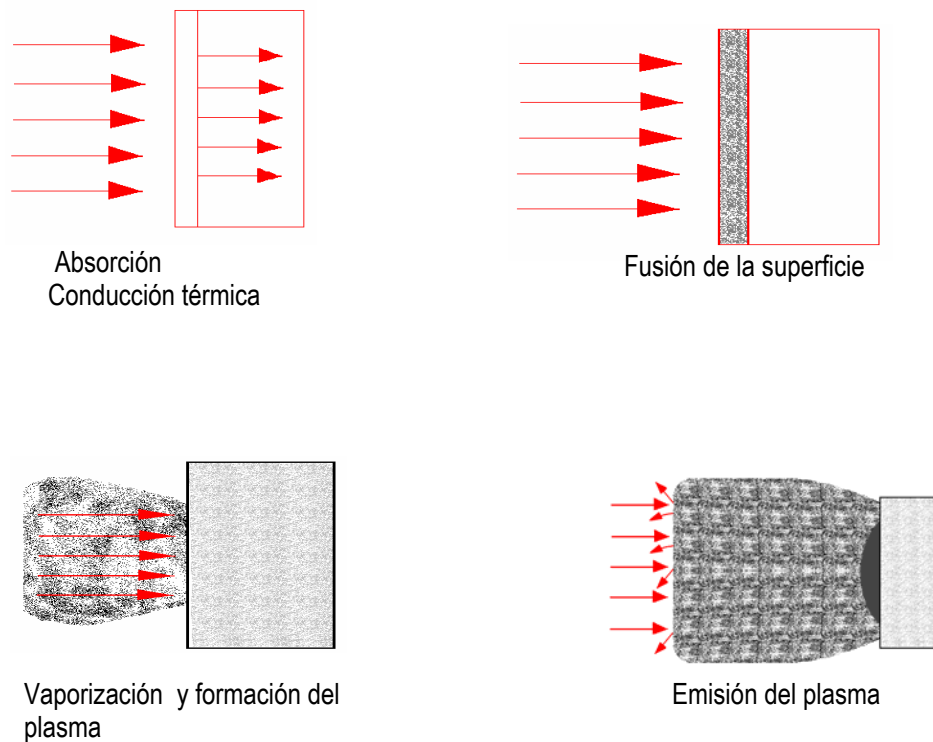


Figura 3.10. Representación de la interacción láser blanco

Cuando la luz del láser incide sobre el blanco, éste absorbe gran parte de la energía si se selecciona la longitud de onda adecuada y a la vez parte del calor generado se conduce a través del material. Debido a la gran cantidad de energía que está siendo depositada (la energía durante el proceso debe ser apropiada (aproximadamente decenas de eV) para lograr que el material se caliente lo suficiente para alcanzar una temperatura a la cual posea una alta presión de vapor y que pueda prever el calor de fusión y vaporización para la masa que se emite del blanco), la superficie del blanco expuesta comienza a derretirse y luego a vaporizarse. La transferencia de energía entre el material del blanco evaporado y el pulso del láser ocasiona que las moléculas y átomos producidos alcancen niveles electrónicos excitados. A partir de esto surge como consecuencia fotones emitidos con diferentes longitudes de onda. La fotoemisión promueve la formación del plasma sobre la superficie del material. En la evaporación del material por PLD la pluma se caracteriza por tener una distribución $\text{Cos}^n \theta$, donde n es un número pequeño y θ se mide con respecto a la normal a la superficie.

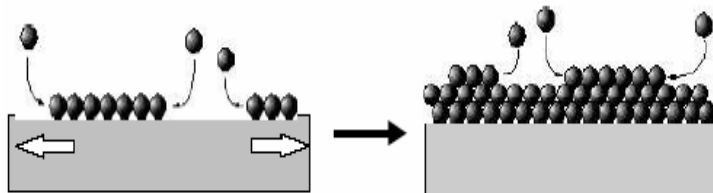
3.5.4 La nucleación y crecimiento de las películas

El crecimiento de películas delgadas es un proceso de no equilibrio termodinámico. Un tipo de crecimiento muy importante es el crecimiento epitaxial (la película crece en correlación cristalográfica igual a la del sustrato).

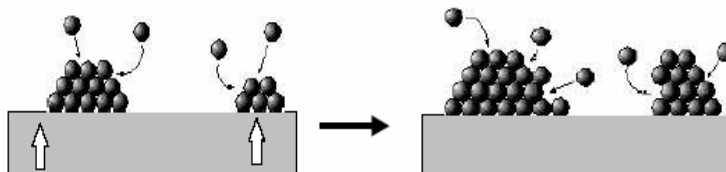
Los átomos que son evaporados son depositados continuamente sobre la superficie del sustrato, estos átomos migran sobre la superficie e interactúan con los demás átomos y con los átomos del sustrato. Estos tipos de interacciones son las que determinan la morfología de crecimiento de la película. Los átomos llegan a la superficie del sustrato a diferentes posiciones y con distintas energías cinéticas. Dependiendo de la energía de los átomos y de sus posiciones, estos pueden

evaporarse nuevamente o ser adsorbidos por el sustrato; estos átomos pueden exhibir una gran variedad de arreglos espaciales, variando desde átomos adsorbidos aleatoriamente hasta el empaque perfecto capa sobre capa. Estos modos de crecimiento (ver figura 3.11) pueden ser divididos en tres tipos [21, 24]:

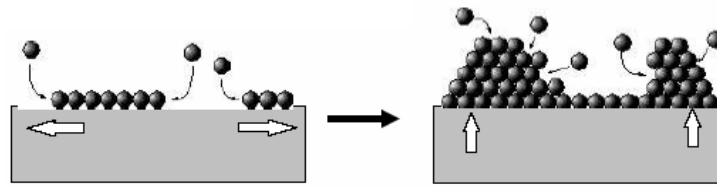
- a) **Crecimiento capa sobre capa o Frank-Van der Merwe:** Este tipo de crecimiento se da cuando la fuerza de atracción entre el sustrato y los átomos adsorbidos es más fuerte que los enlaces entre los átomos.
- b) **Crecimiento tipo islas o Volmer-Weber:** Ocurre cuando la fuerza de atracción entre los átomos es más fuerte que la que sostienen con el sustrato. Este tipo de crecimiento se observa en películas de metales, en aislantes o sobre sustratos contaminados.
- c) **Crecimiento capa más isla o Stranski-Krastanov:** Este modo de crecimiento se ha observado en diferentes materiales como por ejemplo plata y germanio sobre silicio. Inicialmente los átomos de la película forman monocapas completas sobre el sustrato y después de varias monocapas comienza el crecimiento en islas sobre esas capas.



a) Frank- Van der Merwe



b) Volmer - Weber



c) Stranki -Krastanov

Figura 3.11: Modos de crecimiento de películas delgadas [21]

3.5.5 Multicapas usando PLD

Son varios los trabajos que se han realizado sobre crecimiento de multicapas de diferentes materiales con estructuras complejas para potenciales aplicaciones en la microelectrónica por la técnica de láser pulsado. La adecuada elección de los materiales y el grosor de las capas producen Multicapas con propiedades muy interesantes para su utilización en cabezas lectoras de discos rígidos, sensores de gases, de campo magnético, sensores de radiación infrarroja y memorias de computadoras.

3.5.6 Ventajas de PLD

El proceso de depositar materiales en forma de película delgada por el método de PLD posee ciertas ventajas sobre otras técnicas. Algunas de estas son:

- a) **Conservación de la estequiometría del blanco:** Debido a que el blanco se vaporiza en tiempos del orden de nanosegundos usualmente se conserva la estequiometría y se puede dar la transferencia al sustrato en porciones atómicas similares al blanco.
- b) **Alta energía cinética de las especies evaporadas:** la energía cinética de las partículas es de gran interés porque afecta directamente las propiedades de las películas, dicha

energía aumenta a medida que se incrementa la fluencia del láser, lo cual favorece la nucleación inicial en el sustrato debida a las especies altamente energéticas de la pluma del material.

- c) **Deposición de materiales en un amplio rango de presiones de fondo:** la técnica de PLD posee la capacidad de operar en diversos tipos de atmósferas desde vacíos ultra-altos hasta aproximadamente 500 mTorr.
- d) **Se pueden depositar materiales a temperaturas bajas:** Lo cual es útil para conseguir ciertas propiedades o para depositar materiales sobre sustratos que tengan un punto de fusión bajo, sin deteriorar las propiedades que se desean conseguir en la película.
- e) **Deposición en presencia de gases reactivos:** Cuando en el proceso se utiliza un gas se le denomina ablación láser reactiva y es ampliamente usada sobre todo para óxidos (ejemplos: KNbO y YBCO).
- f) **Permite el uso de blancos pequeños.**
- g) **Facilita el crecimiento epitaxial de los materiales** (cuando la película crece en correlación cristalográfica igual a el sustrato).
- h) **Se pueden crecer heteroestructuras de diferentes materiales** (ferroeléctricos, superconductores, semiconductores etc.).

3.6 Técnicas de caracterización

En esta sección se describen las técnicas de caracterización utilizadas en este trabajo de investigación.

3.6.1 Difracción de rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es la técnica más adecuada para identificar la estructura de todo tipo de materiales, pero especialmente cuando hablamos de láminas delgadas. Su utilidad es múltiple, no sólo permite conocer de forma directa la estructura de un sólido, sino que además permite conocer todas las propiedades derivadas de dicha estructura: distancia de enlace, ángulos entre átomos y la distribución electrónica en la molécula. Además permite medir el grosor de las láminas y determinar el tamaño aproximado de los granos cristalinos. La difracción de rayos X es un método no destructivo que requiere una mínima cantidad de muestra para su uso.

La difracción es un fenómeno ondulatorio basado en la interferencia de las ondas que son dispersadas por los átomos del material. Para observar la difracción en los sólidos debemos utilizar ondas cuya longitud de onda sean más o menos iguales a la distancia entre los átomos del material. La separación entre átomos en una red cristalina así como las dimensiones de los átomos son del orden de ángstrom ($\text{\AA}$), de ahí que tengamos que utilizar rayos X para estudiar los materiales. La longitud de onda de los rayos X utilizados para la difracción oscila entre 0.5 y 2.5 $\text{\AA}$. Para producir rayos X con largo de onda en este orden es necesario un voltaje de unos 35 KV.

La interferencia observada en los patrones de difracción de rayos X para un sólido ocurre debido a la reflexión de la radiación incidente en una familia de planos de la red cristalina, como se muestra

en la figura 12. La radiación reflejada en un plano y la reflejada en los adyacentes diferirán en un factor de fase que depende de los distintos caminos recorridos. La diferencia de camino recorrido por dos haces reflejados en planos adyacentes es $2d \cdot \sin\theta$, donde d es la distancia interplanar y θ es el ángulo de incidencia. Para que estos haces interfieran constructivamente, dicha diferencia de camino debe ser igual a un número entero de longitudes de onda, condición conocida como la Ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta,$$

donde d es la distancia interplanar correspondiente a la familia de planos de índices $\{hkl\}$, λ es la longitud de onda de los rayos X, θ es el ángulo de incidencia de la radiación y n representa un índice entero, conocido como el orden de la reflexión [43].

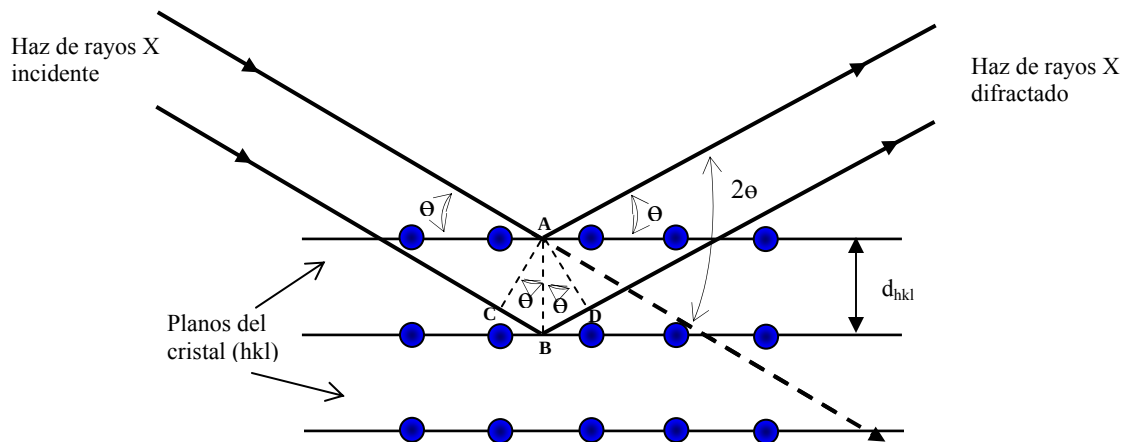


Figura 3.12: Difracción de los rayos X en los planos cristalinos de un sólido.

En las medidas de rayos X se hacen barridos de la intensidad del haz difractado en función del ángulo de incidencia del haz con la muestra. Los máximos de intensidad de estos diagramas nos permiten identificar el material que tenemos y su estructura cristalina, puesto que un máximo de intensidad a un ángulo dado corresponde a una distancia característica entre los átomos del material.

Los espectros de difracción de un material cristalino también nos permiten determinar el tamaño de grano (L) a partir de la fórmula de Scherrer:

$$L = \frac{0.9\lambda}{b \cos \theta}$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X utilizados, b es el ancho de línea y θ el ángulo de la misma. Además de la geometría habitual $\theta - 2\theta$, se pueden hacer barridos en los que se fija el ángulo 2θ y se barre en θ obteniéndose las conocidas como curvas “rocking” que nos permiten observar el espacio recíproco en la dirección paralela a la superficie [14].

3.6.2 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es hoy en día una herramienta muy usada para el estudio de la morfología de superficies de materiales y de manera específica es muy útil en el estudio de superficies de películas delgadas. Dentro del estudio morfológico se incluyen estudios de formación de granos, estudios de rugosidad superficial y rugosidad de superficies límites entre dos películas unidas en forma de multicapas. De esta manera la aplicabilidad de estas técnicas ha llevado a un desarrollo acelerado de la física de superficies y ha permitido la confrontación de estudios experimentales y teóricos. Usando la técnica de microscopía de fuerza atómica se han desarrollado estudios estadísticos, tanto para la determinación de tamaños de grano como para la rugosidad teniendo en cuenta que estas técnicas proporcionan información suficiente de los procesos de crecimiento (morfología), y se puede correlacionar con las propiedades de la película.

El microscopio AFM es un instrumento caracterizado por una gran versatilidad, que posee como cualidades positivas su alta resolución, el carácter no destructivo de la interacción con la muestra,

la posibilidad de trabajar en ambiente o en atmósfera controlada, por lo que no precisa condiciones de vacío. Además permite trabajar en medio líquido (este aspecto es especialmente destacable para su aplicación al estudio de material biológico en su medio natural). Otros aspectos notables son la facilidad en cuanto a la preparación de la muestra, y la inexistencia de restricciones respecto al tamaño, forma y naturaleza conductora o aislante de las mismas.

El principio básico en AFM es la detección de interacciones de corto alcance entre la superficie de una muestra y una sonda (punta). En general, la magnitud de la interacción involucrada depende de la distancia, con lo que se puede establecer una relación directa entre magnitud obtenida y separación punta-muestra. El esquema básico de algunos microscopios AFM es el mostrado en la figura 3.13.

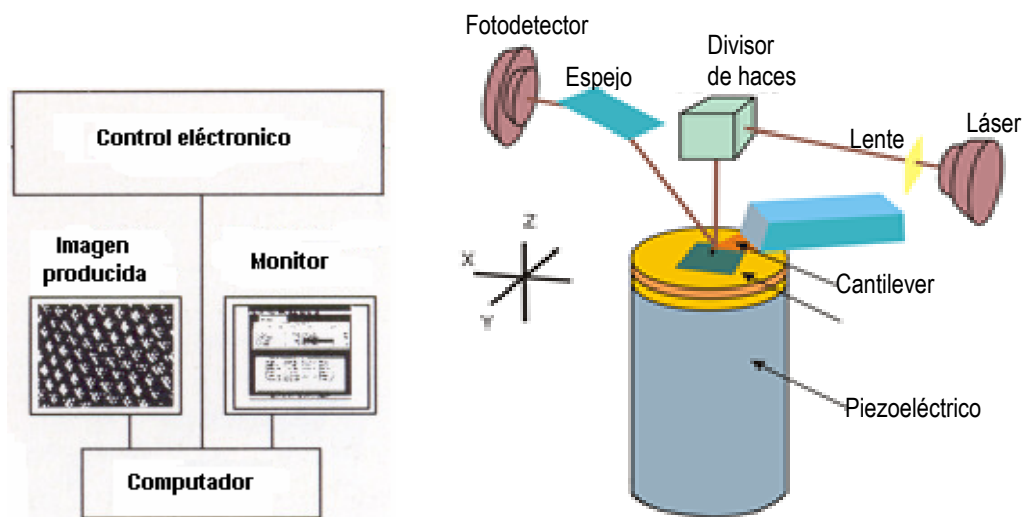


Figura 3.13 Componentes del microscopio AFM [22].

La punta del cantilever se posiciona sobre la muestra mediante un mecanismo fino de acercamiento. La muestra se mueve bajo la punta (barrido XY) mientras se detecta la magnitud de

la fuerza de interacción (La fuerza atómica, evidente cuando el cantilever está muy próximo a la superficie de la muestra, se detecta a través de la torsión de aquél; estas fuerzas entre la punta y la muestra pueden ser atractivas o repulsivas) ver figura 3.14. Con esta información el retroalimentador regula la posición Z de la muestra (o la punta) para mantener la interacción constante durante el barrido. Estos datos son interpretados por un computador el cual reconstruye la superficie formando imágenes en dos y tres dimensiones [46].

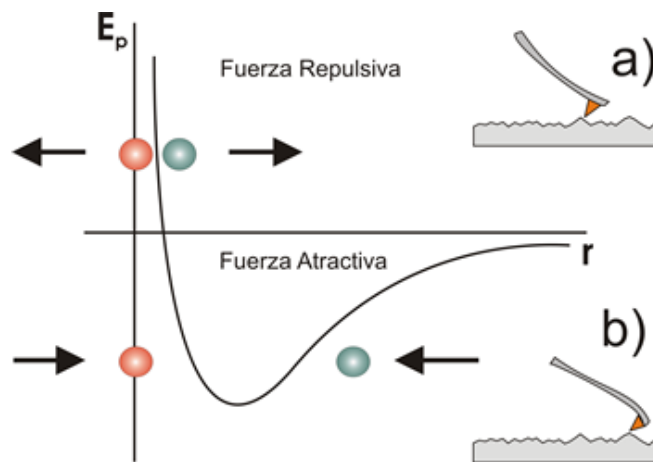


Figura 3.14: Fuerza de interacción entre átomos de la punta y la muestra [22]

3.6.3 Espectroscopía Raman

Entrega información de modos vibracionales de los cristales o moléculas mediante el análisis del “scattering” de fotones sobre la muestra. Este análisis se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_o sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar, examinando la luz dispersada por la misma. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente, pero una fracción muy pequeña presenta un

cambio de frecuencia, como resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia ν_0 no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. La luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente, es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias $+\nu_r$ y $-\nu_r$, son las frecuencias Raman, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independientes de la radiación incidente.

Las variaciones de frecuencia observadas en el fenómeno Raman son equivalentes a variaciones de energía. Los iones y átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales; estas oscilaciones ocurren a frecuencias bien determinadas en función de la masa de las partículas que intervienen y del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula le corresponderá un valor determinado de energía molecular.

Cuando los fotones del haz incidente, con energía $h\nu_0$ (donde h es la constante de Planck) mucho mayor a la diferencia entre dos niveles vibracionales (o rotacionales) de la molécula, chocan con ella, la mayor parte la atraviesan pero una pequeña fracción son dispersados. Esta dispersión puede ser interpretada como el proceso siguiente: el fotón incidente lleva a la molécula transitoriamente a un nivel de energía vibracional (o rotacional) superior no permitido, el cual abandona rápidamente para pasar a uno de los niveles de energía permitidos emitiendo un fotón; la frecuencia a la cual es liberado ese fotón dependerá del salto energético realizado por la molécula.

Pueden distinguirse los siguientes casos:

- (a) Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a la misma frecuencia que el fotón incidente, se dice que el choque es elástico ya que ni el fotón ni la molécula sufren variaciones en su estado energético; esto se denomina dispersión de Rayleigh.
- (b) Si el resultado de la interacción fotón molécula es un fotón dispersado a una frecuencia distinta de la incidente, se dice que el choque es inelástico (existe transferencia de energía entre la molécula y el fotón); en este caso pueden darse dos fenómenos: Si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula que después de saltar al estado de energía no permitido, vuelve a uno permitido mayor al que tenía inicialmente; el fotón es dispersado con frecuencia $\nu_0 - \nu_r$ y se produce la dispersión Raman Stokes y si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del incidente, se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón; esto significa que la molécula, inicialmente antes del choque no se encontraba en su estado vibracional fundamental sino en uno de mayor energía y después del choque pasa a este estado; el fotón dispersado con frecuencia $\nu_0 + \nu_r$ y se produce la dispersión Raman anti-Stokes.

El espectro Raman recoge estos fenómenos representando la intensidad óptica dispersada en función del número de onda normalizado ν al que se produce. El número de onda normalizado es una magnitud proporcional a la frecuencia e inversamente proporcional a la longitud de onda, que se expresa en cm^{-1} [44]. La figura 3.15 representa como está formado el espectro Raman.

A temperatura ambiente el 99% de las moléculas se encuentran en el estado vibracional de menor energía y, por tanto, la probabilidad de que ocurran transferencias de energía que den lugar a la dispersión Raman Stokes es mucho mayor que la de la dispersión Raman anti-Stokes. La diferencia entre la intensidad del efecto Stokes y el anti-Stokes hace que habitualmente se trabaje midiendo sólo el efecto Stokes y por comodidad se sitúa el resultado en la parte positiva del eje x.

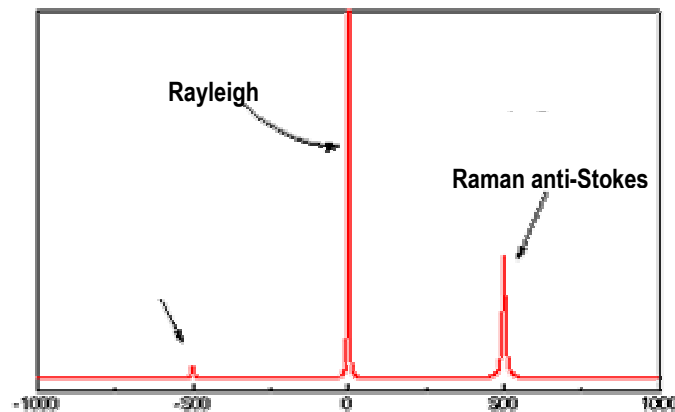


Figura 3.15 Bandas Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes [23]

La espectroscopía Raman es una técnica que se realiza directamente sobre el material a analizar, y que tiene las ventajas frente a otras técnicas de caracterización de compuestos que no requiere ningún tipo de preparación y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis. Con esta técnica se puede analizar la composición química de compuestos orgánicos e inorgánicos, posibles fases de impurezas en los materiales y transiciones de fase originados por la temperatura. Además se pueden analizar materiales en cualquier estado.

CAPÍTULO 4

PARTE EXPERIMENTAL

En esta sección se discutirán el sistema de deposición utilizado para el crecimiento de películas delgadas, los blancos y los sustratos.

4.1 El sistema de deposición

El sistema de vacío utilizado para el crecimiento de los materiales (ferroeléctrico y superconductor) consta de una cámara de acero inoxidable fabricada por la compañía Huntington (figura 4.1), en la cual se pueden alcanzar presiones hasta de 10^{-7} Torr, utilizando para ello una bomba primaria Varian DS-102 modelo 949-9315 acoplada a una bomba turbo-molecular Varian modelo 9699002. La presión se monitorea utilizando un manómetro Pirani hasta que la presión llega a 10^{-4} Torr y luego se utiliza un manómetro BA (Bayard-Alpert) para presiones de $10^{-4} - 10^{-8}$ Torr. El láser que se utiliza es de excímeros KrF Lambda Physik modelo Compex 110 con un máximo de 100 pulsos por segundo y una duración de pulso de 25ns (figura 4.2).

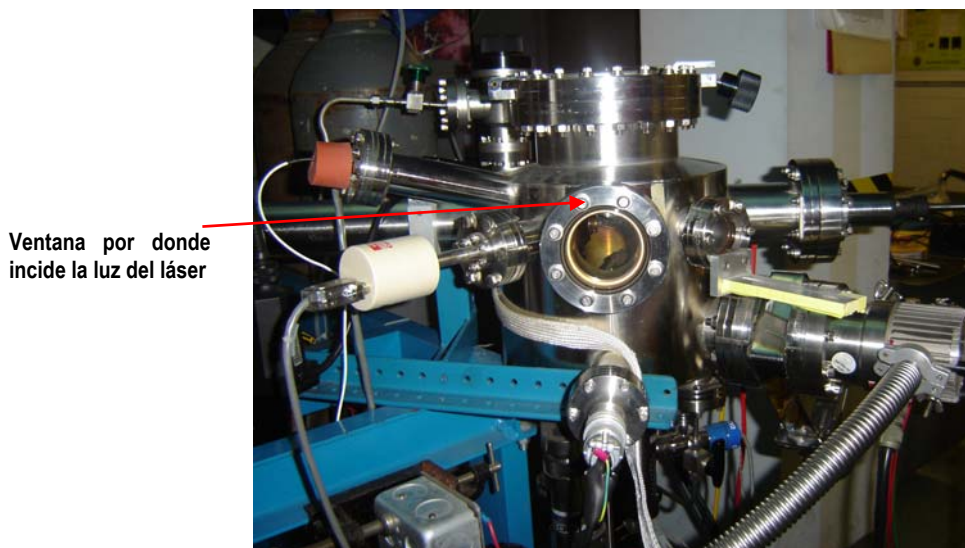


Figura 4.1. Cámara de deposición de acero inoxidable



Figura 4.2. Láser de excímeros KrF

4.2 Los blancos

Durante la realización de este trabajo se utilizaron blancos comerciales de KNbO_3 y $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. El blanco de KNbO_3 fue fabricado por Jupiter Technologies Inc y el de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ por Kurt J. Lesker Company. Según los fabricantes, la pureza de estos materiales es mayor del 99%. Los blancos son cilindros de 2.5 cm de diámetro y un grosor de 0.6cm. Las figuras 4.3 y 4.4 muestran los espectros de difracción de rayos X de los mismos, donde se puede ver que cada pico corresponde a una reflexión del material ferroelectrico o superconductor según el caso.

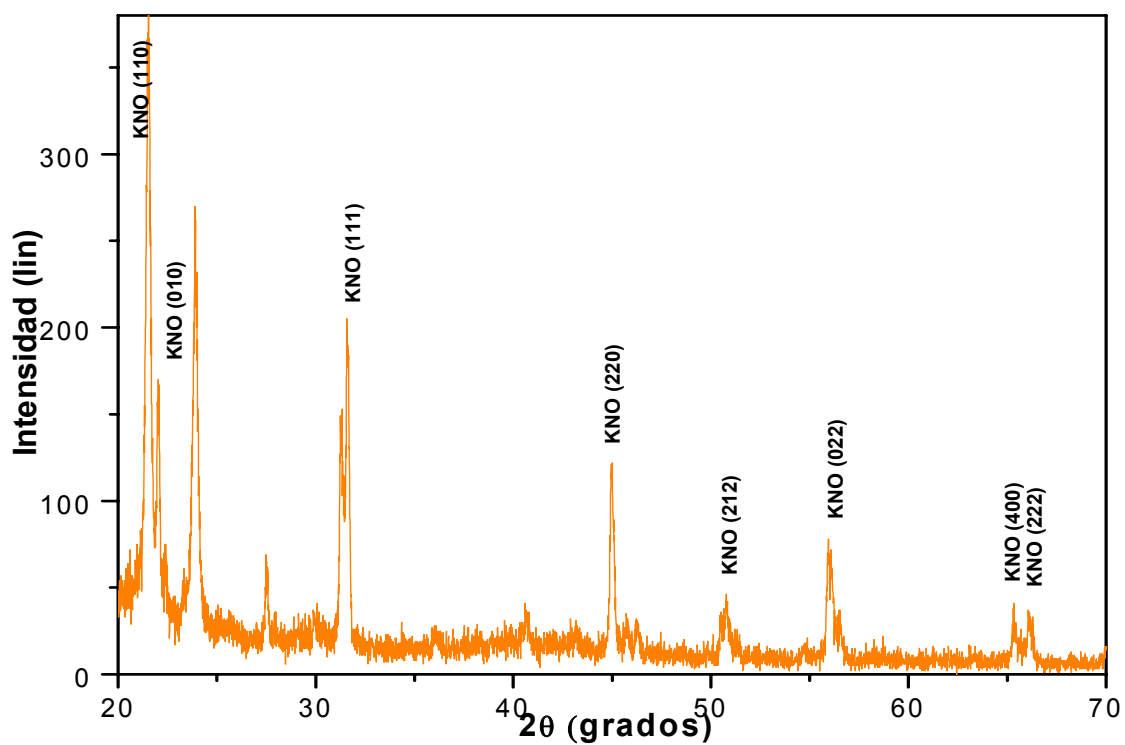
Aunque se adquirieron estos blancos comerciales también se fabricaron en el laboratorio los blancos del material ferroeléctrico. Los materiales usados para los blancos de KNO_3 y KNbO_3 se

adquirieron en polvo, de la compañía Puratronic con una pureza del 99.999%. Estos se molieron usando un molino marca McCrone (modelo Micronising Mill) por 45 minutos. Se obtuvo un polvo más fino que el que se logra moliendo a mano o con molinos convencionales, con tamaño de grano menor que $1\mu\text{m}$. Los blancos fueron compactados utilizando un molde cilíndrico y una presión específica para cada material. Una vez compactados, se procedió a partir por la mitad el blanco de KNO_3 . (Este blanco no necesita ser cocido). El blanco de KNbO_3 se colocó en un crisol para sinterizarlo en un horno. Este blanco fue cubierto con polvo del mismo material para evitar la evaporación del potasio. El blanco se colocó en un horno acoplado a un controlador de temperaturas programable. El programa contenía la información sobre la temperatura deseada, la rampa para alcanzarla, y la razón de calentamiento y enfriamiento. Los parámetros utilizados en la fabricación de los blancos se presentan en la tabla 4.1.

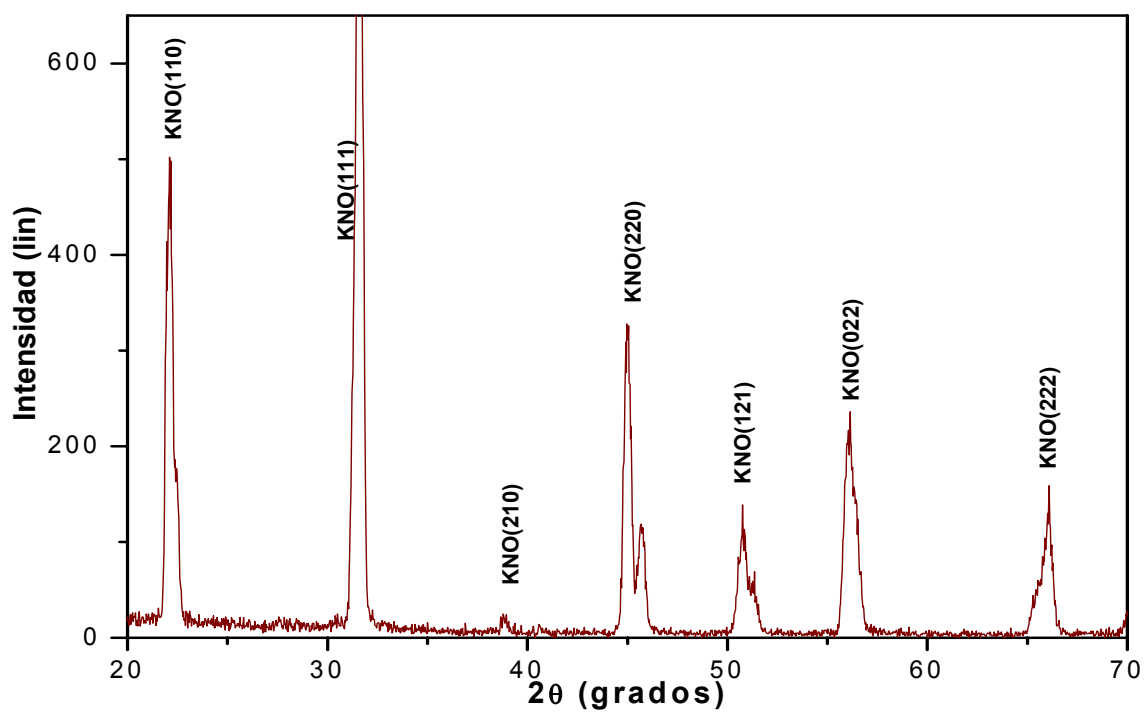
Tabla 4.1 Parámetros de fabricación de los blancos.

Material	Densidad (g/cm^3)	Presión (psi)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	Tiempo (h)
KNO_3	2.11	9000	N/A	N/A
KNbO_3	4.59	7600	1000	20

En la fabricación de películas delgadas de niobato de potasio (KNbO_3) se debe reemplazar la mitad del blanco por KNO_3 (nitrato de potasio) para compensar la pérdida de potasio debido a la evaporación del material cuando se utiliza el láser (ver figura 4.5), esto se hace porque el potasio es volátil y sin este reemplazo la película crecida sería deficiente en este elemento.



(a)



(b)

Figura 4.3. Espectro de difracción de rayos X del blanco de KNbO_3
 a) Muestra comercial. b) Muestra fabricada en el laboratorio

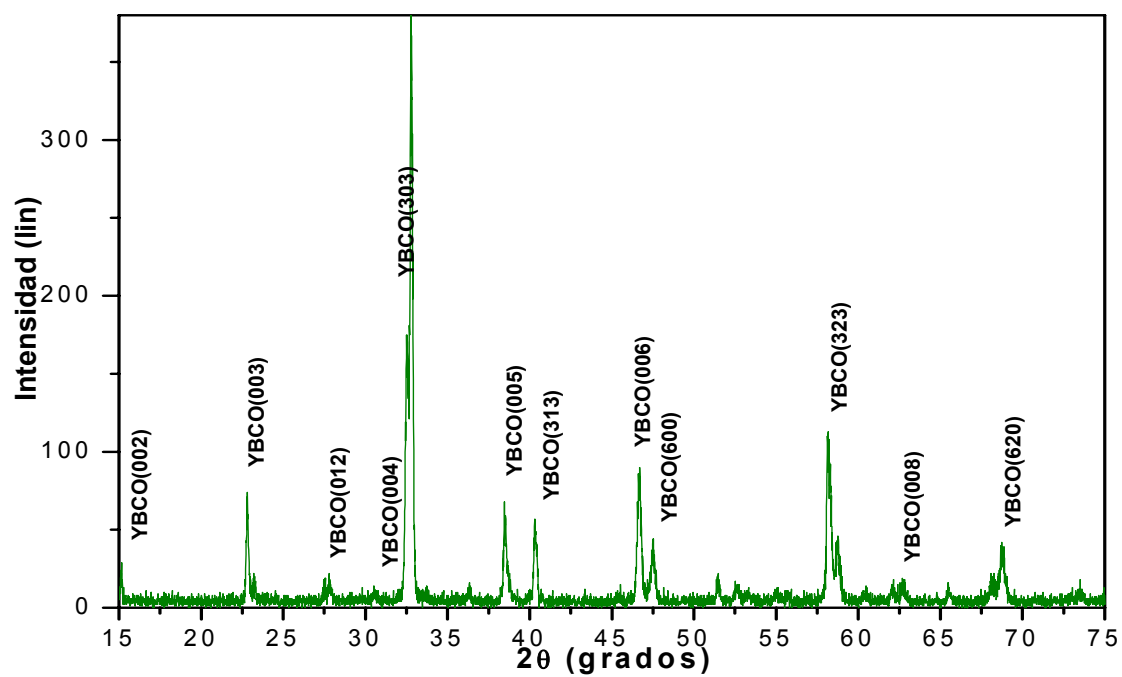


Figura 4.4. Espectro de difracción de rayos X del blanco de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$

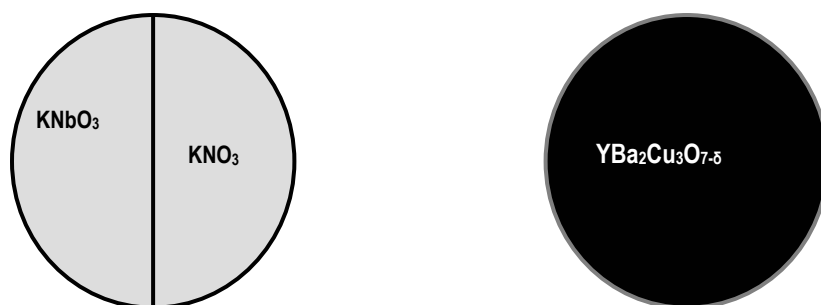


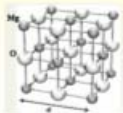
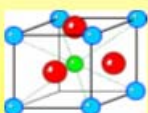
Figura 4.5. Blancos Utilizados

4.3 Los sustratos

Para que el crecimiento de las películas delgadas sea óptimo se deben seleccionar los sustratos de acuerdo a varios parámetros. Si se desea un crecimiento epitaxial (crecimiento de un cristal en forma ordenada sobre otro), se debe tener en cuenta que el sustrato debe tener una estructura y constantes de red lo más parecidas posible al material que se va a depositar para permitir el acomodo de los átomos de la película sobre sustrato y no se produzcan muchas deformaciones en la red cristalina de la muestra; el sustrato debe tener un punto de fusión más alto que la temperatura a la cual se va a depositar el material; los coeficientes de expansión termal del sustrato y la película deben ser similares para que la película no tenga fracturas o defectos cristalinos al enfriar el sustrato después de depositado el material y que el sustrato no debe reaccionar químicamente con el material de la película delgada. En la tabla 4.2 se muestran los sustratos que se utilizaron para el crecimiento de los materiales ferroeléctrico (KNbO_3) y superconductor ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$).

Cuando se desea crecer películas amorfas se pueden utilizar sustratos que no posean ningún tipo de estructura cristalina, un ejemplo es el vidrio.

Tabla 4.2. Parámetros de los sustratos utilizados

SUSTRATO	ESTRUCTURA	FIGURA	PARAMETROS DE RED
MgO	Cúbico		$a = 4.212 \text{ Å}$
Al ₂ O ₃	Hexagonal		$a = 4.758 \text{ Å}$ $c = 12.993 \text{ Å}$
Si	Cúbico		$a = 5.43 \text{ Å}$
KTaO ₃	Cúbico		$a = 3.988 \text{ Å}$

4.4 Procedimiento utilizado en la fabricación de las películas delgadas

En esta sección se describe la fabricación de películas delgadas de los materiales KNbO₃ y YBa₂Cu₃O_{7-δ} sobre sustratos de KTaO₃, MgO, Si y Al₂O₃ por el método de PLD, usando un láser de excímeros KrF con una longitud de onda de 248nm, en una cámara de alto vacío bajo condiciones específicas de presión, temperatura, frecuencia y fluencia de energía.

Antes de introducirlos a la cámara de crecimiento, los sustratos son sometidos a un tratamiento químico con el objeto de remover todas las impurezas que puedan tener. El tratamiento químico elegido es el ORNL⁶ [24] y consiste en:

- Colocar el sustrato en un beaker con TCE (tricloroetileno) y someterlo a ultrasonido por 10 minutos.

⁶ Método de limpieza utilizado en el Laboratorio Nacional de Oak Ridge (ORNL).

- b) Retirar el sustrato del TCE, colocarlo en un beaker con acetona y someterlo a ultrasonido por 10 minutos.
- c) Retirar el sustrato de la acetona, colocarlo en un beaker con metanol y someterlo a ultrasonido por 10 minutos.
- d) Finalmente retirarlo del metanol y secarlo con una corriente de nitrógeno seco para evaporar el metanol de la superficie del sustrato.

Después del tratamiento químico el sustrato se introduce a la cámara de crecimiento pegándolo sobre el centro del calentador con pintura de plata. Posteriormente se coloca el blanco en el portablancos (el cual tiene capacidad para cuatro blancos lo que hace posible la deposición de materiales distintos de forma secuencial). Luego se mide la distancia entre el blanco y el sustrato, se cierra bien la cámara y se pone en vacío por varias horas.

Cuando la cámara ha llegado a un alto vacío, se enciende el calentador y se lleva hasta la temperatura deseada, se abre la válvula de oxígeno y se ajusta el flujo a 10 sccm (centímetros cúbicos estándar por minuto), se lleva la presión hasta el valor deseado, se fija la distancia entre la ventana y el lente por donde incide la luz del láser y se enciende el láser. Finalmente se realiza la limpieza del blanco mediante desgaste, que consiste en subir una pieza metálica ("shutter") la cual protege el sustrato, y se incide la luz láser sobre el blanco unos segundos para eliminar las impurezas de este. Inmediatamente se baja el "shutter", se escogen las condiciones deseadas de frecuencia y energía del láser y se deposita por el tiempo que sea necesario.

Terminada la deposición se empieza a bajar lentamente la temperatura del calentador en presencia del flujo de oxígeno. Cuando el controlador del calentador marca una temperatura

menor de 80 °C se apaga el calentador , se cierra el flujo de oxígeno hacia la cámara ,se rompe vacío y se saca la muestra, la cual es colocada en un empaque cerrado para evitar que se contamine.

Las muestras fabricadas fueron caracterizadas con difracción de rayos (XRD) espectroscopía de retrodispersión de Rutherford (RBS), el microscopio de fuerza atómica (AFM) y espectroscopía Raman.

4.5 Parámetros de crecimiento de los materiales

A pesar de que son muchos los artículos científicos que hablan sobre ciertos parámetros para el crecimiento del KNbO_3 y $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, fue necesario realizar muchas muestras de cada uno los materiales e ir variando diferentes parámetros como: temperatura, presión, frecuencia distancia blanco-sustrato, hasta encontrar las condiciones que nos permitieron el crecimiento en el sistema de deposición del laboratorio. Dichos parámetros aparecen en la tabla 4.3.

Tabla 4.3 Parámetros de crecimiento del los materiales

PARÁMETROS	FERROELECTRICO KNbO_3	SUPERCONDUCTOR $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$
Temperatura (°C)	600 - 750	600 - 700
Presión (mtorr)	200	200
Frecuencia (Hz)	1	3
Energía del láser (mJ)	200	200
Fluencia de energía (J/cm^2)	2	2
Distancia blanco sustrato (cm)	5	5

La fabricación de las multicapas se llevó a cabo bajo los mismos parámetros para el crecimiento de cada material. Se depositaba primero un material por determinado tiempo, se rotaba el portabalancos hasta que quedara el otro blanco perpendicular al sustrato y se depositaba por el tiempo necesario.

CAPITULO 5.

RESULTADOS Y ANALISIS

5.1 Difracción de rayos X (XRD).

Las muestras crecidas fueron caracterizadas usando difracción de rayos X para determinar la presencia de los materiales y su cristalinidad. Las corridas se realizaron a temperatura ambiente, utilizando un difractómetro Broker Discover D8, el cual usa radiación de la línea $K\alpha$ del cobre, de longitud de onda promedio $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$. Para analizar las muestras se utilizaron dos tipos de medidas: θ - 2θ que muestra las orientaciones de la muestra y curvas de basculamiento “rocking curve” que dan información acerca de la dispersión de orientaciones de los granos que la conforman en torno a la orientación preferente (mosaicidad). El parámetro que caracteriza esta dispersión es la anchura de la curva de basculamiento a mitad de su altura (FWHM, “full width at half maximum”). Los resultados obtenidos se presentan a continuación.

5.1.1 El KNbO_3

La figura 5.1 (a) muestra el patrón de difracción de rayos X de una muestra de KNbO_3 crecida sobre un sustrato de tántalato de potasio (KTaO_3) a 740°C , en la que se observó que el material se cristalizó en una estructura ortorrómbica apreciándose las reflexiones (110) en 22.01° y (220) en 44.88° . En las graficas 5.1 (b) y 5.1(c) se pueden apreciar dos picos en cada caso, el de la izquierda corresponde a la película de KNbO_3 y el de la derecha corresponde al sustrato.

Aplicando la formula de Scherrer se pudo determinar el tamaño del grano para esta muestra, el cual fue aproximadamente 441 Å. El ancho a mitad del máximo (FWHM) para la reflexión (110) es aproximadamente 0.154° lo que indica que la película es muy fina y que esta muy orientada.

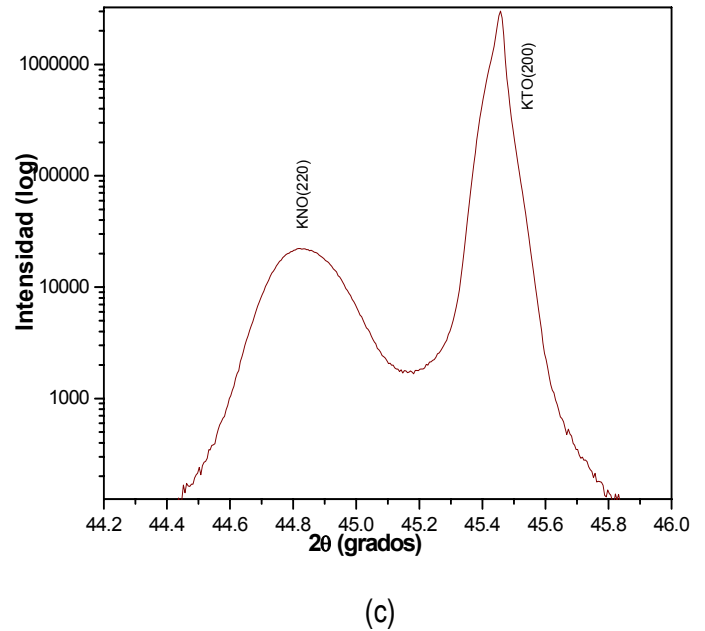
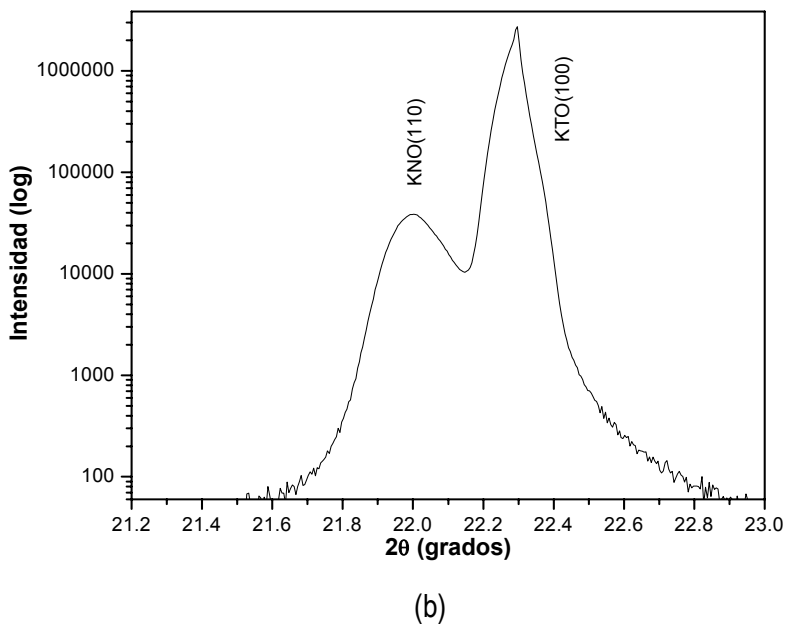
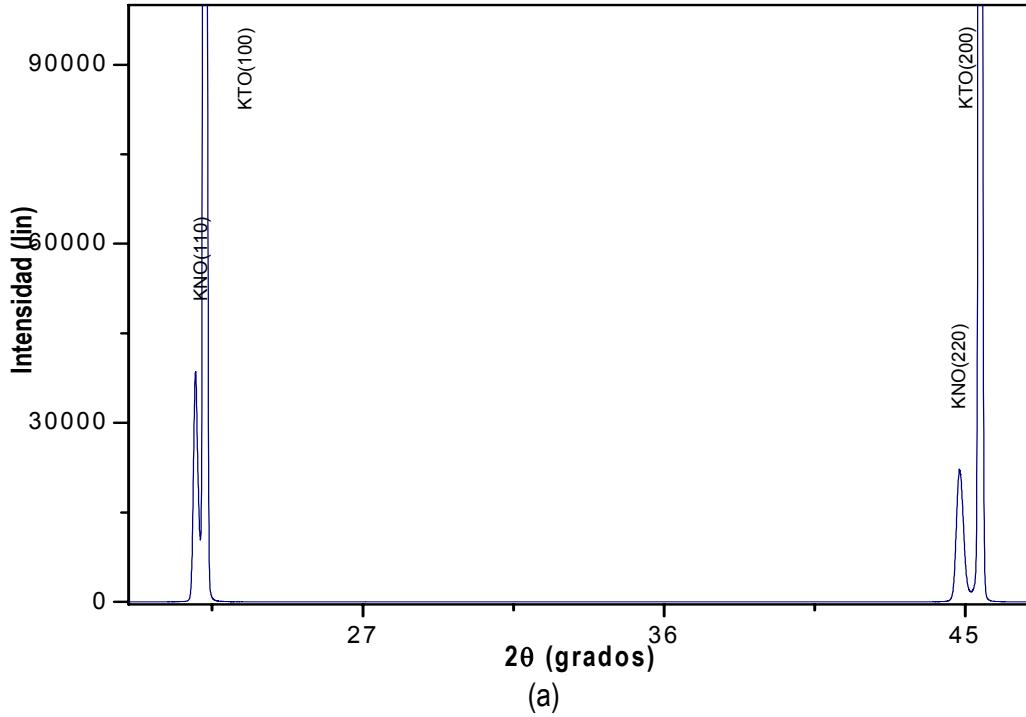


Figura 5.1 Espectro de difracción de rayos X de una película de KNbO_3 crecida sobre un sustrato de KTaO_3 (100) (a) De 20-50° (b) De 21.2 - 23° (c) De 44.2 - 46°.

La figura 5.2 muestra el espectro del KNbO_3 crecida sobre un sustrato de óxido de magnesio MgO (100) a una temperatura de 600°C , en la que se puede observar que el material se cristalizó en una estructura ortorrómbica apreciándose las reflexiones (110) en 22.01° y la (220) en 44.88° , además aparece un pico en 38.7° que corresponde a la reflexión (021).

Aplicando la fórmula de Scherrer se pudo determinar el tamaño del grano para esta muestra, el cual fue aproximadamente de $307\text{ \AA}$. El FWHM para la reflexión (110) es aproximadamente 0.215° .

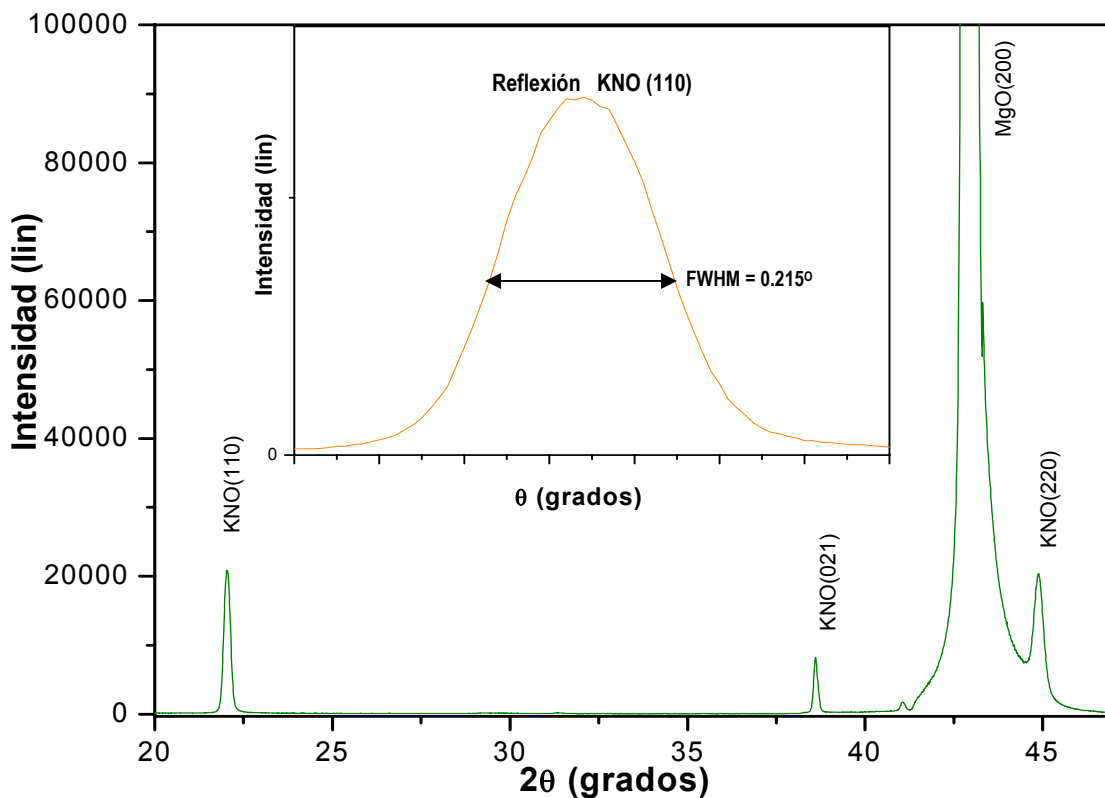


Figura 5.2 Espectro de difracción de rayos X de una película de KNbO_3 crecida sobre un sustrato de MgO (100), con un “rocking curve” para la reflexión típica (110).

La figura 5.3 nos presenta la superposición de los espectros de las figuras 5.1 y 5.2 donde se puede apreciar que a pesar de que las muestras fueron crecidas sobre sustratos diferentes y a temperaturas diferentes, los picos producidos por la película coinciden, con la diferencia que en el tantalato de potasio la reflexión (021) no ocurre. Los resultados de rayos X obtenidos para el KNbO_3 concuerdan con los presentados en otras investigaciones [1-3] y [25-27].

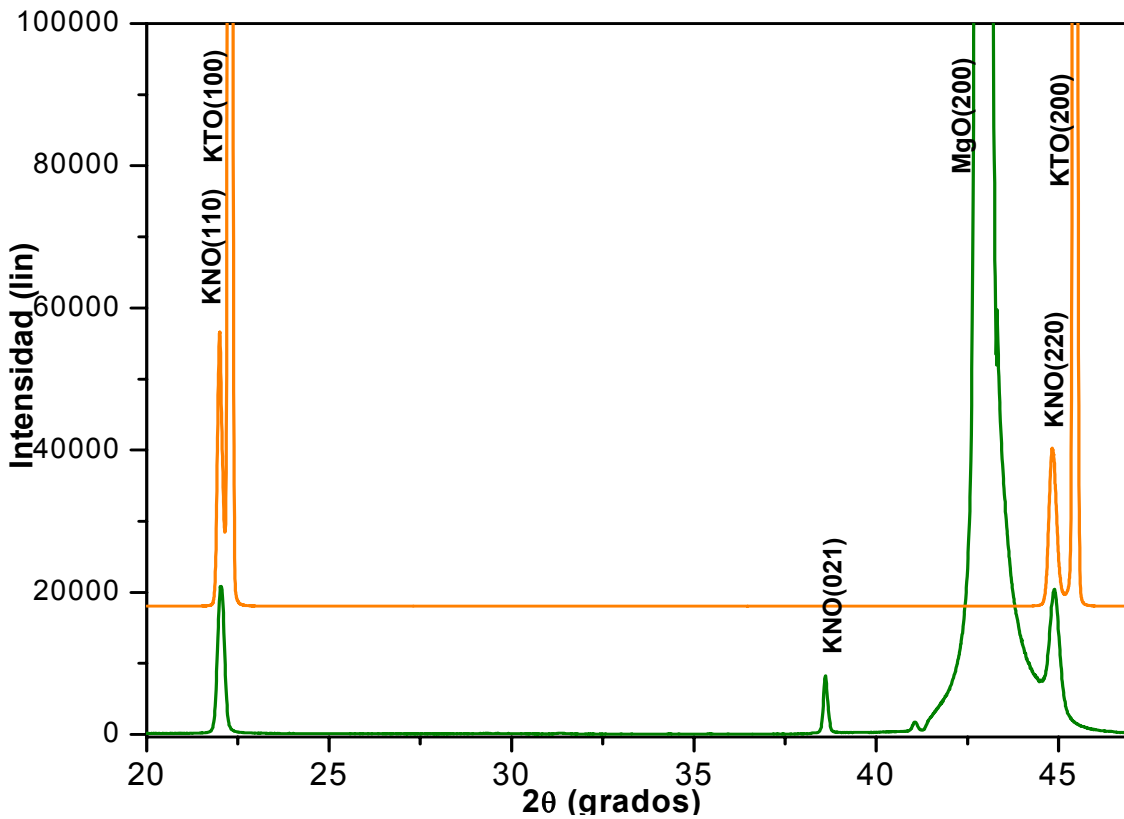


Figura 5.3 Superposición de los espectros de rayos X de las figuras 5.1(a) y 5.2.

5.1.2 El superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Las figuras 5.4 y 5.5 presentan el espectro de difracción de rayos X de dos muestras del material crecidas sobre sustratos de óxido de magnesio MgO (100) a diferentes temperaturas. En ambas muestras se puede apreciar que todos los picos que aparecen, a excepción del pico del sustrato (200) corresponden a las reflexiones (00l) de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en fase ortorrómbica.

Aplicando la formula de Scherrer se pudo determinar el tamaño del grano para ambas muestras, los cuales fueron aproximadamente de $433 \text{ \AA}$ para la figura 5.4 y $448 \text{ \AA}$ para la 5.5.

Los FWHM de las reflexiones (005) y (006) para la figura 5.4 medida en la escala de 2θ son 0.195° y 0.296° respectivamente. Así mismo los FWHM de las mismas reflexiones para la figura 5.5 en la escala de 2θ son 0.196° y 0.241° respectivamente.

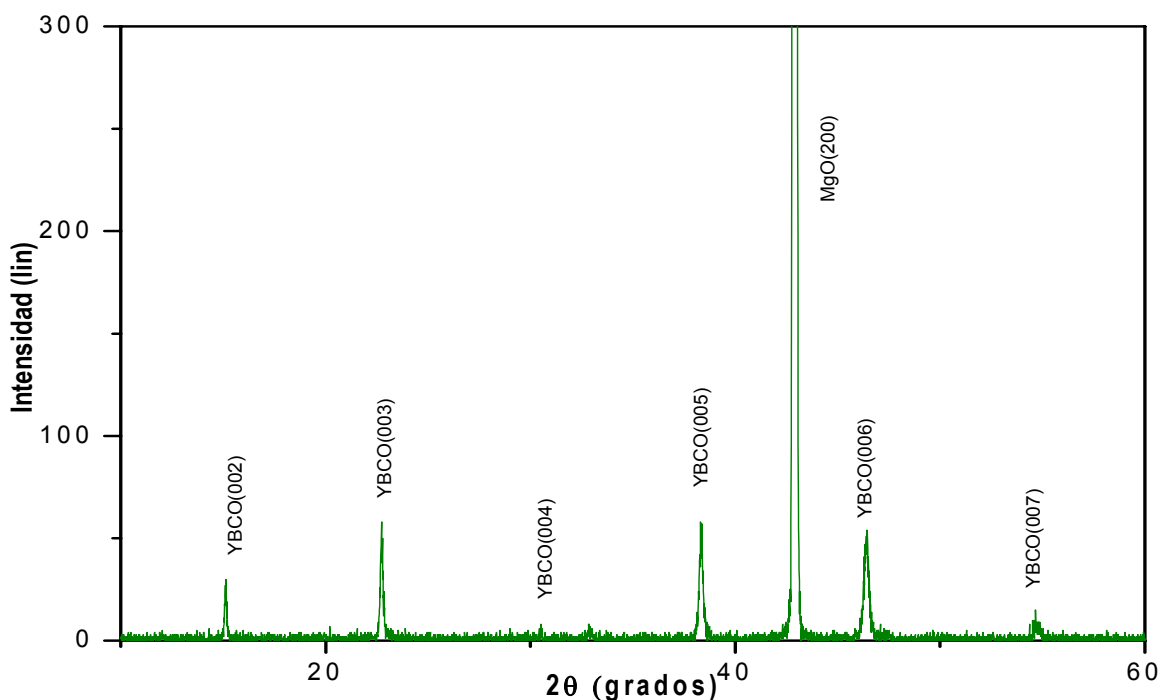


Figura 5.4 Espectro de difracción de rayos X de una película de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crecidas sobre un sustrato de MgO (100) a temperatura de 600°C .

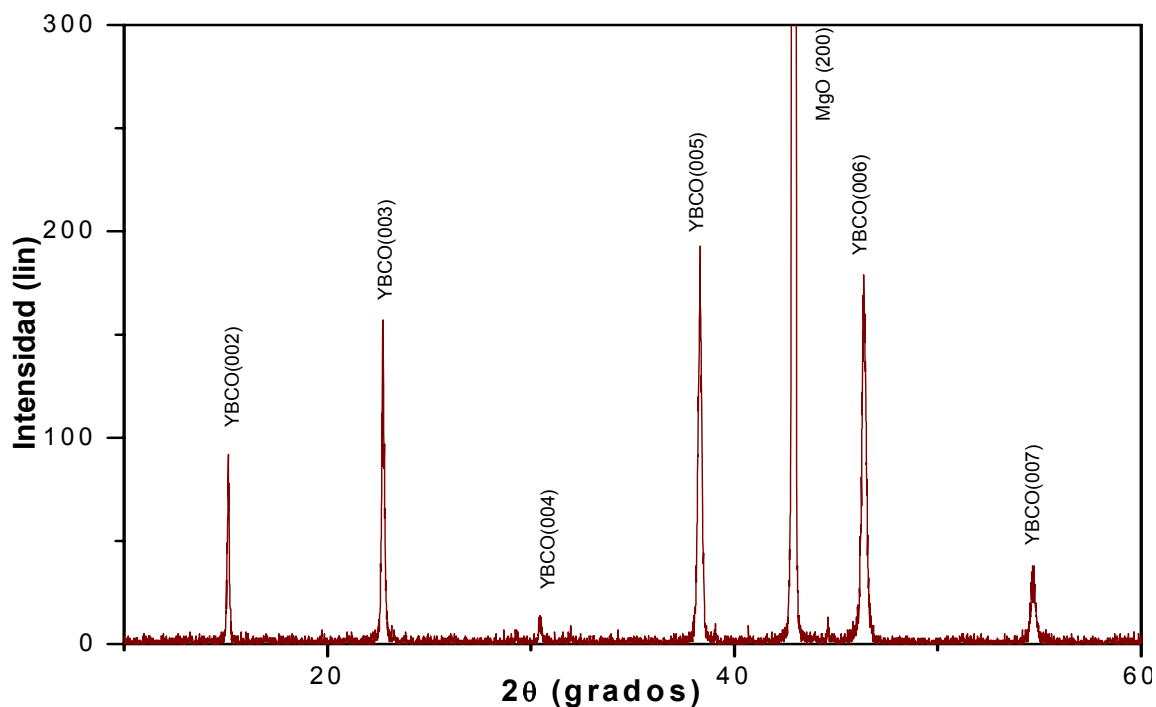
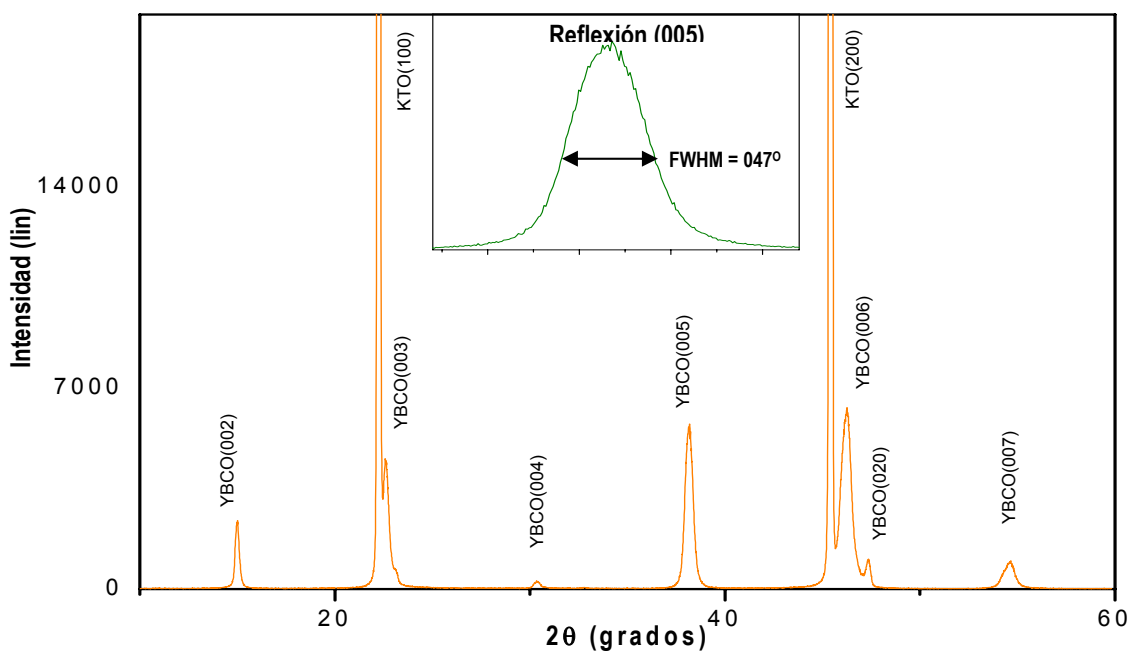


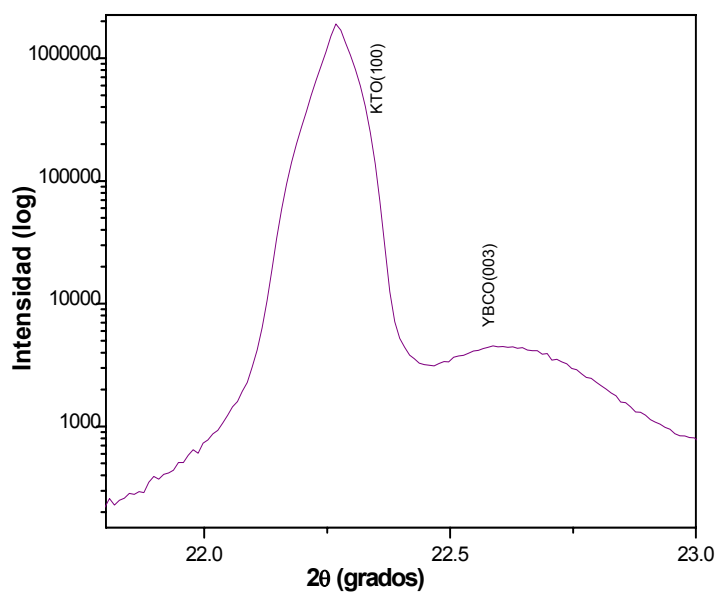
Figura 5.5 Espectro de difracción de rayos X de una película de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crecidas sobre un sustrato de MgO (100) a temperatura de $700\text{ }^\circ\text{C}$.

La figura 5.6 (a) presenta el espectro de difracción de rayos X de una muestra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crecida sobre un sustrato de tántalato de potasio (KTaO_3) a una temperatura de $600\text{ }^\circ\text{C}$, en donde se puede ver claramente que el material presenta la orientación (00l), lo que indica que está creciendo orientado en la dirección c y que está en fase ortorrómbica. Los otros picos que apreciamos corresponden al sustrato (100) en 22.225° y (200) en 45.3° .

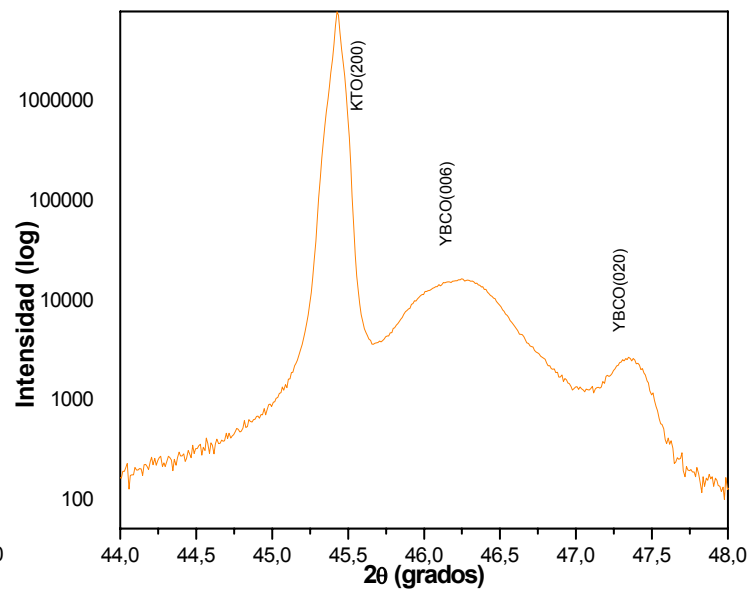
En las figuras 5.6 (b) y 5.6 (c) se pueden observar a mayor escala los picos que están en el intervalo de 21.7° a 23° y 44° a 47.5° . En ambos casos los picos de la izquierda corresponden al sustrato y los de la derecha corresponden a la película de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.



(a)



(b)



(c)

Figura 5.6 Espectro de difracción de rayos X de una muestra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crecida sobre un sustrato de KTaO_3 (100) a una temperatura de 600 °C (a) De 13 - 60° con un “rocking curve” típico para la reflexión (005). (b) De 21.5 – 23°. (c) De 44 - 48°.

Aplicando la formula de Scherrer se pudo determinar el tamaño del grano para esta muestra, el cual fue de $195.85 \text{ \AA}$. Los FWHM de las reflexiones (005) y (006) para la figura 5.6 medida en la escala de 2θ son 0.47° y 0.67° respectivamente.

La figura 5.7 presenta una superposición de los espectros de las figuras 5.4, 5.5 y 5.6 (a), donde se puede apreciar que aunque las muestras se crecieron sobre diferentes sustratos y diferentes temperaturas los picos de la orientación (00l) coinciden.

Los resultados observados en las muestras del material superconductor son muy parecidos a los reportados por otros autores [5-6], [28-30] y [36]. El contenido de oxígeno para las muestras superconductoras según el banco de datos de rayos X es en promedio de $7-\delta = 6.85$. Esto indica que las películas delgadas crecen en fase superconductora y con estructura ortorrómbica.

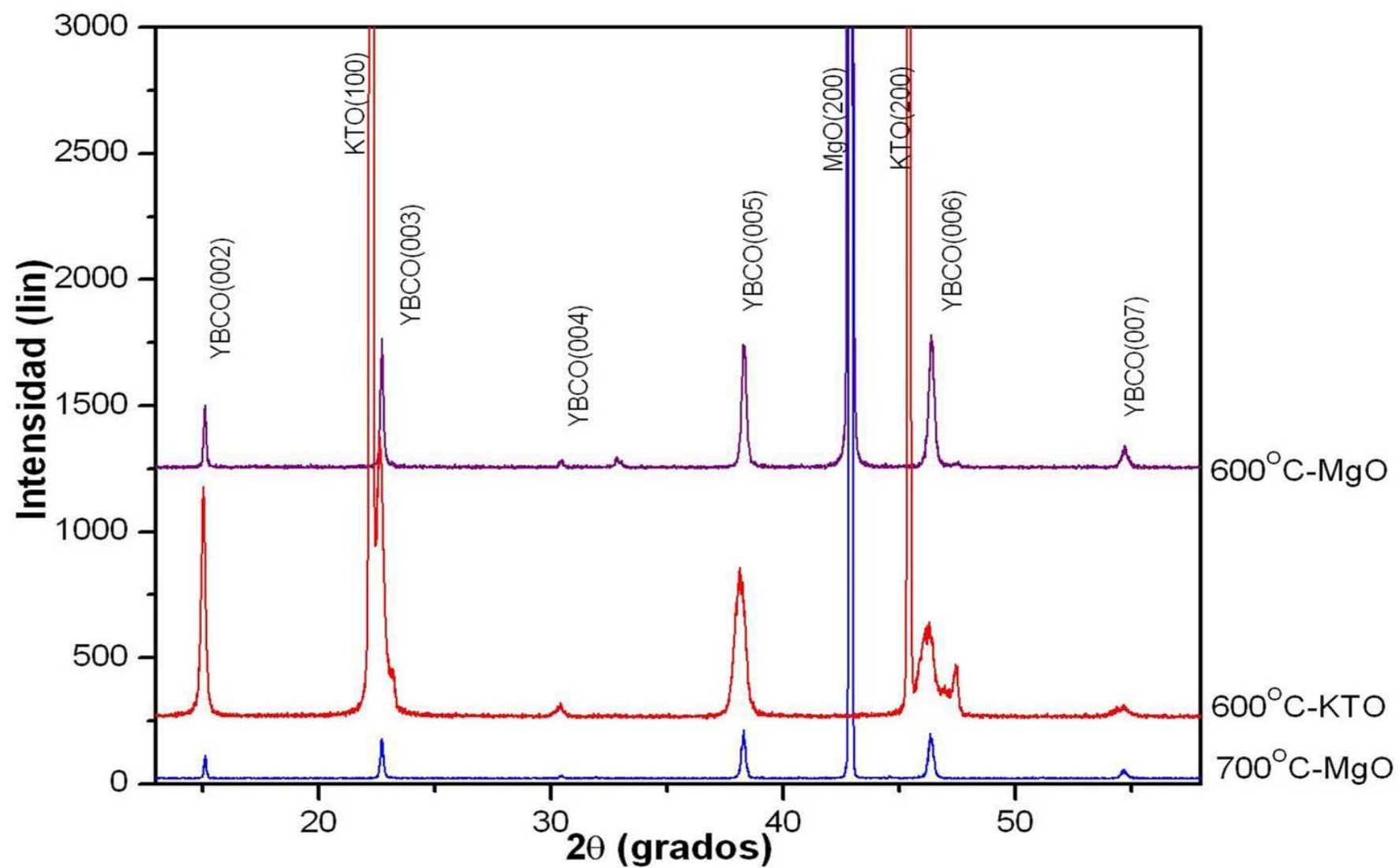


Figura 5.7 Superposición de los espectros de rayos X de las figuras 5.4, 5.5 y 5.6 (a).

5.1.3 Multicapas de los materiales $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ y KNbO_3

La figura 5.8 presenta el espectro de difracción de rayos X de la superposición de las figuras 5.2 y 5.4 de los materiales KNbO_3 y $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crecidas sobre sustratos de MgO (100), en donde se puede ver que ambos materiales han crecido orientados. Al crecer las multicapas y hacerles rayos X, este es el espectro de se deseaba observar. Las multicapas fueron crecidas de diferentes formas. Primero se crecieron bicapas y después tricapas. Los resultados obtenidos aparecen a continuación. Todas las bicapas y tricapas fueron crecidas teniendo en cuenta los parámetros de la tabla 4.3, lo único que se cambió en cada caso fue el tiempo de deposición.

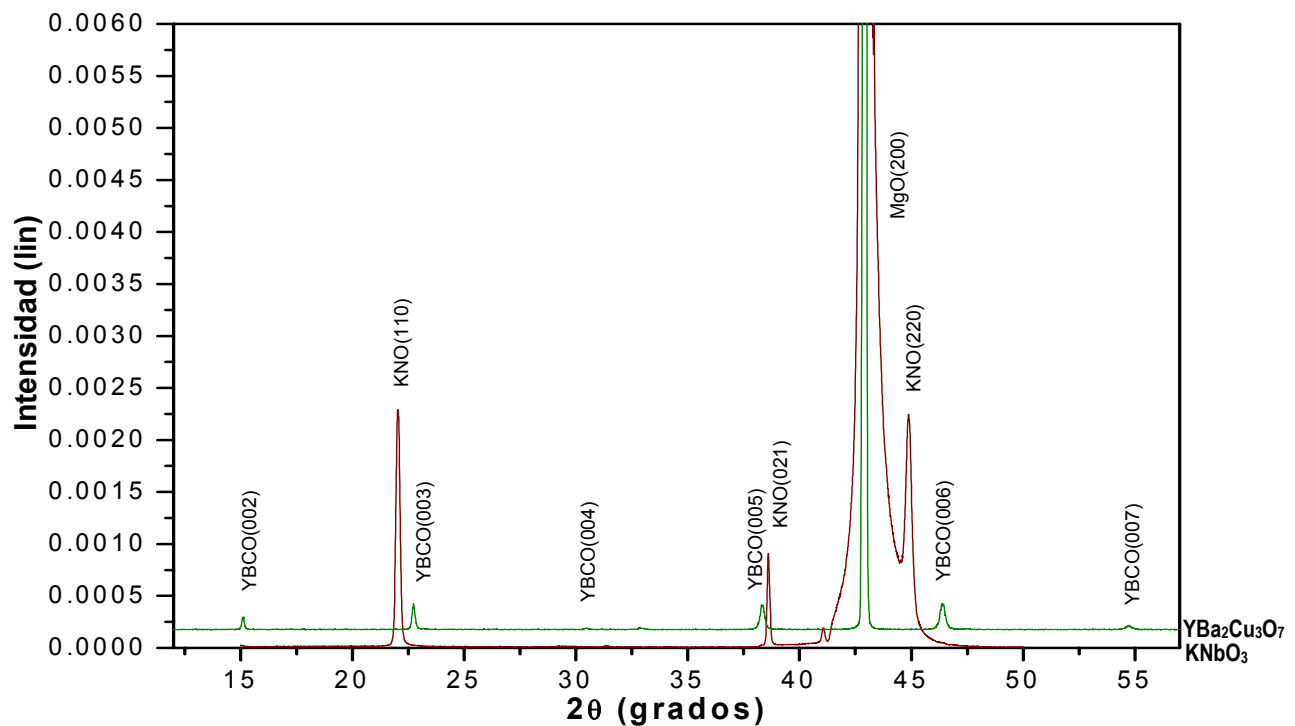


Figura 5.8 Superposición de las figuras 5.2 y 5.4, muestras crecidas sobre MgO (100) a una temperatura de 600 °C.

5.1.3.1 Bicapas: ferroelectrico superconductor (F-S) y superconductor-ferroelectrico (S-F).

La figura 5.9 presenta el espectro de difracción de rayos X de una bicapa de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{KNbO}_3$ (S-F), crecida sobre MgO (100) a una temperatura de 600 °C, con un tiempo de deposición de 105 minutos. En esta figura se observa que el material ferroelectrico esta creciendo en la orientación (kk0) y que el superconductor crece con el eje c perpendicular al KNbO_3 y al sustrato. Además se pueden apreciar otras orientaciones la (200) en ambos materiales y la orientación (013) en el superconductor.

Aplicando la formula de Scherrer se pudo determinar el tamaño del grano para esta muestra, el cual fue aproximadamente de 153 Å.

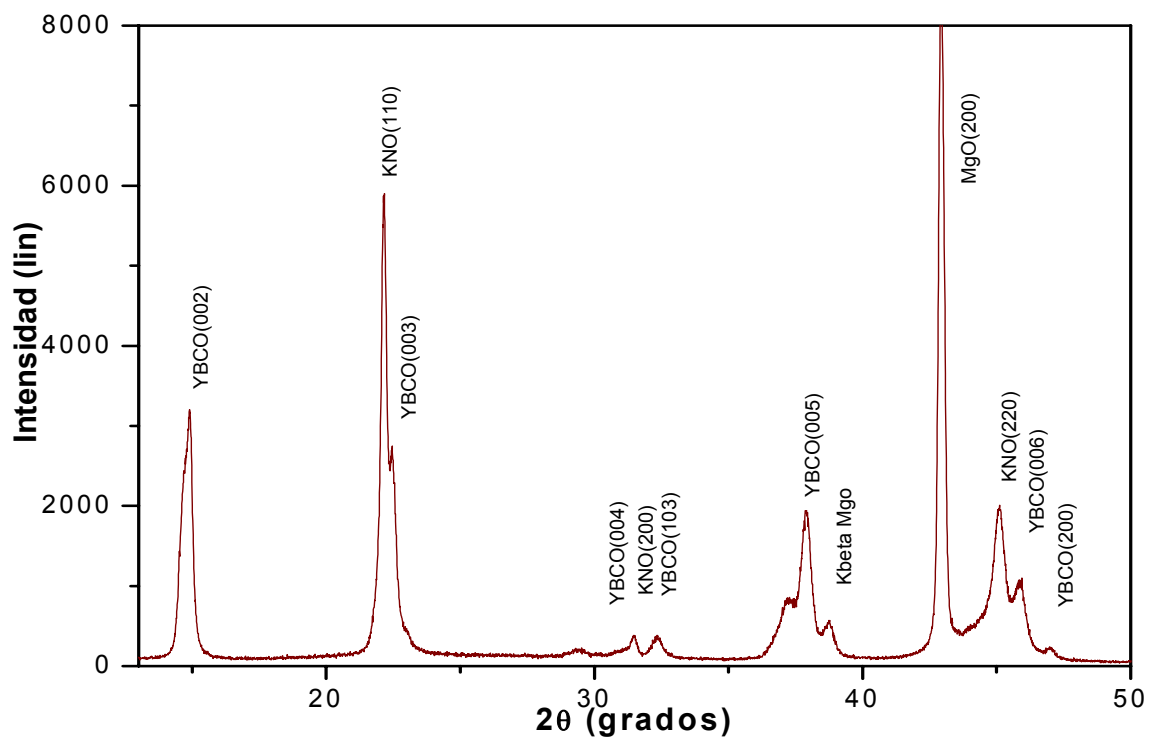


Figura 5.9 Espectro de difracción de rayos X de una bicapa de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{KNbO}_3$ crecida sobre MgO (100) a una temperatura de 600 °C

La figura 5.10 presenta el espectro de difracción de rayos X de una bicapa de $\text{KNbO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (F-S), crecida sobre MgO (100) a una temperatura de 600 °C, con un tiempo de deposición de 130 minutos. En la figura se pueden las reflexiones (kk0) del ferroeléctrico y el superconductor crece con la orientación (00l), además podemos observar las reflexiones (200) para ambos materiales y las reflexiones (103) y (113) para el superconductor.

Aplicando la formula de Scherrer se pudo determinar el tamaño del grano para esta muestra, el cual fue aproximadamente de 183 Å.

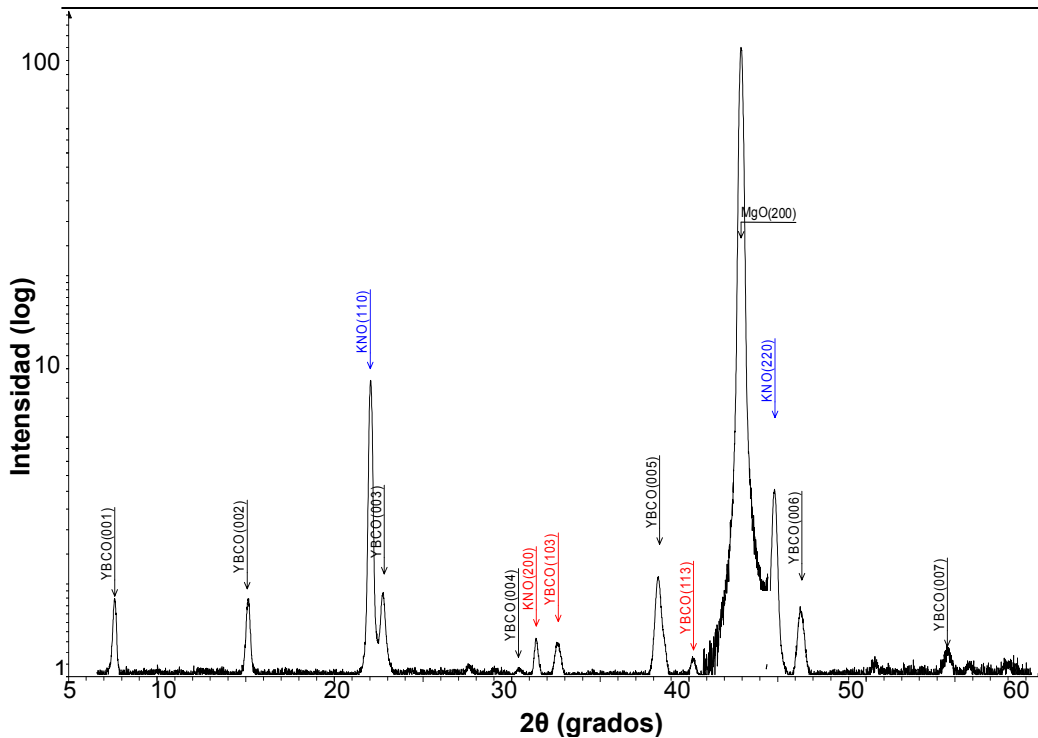


Figura 5.10 Espectro de difracción de rayos X de una bicapa de $\text{KNbO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crecida sobre MgO (100) a una temperatura de 600 °C

5.1.3.2 Tricapas ferroelectrico-superconductor-ferroelectrico (F-S-F) y superconductor-ferroelectrico-superconductor (S-F-S).

La figura 5.11 presenta el espectro de difracción de rayos X de una tricapa de $\text{KNbO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{KNbO}_3$ (F-S-F) crecida sobre un sustrato de MgO (100) a 600°C con un tiempo de deposición de 250 minutos. En esta grafica se puede apreciar que nuevamente el ferroelectrico esta creciendo orientado en la dirección (kk0) y que el superconductor crece con el eje c perpendicular al ferroelectrico por lo que se pueden apreciar las reflexiones (00l). Además se pueden observar otras reflexiones, en ambos materiales se observa la reflexión (200) y en el superconductor aparecen también las reflexiones (103) y (113).

Aplicando la formula de Scherrer se pudo determinar el tamaño del grano para esta muestra, el cual fue aproximadamente de $194 \text{ \AA}$.

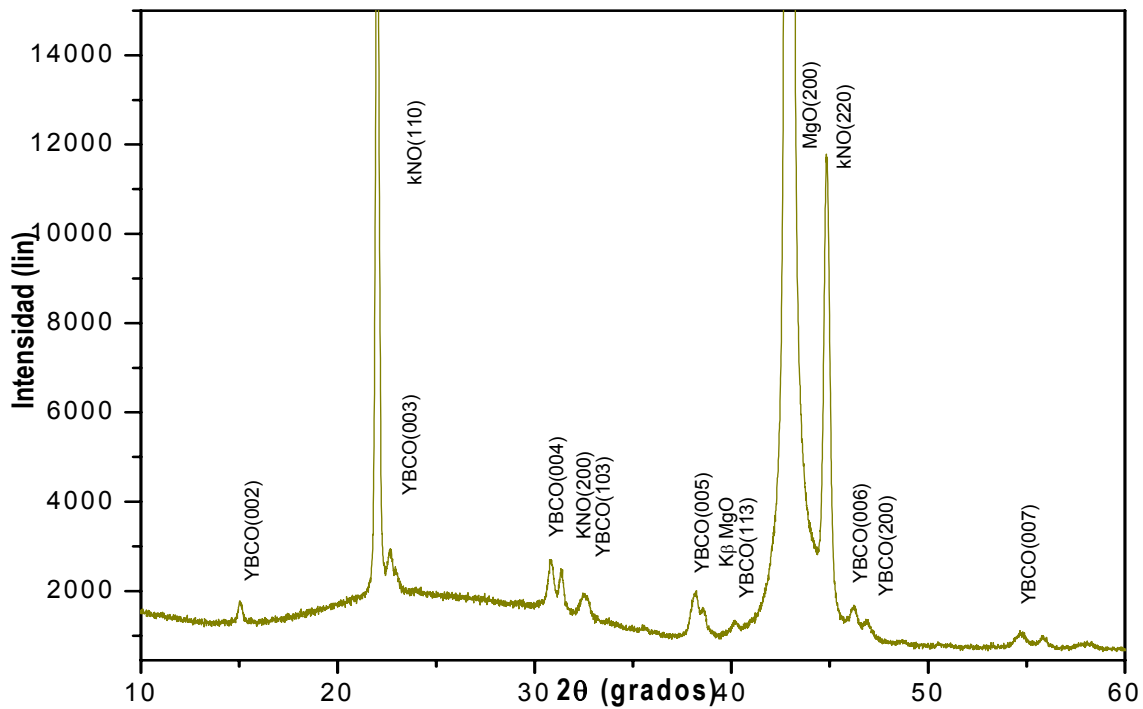


Figura 5.11 Espectro de difracción de rayos X de una tricapa de $\text{KNbO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{KNbO}_3$ crecida sobre MgO (100) a una temperatura de 600°C

La figura 5.12 nos muestra el espectro de rayos X de una tricapa de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{KNbO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (S-F-S) crecida sobre un sustrato de MgO (100) a una temperatura de 600°C con un tiempo de deposición de 180 minutos. En esta gráfica se observa que el material ferroelectrico crece con la orientación (kk0) sobre el superconductor y además se observan otras reflexiones para el KNbO_3 , la (200) y la (113). El superconductor crece con la orientación (00l) sobre el sustrato y se observan otros picos adicionales (103), (204), (512).

Aplicando la formula de Scherrer se pudo determinar el tamaño del grano para esta muestra, el cual fue aproximadamente de $150\text{ \AA}$.

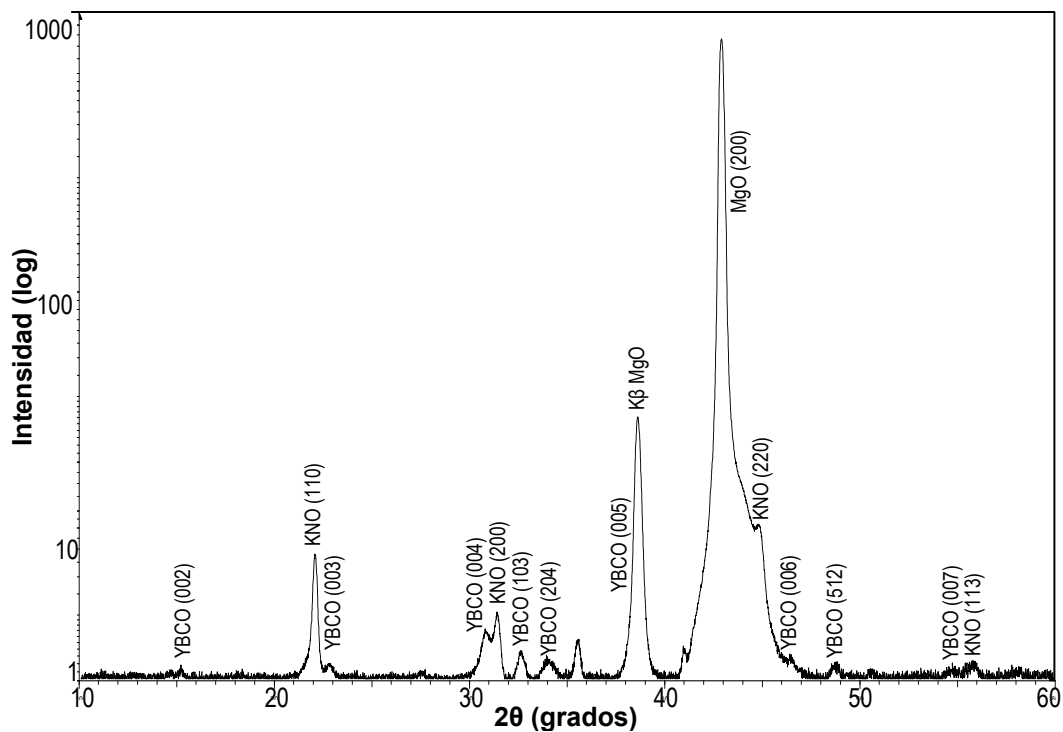


Figura 5.12 Espectro de difracción de rayos X de una tricapa de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{KNbO}_3/\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crecida sobre MgO (100) a una temperatura de 600°C

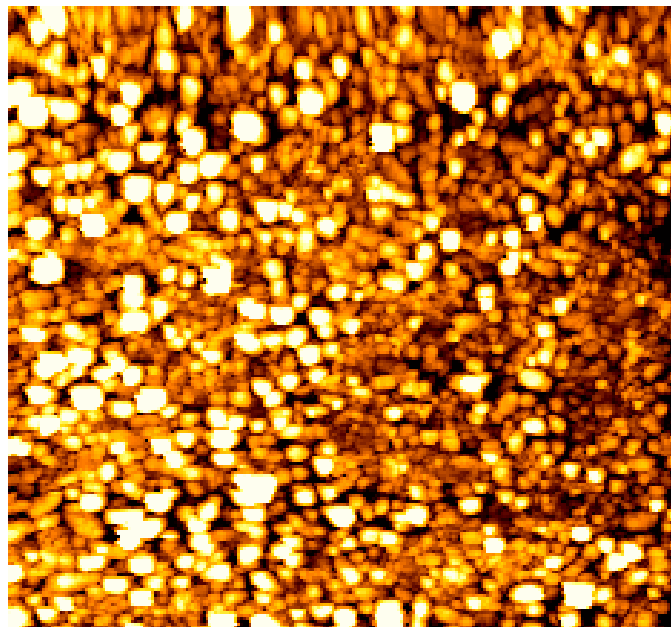
En todas las multicapas crecidas, las orientaciones preferenciales del ferroelectrico son las (kk0), lo que indica que se está cristalizando en estructura ortorrómbica y el superconductor está creciendo con el eje c perpendicular a la superficie del sustrato y al ferroelectrico, lo que indica que está en fase ortorrómbica. Los picos adicionales que aparecen (113), (200) (103) se deben a que el ferroeléctrico tiene rugosidad al ser depositado sobre óxido de magnesio. Los resultados obtenidos del espectro de rayos X están en acuerdo con los reportados por Soble et al en [9] y Chow et al [2].

5.2 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

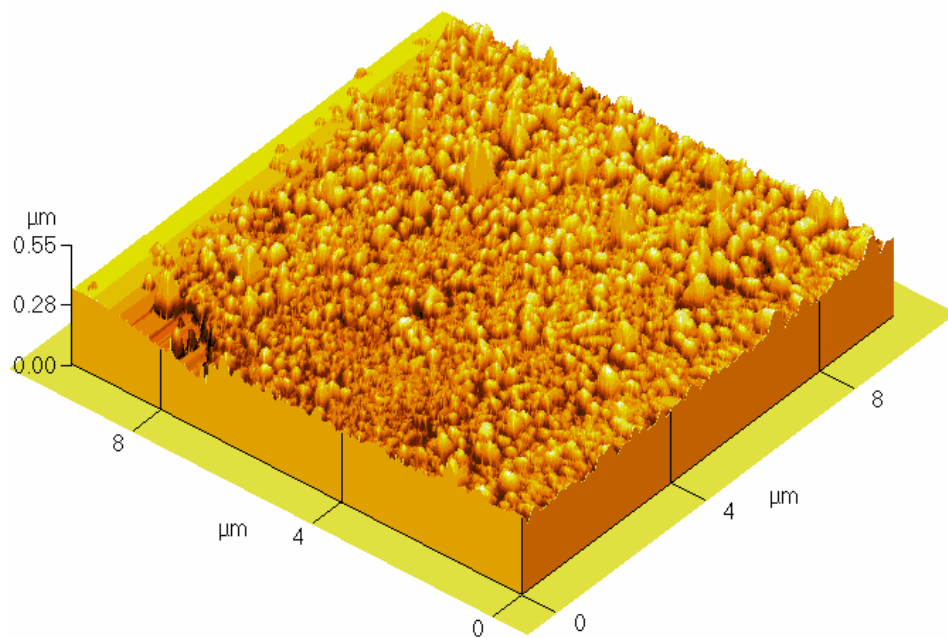
El estudio de la morfología superficial de las películas delgadas fue realizado usando un microscopio de fuerza atómica Autoprobe CP de Park Scientific Instruments operado en modo de contacto.

5.2.1 KNbO₃

La figuras 5.13 (a) y (b) muestran las imágenes de AFM realizadas a una muestra del material ferroelectrico crecida sobre un sustrato de MgO la cual tiene un grosor de 3000 Å. En esta muestra el tamaño del grano es de 39,8 nm y la rugosidad promedio es de 22,1 nm. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por difracción de rayos X. El tamaño del grano obtenido es pequeño al compararlo con los reportados por Chow et al [2] los cuales muestran tamaño de grano de 100- 300 nm.



(a)



(b)

Figura 5.13 Imagen de AFM de una muestra de KNbO₃ de 10 μm x 10 μm (a) En dos dimensiones (b) En tres dimensiones

5.2.2 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Las figuras 5.14 (a) y (b) muestran las imágenes de AFM de una muestra del material superconductor crecida sobre un sustrato de MgO la cual tiene un grosor de $6000 \text{ \AA}$. En esta muestra el tamaño del grano es de $423 \text{ \AA}$ y la rugosidad promedio es de $403 \text{ \AA}$. Estos resultados concuerdan con los obtenidos por difracción de rayos X. Además estos resultados están en acuerdo con los publicados por Ma et al en [29], pero son menores que los de Fernan et al. [6].

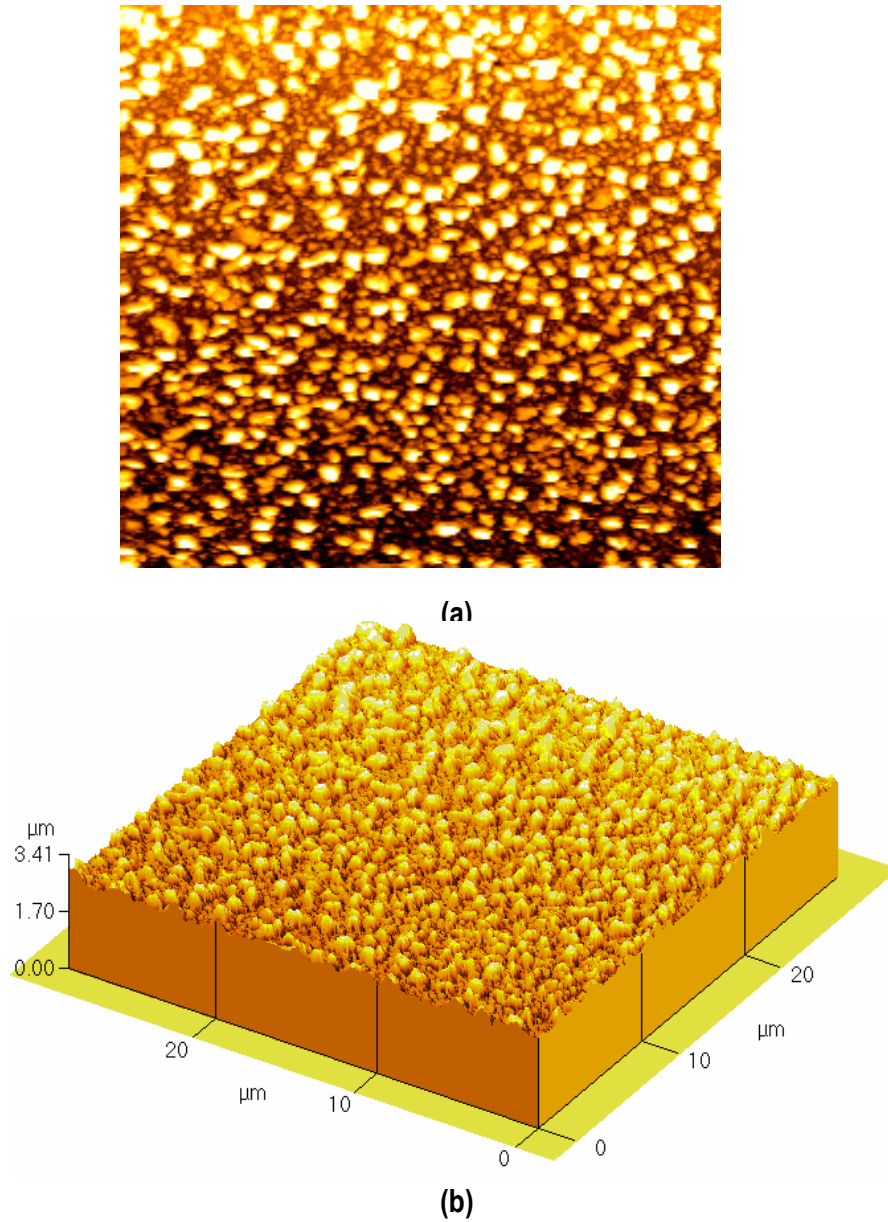


Figura 5.14 Imagen AFM de una muestra de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ de $30\mu\text{m} \times 30\mu\text{m}$ (a) En dos dimensiones (b) En tres dimensiones

En la tabla 5.1 aparece una tabla de comparación de los tamaños de grano obtenidos para el KNbO_3 y el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ por diferentes técnicas con los publicados con otros autores.

Tabla 5.1 Tamaño del grano obtenido por diferentes técnicas para el KNbO_3 y el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

Material	Tamaño de grano con rayos X (nm)	Tamaño de grano con AFM (nm)	Tamaño de grano de resultados publicados (nm)
KNbO_3	44	40	250 y 28
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	36	42	100-300

5.3 Microscopía Raman de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

La espectroscopía Raman es una técnica muy poderosa, la cual ha sido frecuentemente usada por Chen et al [4], Hong et al [7] para identificar las vibraciones microscópicas causadas por ligeras distorsiones estructurales. La figura 5.14 muestra el espectro de Raman de películas delgadas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crecida sobre los sustratos MgO (100) y KTaO_3 (100) a temperaturas de 600 y 700 °C. Los estudios fueron realizados en la universidad de Puerto Rico recinto de Rio Piedras en el laboratorio de espectroscopia. La caracterización de los cristales de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ha establecido una estrecha relación entre los picos de Raman y la estructura de los cristales. En particular, la dependencia de las vibraciones relacionadas con el oxígeno y el contenido de oxígeno. Grupos teóricos y experimentales [40-41] han clasificado los modos relacionados con el oxígeno en el cristal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ como sigue: Las vibraciones del oxígeno apical $\text{O}(4)$ a lo largo del eje c con el modo $\text{O}(4)\text{-A}_g$ aproximadamente en 502 cm^{-1} , dos vibraciones de los átomos de oxígeno $\text{O}(2,3)$ en los planos CuO_2 : uno en fase, el modo $\text{O}(2,3)\text{-A}_g$ aproximadamente en 440 cm^{-1} y otro fuera de fase, el modo $\text{O}(2,3)\text{-B}_{1g}$ en 343 cm^{-1} . En la figura 5.14 se observan claramente los modos $\text{O}(4)\text{-A}_g$ y $\text{O}(2,3)\text{-B}_{1g}$ en las muestras crecidas a 600 °C sobre KTaO_3 y MgO . En la muestra crecida sobre MgO a 700 °C se observaron cambios en los picos. Esto sugiere que a 700 °C el material está en una fase diferente.

Huong et al [39] sugieren una ecuación empírica para el contenido de oxígeno de las películas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $X = 13.58 - 0.027v$, donde v es la frecuencia del pico con modo $\text{O}(4)\text{-A}_g$ en cm^{-1} . De acuerdo con la ecuación, para el modo $\text{O}(4)\text{-A}_g$ en 499 cm^{-1} para las muestras crecidas a 600 °C en la figura 5.15 se encontró un contenido de oxígeno de 6.893. Esto nos indica que las muestras crecen en forma ortorrómbica y que están en fase superconductora según los resultados obtenidos por los autores [4], [7] y [31-32].

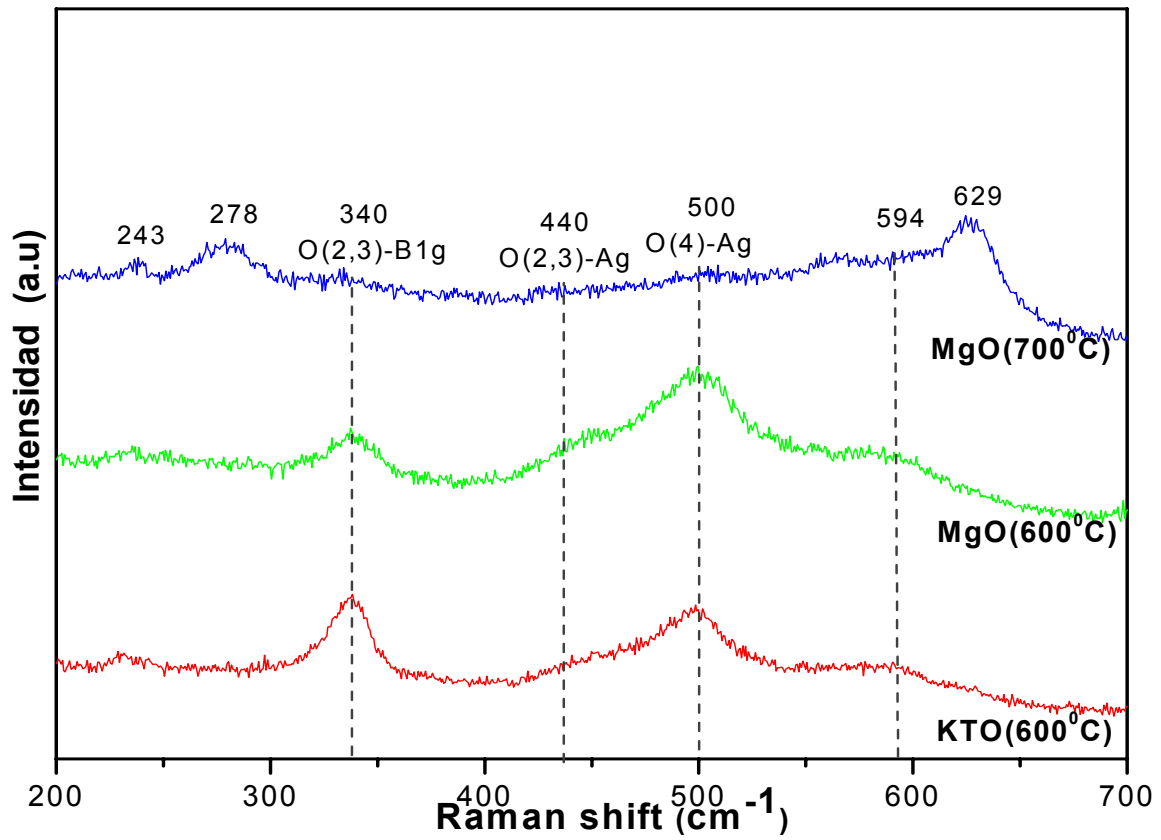


Figura 5.15 Espectro de Raman de muestras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crecidas sobre diferentes sustratos y diferentes temperaturas.

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

En este trabajo de tesis se lograron crecer películas delgadas de KNbO_3 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ y multicapas de estos, se concluye que:

- a) Al crecer el material ferroeléctrico sobre sustratos de MgO a $600\text{ }^\circ\text{C}$ y KTaO_3 a $740\text{ }^\circ\text{C}$, según los datos obtenidos de rayos X el material crece orientado. Esto se justifica por la existencia de las reflexiones $(hk0)$ en las muestras. El material se cristalizó en estructura ortorrómbica. El tamaño del grano se calculó con la data de rayos X aplicando la formula de Scherrer y con el microscopio de fuerza atómica y en promedio fue de 42 nm . La rugosidad obtenida fue 22 nm .
- b) El $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crecido sobre sustratos de MgO a 600 y $700\text{ }^\circ\text{C}$ y KTaO_3 a 600°C , crece orientado con el eje c perpendicular a la superficie del sustrato según los espectros de rayos X obtenidos. Esto se justifica por la existencia de las reflexiones $(00l)$ en todas las muestras. El material tiene estructura ortorrómbica. El tamaño del grano se calculó con la data de rayos X aplicando la formula de Scherrer y con el microscopio de fuerza atómica y en promedio fue de 35 nm , la rugosidad obtenida fue 40.3 nm . El espectro de Raman mostró los modos de las vibraciones de los átomos de oxígeno $\text{O}(4)$ y $\text{O}(2,3)$ característicos para este material. El contenido de oxígeno encontrado para las muestras fue de 6.85 según rayos X y 6.89 según los resultados de Raman, o sea que el material esta en la fase superconductora. Porque el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ cambia de estructura ortorrómbica (superconductor) a tetragonal (semiconductor) cuando el contenido de oxígeno es menor de 0.65 .

- c) Al crecer las bicapas de KNbO_3 , $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ según los espectros de rayos X el superconductor crece con en el eje c perpendicular al sustrato y al ferroeléctrico en la bicapa (F-S) y en la bicapa (S-F) el ferroeléctrico crece con las orientaciones (kk0) sobre el superconductor y el sustrato. Además aparecen otros picos adicionales que son influenciados por la superficie rugosa del ferroeléctrico. Esto ha sido reportado en otros trabajos Soble et al [9] y Chow et al [2]. En ambos casos los materiales crecen con estructura ortorrómbica.
- d) En las tricapas de KNbO_3 y $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ el material ferroeléctrico crece con orientación (kk0) y el superconductor crece con orientación (00l) según los espectros de rayos X de (F-S-F) y (S-F-S). Además se observan otros picos adicionales correspondientes a orientaciones diferentes de los materiales, la aparición de estos picos esta influenciada por la rugosidad del ferroeléctrico. En ambos casos los materiales crecen con estructura ortorrómbica.

Se ha demostrado de forma satisfactoria que es posible utilizar la técnica de deposición por láser pulsado para fabricar heteroestructuras basadas en materiales ferroeléctricos y superconductores, con lo cual se logra el principal objetivo de este trabajo.

Una vez concluida esta fase de investigación se pueden realizar varios estudios para optimizar aun más el crecimiento de las películas delgadas y estudiar la física de la super red. Entre las varias opciones podemos mencionar las siguientes:

- a) Obtener un mejor control del grosor de las películas delgadas.

- b) Medir la temperatura de transición del sistema cuando las capas ferroeléctricas están polarizadas.
- c) Medir la constante dieléctrica del sistema en función de la temperatura, en especial en el rango en que las capas de YBCO son superconductoras.
- d) Determinar el efecto que tiene el grosor y la periodicidad de las capas en las propiedades ferroeléctricas y superconductoras del sistema.
- e) Estudiar el efecto de cambios graduales en grosor de las capas en las propiedades del sistema.
- f) Comparar los resultados obtenidos con la teoría de Pavlenko [10] y [11].

BIBLIOGRAFIA

- [1] H.M. Christen, L.A. Boatner, J. D. Budai, M. F. Chisholm, L. A. Géa, P. J. Marrero, and D. P. Norton, "The grown and properties of epitaxial KNbO_3 thin films and $\text{KNbO}_3/\text{KTaO}_3$ superlattices", *Appl. Phys. Lett.* **88** (11), 1488 (1996).
- [2] A. F. Chow, D. J. Lichtenwalner, R. R. Woolcott, Jr., T. M. Graettinger, O. Auciello, A. I. Kingon, L. A. Boatner, N. R. Parikh, "Epitaxial KNbO_3 thin films on KTaO_3 , MgAl_2O_4 , and MgO substrates", *Appl. Phys. Lett.* **65** (9), 1073 (1994).
- [3] C. Zaldo, D. S. Gill, R. W. Eason, J. Mendiola, P. J. Chandler, "grown of KNbO_3 thin films on MgO by pulsed laser deposition", *Appl. Phys. Lett.* **65** (4), 502 (1994).
- [4] M. S. Chen, Z. X. Shen, W. Z. Zhou, S. Y. Xu and C. K. Ong, "orientation of thin $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{YSZ}$ films characterization by micro-Raman spectroscopy", *Supercond. Sci. Technol.* **12**, 315 (1999).
- [5] J.B. Pelka, P. Gierlowski, W. Paszkowicz, S.J. Lewandowski and M. Knapp. "X- ray diffraction of films deposited by laser ablation on cold substrates from YBaCuO targets ". Institute of Physics, Polish Acad. Sci, Poland. Institute of Solid State Electronics CNR, Italy, HASYLAB, Nottkestrasse, Germany.
- [6] G. A. Farnan, M.P. McCurry, C. C. Smith, R. J. Turner and D. G. Walmsley, "Grown of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films in pulsed laser deposition: influence of target, substrate and deposition rate", *Supercond. Sci. Technol.* **13**, 262 (2000).

- [7] H. Seongsik, J. Hyunchul, Ch. Hyeonsik, and P. Gwangseo, "characterization of defect modes in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films probed by Raman scattering", Science @Direct. Physica C. **418**, 28 (2005).
- [8] G. Z. Sun, P. H. Wu, Y. Feng, S. X. Fan, Z. M. Ji, S. Z. Yang, MWang, W.W. Xu and L.Kang. "Pulsed laser deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{I}/\text{LaNiO}_3$ trilayers (I = SrTiO_3 , CeO_2 or Eu_2CuO_4) on (100) SrTiO_3 substrates", Supercond. Sci. Technol. **16**, 897 (2003).
- [9] C.N. Soble II, S. H. Rou, D. J. Lichtenwalner, T. M. Graettinger, R.R. Woolcott, Jr., Ouciello, and A.I. Kingon, "Synthesis and characterization of epitaxial $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{KNbO}_3$ thin-film heterostructures", Appl. Phys. Lett. **61**(15), 1844 (1992).
- [10] N. Pavlenko and F. Schwabl, "Electron-Polarization Coupling in Superconductor-Ferroelectric Superlattices ", arXiv:cond-mat/0309250. **2**, 1 (2003). <http://arxiv.org/abs/cond-mat/0309250>.
- [11] N. Pavlenko, "Modulation of superconducting Properties by Ferroelectric Polarization in Confined FE-S-FE Films", arXiv: cond-mat/0311376. **1**, 1 (2004). http://arxiv.org/PS_cache/cond-mat/pdf/0311/0311376.pdf.
- [12] http://www.tecnun.es/asignaturas/PFM_Mat/portada_5.htm.
- [13] <http://jcrystal.com/steffenweber/gallery/StructureTypes/st5.html>.
- [14] Smith, W.F. Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales, 2^{da}. Edición, Edit Mc Graw-Hill (1993) pp.

- [15] R.I. Hermans. *Diseño, desarrollo y construcción de un microscopio de fuerza atómica versátil*. Tesis M. S., Pontificia Universidad Católica de Chile, Santiago (2001).
- [16] J. F. Shackelford, *introduction to materials science for engineers*, 4^{ta} edición, Prentice Hall, New Jersey (1996), pág 450.
- [17] <http://www.ill.fr/dif/3D-gallery.html>.
- [18] http://www.surfacenet.net/produkt/potassium_niobate.htm.
- [19] http://www.aldebaran.cz/bulletin/2004_36_hsts.html.
- [20] <http://www.physandtech.net/4.htm>.
- [21] D. L. Smith, *Thin-Film Deposition Principles and Practice*, Mc Graw Hill, New York (1995) pp. 144.
- [22] J. G. Ramírez. *Estudio estadístico de imágenes de AFM aplicado a películas delgadas magnéticas basadas en el sistema $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$* . Tesis M.S., Universidad del Valle, Colombia (2001). <http://calima.univalle.edu.co/~gabrielr/tesis/node15.html#fig:fuerzas>.
- [23] http://pcml.univ-lyon1.fr/activite_scientifique/raman/raman.html.
- [24] P. J. Marrero. *Fabricación de películas delgadas de $KTa_{1-x}Nb_xO_3$ mediante la deposición de multicapas de $KTaO_3$ y $KNbO_3$ por evaporación láser*. Tesis M.S., Universidad de Puerto Rico, Mayagüez, P.R. (1994).

- [25] E. D. Specht, H. M. Christen, D. P. Norton, and L. A. Boatner, "X-ray diffraction measurement of the effect of layer thickness on the ferroelectric transition in epitaxial $\text{KTaO}_3/\text{KNbO}_3$ multilayer", *Phys. Rev. Lett.* **80** (19), 4317 (1998).
- [26] A. Takashi, I. Shigeo, I. Kazuo, and N. Kiyoshi, "Grown of KNbO_3 film by Electron-cyclotron-resonance-assisted pulsed laser deposition", *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 6019 (2003).
- [27] N. Kiyoshi, and I. Shigeo, " KNbO_3 single crystals and thin films for SAW and BAW devices", Graduate School of Engineering, Tohoku University, Sendai 980-8579, Japan.
- [28] K. H. Wu, M. H. Li, J. Y. Juang, T.M. Uen, Y. S. Gou, and R. T. Kao, "Effects of substrate treatments on the grown of YBCO superconducting thin films on MgO by pulsed laser ablation", *Chinese Journal of Physics.* **31**, 1091 (1993).
- [29] B. Ma, M. Li, R. E. Koritala, B. L. Fisher, A. R. Markowitz, R. A. Erck, R. Baurceanu, S. E. Dorris, D. J. Miller and U. Balachandran, "Pulsed laser deposition of YBCO films on ISD MgO buffered metal tapes", *Supercond. Sci. Technol.* **16**, 464 (2003).
- [30] A. Wong, R. Liang, M. Gardner, and W. N. Hardy, "Reproducible grown of highly crystalline $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films on SrTiO_3 by scanning pulsed laser deposition". University of British Columbia Vancouver, British Columbia, Canada V6T 1Z1.
- [31] X. B. Wang, Z. X. Shen, S. Y. Xu, C. K. Ong, M. H. Kuok, and S. H. Tang, "Raman study of laser irradiation effects on $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films", *Supercond. Sci. Technol.* **13**, 1017 (2000).
- [32] C. Camerlingo, I. Delfino, and M. Lepore, "Micro-Raman spectroscopy on YBCO films during heat treatment", *Supercond. Sci. Technol.* **15**, 1606 (2002).

- [33] D. H. Ha, S. Byon, and Y. Il. Kim, "Correction of impurity effects on the characterization of YBCO superconductor". *Physica C*. **333**, 72 (2000).
- [34] K. Tao, Z. Hao, B. Xu, B. Chen, J. Miao, H. Yang, and B. R. Zhao, "Ferroelectric properties of (Ba,Sr)TiO₃ thin films grown on YBa₂Cu₃O_{7-δ} layers", *Journal of Applied Physics*. **94** (6), 4042 (2003).
- [35] T. J. Hwang, D. H. Ha, D. H. Kim, K. W. Lee, and Y. K. Park, "Fabrication of YBCO/STO/YBCO multilayer by PLD", *Physica C*. **341**, 2347 (2000).
- [36] T. S. Lai, W. F. Liao, H. F. Cheng, and I. N. Lin, "Epitaxial grown and characteristics of the YBCO/STO/YBCO tunneling Junctions". *Chinese Journal of Physics*. **36**(2), 382 (1998).
- [37] R. Roy, R. Guo, A. S. Bhalla, and L. E. Cross, "Oriented films growth, not epitaxy in HTSC film growth". *J. Vac. Sci. Technol. A* **12** (2), 269 (1994).
- [38] Y. A. Boikov and T. Claeson, "High tenability of the permittivity of YBa₂Cu₃O_{7-δ}/SrTiO₃ heterostructures on sapphire substrates". *J. Appl. Phys.* **81**(7), 3232 (1997).
- [39] P. V. Hough, J. C. Bustarret, and P. Grandchamp, "Preparation of Large Crystals of YBaCuO Superconductor". *Solid State Commun.* **72**, 191 (1989).
- [40] R. Liu, C. Thomsen, W. Kress, M. Cardona, B. Gegenheimer, F.W. de Wette, J. Prade, A. D. Kulkarni, and U. Schroeder, "Frequencies, eigenvectors, and single-crystal selection rules of k=0 phonons in YBa₂Cu₃O_{7-δ}: Theory and experiment". *Phys. Rev. B*. **37**, 7971 (1988).
- [41] D. M. Krol, M. Zahurak, and S. G. Kosinski, "Raman spectroscopy and normal-mode assignments for Ba₂MCu₃O_x (M=Gd, Y) single crystals", *Phys. Rev. B*. **36**, 8325 (1987).

- [42] R. A. Serway, física tomo II, 4^{ta} edición, Mc Graw Hill, Bogotá (1997). Pp 1325-1349.
- [43] O. Castaño. *Síntesis y caracterización de láminas delgadas superconductoras de altas corrientes críticas de YBCO obtenidas por M.O.D.* Tesis M.S., Universidad Autónoma de Barcelona, Barcelona (2004).
- [44] R. Pérez. *Procesado y optimización de Espectros Raman mediante técnicas de lógica difusa: Aplicación a la identificación de materiales pictóricos.* Tesis Dr., Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona (2005).
- [45] P. V. pávlov, A. F. Jojlov, *Física del Estado Sólido*, editorial Mir Moscú (1987) pp. 294- 304 y 335-338.
- [46] G. Benning, C. F. Quate, Ch. Gerber, "Atomic force Microscope", Phys. Rev. Lett. **56**, 930 (1986).