



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

FOTOCONDUCTIVIDAD EN  
PELÍCULAS DELGADAS  
DE  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
FÍSICA

P R E S E N T A:

ALMA ROSA HEREDIA VELASCO

DIRECTOR DE TESIS: Dr. FRANCISCO MORALES LEAL



FACULTAD DE CIENCIAS  
UNAM





Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

Autorevisado a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a través de formato electrónico e impreso el total de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Heredia Velasco  
Alma Rosa  
FECHA: 1- Marzo- 2004  
FIRMA: [Firma]

**ACT. MAURICIO AGUILAR GONZÁLEZ**  
**Jefe de la División de Estudios Profesionales de la**  
**Facultad de Ciencias**  
**Presente**

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:  
"Fotoconductividad en películas delgadas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ "

realizado por Heredia Velasco Alma Rosa con número de cuenta 08925214-7  
quién cubrió los créditos de la carrera de Física.  
Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis  
Propietario

Propietario Dr. Francisco Morales Leal

Propietario Dr. Alipio Gustavo Calles Martínez

Propietario Dr. Héctor Octavio Murrieta Sánchez

Suplente Dr. Raúl Escamilla Guerrero

Suplente Dr. Juan Carlos Cheang Wong

[Firma] Francisco Morales Leal  
[Firma]  
[Firma]  
[Firma] JCCheang Wong

Consejo Departamental de Física

[Firma]

DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE  
Coordinadora de Licenciatura  
FACULTAD DE CIENCIAS  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA



Para Huitzilin con todo mi amor

A mis padres con amor:  
Antonio y Genoveva

A mi hermano:  
Marco Antonio

A la memoria de mi Tío:  
Alejandro

# Agradecimientos

Quiero agradecer al doctor Francisco Morales Leal por darme la oportunidad de realizar mi tesis bajo su dirección, así como por todos sus valiosos comentarios y sugerencias.

Al doctor Raúl Escamilla Guerrero por su amistad, por todas sus valiosas sugerencias y por el asesoramiento en las medidas de rayos X.

Agradezco a los doctores Héctor Murrieta, Alipio Calles y Juan Carlos Cheang, por revisar esta tesis y por todos sus comentarios para el mejorarla.

Al doctor Roberto Escudero por las facilidades prestadas en el uso de algunos equipos. Al doctor Juan Carlos Alonso y a su estudiante Efrén Ramírez Solíz por las medidas del perfilómetro.

Al doctor Doroteo Mendoza, por todas sus atenciones, comentarios y sugerencias en la materia.

Al de Instituto de Investigaciones en Materiales (I.I.M.), donde se realizó todo el trabajo experimental, en especial al Sr Ismael López y a todo el grupo del taller, personas realmente capaces y de un trato inigualable.

A mis compañeros del I.I.M. especialmente a Richard Falconi, Alejandro Durán y Carlos Loyo por brindarme su amistad y compartir sus conocimientos y experiencias.

A mis amigos Lirio, Leticia y Jorge Luis, por su apoyo y amistad.

# Índice General

1. INTRODUCCIÓN.	1
2. SUPERCONDUCTIVIDAD Y FOTOCONDUCTIVIDAD.	5
2.1. El compuesto $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ . . . . .	5
2.2. Fotoconductividad en Semiconductores . . . . .	11
2.2.1. Proceso de Recombinación . . . . .	14
2.3. Fotoconductividad y Superconductividad Fotoinducida . . . . .	16
2.4. Modelos Teóricos . . . . .	20
2.4.1. Modelo de Transferencia de carga Fotoinducida . . . . .	20
2.4.2. Ordenamiento de Oxígeno Fotoasistido . . . . .	22
2.4.3. Modelo de Captura de Vacancias Fotoasistida . . . . .	22
3. MÉTODO EXPERIMENTAL.	24
3.1. Depósito de cerámicas superconductoras . . . . .	24
3.2. Equipo de depósito de películas . . . . .	25
3.2.1. Preparación del blanco . . . . .	25
3.2.2. Fabricación de la película . . . . .	26
3.3. Métodos para la caracterización de las películas . . . . .	30
3.3.1. Difracción de Rayos-X . . . . .	30
3.3.2. Determinación del Parámetro $c$ . . . . .	30
3.3.3. Medición de la Resistencia eléctrica en función de la temperatura . . . . .	32
3.3.4. Medición del Espesor . . . . .	34
3.4. Método de Medición de la Fotoconductividad . . . . .	35
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	37
4.1. Caracterización de las películas de $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ . . . . .	37
4.1.1. Difracción de Rayos X. . . . .	37
4.1.2. Determinación del parámetro de red $c$ . . . . .	39
4.1.3. Resistencia eléctrica en función de la Temperatura. . . . .	41
4.2. Efectos <i>PPC</i> y <i>PPS</i> . . . . .	45

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	II
5. CONCLUSIONES.	55
6. Apéndice	57
6.0.1. Depósito de película por pulverización catódica . . . . .	57
6.0.2. Pulverización catódica a altas presiones de oxígeno . . . . .	58
6.0.3. Epitaxia y sustrato . . . . .	59

# Índice de Figuras

2.1. Variación de la temperatura crítica con respecto al contenido de oxígeno en el $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ [20]. . . . .	6
2.2. Estructura cristalina del $YBa_2Cu_3O_7$ . . . . .	7
2.3. Estructura Cristalina del $YBa_2Cu_3O_6$ . . . . .	8
2.4. Diagrama de fase del $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ , mostrando las fases tetragonal (T), ortorrómbica (O-I y O-II), antiferromagnética (AF), y superconductor (SC) [24]. . . . .	9
2.5. Tamaño del parámetro de red $c$ en función del contenido de oxígeno del $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ . [26]. . . . .	10
2.6. Modelo de las capas del $YBa_2Cu_3O_7$ . . . . .	10
2.7. Esquema simplificado de la estructura de bandas en donde se muestra la banda de conducción y de valencia de un semiconductor (a) al cero absoluto, (b) a la temperatura ambiente, mostrando electrones y huecos térmicamente excitados. . . . .	11
2.8. Diagrama de bandas de energía de un semiconductor con impurezas indicando los niveles donador y aceptor. . . . .	13
2.9. (a) Espectro de absorción de un semiconductor típico cerca del borde de absorción fundamental. (b) Respuesta fotoconduktiva de un cristal semiconductor a una luz con una longitud de onda lo suficientemente corta para excitar pares electrón-hueco en exceso. . . .	14
2.10. Cuatro procesos fundamentales comprendidos en la recombinación por medio de trampas. . . . .	15
2.11. Respuesta fotoconduktiva transitoria de una muestra que contiene gran número de centros de "atrapamiento lento". . . . .	16
2.12. Dependencia con el tiempo, a temperatura ambiente, de la resistividad eléctrica, coeficiente Hall y movilidad Hall, durante y después de la iluminación con luz blanca, en una película aislante de $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ . [29]. . . . .	17
2.13. Eficiencia espectral del $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ en función de la energía del fotón. . . . .	19

2.14. Gráfica que muestra la transferencia de carga debida a un átomo extra de oxígeno o a un fotón absorbido. . . . .	21
2.15. Estructura del $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ en el plano bc, mostrando las vacancias de oxígeno. . . . .	23
3.1. Proceso térmico para la obtención del blanco de $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ . . . . .	26
3.2. Resistencia contra la temperatura de un blanco de $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ . . . . .	27
3.3. Sistema utilizado para el depósito de las Películas por Pulverización Catódica. . . . .	28
3.4. Patrón de difracción de rayos X del compuesto $YBa_2Cu_3O_7$ . [56]. . . . .	31
3.5. Arreglo de contactos para la medición de resistencia a bajas temperaturas. . . . .	33
3.6. Gráfica del espesor de las películas de $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ en función del tiempo de depósito. . . . .	34
3.7. Diagrama del método para la iluminación de las películas. . . . .	35
4.1. Patrón de difracción de rayos X del compuesto $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ con $x = 0.89$ . . . . .	38
4.2. Comparación de los patrones de difracción de rayos X de películas de $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ con diferentes contenidos de oxígeno. En el cuadro interior se muestran con detalle los picos asociados con el índice 007 del YBCO . . . . .	38
4.3. Descomposición del difractograma de una película de $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ en dos picos. . . . .	40
4.4. Gráfica de parámetro de red $c$ contra el contenido de oxígeno( $x$ ) de las películas de $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ obtenidas en este trabajo. . . . .	41
4.5. Gráfica de la resistencia en función de la temperatura de una película de $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ con $x=0.89$ . . . . .	42
4.6. Resistencia normalizada contra temperatura de películas de $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ con diferente contenido de oxígeno. . . . .	43
4.7. Gráfica de la temperatura crítica vs parámetro de red $c$ . . . . .	44
4.8. Gráfica de la temperatura crítica de las películas de $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ contra su contenido de oxígeno. . . . .	44
4.9. Gráfica de la resistencia en función de la temperatura de una película $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ , antes y después de iluminar, con $x = 0.85$ y un espesor de $200nm$ . . . . .	46
4.10. Gráfica de la resistencia en función de la temperatura de una película $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ , con $x = 0.85$ antes y después de iluminar. . . . .	46
4.11. Gráfica de la resistencia en función de la temperatura en una película de $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ con $x=0.52$ , antes y después de iluminar. . . . .	47

4.12. Gráfica de la resistencia en función de la temperatura de una película de $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ con $x=0.4$ , antes y después de iluminar. . . . .	48
4.13. Resistencia contra temperatura de una película $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ con $x=0.38$ , antes y después de iluminar. . . . .	48
4.14. Variación de la resistencia relativa en relación con el contenido de oxígeno en películas de $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ con 3 hr de iluminación a 150 K. . . . .	50
4.15. Variación de la temperatura crítica en función del tiempo de iluminación en una película de $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ con $x=0.67$ . . . . .	51
4.16. Variación de la resistencia en función del tiempo de iluminación en una película de $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ con $x=0.46$ . . . . .	52
4.17. Variación del parámetro de dispersión $\beta$ en función del contenido de oxígeno de las películas de $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ . . . . .	53
4.18. Variación del tiempo de relajación contra el contenido de oxígeno de películas de $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ . . . . .	53
4.19. Variación de la resistencia eléctrica en función del tiempo de una película de $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ , con $x=0.79$ , a temperatura ambiente, después de haber sido iluminada a 150 K. . . . .	54
6.1. Diagrama de un sistema de pulverización catódica, en modo DC y RF. . . . .	57

# Índice de Tablas

4.1. Indexación de picos del patrón de rayos X del $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ para diferentes contenidos de oxígeno ( $x$ ). Se incluyen también los picos del STO. . . . .	39
4.2. Cambio fotoinducido en películas delgadas de $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ con diferentes contenidos de oxígeno ( $x$ ). Donde % = porcentaje del cambio fotoinducido en: R=Resistencia de la película a 150 K, T= temperatura de la película en el punto medio de la transición al estado superconductor, $R_f$ =Resistencia de la película a 20 K, $T_c$ =Temperatura crítica determinada en R=0. . . . .	49
6.1. Propiedades de los substratos usados para la preparación de películas delgadas de $YBCO$ . . . . .	61

# Capítulo 1

## INTRODUCCIÓN.

La superconductividad fue descubierta en 1911 por Karmeligh Onnes [1] en la Universidad de Leyden, Holanda. Onnes midió la resistencia eléctrica del mercurio puro y encontró que se presenta una disminución abrupta en la resistencia eléctrica aproximadamente a una temperatura de 4.2 K para desaparecer a temperaturas menores. El estado en el que el metal pierde su resistencia lo denominó “estado superconductor” y a la temperatura a la cual ocurre esto la llamó “temperatura crítica” ( $T_c$ ).

En los años posteriores se observó superconductividad en muchos otros elementos, aleaciones y compuestos intermetálicos enfriados a temperaturas suficientemente bajas. Se hicieron muchos trabajos en relación a la búsqueda de temperaturas críticas mayores, así como del estudio de las propiedades superconductoras a la par que se avanzaba en la interpretación teórica de la superconductividad.

En 1973, J. R. Gavaler [2] observó una  $T_c=22.3$  K en películas delgadas de  $Nb_3Ge$ . Un año después L. R. Testardi y colaboradores [3], al variar las condiciones de preparación, obtuvieron una  $T_c=23.2$  K, temperatura crítica más alta encontrada hasta esa fecha.

La búsqueda de superconductores con una  $T_c$  mayor continuó sin resultados positivos, sin embargo, en 1986 Bednorz y Muller [4] encontraron que el compuesto cerámico formado por La-Ba-Cu-O presenta una temperatura crítica  $\sim 30$  K. Una nueva era en la superconductividad se dio a partir de este trabajo, el cual resultó ser la base para una serie de investigaciones tendientes a encontrar compuestos con temperaturas críticas más altas, los llamados superconductores de alta temperatura crítica (*SCATs*).

A principios de 1987 varios grupos encontraron que al substituir el Ba por Sr se obtenía una  $T_c=40$  K. En ese año Maw-Kuen Wu y Paul Chu [5], reportaron el compuesto  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  (YBCO) con una temperatura de transición de aproximadamente 90 K, fue el primer superconductor con temperatura de transición mayor que la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido; gas muy abundante, muy fácil de obtener y de manejar en forma líquida, quedando por tanto el helio líquido como algo innecesario para observar

el efecto superconductor en este material.

En 1988 H. Maeda y sus colaboradores [6] reportaron que el compuesto basado en Bi-Sr-Ca-Cu-O es un superconductor cerámico, con una  $T_c \sim 110$  K. Les siguieron Sheng y Hermann (1988) [7] que reportaron superconductividad con temperatura crítica del orden de 125 K en el sistema basado en Tl-Ba-Ca-Cu-O. Más recientemente (1991) se reportó la familia formada por Hg-Ba-R-Cu-O (R=La, Nd, Eu, Gd Dy, Y) cuya  $T_c$  es del orden de 131 K [8]. A finales de 1993 este valor de temperatura crítica se incrementó hasta 164 K cuando se sometió el compuesto  $HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$  a una presión de 30 gigapascales. Este valor no ha sido rebasado hasta la fecha.

La explicación teórica de la naturaleza de la superconductividad está basada en la teoría hecha en 1957 por Bardeen, Cooper y Schrieffer (BCS), esta teoría microscópica predice muchas de las propiedades de los superconductores elementales. Esta teoría involucra la interacción atractiva entre dos electrones, que se encuentran en la superficie de Fermi formando pares, caracterizados por ocupar estados de espín opuesto. Los electrones apareados se conocen como pares de Cooper y son los portadores de carga en el estado superconductor. Con el descubrimiento de los superconductores de óxido de cobre se han abierto incógnitas en cuanto al origen del estado superconductor en estos nuevos materiales, aunque algunos resultados experimentales indican que la teoría BCS es aplicable en las cerámicas, otros resultados no son explicados por esta teoría, como por ejemplo los valores de sus temperaturas críticas de 90 K o mayores. En este momento se desconoce el tipo de interacción responsable de la formación de los pares en los óxidos de cobre. Por ello, hasta ahora no existe una teoría que describa las propiedades de los superconductores cerámicos.

Dentro de los SCATs el compuesto más estudiado es el  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ . Una característica interesante en el compuesto  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  es que su comportamiento físico depende apreciablemente del contenido de oxígeno ( $x$ ) en su estructura cristalográfica. Se sabe que este compuesto tiene una estructura tetragonal para  $x < 0.4$ , y una estructura ortorrómbica para  $x > 0.4$ . Cabe mencionar que el comportamiento superconductor se presenta cuando el compuesto tiene la estructura ortorrómbica. Si se considera el incremento de  $x$ , desde 0 hasta 1, los parámetros de la red sufren los siguientes cambios; los parámetros  $a$  y  $c$  disminuyen mientras que el parámetro  $b$  aumenta. Estos cambios se reflejan claramente en las características electrónicas; por ejemplo, el comportamiento de la resistividad eléctrica en función de la temperatura es de tipo metálico para  $x > 0.4$ . Para  $x < 0.4$  su comportamiento resulta ser tipo aislante. En relación con la  $T_c$ , ésta puede variar desde cero hasta aproximadamente 90 K conforme el contenido de oxígeno se incrementa hasta  $x = 1$ . Estos cambios no sólo se dan por la variación del contenido de oxígeno, también se ha encontrado que pueden ser inducidos mediante la iluminación de muestras, en forma de película delgada, con luz en el espectro del visible. A este proceso se le ha denominado fotodopaje.

El fenómeno de fotodopaje principalmente se ha estudiado en las películas delgadas

de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  con deficiencia de oxígeno [9], las cuales presentan los fenómenos de fotoconductividad persistente (*PPC*) y superconductividad fotoinducida (*PPS*). Cuando a una película delgada de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  con deficiencia de oxígeno es iluminada su resistividad decrece y si la película es superconductora, su temperatura de transición  $T_c$  se incrementa [10, 11, 12]. Estos efectos son persistentes a baja temperatura ( $T \leq 150K$ ) y se relajan con el tiempo a temperatura ambiente [9]. El fenómeno también ha sido observado para otros compuestos *SCATs* [13, 14], aunque la primera medida de fotoconductividad transitoria fue en monocristales de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  [15].

Los efectos fotoinducidos dependen del contenido de oxígeno de la muestra, de la temperatura a la cual se ilumina la muestra y del tipo de luz con el que se ilumina la película. Los efectos *PPC* y *PPS* son máximos para películas aislantes con contenido de oxígeno  $x = 0$  y son menos notables conforme se acerca a  $x = 1$ , en donde prácticamente ya no son observados. Además estos efectos son más pronunciados en los intervalos de luz ultravioleta y visible, y no se observan con luz en el infrarrojo.

En esta tesis se presenta un estudio de los efectos *PPC* y *PPS* en películas delgadas de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ , con el fin de encontrar el comportamiento de la  $T_c$  en función del tiempo de iluminación, así como el proceso de relajamiento de la resistencia eléctrica cuando la muestra es iluminada. Para ello se obtuvieron películas delgadas de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ , tanto aislantes como superconductoras, mediante el método de pulverización catódica a altas presiones de oxígeno (*PCAPO*). Las películas fueron crecidas epitaxialmente con diferentes contenidos de oxígeno.

La tesis que aquí se presenta se divide en cinco capítulos. El capítulo I lo forma esta introducción.

En el capítulo II se dan algunos de los aspectos estructurales más importantes del  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  que son de utilidad para entender los procesos de transferencia de carga que ocurren cuando las películas son iluminadas. Como un antecedente se presentan algunos conceptos de fotoconductividad en semiconductores. Se incluyen también resultados experimentales reportados en la literatura así como los modelos teóricos propuestos para entender los procesos de fotoconductividad persistente y de la superconductividad fotoinducida.

En el capítulo III se presentan los métodos experimentales empleados en el desarrollo de este trabajo, como por ejemplo; el proceso de pulverización catódica a altas presiones de oxígeno (*PCAPO*) para el depósito de las películas delgadas de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ . Además los métodos con los que se caracterizaron dichas muestras y por último las formas en que se realizaron las mediciones para los efectos fotoinducidos.

El capítulo IV contiene los resultados experimentales obtenidos así como la discusión de los mismos. Se incluye la determinación del parámetro de red  $c$  del  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  para diferentes concentraciones de oxígeno. También se presentan las medidas de resistencia en función de la temperatura de las películas antes y después de iluminarlas. Por último se presentan las medidas de resistencia eléctrica de las películas en función del

tiempo de iluminación.

Al final, en el capítulo V, se muestran las conclusiones obtenidas de la presente investigación así como las perspectivas de futuros trabajos.

## Capítulo 2

# SUPERCONDUCTIVIDAD Y FOTOCONDUCTIVIDAD.

La fotoconductividad persistente y la superconductividad fotoinducida son dos efectos que se han estudiado principalmente en películas delgadas de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  con deficiencias de oxígeno. Se ha observado que al iluminar una película con luz en la región visible se presenta un inesperado decremento en la resistencia, cuando está en el estado normal, y un incremento de la  $T_c$  en el caso de ser superconductora. Estos efectos persisten después de que la luz es apagada, si la muestra permanece a baja temperatura ( $\leq 150$  K). Este efecto persistente se relaja en días a temperatura ambiente. A continuación se describen algunos aspectos que se requieren conocer, la estructura del  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ , así como los conceptos relacionados al efecto de fotoconductividad con el fin de entender los efectos de *PPC* y *PPS*. También se incluyen las ideas básicas de los modelos que se han propuesto en relación a estos fenómenos.

### 2.1. El compuesto $YBa_2Cu_3O_{6+x}$

Desde el punto de vista cristalográfico los superconductores cerámicos se caracterizan por tener planos formados por átomos de  $Cu - O$ , los cuales son considerados los responsables de la existencia de la superconductividad.

Los *SCATs* poseen también una longitud de coherencia muy corta  $\xi \sim 10$  Å, la cual es comparable al tamaño de la celda unidad. Si bien la mayoría de los óxidos son materiales aislantes, los superconductores de alta  $T_c$  exhiben un comportamiento tipo metálico. La conducción eléctrica en estos compuestos cerámicos es altamente anisotrópica; las densidades de corriente obtenidas en direcciones paralelas a los planos de óxido de cobre son mucho mayores que las obtenidas en la dirección perpendicular a dichos planos, a temperatura de helio líquido la densidad de corriente crítica en el plano *ab* es del orden de  $10^7$  A/cm<sup>2</sup>, y a lo largo del eje *c* es de  $10^5$  A/cm<sup>2</sup> [16].

El compuesto  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  es considerado el más representativo de los SCATs. Una de sus características es que sus propiedades físicas dependen del contenido de oxígeno en la estructura cristalina.

Ha sido demostrado por Cava [17], Johnston [18] y Tarascon [19], que la disminución en el contenido de oxígeno posee un efecto pernicioso sobre la  $T_c$ ; la  $T_c$  disminuye al disminuir  $x$ . En la figura 2.1 se muestra una gráfica de la  $T_c$  en función del contenido de oxígeno en el  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ . Como se puede observar hay dos regiones en donde la  $T_c$  prácticamente no cambia; para  $1 \geq x \geq 0.87$  la  $T_c$  es alrededor de 95 K y para  $0.45 \leq x \leq 0.7$  la  $T_c \approx 55$  K. Finalmente, para valores de  $x < 0.45$ , la  $T_c = 0$ .

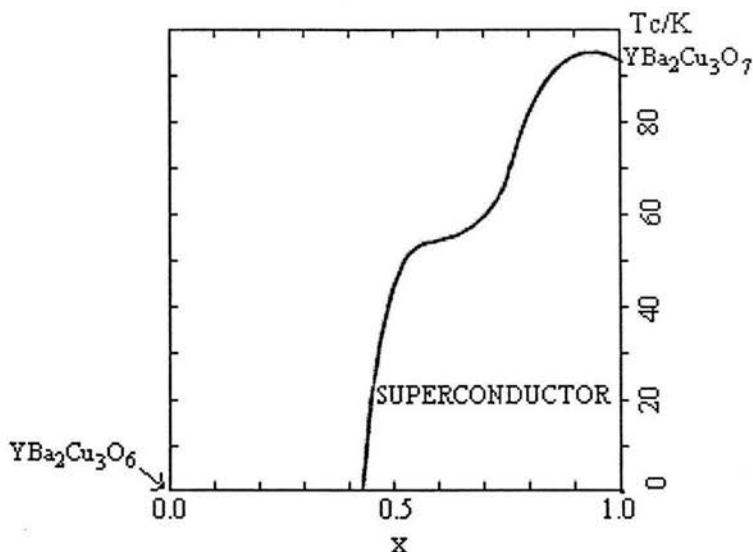


Figura 2.1: Variación de la temperatura crítica con respecto al contenido de oxígeno en el  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  [20].

Como ya se mencionó, la estructura del  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  depende de la concentración de oxígeno. La figura 2.2 muestra la estructura ortorrómbica, que corresponde a la fase superconductora. En esta figura se pueden observar los siguientes planos perpendiculares al eje  $c$ :

- Capa de  $Cu - O$ , éste es el plano hecho por las cadenas de  $CuO$ , localizado en la figura en el sitio de  $Cu(1)$  el cual está rodeado de 4 iones de oxígeno.

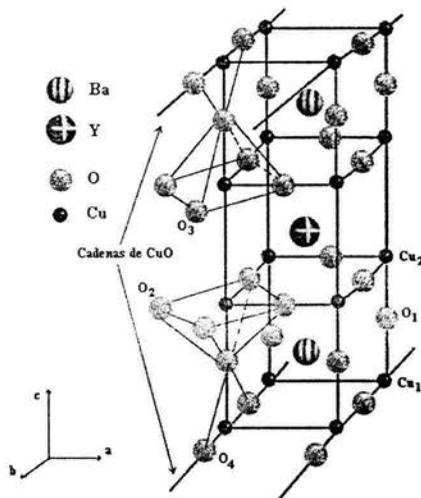


Figura 2.2: Estructura cristalina del  $YBa_2Cu_3O_7$ .

- Capa de  $BaO$ , localizada en el ion de bario, el cual trabaja con valencia 2+, y se encuentra rodeado por 10 átomos de oxígeno.
- capa de  $Cu - O$ , éste es el plano llamado  $CuO_2$ , localizado en el sitio del Cu(2) el cual está rodeado por 5 iones de oxígeno, los cuales forman una pirámide cuadrangular.
- Capa de itrio, localizado en el ion de itrio 3+, está siempre rodeado por 8 átomos de oxígeno.

El resto de la estructura es simétrica con respecto al ion de itrio, el cual puede ser reemplazado por cualquiera de los elementos de las tierras raras (excepto Pr e Yb) sin pérdida de sus propiedades superconductoras.

Existen varios aspectos interesantes en esta estructura que merecen ser destacados. El cobre está presente en dos sitios diferentes: el Cu(1) en la geometría cuadrado-plana  $CuO_4$ , y el Cu(2) en la geometría piramidal con base cuadrada  $CuO_5$ . En el caso del  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  la carga de cobre promedio es de 2.33, lo cual sugiere una mezcla de estados de valencia de  $Cu^{2+}$  y  $Cu^{3+}$ .

Los estudios de difracción de neutrones [21, 22] indican que la mayoría de las vacancias de oxígeno ocurren en los planos hechos de las cadenas de  $CuO$  (plano a-b) más

que en las pirámides.

Al reducir el contenido de oxígeno en el  $YBa_2Cu_3O_7$ , éste se remueve de los planos de  $CuO$ , como consecuencia hay una disminución progresiva del estado de ocupación de los oxígenos, quedando el cobre con estados de valencia  $1+$ . Para el caso en que  $x = 0$ , la estructura del  $YBa_2Cu_3O_6$  (figura 2.3) es tetragonal.

El decremento en el oxígeno no afecta directamente al contenido de oxígeno de la pirámide de cobre-oxígeno, pero los átomos de cobre ahora son de valencia  $2+$ . En esta fase aislante del  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  ( $x < 0.4$ ), se observa un ordenamiento antiferromagnético asociado a los momentos magnéticos del Cu en los sitios de Cu(2) [23]. Incrementando gradualmente la concentración de oxígeno se dopa el plano  $a - b$ , oxidando la valencia del cobre de  $1+$  a  $2+$ , y eventualmente se alcanza la composición del  $YBa_2Cu_3O_7$ .

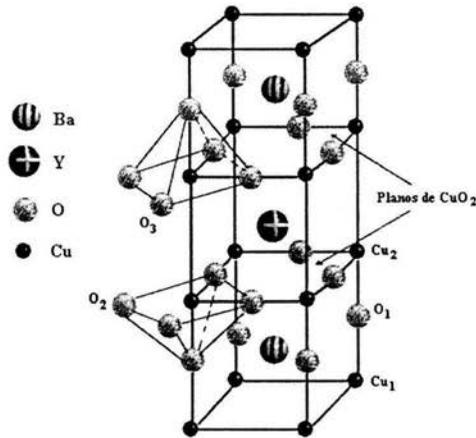


Figura 2.3: Estructura Cristalina del  $YBa_2Cu_3O_6$ .

El efecto de  $x$  en la estructura aparece en el diagrama de fase de la figura 2.4. La fase metálica con alta  $T_c \simeq 90$  K a  $x = 1$ , se transforma en la fase semiconductor a  $x \simeq 0.4$ . En la región  $x \leq 0.4$ , aparece un ordenamiento antiferromagnético, con un máximo en la temperatura de Néel  $T_N \simeq 500$  K para  $x = 0$ . En valores intermedios de  $x$ , la estructura del compuesto es determinada por el modo de preparación de la muestra. La fase tetragonal es observada a temperatura  $T \geq 500$  °C, y se puede encontrar con alta temperatura para  $x \leq 0.5$ . La fase ortorrómbica es observada a baja temperatura para un contenido de oxígeno  $x = 0.4$ . Si la muestra es preparada a baja temperatura por la técnica de recocido con Zr, la fase ortorrómbica puede ser mantenida hasta  $x \simeq 0.2$ . Con

un recocido a  $T > 500$  K y un rápido enfriamiento a temperatura ambiente, aparece la fase desordenada metaestable O-I, en donde las cadenas de Cu-O están llenas y  $x=7$ . Con un recocido a baja temperatura ( $T \leq 450$  °C) se favorece el crecimiento de la fase O-II, que ocurre cuando se alteran las cadenas en el plano de Cu-O.

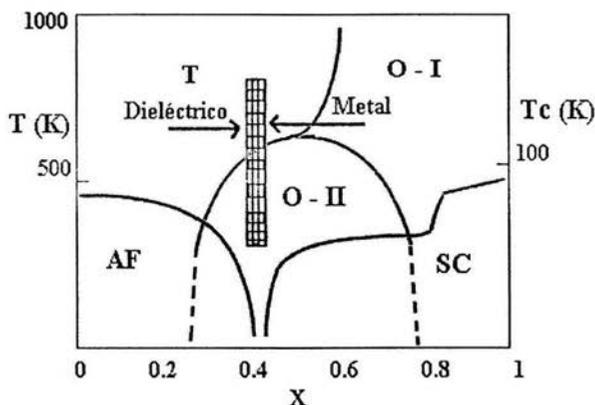


Figura 2.4: Diagrama de fase del  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ , mostrando las fases tetragonal (T), ortorrómbica (O-I y O-II), antiferromagnética (AF), y superconductor (SC) [24].

Como se puede ver de la figura 2.4 la estructura del  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  depende del contenido de oxígeno, por lo tanto es de esperarse que los parámetros de la celda también se vean modificados. En la estructura tetragonal  $a=b=3.8578$  Å y  $c=11.8391$  Å, mientras que en la estructura ortorrómbica el tamaño de los parámetros de red son  $a=3.8185$  Å,  $b=3.8856$  Å y  $c=11.6804$  Å. De hecho, se ha encontrado que el parámetro  $c$  se modifica de forma continua con las variaciones de  $x$  [25, 26], como lo muestra la fig 2.5. En ella se puede observar que a diferencia de la gráfica de la  $T_c$  en función de  $x$  (fig 2.1), no hay ningún lugar con comportamiento constante, es decir, en todo momento conforme aumenta  $x$ ,  $c$  disminuye.

De lo que se ha mencionado hasta aquí es claro que los planos de  $CuO_2$  y las cadenas de  $CuO$  juegan un papel muy importante en el fenómeno de la superconductividad. En los superconductores de altas temperaturas los planos de  $CuO_2$  están separados por los planos de  $CuO$  los cuales son considerados reservorios de carga (Fig. 2.6). Para tener mayor número de portadores de carga se aumenta el contenido de oxígeno en el  $YBa_2Cu_3O_6$ , el cual entra al compuesto como  $O^{2-}$  y pasa a formar parte de las cadenas de  $CuO$ . Para mantener el balance de carga, los electrones son removidos desde los planos de óxido de cobre y los huecos que ahí quedan son móviles (por lo tanto de conducción) y ellos forman "pares de Cooper" abajo de la  $T_c$  (por lo tanto superconductividad).

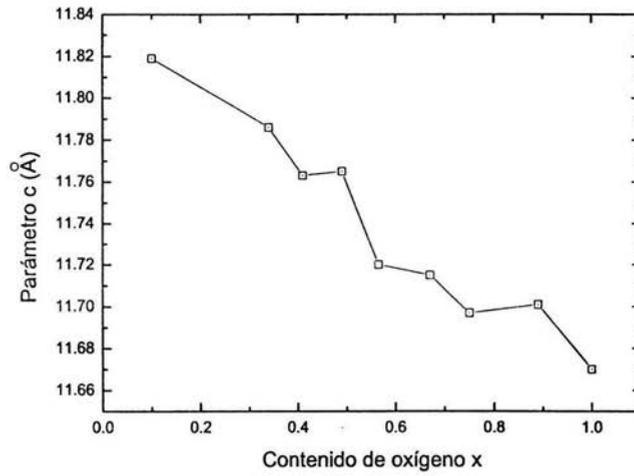


Figura 2.5: Tamaño del parámetro de red c en función del contenido de oxígeno del  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ . [26].



Figura 2.6: Modelo de las capas del  $YBa_2Cu_3O_7$ .

Es aceptado generalmente que los portadores de carga son agregados por “dopaje”, los cuales inducen superconductividad. En el  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  no solamente determinan su superconductividad sino también sus propiedades en el estado normal. El dopaje es usualmente hecho por sustitución química (alternativamente por variación del contenido de oxígeno) o por transferencia de carga a los planos de  $CuO_2$ , a través de la aplicación de presión hidrostática. Otra vía para variar las propiedades de transporte del  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  es la iluminación.

## 2.2. Fotoconductividad en Semiconductores

Un semiconductor es una sustancia cristalina que tiene una estructura de bandas de energía en la que una banda de estados electrónicos, completamente llena (banda de valencia) se separa de otra que está totalmente vacía (banda de conducción) al cero absoluto de temperatura, por medio de una región angosta de energía prohibida ( $\Delta\varepsilon$ ). Sin embargo, a temperaturas más altas  $\Delta\varepsilon$  es relativamente pequeña ( $\sim 1eV$ ), por lo tanto, algunos electrones de la banda de valencia pueden adquirir la suficiente energía térmica para excitarse desde la banda de valencia hasta la banda de conducción, entonces se dispone de un número limitado de electrones libres para la formación de corrientes eléctricas. La ausencia de un electrón en la banda de valencia es llamada un “hueco” y está representado por un pequeño círculo con un + en la fig.2.7.

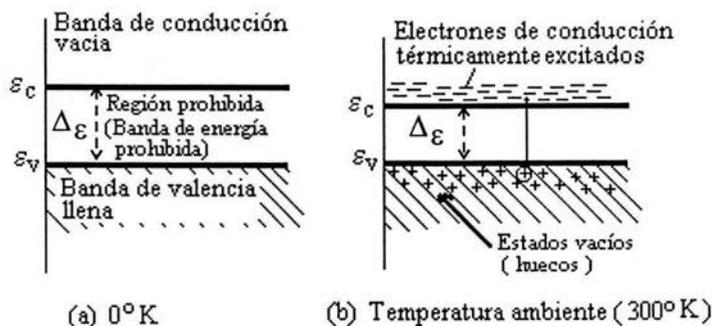


Figura 2.7: Esquema simplificado de la estructura de bandas en donde se muestra la banda de conducción y de valencia de un semiconductor (a) al cero absoluto, (b) a la temperatura ambiente, mostrando electrones y huecos térmicamente excitados.

La importancia de un hueco es que puede servir como un portador de electricidad, comparable en efectividad con el electrón libre. El hueco se comporta como un portador

de carga libre positivo.

Existen dos clases de semiconductores, los intrínsecos y los extrínsecos. Un semiconductor en el que los huecos y los electrones se crean exclusivamente mediante una excitación térmica a través de la banda prohibida de energía, se conoce como semiconductor intrínseco. En un semiconductor intrínseco, las concentraciones de electrones y huecos siempre deben ser las mismas, ya que la excitación térmica de un electrón origina inevitablemente sólo un hueco.

El semiconductor extrínseco se obtiene de las imperfecciones existentes en la estructura cristalina, imperfecciones químicas, debido a la adición controlada de impurezas conocidas, proceso llamado "dopado". Los semiconductores extrínsecos se dividen en dos clases, dependiendo del tipo de impureza con la cual se dope, si es un elemento donador tendremos un semiconductor tipo  $n$ , si es un acceptor será un tipo  $p$ .

Donador es el término que se aplica con más frecuencia a aquellos elementos que cuando se agregan al semiconductor puro, proporcionan electrones libres a la estructura. El material compuesto que se forma de esta manera es llamado tipo  $n$ , donde  $n$  es la abreviatura de negativo, por el signo de la carga del electrón. En materiales tipo  $n$  la conducción eléctrica es fundamentalmente un movimiento de electrones.

Acceptor se llama al elemento que, cuando se agrega a un semiconductor intrínseco, da por resultado la existencia de huecos en la estructura, y significa que el elemento aceptará un electrón que se encuentre disponible para cubrir sus necesidades en la estructura. El material tipo  $p$  tiene un exceso de huecos;  $p$  es la abreviatura de positivo, el signo de un hueco. En materiales tipo  $p$  la conducción eléctrica se origina por el movimiento de huecos.

Los electrones en materiales tipo  $n$  y los huecos en materiales tipo  $p$  son portadores mayoritarios, mientras que cualquier electrón en un material tipo  $p$  o cualquier hueco en un material tipo  $n$  son portadores minoritarios.

En los semiconductores extrínsecos el sistema de niveles de energía se complica más. La impureza introduce nuevos niveles de energía en la banda prohibida. Para los donadores, la ubicación de estos niveles está ligeramente por debajo del nivel inferior de la banda de conducción. Para los aceptores, estos niveles de energía están en la vecindad del nivel superior de la banda de valencia. Este patrón de niveles de donadores y aceptores se ilustra en la fig. 2.8

Se tienen simultáneamente dos tipos de portadores de carga, huecos y electrones, por ello la conductividad en semiconductores se encuentra dada por la fórmula:

$$\sigma = q(n\mu_n + p\mu_p) \quad (2.1)$$

Donde  $\sigma$  es la conductividad,  $q$  la carga elemental,  $n$  la concentración de electrones libres,  $p$  la concentración de huecos,  $\mu_n$  la movilidad de los electrones, y  $\mu_p$  la movilidad de los huecos. Como la conductividad de un semiconductor es proporcional a la concentración de portadores libres,  $\sigma$  puede incrementarse por un aumento de  $n$  ó  $p$ . Los dos

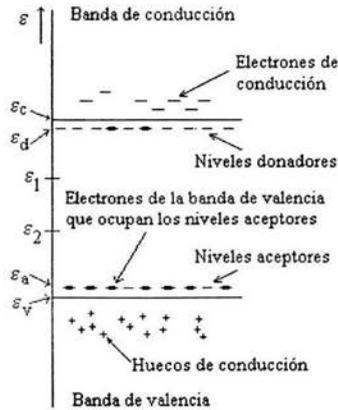


Figura 2.8: Diagrama de bandas de energía de un semiconductor con impurezas indicando los niveles donador y aceptor.

más importantes métodos para variar  $n$  y  $p$  de un semiconductor ya sea intrínseco o extrínseco, son el cambio de la temperatura o la iluminación del semiconductor, lo que genera nuevos pares electrón-hueco.

Los portadores excedentes se pueden crear iluminando el material con una frecuencia tal que la energía del fotón  $\hbar\omega_0$  sea igual o sobrepase la energía de la banda prohibida  $\Delta\epsilon$ . En estas condiciones, los fotones incidentes tienen la suficiente energía para romper los enlaces electrónicos, liberando electrones y dejando los huecos en los sitios de excitación. Los electrones y los huecos en exceso que se crean de esta manera en pares, contribuyen a la conductividad del cristal, siendo el aumento proporcional a la intensidad de la luz. Este fenómeno se denomina fotoconductividad y es característico de todos los semiconductores.

Puesto que en la creación de cada par electrón-hueco se absorbe un fotón, la luz con una longitud de onda lo suficientemente corta para que la energía del fotón sobrepase  $\Delta\epsilon$ , se absorberá dentro del cristal. Por otra parte, la luz con una longitud de onda mayor, cuya energía del fotón es inferior a  $\Delta\epsilon$ , no puede crear pares electrón-hueco y raramente se absorbe. Por tanto, el espectro de absorción de un semiconductor se caracteriza por un cambio rápido en el coeficiente de absorción, a una longitud de onda que corresponde a la energía del fotón  $\Delta\epsilon$ , teniendo el cristal una mayor absorción para longitudes de onda más corta y siendo casi transparente para longitudes de onda más largas, como se ilustra en la Fig. 2.9 (a).

En la Fig. 2.9 (b) se muestra la respuesta fotoconductiva de un semiconductor a la

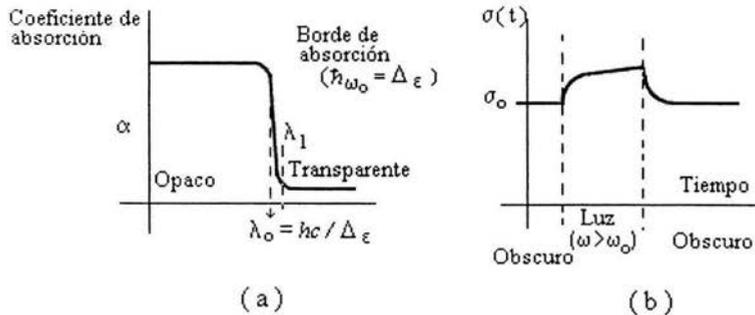


Figura 2.9: (a) Espectro de absorción de un semiconductor típico cerca del borde de absorción fundamental. (b) Respuesta fotoconduktiva de un cristal semiconductor a una luz con una longitud de onda lo suficientemente corta para excitar pares electrón-hueco en exceso.

luz con una longitud de onda lo suficientemente corta para crear pares electrón-hueco. Los portadores excedentes también se pueden crear en cristales semiconductores por medio de haces de partículas de alta energía (electrones, protones, partículas  $\alpha$ ), rayos X, radiación  $\gamma$  y mediante contactos metal semiconductor debidamente polarizados o uniones p-n.

### 2.2.1. Proceso de Recombinación

En un semiconductor continuamente se generan pares electrón-hueco por medios térmicos o de otra índole, y se están recombinando de un modo continuo. La velocidad de recombinación se relaciona con el tiempo medio que transcurre entre la generación de un electrón o un hueco y su recombinación subsecuente. Esta cantidad se conoce como tiempo medio de vida del portador ( $\tau$ ).

El mecanismo más importante por medio del cual los huecos y electrones se recombinan es por atrapamiento de electrones y huecos en los niveles de energía localizados que se encuentran dentro de la banda de energía prohibida y que están asociados con ciertas impurezas y defectos estructurales. Shockley y Read [27] fueron los primeros en investigar este mecanismo.

La teoría de Shockley-Read de la recombinación incluye un estudio de las estadísticas de ocupación de dichos niveles de atrapamiento. Este nivel de energía de atrapamiento con energía  $\epsilon_t$  dentro de la región de energía prohibida está vacío, y puede ocuparlo cualquier electrón. Estas trampas pueden promover la recombinación electrón-hueco, capturando electrones de la banda de conducción y transfiriéndolos subsecuente a

la banda de valencia, siempre que aparezca un hueco cerca de la trampa para recombinarse con el electrón atrapado. El efecto neto es desaparecer el par electrón-hueco con lo que el nivel de atrapamiento vuelve finalmente a su estado original. Puesto que el centro de atrapamiento está casi siempre acoplado de un modo firme a la red, la energía y la cantidad de movimiento que pertenecieron inicialmente al electrón y al hueco pueden convertirse en vibraciones de la red.

Existen cuatro procesos básicos en la recombinación electrón-hueco a través de los centros de atrapamiento, como se ilustra en la Fig. 2.10. En (a) se observa como un electrón (-) de la banda de conducción es capturado en una trampa vacía, en (b) se presenta el fenómeno inverso, un electrón (-) en la trampa es emitido hacia la banda de conducción, en (c) se muestra como un electrón (-) en el nivel de atrapamiento es emitido hacia la banda de valencia, donde se aparea con un hueco (+), finalmente en (d) un electrón de banda de valencia es capturado por una trampa vacía (esto puede considerarse como la emisión de un hueco hasta la banda de valencia).

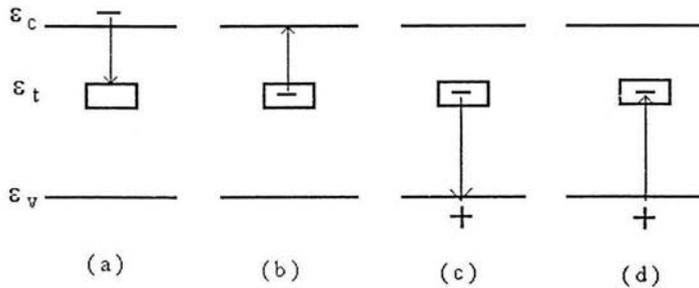


Figura 2.10: Cuatro procesos fundamentales comprendidos en la recombinación por medio de trampas.

Estos nuevos estados (centros de atrapamiento) son asociados con imperfecciones en el cristal. Específicamente impurezas metálicas en los semiconductores son capaces de introducir estados de energía en la banda de energía prohibida. También se producen por la presencia de imperfecciones estructurales, sobre todo dislocaciones de borde.

En ocasiones en un mismo semiconductor se presentan centros de atrapamiento con diferente probabilidad de captura de huecos. Un conjunto de ellos será el normal, del que ya se explicó su funcionamiento; pero el otro conjunto tendrá una más baja probabilidad de captura de huecos cuando está lleno de electrones. En principio algunos electrones se recombinan a través de los niveles normales de recombinación de los centros de atrapamiento comunes, mientras que otros electrones caen en las trampas del segundo conjunto de centros de atrapamiento, pero debido a su baja probabilidad de captura de huecos

su recombinación es muy lenta.

En una medición de fotoconductividad transitoria, Fig. 2.11 en muy poco tiempo, el proceso de recombinación normal termina con todo el exceso de electrones, excepto con los que quedaron en el segundo grupo de trampas que, a continuación, capturan con lentitud el exceso restante de huecos.

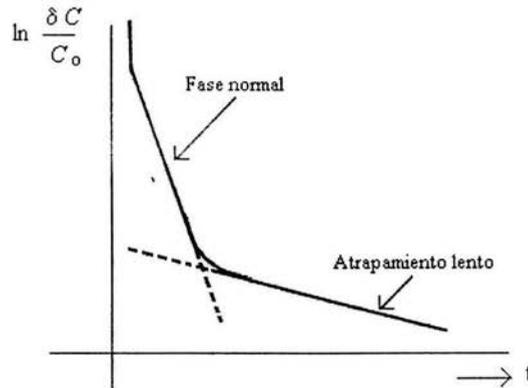


Figura 2.11: Respuesta fotoconductiva transitoria de una muestra que contiene gran número de centros de “atrapamiento lento”. El cambio relativo de conductancia se expresa como  $\delta C/C_0$ , en donde  $C_0$  es la conductancia relacionada con el estado de equilibrio.

### 2.3. Fotoconductividad y Superconductividad Fotoinducida

Los superconductores de alta temperatura crítica muestran propiedades físicas inusuales; por ejemplo cuando se ilumina una película delgada de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  con luz visible, se observa un aumento de la conductividad eléctrica y un aumento en su temperatura crítica [9]. Estos efectos se observan claramente en películas delgadas con deficiencias de oxígeno.

La temperatura crítica y la conductividad muestran un gran incremento después de largo tiempo de iluminación; el cambio relativo de la conductividad puede ser tan grande como el cien por ciento, dependiendo del contenido de oxígeno. Este efecto llamado superconductividad fotoinducida persistente (*PPS*), es más pronunciado para películas delgadas con deficiencia de oxígeno y desaparece para  $YBa_2Cu_3O_7$  [10, 11, 12].

Cuando la película delgada de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  es semiconductor o aislante la luz también tiene un efecto inusual en sus propiedades de transporte: la conductividad es aumentada llevándola a una conductividad fotoinducida persistente (PPC). Una película delgada aislante de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  tomada justamente abajo de la transición metal-aislante, aproximadamente  $x = 0.4$ , puede llegar a ser superconductoramente por iluminación [9, 24].

Estos estados excitados son persistentes si la muestra es mantenida a baja temperatura ( $T \leq 150$  K); y se relajan lentamente, volviendo a su estado original (típicamente en 24 horas) cuando la temperatura de la muestra es elevada a temperatura ambiente [9, 10]. La figura 2.12 muestra la evolución en el tiempo de la resistividad  $\rho$ , la constante de Hall  $R_H$  y la movilidad Hall  $\mu_H$ . Se puede observar claramente el proceso de relajamiento que sufre el sistema al dejar de iluminar.

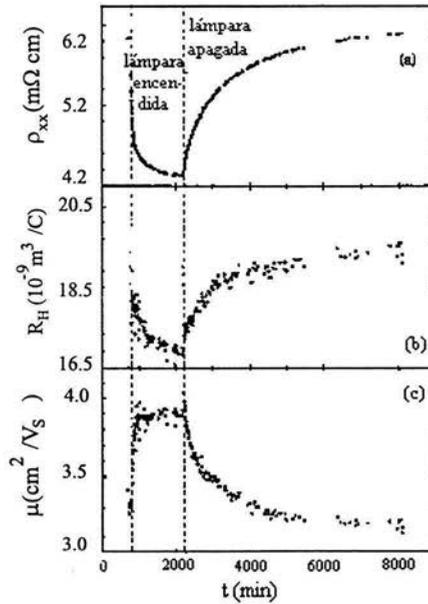


Figura 2.12: Dependencia con el tiempo, a temperatura ambiente, de la resistividad eléctrica, coeficiente Hall y movilidad Hall, durante y después de la iluminación con luz blanca, en una película aislante de  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ . [29].

Los datos experimentales de la relajación pueden ser descritos por la expresión empírica propuesta por Kohlrausch de una exponencial extendida [28], de la forma

$$\rho(t) = \rho_{\infty} + (\rho_0 - \rho_{\infty}) \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta}\right] \quad (2.2)$$

Donde  $\rho_{\infty}$  es el valor de saturación de  $\rho(t)$  para  $t \rightarrow \infty$ ,  $\tau$  es una constante de tiempo y  $\beta$  es un parámetro de dispersión ( $0 < \beta < 1$ ).

El cambio de la conductividad durante y después de la iluminación se entalla en una expresión similar a la Kohlrausch [28].

$$\Delta\sigma(t) = \Delta\sigma(0) \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta}\right] \quad (2.3)$$

Donde el tiempo de relajación  $\tau$  y el parámetro de dispersión  $\beta$  dependen fuertemente del contenido de oxígeno y de la temperatura a la que se ilumina la película.

La dependencia en temperatura del tiempo de relajación, muestra que la relajación es un proceso térmico a través de una barrera de energía  $\Delta$ , donde  $k_B$  es la constante de Boltzman [30, 31].

$$\tau = \tau_0 \exp(\Delta/k_B T) \quad (2.4)$$

Otras propiedades físicas importantes que también son afectadas por los cambios fotoinducidos son: el coeficiente de Hall [32, 33], la movilidad Hall [29, 11, 34], la longitud de coherencia superconductor [33] y la contracción del parámetro de red del eje  $c$  [14, 35]. La dependencia espectral de los efectos fotoinducidos (fig. 2.13) han sido investigados en el intervalo de la luz visible (1.6-3.4) eV. La eficiencia espectral de la fotoconductividad persistente muestra un inicio en 1.6 eV [36, 24] y varios picos pronunciados [37], lo cual de acuerdo con Kudinov puede ser atribuido a transiciones electrónicas en las capas de  $CuO_2$  [24]. Estas medidas se han extendido a la región del ultravioleta, y se observa un mejoramiento de la eficiencia de excitación de la fotoconductividad con fotones con energía de 4.1 eV [38]. Se sugiere que se debe a las excitaciones electrónicas en las capas de las cadenas de CuO. Todo lo anterior da evidencia que una prolongada iluminación modifica las propiedades estructurales y eléctricas del  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ .

Las primeras medidas de fotoconductividad fueron realizadas en monocristales aislantes de  $YBa_2Cu_3O_6$  [39] irradiados por laser pulsado. En estos experimentos, el exceso de portadores son fotogenerados durante periodos cortos de tiempo ( $\sim 0.1$  ns), se observó un incremento fotoinducido en la conductividad de más de 10 órdenes de magnitud con un tiempo de vida de 10-50 ns [15, 40].

El fenómeno de fotoinducción persistente no ha sido observado en, por ejemplo, películas delgadas de  $La_{2-x}Sr_xCuO_4$  y  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$  [12], por lo que se creía que era inherente del  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  con deficiencia de oxígeno. Pero se han encontrado estos efectos en películas de la forma  $ReBa_2Cu_3O_x$  ( $Re$ : tierra rara) [13]. Ese es el caso del  $DyBa_2Cu_3O_{7-x}$  [40] y del  $GdBa_2Cu_3O_x$  [10, 38] su conductividad tiene un incremento de más de dos órdenes de magnitud. Otro caso es el  $Pr_yGd_{1-y}Ba_2Cu_3O_x$  [14] en el que

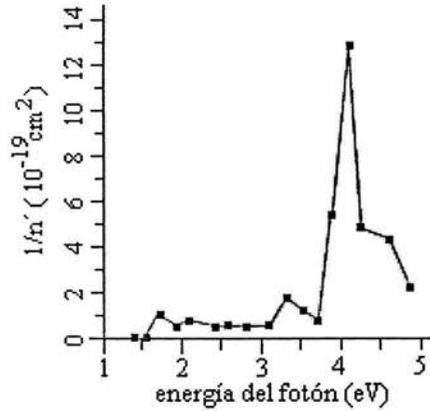


Figura 2.13: Eficiencia espectral del  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  en función de la energía del fotón.  $n'$  es el número de fotones por unidad de área necesarios para un cambio del 2% en la resistencia. [38].

se incrementa su temperatura crítica y decrece su resistividad en el estado normal si y sólo si las películas son deficientes de oxígeno.

Se reporta un cambio fotoinducido permanente en las películas delgadas hechas de  $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$  (*Bi-2212*) [41], al irradiarlas con un laser de alta potencia. El efecto es permanente y consiste en un decremento en la conductividad del estado normal y  $T_c$ . Estos cambios parecen ser irreversibles, ya que la relajación no es observada a temperatura ambiente. Los cambios son opuestos y sustancialmente más pequeños que el caso de fotoconductividad persistente en  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ .

El efecto de fotodopaje también se ha podido ver en uniones Josephson formadas entre los límites de grano (*GBJJ*) de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  [42, 43]. Al ser iluminadas las uniones han mostrado un incremento de la corriente crítica  $I_c$  entre 20 y 40%, así como un decremento de la resistencia del estado normal  $R_n$ . El producto  $R_n I_c$  después de la iluminación tiene un incremento de 9% indicando un aumento de las propiedades superconductoras de las uniones débiles [44, 45]. Este efecto puede ser interesante para ajustar la misma corriente crítica en cada unión de un *SQUID* dc.

Tal comportamiento del dopaje fotoinducido en uniones de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  indica que el límite de grano, el cual constituye una barrera, es una región superconductora deficiente de oxígeno. Es decir que la iluminación en tales uniones cambia las propiedades de transporte de la barrera como en las películas delgadas y esto cambia el acoplamiento Josephson [46].

De la comparación del cambio relativo de la conductividad de uniones *GJJ* de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  iluminadas con las películas delgadas de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ , con diferentes contenidos de oxígeno, se estima la concentración de oxígeno en los límites de grano de las uniones [44, 47].

Un entendimiento teórico de la *PPC* y *PPS* es necesario porque el mecanismo exacto no está completamente entendido en particular para películas delgadas, como del sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O y Tl-Ba-Ca-Cu-O, para los cuales los experimentos son igualmente necesarios.

## 2.4. Modelos Teóricos

Para explicar los efectos *PPC* y *PPS* se han propuesto diversos modelos, pero hasta ahora el mecanismo que rige a estos efectos no ha sido clarificado.

### 2.4.1. Modelo de Transferencia de carga Fotoinducida

Este modelo es propuesto por Kudinov [24] principalmente para películas del tipo  $YBa_2Cu_3O_{6.4}$ , en las cuales se observa la transición de un comportamiento semiconductor a un comportamiento tipo metal. Esta transición se asume como el resultado de la transferencia de electrones desde los planos de  $CuO_2$  a las cadenas de  $CuO$ , induciendo así huecos en los planos de  $CuO_2$ . Se usan dos términos importantes, la "longitud del fragmento de cadena" ( $n$ ), definida como el número de átomos de oxígeno consecutivos en un fragmento de una cadena de  $CuO$ ; y para que un fragmento de cadena inyecte huecos en los planos  $CuO_2$  debe ser más grande que una cierta longitud crítica. De acuerdo con esto, el orbital  $p$  de los iones  $O$  en la cadena están parcialmente llenos y existe un gran número de centros aceptores (huecos localizados) formados por los orbitales  $p$  no ocupados de  $O^-$ . En un fragmento de cadena de longitud  $n \geq 2$  aparece un ion de oxígeno en un estado divalente,  $O^{2-}$  y los otros  $(n - 1)$  átomos de oxígeno son transformados al estado  $O^-$  con la ionización simultánea de  $n+1$  iones de  $Cu^+$  al estado  $Cu^{2+}$ . Esto es, hay  $n - 1$  huecos en el orbital  $p$  de iones  $O$  pertenecientes a un enésimo fragmento. Cuando  $x$  se incrementa en las capas de  $CuO$ , crece la concentración de fragmentos de cadena y sus longitudes promedio.

Cuando iluminamos la muestra, un fotón absorbido excita un electrón en un plano de  $CuO_2$ , ver figura 2.14. Con una cierta probabilidad el electrón se transfiere a una capa adyacente de  $CuO$  donde es atrapado en un nivel  $p$  no ocupado del  $O^-$  localizado al fondo de la brecha (aproximadamente a 1.8 eV), entre la banda de valencia y la banda de conducción. Los huecos fotoexcitados gradualmente incrementan la concentración total de huecos libres en los planos de  $CuO_2$ , y la película cambia de un comportamiento semiconductor a uno tipo metal; esto también puede conducir no sólo al incremento de la conductividad sino también al incremento de la fase superconductora.

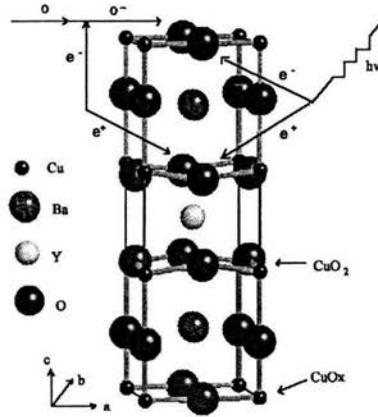


Figura 2.14: En la capa de  $CuO_x$ , los lugares del oxígeno no están llenos. La gráfica muestra la transferencia de carga debida a un átomo extra de oxígeno o a un fotón absorbido.

Los electrones fotoexcitados son transferidos a las cadenas de  $CuO$  y atrapados en los niveles p desocupados de iones de oxígeno, los electrones atrapados inducen una distorsión del potencial local produciéndose una barrera de energía  $\Delta \sim 1 \text{ eV}$ . Entonces  $\Delta$  puede ser considerada como la diferencia entre los niveles localizados  $O^-$  en las cadenas y la parte superior de la banda de conducción. Para  $T < 270 \text{ K}$  el electrón fotoexcitado atrapado en  $O^-$  está inhabilitado para vencer la barrera  $\Delta \sim 1 \text{ eV}$  y poder recombinarse con un hueco, debido a esto no se observa ninguna relajación de la fotoconductividad ( $PPC$  y  $PPS$ ) en este intervalo de temperaturas. A temperatura ambiente la relajación es posible debido a la excitación térmica de los electrones atrapados los cuales pasan la barrera  $\Delta$  a la banda de conducción. La inhomogeneidad de la concentración de oxígeno produce una distribución de los niveles de atrapamiento ( $\delta\Delta \sim 1 \text{ eV}$ ), explicando la razón para el decaimiento de la  $PPC$  en forma de la exponencial extendida.

El modelo de transferencia de carga da una explicación razonable para la dependencia de la eficiencia espectral en  $PPC$  observada, prediciendo el "inicio" de la eficiencia en el fotodopado (aproximadamente  $1.6 \text{ eV}$ ) del compuesto  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  con deficiencia de oxígeno ( $x < 0.4$ ). Pero el modelo tiene dificultad para describir la disminución del eje  $c$  y el incremento de la movilidad Hall durante la fotoexcitación [29, 34]. Además, de acuerdo a este modelo hay electrones atrapados solamente en fragmentos de cadena de longitud 2 o más átomos de oxígeno, por lo tanto predice un decremento en la  $PPC$  cuando la concentración de oxígeno decrece.

### 2.4.2. Ordenamiento de Oxígeno Fotoasistido

El modelo de ordenamiento de oxígeno fotoasistido fue propuesto por un grupo de personas, entre ellos Nieva y colaboradores [10]. En donde la fotoproducción de pares electrón-hueco hace que se eleve la redistribución local de la carga dentro del material, con una modificación consecuente de los campos eléctricos locales, lo cual puede inducir el movimiento de los átomos. Las perturbaciones locales inducen momentos dipolares que producen que los átomos de oxígeno se reordenen dentro de la red. Este cambio fotoinducido en la estructura cristalina resulta en un incremento en la concentración de portadores libres.

La inyección de electrones en cualquier fragmento de una cadena larga tiende a incrementar su longitud y esto ocurre a expensas de cadenas con longitud crítica. Una manera posible de que esto ocurra es que se presente la reacción  $e^- + Cu^{2+} \rightarrow Cu^{1+}$ , donde  $e^-$  es el fotoelectrón producido. Los fotoelectrones inyectados pueden ser atrapados en el final de la cadena, esta reacción causa una inestabilidad local lo cual puede permitir el crecimiento de la cadena, llevando a una configuración ordenada. La configuración después del ordenamiento no corresponde a un estado de equilibrio; sin embargo, en ausencia de energía térmica suficiente, esta nueva situación persiste en el tiempo, evitando la recombinación del par electrón-hueco. Los huecos, resultado de la formación de pares electrón-hueco, pasan a ser portadores de carga a los planos de  $CuO_2$ , mientras los electrones son atrapados en los segmentos de cadena  $CuO$  [29, 10]. Además, por el reordenamiento del oxígeno, las cadenas son extendidas [11], induciendo una transferencia adicional de carga desde los planos a las cadenas [48]. El crecimiento de las cadenas puede cambiar la estructura electrónica y cristalina del compuesto y por lo tanto la movilidad de portadores.

Con este modelo se puede explicar; i) la existencia del fenómeno fotoinducido para muestras superconductoras con deficiencias de oxígeno; ii) la saturación de *PPC*; iii) el comportamiento peculiar de  $T_c$  como una función del contenido de oxígeno; iv) la contracción del eje  $c$  de la estructura cristalina observada durante la iluminación de una película aislante de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  [35, 14]; v) el decaimiento exponencial del fenómeno fotoinducido y vi) fácilmente describe el incremento de la movilidad Hall.

El modelo tiene problemas con el fenómeno *PPC* en muestras de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  aislantes, es decir, con poco oxígeno, además de no dar una descripción directa de la dependencia espectral de los efectos fotoinducidos investigados en el intervalo de la luz visible.

### 2.4.3. Modelo de Captura de Vacancias Fotoasistida

En el modelo de captura de vacancias propuesto por Hasen [49], los electrones fotoexcitados son atrapados por vacancias de oxígeno en las cadenas de  $CuO$ . Es decir, durante la iluminación de una cerámica superconductoras un fotón crea un par electrón-hueco. El

electrón puede ser atrapado en una vacancia de oxígeno en las capas de las cadenas de  $CuO_x$ , donde normalmente se localiza un ion  $O^-$  en una muestra totalmente oxigenada. El hueco es transferido a un estado extendido en el plano  $CuO_2$ , lo cual incrementa el número de portadores y mejora las propiedades superconductoras y la conductividad. La figura 2.15 ilustra esquemáticamente una posible distribución de vacancias en el plano b-c.

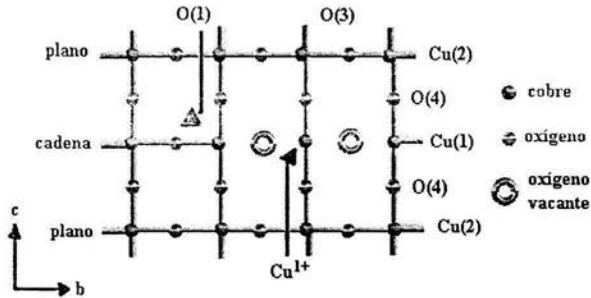


Figura 2.15: Estructura del  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  en el plano bc, mostrando las vacancias de oxígeno.

El atrapamiento de los electrones causa una distorsión en la red la cual resulta en una barrera de energía, impidiendo la recombinación con un hueco. Como resultado el par electrón hueco es solamente capaz de recombinarse a temperatura alta, donde el electrón es térmicamente activado. El mecanismo de captura de vacancia es mejorado cuando la concentración de oxígeno decrece y el número de vacancias de oxígeno se incrementa. Ha sido sugerido que este modelo no es válido porque si cada vacancia de oxígeno atrapa un electrón puede haber suficientes huecos para elevar la  $T_c$  del material a su valor máximo de 92 K [11]. Sin embargo, hay que considerar que las inhomogeneidades en la película, tal como bordes de grano y defectos, pueden jugar un papel importante en los mecanismos de atrapamiento y esto limite el número de vacancias como sitios de atrapamiento.

Este modelo parece más apropiado para explicar el *PPC* en muestras con poco oxígeno (semiconductoras). Además da explicaciones racionales para la dependencia espectral de los efectos fotoinducidos observada en *PPC*, prediciendo el "inicio" de la eficiencia de fotodopado [36, 24] en 1.6 eV para el  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  semiconductor. Pero tiene dificultad con la explicación de la contracción del eje c y del incremento de la movilidad Hall.

## Capítulo 3

# MÉTODO EXPERIMENTAL.

Desde el descubrimiento del primer superconductor de alta  $T_c$  (*SCATs*) [4], se han buscado mediante diversos métodos la elaboración de películas delgadas con las mejores características cristalinas y superconductoras. Este esfuerzo se motiva en su mayor parte por las aplicaciones potenciales de las películas delgadas en algunos dispositivos crioelectrónicos, como por ejemplo, la elaboración de dispositivos como *SQUIDS* (Superconducting Quantum Interference Devices) [50], diodos [51] y Juntas Josephson [52]. Las áreas típicas de aplicación incluyen la neurología y diagnósticos médicos [53], evaluación no destructiva de materiales (NDE) [54], exploración geológica y ambiental. Sin embargo, la aplicación futura de los dispositivos crioelectrónicos a base de *SCATs*, dependerá fuertemente del desarrollo de una tecnología que permita que el depósito de películas delgadas de alta calidad sea reproducible.

Por otra parte, debido a que los materiales de alta  $T_c$  exhiben también alta anisotropía y una longitud de coherencia muy pequeña; sus propiedades de transporte electrónico se encuentran dominadas por su cristalinidad y por las uniones débiles producidas en las fronteras de grano. Todo esto conduce a realizar el estudio de estos materiales en muestras con las mejores propiedades cristalinas, propiedades que se alcanzan al menos parcialmente en películas delgadas.

### 3.1. Depósito de cerámicas superconductoras

Hay una gran variedad de técnicas para el crecimiento de películas de *SCATs*, entre las más conocidas se encuentran la pulverización catódica dc/rf (Sputtering), la evaporación o co-evaporación térmica y por haz de electrones, el depósito químico en forma de vapor, la ablación láser, el depósito por haces moleculares, depósito en spray de sol/gel y de plasma.

La elaboración de las películas delgadas estudiadas se realizó mediante la técnica de pulverización catódica, [55]. Esta técnica se basa en el proceso por el cual los átomos de

un material sólido son removidos debido al momento que les es transferido por partículas energéticas cargadas, las cuales son proporcionadas por un plasma que se encuentra cercano al material.

En general la preparación de películas delgadas usando la técnica de pulverización catódica encuentra aplicación en situaciones donde se requieren películas multicomponentes, con crecimiento epitaxial a baja temperatura, buena adhesión y espesor uniforme sobre una gran área. Por ello tiene la merecida reputación de ser la técnica para preparación de películas delgadas de aleaciones y materiales complejos. Comparando con la ablación láser, la pulverización catódica puede producir películas de ligeramente más alta calidad estructural, pero es un proceso más lento. Está técnica es la más usada para los materiales de alta  $T_c$  debido a su seguridad y bajo precio, pudiendo ser escalada a áreas con dimensiones de 1-3  $m^2$ .

Sin embargo la pulverización catódica, no es una técnica adecuada para preparar depósitos en los que el material fuente no se puede obtener en forma de una placa delgada, en donde el sustrato sea muy sensible a la presencia del plasma (bombardeo atómico y electrónico); o se requieran películas muy gruesas debido al tiempo de depósito.

## 3.2. Equipo de depósito de películas

Las películas delgadas de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ , utilizadas para la realización de este trabajo fueron obtenidas mediante el proceso de pulverización catódica a altas presiones (PCAPO), sobre sustratos monocristalinos de  $SrTiO_3$  con orientación (001). El equipo se encuentra en el Laboratorio de Películas Delgadas del departamento de Estado Sólido y Criogenia del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México.

### 3.2.1. Preparación del blanco

La preparación de los blancos del compuesto  $YBa_2Cu_3O_7$ , se realizó mediante la técnica de reacción en estado sólido a partir de polvos de  $Y_2O_3$  (Óxido de Itrio 99.99%),  $BaCO_3$  (Carbonato de Bario 99.999%) y  $CuO$  (Óxido de Cobre 99.99%) que se pesan de acuerdo a la estequiometría requerida, con un peso inicial de 15 a 20 gr.

Se procede a mezclar y moler los polvos hasta lograr la mayor homogeneidad posible. Después, se somete a una temperatura de 930 °C durante 24 horas para obtener una primera reacción. Se vuelven a moler y se someten al mismo tratamiento térmico.

Finalmente los polvos se comprimen en forma de pastilla, sometiéndolos a una presión uniforme de 260  $Kg/cm^2$  (equivalente a una fuerza de 10 Toneladas). A continuación la pastilla, se somete a un proceso térmico para sinterizarla. La figura 3.1 muestra un diagrama de temperatura-tiempo al cual se somete la pastilla. Como se indica en el diagrama la pastilla se lleva de temperatura ambiente a 850 °C en 0.5 horas dejándola

a esa temperatura durante 5 hr. Después se calienta a  $900\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se deja por un lapso de 24 hr. Se lleva en 0.05 hr a  $930\text{ }^{\circ}\text{C}$  para su sinterización por otras 24 hr. Al término de este lapso de tiempo, se baja lentamente la temperatura hasta  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ , esta parte del proceso toma entre 5 y 10 horas y se hace muy lento para evitar un cambio brusco en la temperatura que pueda producir fracturas en el blanco. En los  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$  se pone un flujo de oxígeno durante 6 hr, o si se encuentra en el aire de 3-4 días. Esta etapa es muy importante, debido a que las propiedades superconductoras en el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  dependen de la cantidad de oxígeno ( $x$ ), y es en esta etapa donde la pastilla tomará todo el oxígeno que necesita hasta llegar a la estequiometría deseada ( $x = 1$ ). En la última etapa se enfría el horno lentamente. La pastilla resultante tiene un diámetro de 5 cm y un espesor entre 3 y 5 mm.

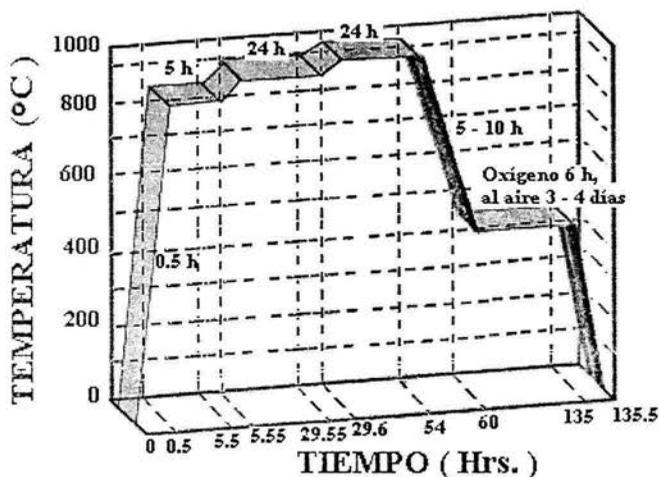


Figura 3.1: Proceso térmico para la obtención del blanco de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ .

Se prepararon 5 blancos de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , los cuales presentaron una  $T_c$  de 77 K, como se puede observar en la curva R vs T que se presenta en la figura 3.2. Debido a que en el proceso de depósito de la película, la temperatura del sustrato es muy alta y que se trabaja con flujo de oxígeno, no es importante que los blancos tengan muy alta  $T_c$ , sino que tengan la fase del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ .

### 3.2.2. Fabricación de la película

En esta sección se presenta una descripción del equipo de depósito y del proceso de fabricación empleado para hacer las películas delgadas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  sobre substra-

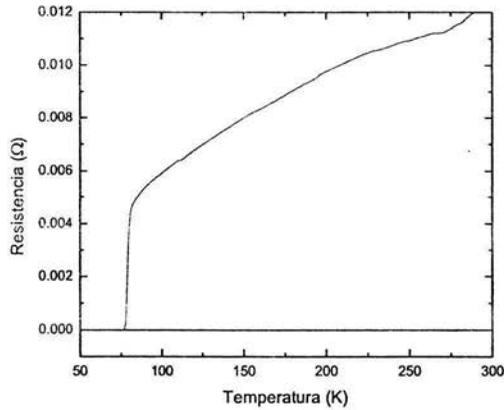


Figura 3.2: Resistencia contra la temperatura de un blanco de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ .

tos de titanato de estroncio ( $SrTiO_3$ ) orientados en la dirección (001). En la figura 3.3 se muestra una fotografía del sistema de depósito de pulverización catódica y un esquema en donde se indican las partes que lo forman.

El equipo consta de una cámara de depósito de acero inoxidable, con una pantalla formada con una placa de invar que evita el depósito de material sobre los sustratos cuando se limpia el blanco; un calefactor, el cual mantiene la temperatura de los sustratos constante y es manejado mediante un controlador de temperatura programable, la temperatura se mide a través de un termopar tipo K. Como fuente de alimentación eléctrica del calefactor se emplea un transformador variable; el cátodo es un magnetrón enfriado por agua al cual se le han retirado los imanes y se le han hecho modificaciones con objeto de introducir un flujo de gas de oxígeno directamente en la descarga. El sistema de vacío está formado por una bomba mecánica y un sistema de válvulas. El sistema de medición y control de la presión de trabajo consta de un medidor de presión tipo termovac y un sistema de válvulas. La fuente de alimentación del magnetrón es de la marca Advance Energy 1000 V/1A, para el modo de trabajo en dc.

El proceso de fabricación de una película delgada consta de los siguientes pasos generales:

1. Preparación de los sustratos: Primero el sustrato se limpia con una solución de bromo en metanol (al 1%), enjuagándose con alcohol metílico; posteriormente, se introduce por 5 minutos en un baño limpiador de ultrasonido en agua destilada.

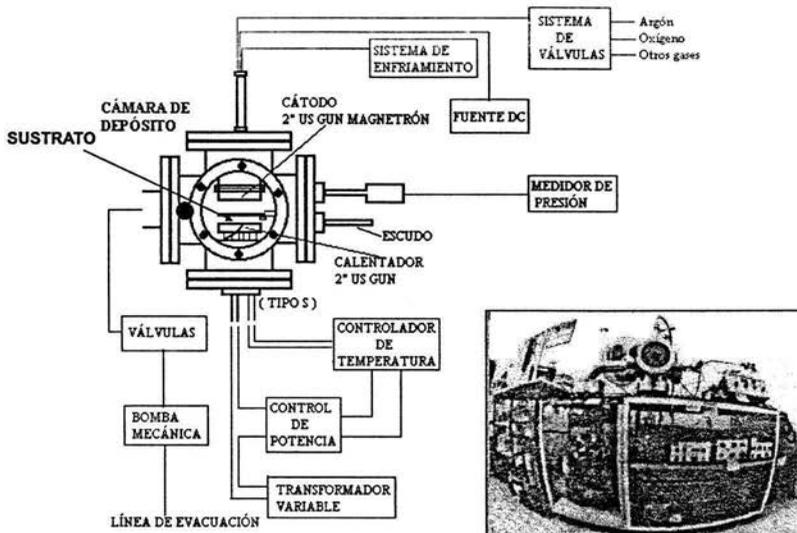


Figura 3.3: Sistema utilizado para el depósito de las Películas por Pulverización Catódica.

El proceso de limpieza es para eliminar todo tipo de impurezas que impidan una adherencia adecuada, ya que estas impurezas pueden producir defectos en el crecimiento epitaxial. Ya limpio el sustrato, éste se coloca sobre el calefactor y se ajusta el escudo entre el blanco y el sustrato, de manera que lo cubra totalmente.

2. Evacuación de la cámara de depósito: Mediante la bomba mecánica la cámara es evacuada hasta alcanzar una presión del orden de  $10^{-3}$  Torr; a continuación se introduce un flujo regulado de  $O_2$  con objeto de estabilizar la presión a un valor entre 0.7 a 0.8 Torr. A esta presión se puede encender el plasma.
3. Calentamiento del sustrato y pre-espurreo: Bajo las condiciones anteriores se encienden el controlador de temperatura y los sistemas auxiliares de funcionamiento del calefactor, para iniciar el calentamiento del sustrato. El tiempo requerido para alcanzar la temperatura de depósito,  $860\text{ }^\circ\text{C}$ , es de aproximadamente 30 min. Durante este tiempo, y una vez alcanzada la presión de 0.7-0.8 Torr, se inicia la descarga mediante la aplicación de un voltaje de 300 V dc entre electrodos (aprox. 25 watts de potencia); se inicia el proceso de pre-espurreo del blanco (recordemos que una pantalla se encuentra entre el blanco y el sustrato, por lo que no hay depósito de material sobre éste último). El proceso de pre-espurreo tiene como finalidad la limpieza y homogeneización de la superficie del blanco. En blancos nuevos, sin espurrear, el proceso de preespurreo toma hasta 20 Hrs, mientras que en blancos ya espurreados, son suficientes 30 min. antes del depósito.
4. Depósito de la película: Cuando el calefactor alcanza la temperatura de depósito y el blanco ha sido preespurreado, se incrementa gradualmente la presión del gas hasta la presión de trabajo (1.6 a 2.0 Torr) y se incrementa la potencia de espurreo a 30 W; en estas condiciones se retira la pantalla iniciándose el proceso de depósito. Con objeto de minimizar el reespurreo, se debe procurar que la parte visible del plasma no toque el sustrato.
5. Enfriamiento del sustrato y de la película: Cuando se ha obtenido el espesor deseado en la película, se apaga el plasma y se aumenta la presión de oxígeno hasta 1 atm; al alcanzar este valor de presión, se apaga el calefactor y se deja enfriar en esta atmósfera hasta temperatura ambiente. Esta oxigenación posterior al depósito, es fundamental en las propiedades superconductoras y estructurales de las películas depositadas.
6. Tratamiento térmico de la película: Para obtener películas con diferentes cantidades de oxígeno se ponen las películas nuevamente en la cámara de depósito a un vacío de aproximadamente  $10^{-3}$  Torr. El calefactor se lleva hasta  $320\text{ }^\circ\text{C}$  sometiendo a las películas a esta temperatura entre 40 y 90 min. Después de ese período de tiempo se enfrían las películas a temperatura ambiente.

El tiempo del tratamiento térmico para cada película dependió de la  $T_c$  que se quería obtener, llegando a observar que a mayor tiempo del tratamiento térmico menor  $T_c$  de la película, y a un mismo tiempo de tratamiento una  $T_c$  parecida. No se estudio a fondo la relación entre el contenido de oxígeno y el tiempo del tratamiento térmico.

### 3.3. Métodos para la caracterización de las películas

#### 3.3.1. Difracción de Rayos-X

La caracterización de la estructura cristalina de las películas se realizó mediante análisis de difracción de rayos X (RX).

La técnica consiste en hacer incidir un haz monocromático de rayos-X a la muestra a analizar; estos rayos interaccionan con los átomos de la red cristalina del sólido y son difractados de acuerdo con la ley de difracción de Bragg (Ec. 3.1):

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

En donde  $n$  es el orden de la reflexión,  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X incidentes,  $d$  la distancia entre planos atómicos paralelos al plano al que se le hace incidir el haz y  $\theta$  es el ángulo entre el haz y la perpendicular al plano de la película.

Los rayos X al ser dispersados por la muestra forman un patrón de difracción (llamado de Laue) el cual es recolectado por un detector de rayos X y procesado por una computadora. Para determinar si las estructuras de las películas obtenidas, al finalizar el tratamiento térmico descrito en la sección anterior, corresponden a la estructura de las películas de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  es necesario obtener los difractogramas de cada una de las películas. Estos patrones de difracción se compararon con la base de datos del difractómetro mostrado en la Fig. 3.4, el cual se encuentra en la base de datos de la computadora del difractómetro, y así se determina que las películas poseen la estructura de interés.

Se utilizó un difractómetro marca Siemens modelo D500, que trabaja con radiación  $CuK\alpha$ , de longitud de onda de  $1.54051 \text{ \AA}$ , que nos permite realizar mediciones con una resolución de  $0.001^\circ$  en los difractogramas. Las gráficas de los difractogramas resultantes pueden ser analizadas en la pantalla de la computadora. Con ésta es posible realizar una interpretación sencilla de los resultados de las mediciones de cuentas/seg en función del ángulo  $2\theta$ , y determinar si la estructura de los compuestos analizados corresponde a la estructura de interés.

#### 3.3.2. Determinación del Parámetro $c$

Después de identificar en las películas depositadas la fase cristalina del  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ , se procedió a la determinación del parámetro de red  $c$ . La determinación del parámetro

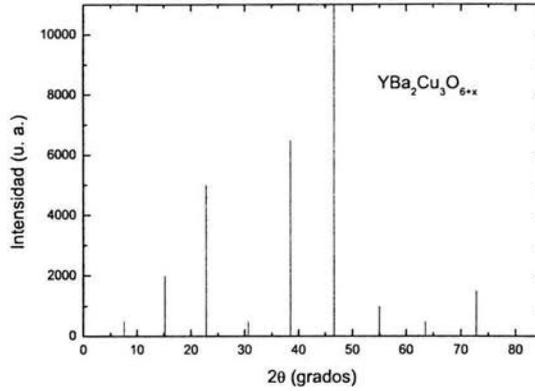


Figura 3.4: Patrón de difracción de rayos X del compuesto  $YBa_2Cu_3O_{6.66}$ . [56].

de red  $c$  se realizó mediante el método del patrón interno, el cual consiste en tener al mismo tiempo mezclados tanto el compuesto al cual se quiere conocer y un compuesto cuya estructura se conoce con detalle (a éste se le llama patrón interno). El patrón interno debe ser un compuesto para el cual los picos de rayos x que definen su estructura existan en tablas ( $2\theta_t$ ), en donde se especifican sus posiciones angulares. Partiendo de estas posiciones se corrigen los errores experimentales ( $\Delta 2\theta_{corr}$ ) en la medición del ángulo  $2\theta$  de los máximos de intensidad asociados con los planos cristalográficos de interés ( $2\theta_{exp}$ ). Es decir  $2\theta_t - 2\theta_{exp} = \Delta 2\theta_{corr}$ .

En el caso de películas delgadas crecidas sobre sustratos de  $SrTiO_3$ , el patrón interno que se utilizó fue el del  $SrTiO_3$ , usando sus orientaciones (001) y (002).

Las condiciones con que se realizaron las medidas de difracción de rayos-X con patrón interno, fueron con un avance angular de  $0.001^\circ$  y una duración de medición en cada paso de 12 s. Los intervalos angulares seleccionados para la determinación del parámetro  $c$  fueron de  $22^\circ$  a  $23^\circ$  y de  $45^\circ$  a  $47^\circ$ .

Respaldados por un programa computacional que hace los cálculos necesarios para obtener la distancia interplanar  $d$  (para cada ángulo  $\theta$  del haz de rayos X que incide sobre la muestra) y que se relaciona con los parámetros de red mediante:

$$d = \frac{1}{\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\right)^{\frac{1}{2}}} \quad (3.2)$$

En donde  $(hkl)$  son los llamados índices de Miller que designan las intersecciones de

los planos cristalográficos con los ejes direccionales a, b, c, es decir dan información sobre la orientación de los cristales en la muestra. Al ser películas crecidas en la dirección c la fórmula se reduce a:

$$d = \frac{c}{l} \quad (3.3)$$

Considerando una orientación del cristal del tipo (00l). Combinando las ecuaciones 3.1 y 3.3 tenemos:

$$c = \frac{l\lambda}{2\text{sen}\theta} \quad (3.4)$$

En base al valor obtenido del parámetro de red c, se puede determinar la cantidad de oxígeno (x) de las películas de YBCO. Debido a que en trabajos anteriores hechos en materiales en bulto [25, 26], ya se obtuvieron gráficas de la cantidad de oxígeno en función del parámetro c y se puede hacer una interpolación para obtener el valor de x.

### 3.3.3. Medición de la Resistencia eléctrica en función de la temperatura

Para medir el comportamiento de la resistencia eléctrica como función de la temperatura se utiliza el método usual de cuatro terminales también conocido como arreglo o conexión Kelvin, el cual consiste en colocar cuatro electrodos sobre la superficie de la película. Los cuatro contactos son hechos con alambres de cobre pegados con pintura de plata en forma lineal (Fig. 3.5) conectando las puntas externas a una fuente de corriente y midiendo la diferencia de potencial entre las internas.

Para realizar las medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura (R vs. T) se emplearon dos sistemas criogénicos: dewar de nitrógeno líquido (R vs. T de películas totalmente oxigenadas) y un refrigerador de ciclo cerrado (mediciones de R vs. T antes y después de iluminar las películas).

El primero consiste de un sistema electrónico, la sonda y el sistema de enfriamiento. La sonda consiste en un tubo de acero inoxidable con conexiones para la parte electrónica; al final tiene un porta muestras en donde se coloca la película y cuatro terminales para sus contactos eléctricos. Para medir la temperatura en la muestra, tiene colocado un sensor de temperatura pt-100 (resistencia de platino con  $R= 100 \Omega$  a  $0^\circ C$ ) muy cercano a la muestra.

El sistema electrónico consiste de dos multímetros, uno para medir la variación de la resistencia (V/I) de la muestra y otro para medir la variación de la resistencia de un pt-100 conforme varía la temperatura. La corriente que se emplea para medir la resistencia de la muestra y la del pt-100 es la dada por el multímetro, debido que en este sistema se midieron películas con el mayor contenido de oxígeno, la corriente que usa el multímetro para estas muestras es de 1 mA.

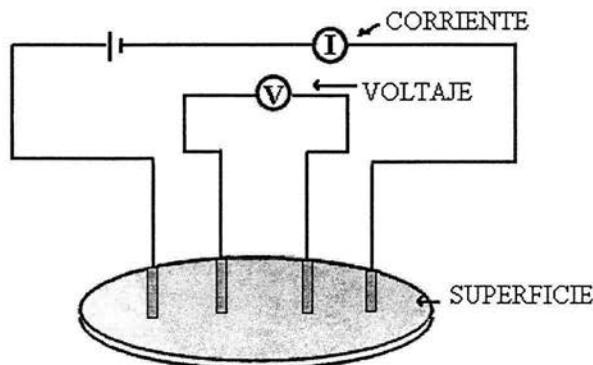


Figura 3.5: Arreglo de contactos para la medición de resistencia a bajas temperaturas.

El sistema de enfriamiento consiste de un dewar con nitrógeno líquido, en el cual se introduce un tubo de vidrio sostenido por un sistema de válvulas que regulan la entrada y salida de gases así como de la sonda. La sonda es introducida en el tubo de vidrio, el cual tiene helio en forma gaseosa, que permite el intercambio de calor entre el baño de nitrógeno líquido y la muestra.

En el segundo caso, el sistema consiste de un refrigerador de ciclo cerrado con un dedo frío y un porta muestras donde se coloca la película, y cuatro contactos que van a dar a la parte electrónica; el sensor de temperatura es un termopar de Au (con impurezas de Fe) y Constantan, colocado muy cerca de la muestra. El dedo frío es aislado con una tapa de acero inoxidable que tiene una ventanilla de cuarzo para medidas ópticas. El dedo frío es enfriado por medio de un refrigerador de ciclo cerrado, en el cual el enfriamiento se logra a base de compresiones y descompresiones isotérmicas, utilizando helio como gas de trabajo.

Mediante un controlador de temperatura se puede mantener la temperatura constante en el dedo frío. La precisión con la que se controla la temperatura es de 0.1 K.

El sistema electrónico consiste de una fuente de corriente constante conectada a las puntas externas de la muestra (I), mientras en las internas se mide una diferencia de potencial en un multímetro (V). Mediante una computadora se hacen las lecturas de la corriente, el voltaje y la temperatura para que un programa calcule la resistencia y despliegue la información de  $R$  vs  $T$  en la pantalla en forma gráfica. Los datos son almacenados en la memoria de la computadora. La resistencia de la película es determinada con la ley de Ohm. La corriente suministrada por la fuente es de 1 mA para películas superconductoras y de 1  $\mu$ A para películas aislantes.

### 3.3.4. Medición del Espesor

Para caracterizar el espesor de las películas en función del tiempo de depósito se hicieron películas a diferentes tiempos, entre 15 y 180 min. Las medidas del espesor se hicieron mediante un perfilómetro el cual nos da el perfil de la superficie en una línea de recorrido sobre el plano de la misma.

Para estas medidas se utilizan películas con un escalón, es decir, previamente se ha dejado una parte del sustrato sin película, lo cual se logra colocando una mascarilla que tapa parcialmente el sustrato al hacer el depósito. El perfilómetro utilizado se encuentra ubicado en el instituto de Investigaciones en Materiales.

En la figura 3.6 se observa la relación entre el tiempo de depósito y el espesor de las películas de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ . La tasa promedio de depósito es de  $25.26 \text{ \AA}/\text{min}$ . Las películas utilizadas en este trabajo se depositaron por un período de 1 hr, con un espesor promedio de  $1000 \text{ \AA}$ .

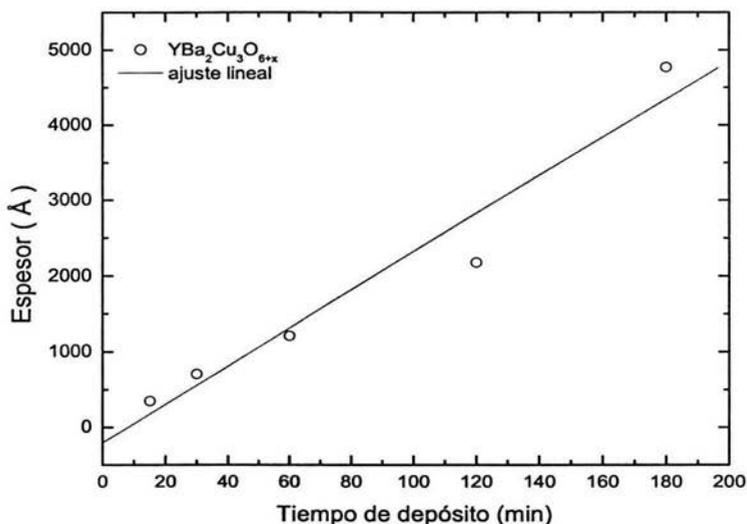


Figura 3.6: Gráfica del espesor de las películas de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  en función del tiempo de depósito.

### 3.4. Método de Medición de la Fotoconductividad

Para determinar el efecto que causa la luz en las características físicas de las películas de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  y observar su dependencia con el tiempo, se hicieron mediciones de la resistencia eléctrica antes, durante y después de la iluminación.

Para evitar posibles cambios en la estequiometría del oxígeno durante la iluminación, las películas ya desoxigenadas fueron colocadas en el refrigerador de ciclo cerrado, el cual cuenta con una ventanilla de cuarzo para medidas ópticas, además de tener un calefactor para mantener fija la temperatura de trabajo. Para monitorear la temperatura de la muestra se colocó un termopar junto de ella, con ello se prevé el sobrecalentamiento de la muestra debido al flujo de fotones.

La primera medición es la resistencia de la película contra la temperatura sin iluminarla. Después se fija la temperatura a 150 K, momento en el cual se ilumina la película. El área de iluminación se encuentra limitada con una ventanilla de  $0.25 \text{ cm}^2$  colocada muy cerca de la película. Como fuente de luz se utilizó un laser de argón con una longitud de onda de 514 nm y con una potencia de 90 mW. Para que la luz iluminara toda el área de trabajo se usó el teleobjetivo de una cámara fotográfica, el cual consiste de un sistema de lentes que se comportan como una lente convergente. Esta lente enfoca la luz del laser en el área que se requiere iluminar de la película, presentando muy poca dispersión de la luz; el dibujo de la figura 3.7 representa en forma esquemática la manera en que se iluminaron las películas.

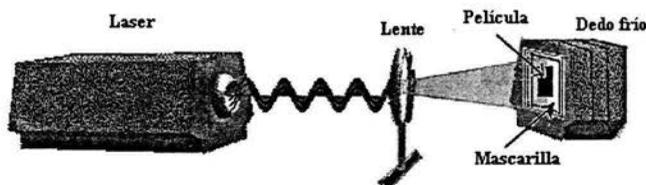


Figura 3.7: Diagrama del método para la iluminación de las películas.

La potencia de iluminación que recibe la película fue medida mediante un fotodiodo, el cual es iluminado exactamente en las mismas condiciones que las películas. Con ello se encontró que la potencia recibida por las películas fue de  $\sim 0.005 \text{ W/cm}^2$ .

Mientras la película es iluminada durante varias horas, la variación de su resistencia en función al tiempo es graficada en una computadora.

Al terminar el periodo de iluminación se vuelve a medir la curva de R vs T de la muestra, para compararla con la medida tomada antes de la iluminación. Por último cuando la película se encuentra a temperatura ambiente se mide nuevamente la resis-

tencia eléctrica en función del tiempo. Esto permite observar como se relaja el sistema para recuperar la resistencia que presentaba antes de ser iluminada.

## Capítulo 4

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

El efecto que la luz produce sobre el comportamiento electrónico de los *SCATs* ha sido materia de estudio en los últimos años, principalmente en películas delgadas de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  con deficiencias de oxígeno, en donde se han encontrado dos fenómenos importantes; la fotoconductividad persistente y la superconductividad fotoinducida.

Para observar estos fenómenos se utilizaron películas delgadas de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  con diferentes cantidades de oxígeno. La cantidad  $x$  de cada película se determinó de forma indirecta mediante la determinación del parámetro de red  $c$ . Esto permite que se puedan relacionar los efectos *PPC* y *PPS* con la cantidad de oxígeno de cada película.

### 4.1. Caracterización de las películas de $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ .

#### 4.1.1. Difracción de Rayos X.

El patrón de rayos X de las películas delgadas hechas mediante el método de pulverización catódica con  $x=0.89$ , totalmente oxigenadas, se muestra en la figura 4.1, se observa la presencia de la fase superconductor del YBCO, así como un crecimiento epitaxial con orientación en el eje  $c$ .

Así mismo, las películas a las cuales se les modificó el contenido de oxígeno, también muestran en sus difractogramas sólo los picos correspondientes a la orientación (00 $l$ ) del  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ , como se ve en la figura 4.2.

En los espectros de las figuras 4.1 y 4.2, se observan picos de impurezas que corresponden al CuO y el  $Y_2O_3$ . Existen varios reportes en donde la presencia de óxido de cobre es común en las películas delgadas de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  [57, 58, 55]. En el caso del  $Y_2O_3$  una característica interesante es que se presenta con la orientación cristalográfica del sustrato, es decir en la película se encuentran los picos (002), (004) y (006); trabajos previos [55] encuentran su presencia en este tipo de películas.

Analizando estos patrones podemos decir que el tratamiento térmico al que se expuso

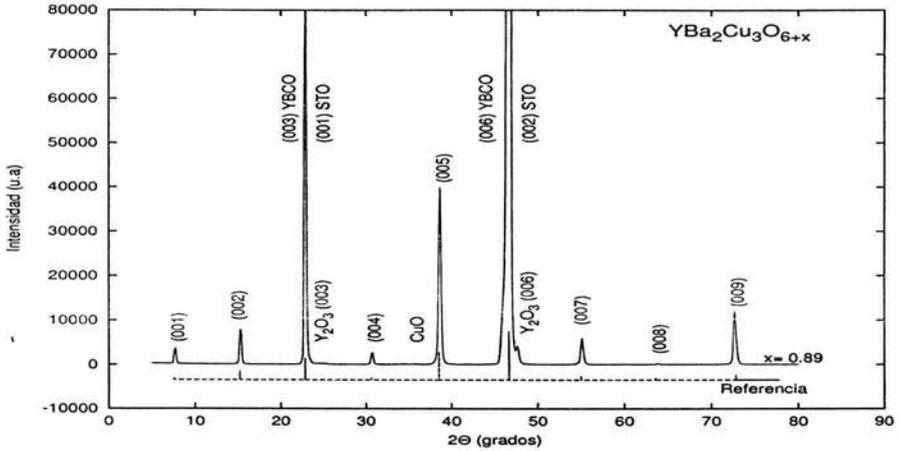


Figura 4.1: Patrón de difracción de rayos X del compuesto  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  con  $x = 0.89$ . El patrón de arriba son los datos obtenidos en este trabajo. La curva de abajo representa los valores reportados por Wong-Ng et al., [56].

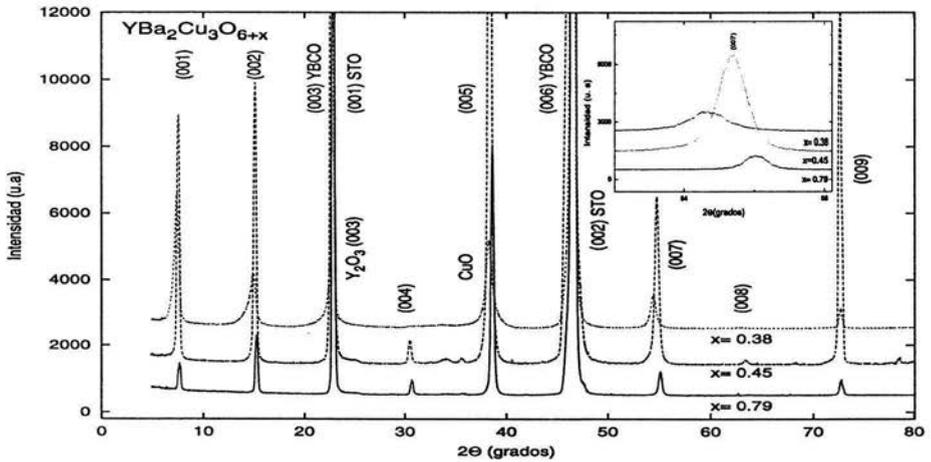


Figura 4.2: Comparación de los patrones de difracción de rayos X de películas de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  con diferentes contenidos de oxígeno. En el cuadro interior se muestran con detalle los picos asociados con el índice 007 del YBCO

la película para cambiar su estequiometría de oxígeno mantuvo la fase cristalina del  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  y no modificó el crecimiento epitaxial de la película.

De los difractogramas obtenidos, como el de la fig. 4.2, puede observarse que conforme se incrementa el contenido de oxígeno en este sistema, se presenta un desplazamiento de los picos hacia valores mayores de  $2\theta$ . De acuerdo con la ec. 3.4, el parámetro de red  $c$  depende inversamente del  $\text{sen } \theta$ ; en nuestro intervalo de medición el  $\text{seno}$  es creciente, por ello se puede decir que  $c$  es inversamente proporcional a  $\theta$ . Por otro lado, como ya se ha mencionado en el capítulo 2, conforme se transforma la celda de una tetragonal a una ortorrómbica el parámetro de red  $c$  va decreciendo, con esto concluimos que al ir incrementando el contenido de oxígeno, el ángulo va a ir aumentando.

El incremento del ángulo puede observarse mejor en la tabla 4.1, en donde se muestra la indexación de los picos del patrón de difracción de las películas obtenidas con diferentes cantidades de oxígeno del compuesto  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  crecidas sobre  $SrTi_3O_2$  (STO), así como la indexación del sustrato con orientación (001).

Tabla 4.1: Indexación de picos del patrón de rayos X del  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  para diferentes contenidos de oxígeno ( $x$ ). Se incluyen también los picos del STO.

Orientación ( $hkl$ )	$x = 0.89$ $2\theta$	$x = 0.79$ $2\theta$	$x = 0.45$ $2\theta$	$x = 0.38$ $2\theta$	$SrTiO_3$ $2\theta$
001	7.727	7.628	7.538	7.372	22.782
002	15.282	15.229	15.078	14.905	46.481
003	22.829	22.816	22.697	22.6489	72.540
004	30.735	30.658	30.428	30.269	104.145
005	38.644	38.572	38.308	38.198	
006	46.632	46.609	46.302	46.243	
007	55.119	55.018	54.686	54.302	
008	63.792				
009	72.687	72.686	72.569		

Hay que hacer notar que en las películas depositadas sobre sustratos de STO los picos (001) y (002) del STO se superponen a los picos de las orientaciones (003) y (006) de la película de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ .

#### 4.1.2. Determinación del parámetro de red $c$ .

La evaluación del parámetro de red  $c$  se realizó utilizando el método del patrón interno, en nuestro caso el sustrato de  $SrTi_3O_2$  en donde se depositó la película de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  se usó como el patrón interno. Se realizaron las medidas de rayos X en los intervalos de  $2\theta$  de  $22^\circ$  a  $23^\circ$  y de  $45^\circ$  a  $47^\circ$  con una resolución de  $0.001^\circ$ , ya que

en estos intervalos se encuentran los picos de los planos (001), (002) del STO y el (003) y el (006) del  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ . Los cuales se encuentran muy cercanos, como se puede corroborar en la tabla 4.1.

Las gráficas de los difractogramas resultantes de cada medición, pueden ser analizadas en la pantalla de la computadora del Difractómetro, con ayuda del programa Diffrac; el pico obtenido se puede descomponer en los dos picos que lo forman, como se puede observar en la figura 4.3. Gracias a esto pudimos determinar los valores de los ángulos de los máximos de las intensidades de rayos X; y con ello utilizar la ecuación 3.4 para calcular el parámetro  $c$ .

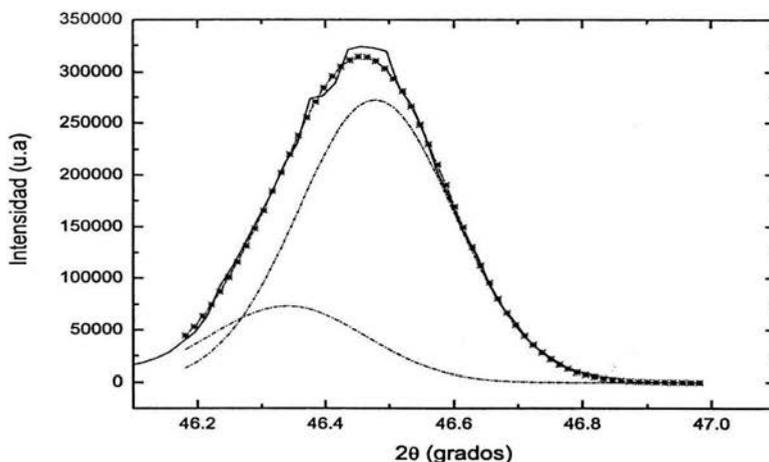


Figura 4.3: Patrón de difracción de rayos X de la película de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  con  $x=0.45$  (línea sólida), este pico se descomponen en dos picos (línea punteada), el pico más grande corresponde al STO y el otro al YBCO. La cuarta curva hecha con líneas punteadas y asteriscos es la suma de estos dos picos.

Dado que no se tiene una manera directa de conocer el contenido de oxígeno en las películas, se usó un método indirecto utilizando el parámetro de red  $c$ . Este método consiste en conocer la variación del parámetro  $c$  en función del contenido de oxígeno en el compuesto  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  mediante el uso de los trabajos ya reportados [25, 26], en donde se presentan gráficas de  $c$  vs  $x$ . Utilizando los datos reportados interpolamos de la gráfica el contenido de oxígeno de cada película para los valores de  $c$  que encontramos en las películas. Consideramos que aún cuando no se sabe que forma tiene la curva que une los puntos experimentales que ya se reportaron, el unir estos puntos por una línea recta no es una mala aproximación.

Es importante mencionar que la ventaja de emplear una gráfica de  $c$  vs  $x$  en lugar de una gráfica de  $T_c$  vs  $x$  radica en el hecho de que la gráfica de la temperatura crítica en función del contenido de oxígeno presenta dos regiones casi independientes de  $x$  (Fig. 2.1), lo que da lugar a un solo valor de  $T_c$  para diferentes valores de  $x$ . En el caso de  $c$  vs  $x$  no se observan regiones independientes de  $x$ .

En la figura 4.4 podemos observar la dependencia del parámetro de red  $c$  con el contenido de oxígeno, en las distintas películas estudiadas. Encontramos que conforme el contenido de oxígeno disminuye, el valor de  $c$  se incrementa.

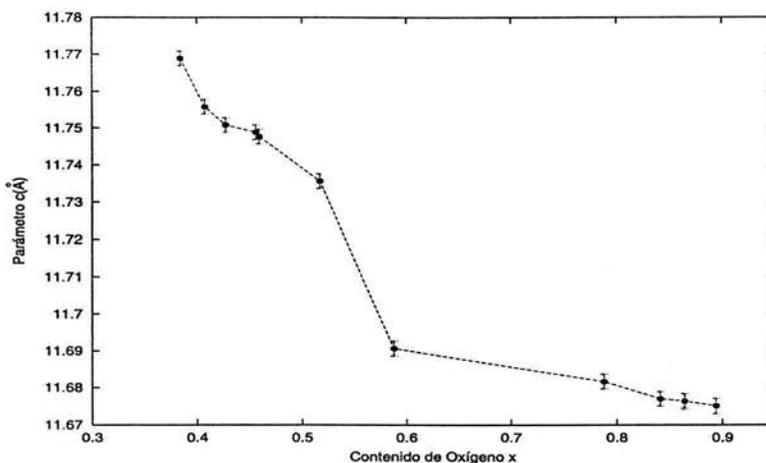


Figura 4.4: Gráfica de parámetro de red  $c$  contra el contenido de oxígeno ( $x$ ) de las películas de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  obtenidas en este trabajo.

Cuando se aumenta  $x$  en el  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  los oxígenos entran en la dirección  $b$ , formando las cadenas de  $CuO$ , transformando la estructura tetragonal ( $x \leq 0.4$ ) a una ortorrómbica para  $x > 0.4$ .

Con estos resultados podemos afirmar que con el tratamiento térmico realizado a las películas (sección 3.6) se obtienen películas con distintas concentraciones de oxígeno.

#### 4.1.3. Resistencia eléctrica en función de la Temperatura.

Para conocer la temperatura crítica de las películas fabricadas se midió su resistencia eléctrica ( $R$ ) como función de la temperatura ( $T$ ). En este trabajo la medida de la temperatura crítica es la encontrada cuando la resistencia del material es cero. Las películas con mayor contenido de oxígeno presentan una  $T_c$  entre 80 K y 84 K y un

ancho de la transición superconductor de 4 a 5 K, como se muestra en la figura 4.5. Aún cuando las mejores películas reportadas poseen una  $T_c \sim 90$  K y con un ancho de transición de 2 K, se puede decir que las películas usadas en este trabajo no son de mala calidad. La incertidumbre de la resistencia en las gráficas presentadas en este trabajo no es mayor del 1% del valor de la medida, y la incertidumbre de la temperatura es de 0.1 K, estos valores no se pueden observar en las gráficas debido a que comparados con los datos son muy pequeños.

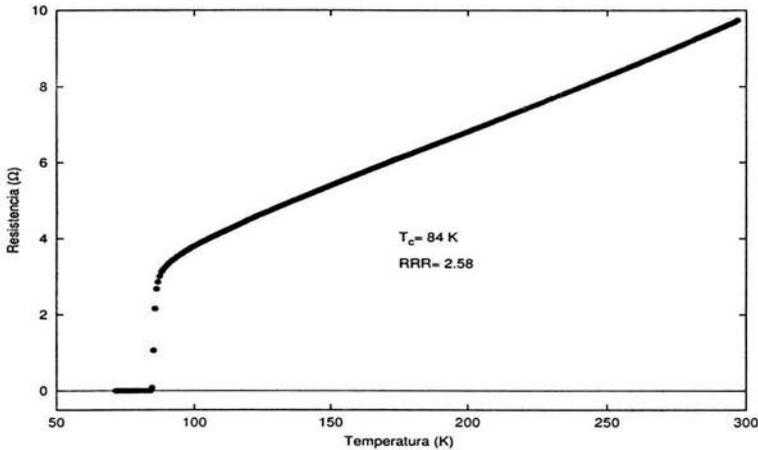


Figura 4.5: Gráfica de la resistencia en función de la temperatura de una película de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  con  $x=0.89$ .

Como se puede ver el comportamiento de la resistencia a  $T > 100$  K es lineal y su extrapolación a temperatura cero tiende a cero. Para medir que tanto se acerca a cero, se utiliza el valor del cociente de la resistencia residual (RRR) que se define como la razón entre las resistividades ( $\rho$ ) de la película a 300 K y a 100 K; esto es:

$$RRR \approx \frac{\rho(300K)}{\rho(100K)} \quad (4.1)$$

Este cociente es un indicador de la calidad de la muestra, siendo óptimo cuando el valor de RRR es 3. Las películas estudiadas en este trabajo presentan una RRR entre 2.4 y 2.6.

En la figura 4.6 se presentan curvas de la resistencia normalizada ( $R/R_0$ ) vs la temperatura ( $T$ ) de películas con diferentes contenidos de oxígeno en su estructura, donde  $R_0$  es el valor de la resistencia de las películas a una temperatura de 150 K. Debido

a que las películas presentan distintas resistencias en función del contenido de oxígeno, se normalizó la resistencia para poder observar en una misma gráfica su comportamiento de  $R$  vs  $T$ . Como se puede observar conforme  $x$  disminuye la  $T_c$  también disminuye. Otro aspecto que aquí se puede observar es que el comportamiento lineal tiende a desaparecer conforme disminuye el contenido de oxígeno.

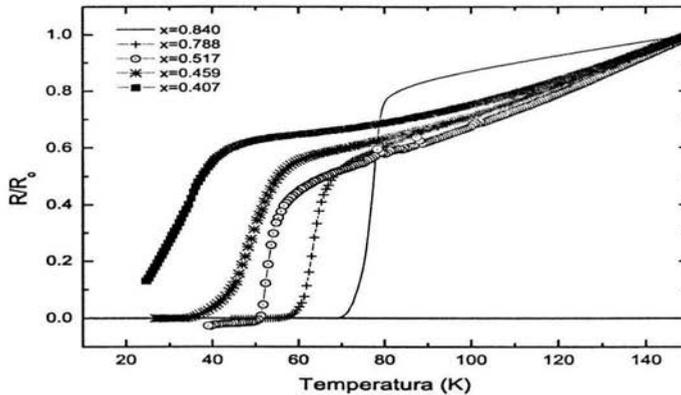


Figura 4.6: Resistencia normalizada contra temperatura de películas de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  con diferente contenido de oxígeno.  $R_0$  es el valor de la resistencia de las películas a 150 K.

El contenido de oxígeno de las películas se encontró gracias a la medición del parámetro de red  $c$ , con esto se pudo obtener una relación entre  $x$  y la  $T_c$  de las películas. Como se observa en la gráfica 4.7, conforme se incrementa la  $T_c$  medida en  $R=0$  de las películas el parámetro  $c$  va disminuyendo. También se puede observar que los resultados obtenidos (círculos) son muy parecidos a los reportados en [26] (triángulos), las diferencias entre las dos curvas pueden atribuirse a que la temperatura crítica que encuentra Tarascon en sus películas es dada por medidas magnéticas y la nuestra por medidas eléctricas, y además a que nosotros usamos películas y él midió en bulto.

Este resultado es ya esperado, como se vio anteriormente la  $T_c$  depende del contenido de oxígeno de la muestra, mientras que el  $YBa_2Cu_3O_6$  es un aislante, el  $YBa_2Cu_3O_7$  es un superconductor. Es decir al aumentar el contenido de oxígeno de la muestra la  $T_c$  va aumentando.

Una vez conocida la  $T_c$ , el contenido de oxígeno y el parámetro  $c$  se puede correlacionar la temperatura crítica y el contenido de oxígeno, la figura 4.8 presenta la rela-

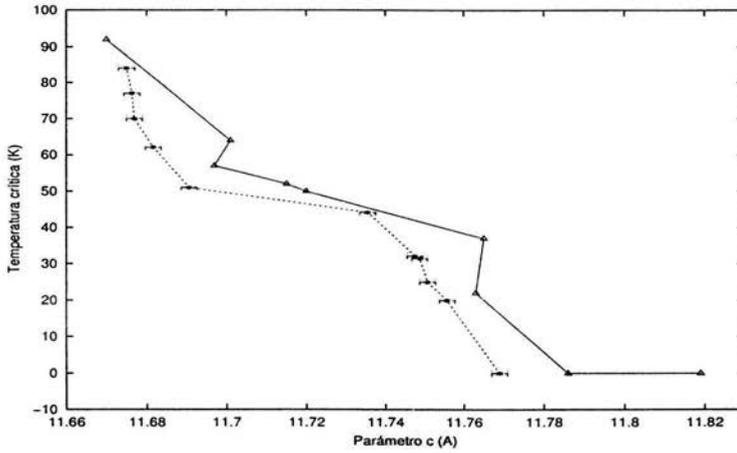


Figura 4.7: Gráfica de la temperatura crítica vs parámetro de red  $c$ . Los triángulos representan los valores reportados por Tarascon [26]. Los círculos son los datos obtenidos en este trabajo (la línea continua es solo una guía para el ojo).

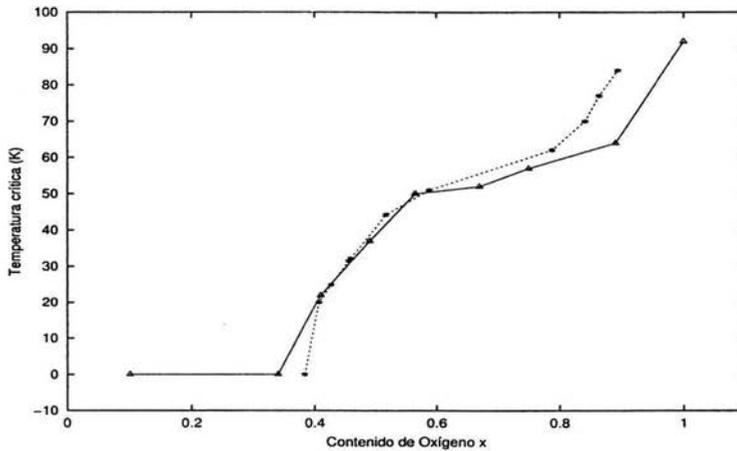


Figura 4.8: Gráfica de la temperatura crítica de las películas de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  contra su contenido de oxígeno  $x$ . Los triángulos representan los valores reportados por Tarascon [26]. Los círculos son los datos obtenidos en este trabajo.

ción entre estas dos características. Como se puede observar, conforme el contenido de oxígeno aumenta se presenta también un aumento en la  $T_c$ . Nótese que el resultado obtenido (círculos en la Fig. 4.8) es prácticamente el mismo que el reportado por Tarascon [26](triángulos).

En la gráfica 4.8 se pueden observar tres zonas, dos de las cuales muestran que la  $T_c$  cambia rápidamente con respecto a  $x$ , y una donde el cambio es muy lento. Comparando está gráfica con la reportada en la Fig. 2.1, podemos observar que el comportamiento de las dos es muy parecido, con la diferencia de que en la Fig. 2.1 se observan dos regiones donde la  $T_c$  prácticamente no cambia y en la gráfica 4.8 encontramos que para  $0.55 < x < 0.75$  la  $T_c$  es alrededor de 55 K, pero no observamos la segunda región, debido a que no obtuvimos películas con  $x=1$  o muy cercanas a este valor.

Las medidas de resistencia eléctrica al igual que los espectros de rayos X, nos muestran que el procedimiento de calentamiento al cual fueron sometidas las películas para cambiarles el contenido de oxígeno no degradaron o cambiaron la integridad estructural de las películas, debido a que por reoxigenación algunas de las películas previamente sometidas al proceso de desoxigenación recuperaron su  $T_c$  inicial, además de que sus patrones de rayos X no muestran ningún cambio en la orientación, ni la aparición de otras fases, en el límite de resolución del aparato.

## 4.2. Efectos *PPC* y *PPS*.

En películas delgadas de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ , el efecto *PPC* consiste en un decremento en su resistencia en el estado normal, y el *PPS* en el aumento de la  $T_c$  en el estado superconductor, cuando las películas son iluminadas con luz visible.

Un factor que resultó ser importante para observar los efectos *PPC* y *PPS* es el espesor de las películas. Las medidas iniciales se realizaron en películas con espesores entre 200 y 300 nm. Los resultados no muestran ningún efecto sobre la resistencia eléctrica en el estado normal ni se producen cambios en la  $T_c$ , después de iluminar las películas durante 5 horas con luz de un laser. Sin embargo en películas de  $\sim 100$  nm de espesor, el cambio en la resistencia es notorio, así como el cambio en la  $T_c$ .

En la figura 4.9, se presentan las curvas de R vs T de una película de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  con  $\sim 200$ nm de espesor, en la cual no parece haber ningún cambio en la curva de resistencia ni en su  $T_c$  antes y después de 3 horas de iluminación. Mientras que en la Fig. 4.10, tenemos la curva R(T) de una película de espesor aproximado a los 100 nm, con  $T_c$  similar a la película anterior, pero en este caso existe un cambio del 1.3% en la resistencia y en la  $T_c$  del 1%.

La causa de que el efecto de fotoconductividad no se observe en la película con espesor de 200 nm es debido a que en trabajos hechos en estos materiales se encontró que la profundidad de penetración de la luz es finita (típicamente de 100 nm.) [59], por lo tanto los fotones no van a poder entrar en toda la película, cuando ésta tenga un espesor mayor

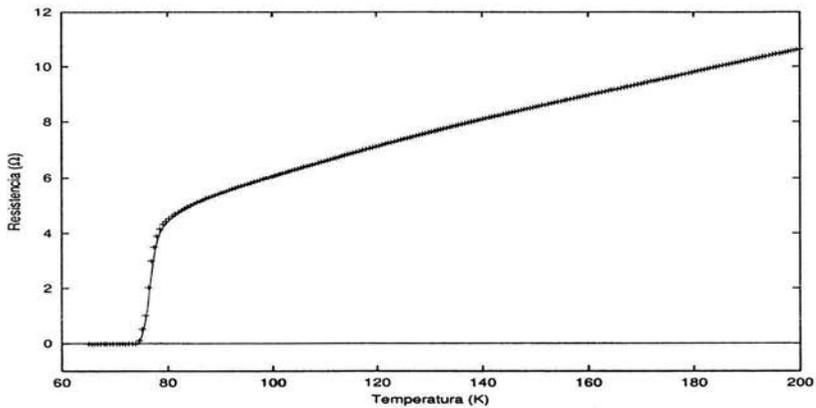


Figura 4.9: Gráfica de la resistencia en función de la temperatura de una película  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ , antes y después de iluminar, con  $x = 0.85$  y un espesor de  $200\text{nm}$ . La línea sólida corresponde a la medida antes de iluminar y las cruces son los datos después de 3 hr. de iluminación.

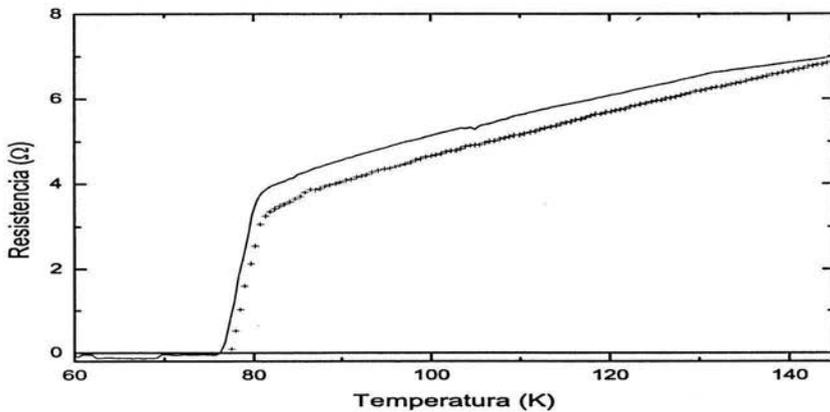


Figura 4.10: Gráfica de la resistencia en función de la temperatura de una película  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ , con  $x = 0.85$  y un espesor de  $100\text{nm}$ , antes y después de iluminar. La línea sólida representa la medida antes de iluminar y las cruces los datos después de 3 hr. de iluminación.

a ese límite. Según el modelo de vacancias de oxígeno, gracias a la fotoexcitación se crean pares electrón-hueco, los huecos son transferidos al plano de  $CuO_2$  donde incrementarán a los portadores de carga, pero con una película de espesor mayor de 100 nm, al no penetrar los fotones en toda la película el incremento de portadores de carga con respecto a el volumen total del superconductor es muy pequeño, por lo cual no se refleja un cambio en las propiedades eléctricas del material. Es por ello que al tener una película de 200 nm de espesor no se observa el efecto fotoinducido, debido a que la penetración de la luz en la película es en un volumen pequeño comparado con el volumen total que ocupa, entonces el efecto no es fácilmente observado.

Las películas con diferente contenido de oxígeno al ser iluminadas por varias horas consecutivas (3 a 13 hr) presentaron un decremento de su resistencia en el estado normal y, en el caso de ser superconductoras también un aumento en su temperatura crítica. Se observó que los efectos fotoinducidos dependen del contenido de oxígeno, ya que mientras menor es  $x$ , el decremento en su resistencia en el estado normal será mayor a un tiempo más corto. Conforme aumenta  $x$  el efecto va disminuyendo, hasta el grado de que películas con alto contenido de oxígeno no presentan un decremento apreciable de su resistencia. En las figuras 4.10, 4.11, 4.12, y 4.13, se puede observar el comportamiento antes mencionado.

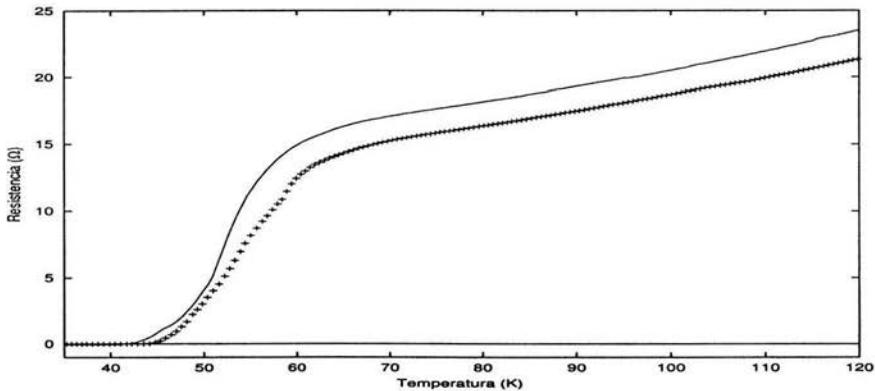


Figura 4.11: Resistencia en función de la temperatura en una película de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  con  $x=0.52$ , antes y después de iluminar. La línea sólida representa los datos de la película antes de iluminar y las cruces los datos después de 20 hr. de iluminación.

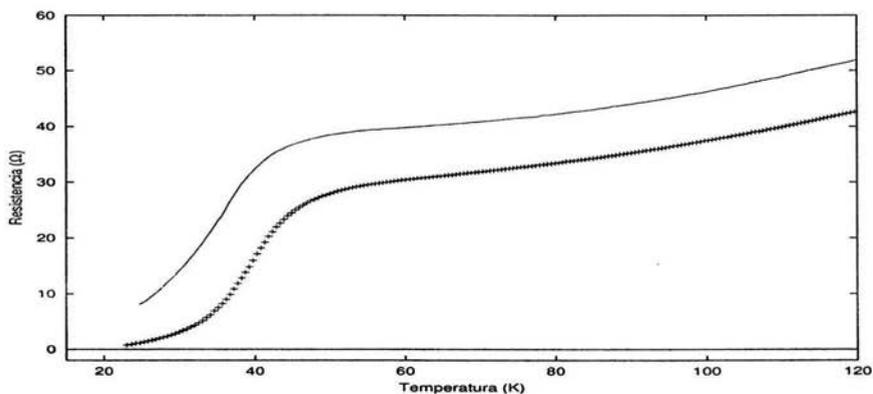


Figura 4.12: Resistencia en función de la temperatura de una película de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  con  $x=0.4$ , antes y después de iluminar. La línea sólida representa los datos de la película antes de iluminar y las cruces los datos después de 18 hr. de iluminación.

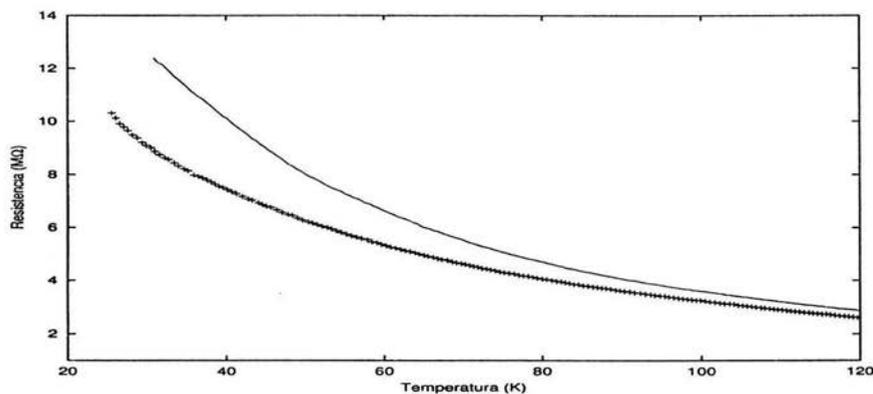


Figura 4.13: Resistencia contra temperatura de una película  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  con  $x=0.38$ , antes y después de iluminar. La línea sólida representa los datos de la película antes de iluminar y las cruces los datos después de 4 hr. de iluminación.

En la tabla 4.2 se presentan algunos parámetros obtenidos de las curvas R vs T, relacionados con los cambios que sufren dichos parámetros cuando las películas son iluminadas. Los parámetros son:  $\delta R$  % el cambio porcentual en la resistencia de la película a 150 K, antes y después de ser iluminada;  $\delta T$  % el cambio porcentual de la temperatura asociada a la resistencia en el punto medio de la transición al estado superconductor;  $\delta R_f$  % cambio porcentual de la resistencia a 20 K en los casos en los cuales las películas no son superconductoras;  $\delta T_c$  % cambio porcentual de la temperatura crítica. Por ejemplo, para una película con comportamiento tipo aislante ( $x=0.38$ ), se tiene que en sólo 4 hr de iluminación presenta un cambio de su resistencia del 12%, mientras que una película con  $x=0.52$ , solamente presenta un cambio del 4.88%, hasta que con una  $x=0.85$  la variación es del 1.3%.

Tabla 4.2: Cambio fotoinducido en películas delgadas de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  con diferentes contenidos de oxígeno ( $x$ ). Donde % = porcentaje del cambio fotoinducido en: R=Resistencia de la película a 150 K, T= temperatura de la película en el punto medio de la transición al estado superconductor,  $R_f$ =Resistencia de la película a 20 K,  $T_c$ =Temperatura crítica determinada en R=0.

Película		$\delta R$ %	$\delta T$ %	$\delta R_f$ %	$\delta T_c$ %
x=0.84	Ilum 3hr	1.3	1.15		1
	Ilum 12 hr	2.3	1.5		1.3
x=0.52	Ilum 5hr	4.88	2		1.4
	Ilum 12hr	4.88	2.42		3.96
	Ilum. 20hr	5.74	2.39		4.8
x=0.4	Ilum 3hr	11.95	7.9	12.81	
	Ilum 10hr	16.81	21.37	39.95	
	Ilum. 18hr	17.73	24.17	44	
x=0.38	Ilum 4 hr	12		25	

Para reforzar lo visto anteriormente sobre la dependencia del efecto fotoinducido en la resistencia con respecto a  $x$ , tomamos  $\Delta R = R_o - R_{il}$ , con  $R_o$  la resistencia de la película a una temperatura de 150 K (antes de iluminar) y  $R_{il}$  su resistencia a la misma temperatura pero después de 3 hr de iluminación. Obteniendo el porcentaje de cambio de la resistencia de la película al ser iluminada mediante el cociente  $\Delta R/R_o$ . La figura 4.14 muestra como cambia  $\Delta R/R_o$  de las películas con distintos contenidos de oxígeno. Ahí se puede observar que la magnitud de la PPC decrece exponencialmente con  $x$ , es decir conforme el contenido de oxígeno es menor el cambio de la resistencia es mayor, la ecuación obtenida del ajuste de los datos de esta figura es una exponencial de la forma:

$$\Delta R/R_o = 0.0204 + (40.662)\exp\left[-\left(\frac{x - 0.19}{0.038}\right)\right] \quad (4.2)$$

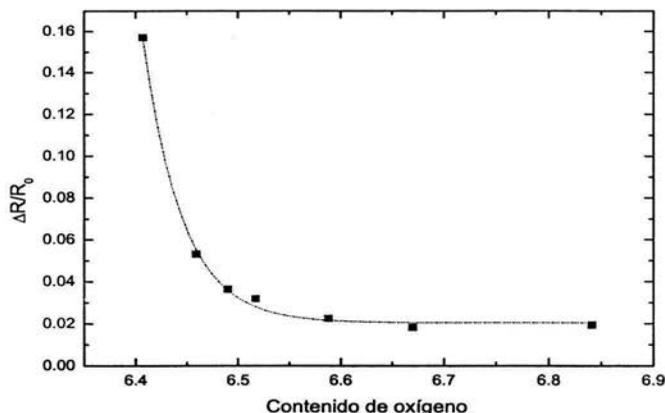


Figura 4.14: Variación de la resistencia relativa en relación con el contenido de oxígeno en películas de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  con 3 hr de iluminación a 150 K.

Igualmente se observa en la tabla 4.2 que la  $T_c$  de la película con  $x = 0.52$ , al ser iluminada por 12 hrs varió 3.96% mientras que la  $T_c$  de la película con  $x = 0.85$  tuvo una variación del 1.3%, apenas apreciable. Cuando la película tiene una  $T_c$  pequeña su incremento con la iluminación es mayor que cuando la película presenta una alta  $T_c$ .

La dependencia del efecto fotoinducido en la  $T_c$  con respecto a  $x$ , es debido a que mientras menor sea el contenido de oxígeno en la muestra, existirá mayor número de vacancias de  $O^-$  en las cadenas de  $CuO$ , por ello el electrón creado por iluminación ocupará esa vacancia, mientras el hueco es transferido al plano  $CuO_2$ , lo cual incrementará el número de portadores y con esto sus características superconductoras. Al aumentar  $x$  el efecto disminuye, al ser más difícil encontrar vacancias de oxígeno.

Siguiendo con los cambios fotoinducidos en la  $T_c$ , en la gráfica 4.15 se puede observar la dependencia de la temperatura crítica de una película superconductora con el tiempo de iluminación; se tiene un aumento de la  $T_c$  conforme el tiempo se incrementa, pero este aumento de la  $T_c$  se hace cada vez más pequeño a medida que se incrementa el tiempo de iluminación, hasta que ya no se ve un cambio apreciable, es decir hay un límite para el aumento de la  $T_c$ . En términos del modelo de captura de vacancias, en el cual los electrones fotoexcitados son atrapados por las vacancias de oxígeno en las cadenas de  $CuO$ , se considera que teóricamente se debería poder llegar a una  $T_c \sim 92$  K, debido a que se deben ocupar todas las vacancias de oxígeno por fotoexcitación, llegando al efecto de tener  $O_7$ . Pero experimentalmente la  $T_c$  está limitada, ya que se considera que

no en todas las vacancias de oxígeno se pueden atrapar electrones, existe un límite de sitios de atrapamiento, una vez lleno, la  $T_c$  no puede seguir incrementándose, el modelo dice que este límite es debido a las inhomogeneidades de la película y a sus defectos.

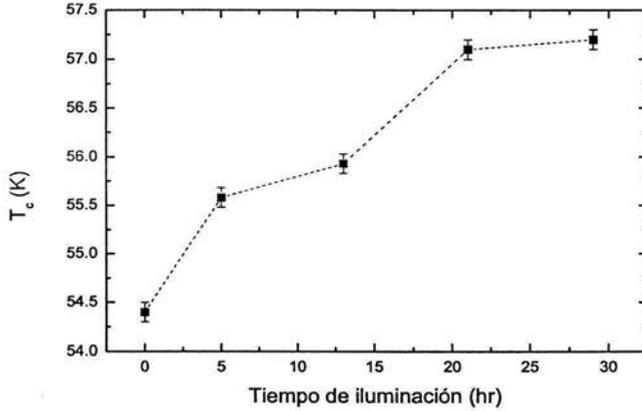


Figura 4.15: Variación de la temperatura crítica en función del tiempo de iluminación en una película de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  con  $x=0.67$ .

Al medir la resistencia eléctrica de las películas como una función del tiempo, estando iluminadas y a una temperatura constante de 150 K, se observa un decremento de su resistencia. Este comportamiento está de acuerdo con los resultados reportados [24]. En todas las películas medidas, aún con diferentes contenidos de oxígeno, se observa la misma tendencia, pero el decremento es mayor para películas con poco oxígeno. La figura 4.16 muestra una de las gráficas del comportamiento decreciente de la resistencia de la muestra como función del tiempo, mientras es iluminada. Empleando la ecuación 2.2 se hizo un ajuste a los datos experimentales. Los parámetros de ajuste fueron;  $\beta$ ,  $\rho_o - \rho_\infty$  y  $\tau$ , la expresión que se obtiene es:

$$r(t) = 21.038 + (1.476)\exp\left[-\left(\frac{t}{189.144}\right)^{0.88}\right] \quad (4.3)$$

Donde el tiempo de relajación  $\tau$  es aproximadamente 189.144 min. y el parámetro de dispersión  $\beta$  es 0.88. Como se mencionó en el capítulo 2,  $\tau$  representa el tiempo de decaimiento del efecto fotoinducido, este tiempo de relajación depende de la temperatura a la que se ilumina la película de manera exponencial en la ec. 2.4, donde se muestra

su relación con una barrera de energía en el proceso de relajación térmica. También en la figura 4.16 se observa en el recuadro tres gráficas de la resistencia normalizada en función del tiempo de iluminación para películas con diferentes  $x$ .

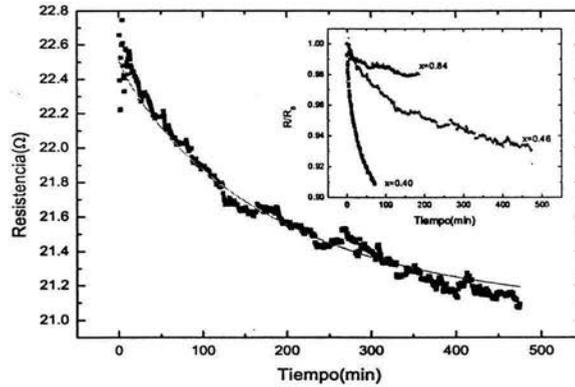


Figura 4.16: Variación de la resistencia en función del tiempo de iluminación en una película de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  con  $x=0.46$ . La línea sólida es el ajuste exponencial y los puntos representan los datos experimentales. En el cuadro interior se observa la resistencia normalizada dependiente del tiempo de iluminación de películas con diferente  $x$ .

Graficando el valor  $\beta$  obtenido en películas con diferentes contenidos de oxígeno (Fig. 4.17), se encontró que  $\beta$  se incrementa conforme aumenta  $x$ , conforme  $x$  se acerca a 1 se observa que es más lento el incremento.

En la Fig. 4.18 podemos observar también la gráfica del tiempo de relajación en función del contenido de oxígeno de las películas; como se observa,  $\tau$  decrece exponencialmente con  $x$ , el ajuste hecho a estos datos es una exponencial decreciente de primer orden:

$$\tau(x) = 175.37 + (3428.06)\exp\left[-\left(\frac{x}{0.08}\right)\right] \quad (4.4)$$

Quitando la iluminación y manteniendo la temperatura  $< 150$  K los efectos fotoinducidos persisten. Sin embargo a temperatura ambiente estos efectos se relajan en cuestión de días y en algunos casos en tan sólo unas horas. Algunas de las muestras en 12 horas ya tenían la misma resistencia que antes de iluminarlas, mientras que en otras el efecto fotoinducido era mantenido. En la Fig. 4.19 se puede observar la relajación del efecto

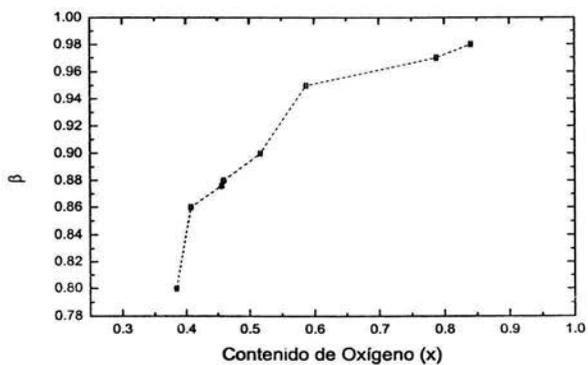


Figura 4.17: Variación del parámetro de dispersión  $\beta$  en función del contenido de oxígeno de las películas de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ . La línea punteada es solo una guía para el ojo.

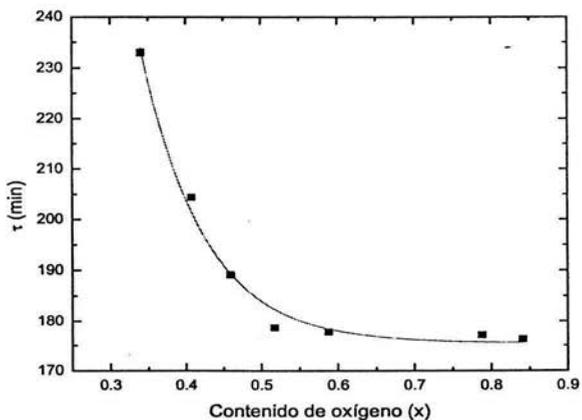


Figura 4.18: Variación del tiempo de relajación contra el contenido de oxígeno de películas de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ .

fotoinducido a temperatura ambiente, donde la película después de 12 horas regresa a su resistencia inicial, esta película tiene una  $x=0.79$  y una  $T_c=62$  K. La relajación del efecto PPC puede ser descrito según el modelo de atrapamiento de vacancias. En donde durante la iluminación un fotón crea un par electrón-hueco. El electrón es atrapado en una vacancia de oxígeno en las cadenas de CuO, mientras el hueco es transferido al plano de  $CuO_2$ . El atrapamiento de los electrones causa una distorsión en la red la cual resulta en una barrera de energía impidiendo la recombinación del electrón con el hueco. Como resultado, el par electrón-hueco es solamente capaz de recombinarse a una temperatura alta. Se considera que a temperaturas mayores a 150 K, el electrón puede ser activado térmicamente fuera de esta trampa, y entonces el efecto PPC se va perdiendo.

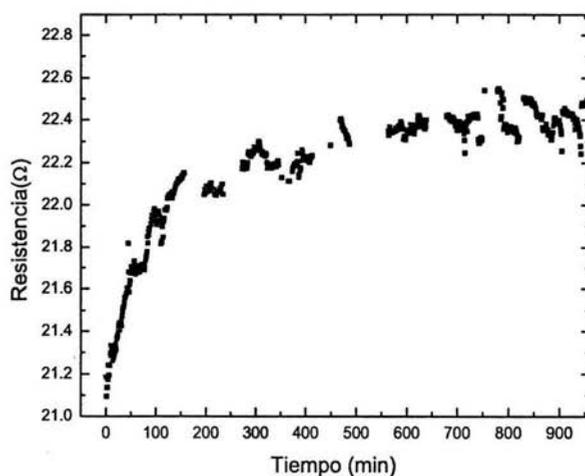


Figura 4.19: Variación de la resistencia eléctrica en función del tiempo de una película de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ , con  $x=0.79$ , a temperatura ambiente, después de haber sido iluminada a 150 K.

En resumen se analizaron los efectos producidos por la luz (PPC y PPS) en películas delgadas de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  con diferentes contenidos de oxígeno.

## Capítulo 5

# CONCLUSIONES.

Las conclusiones de los estudios reportados en esta tesis relacionados con los efectos que produce la luz visible en películas delgadas de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ , las podemos resumir en los siguientes puntos:

- La modificación del contenido de oxígeno en las películas de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  afectan su parámetro de red  $c$ , disminuyendo éste conforme el contenido de oxígeno se incrementa.
- Se observa que al disminuir el contenido de oxígeno en las películas su  $T_c$  también disminuye, este decremento afecta también al parámetro  $c$  que aumenta conforme la  $T_c$  disminuye.
- Otro aspecto que se observa en las medidas de resistencia contra la temperatura es que el comportamiento lineal de la resistencia a  $T > 100$  K tiende a desaparecer conforme disminuye el contenido de oxígeno de las películas.
- El espesor de las películas de  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  es de suma importancia para observar la fotoconductividad persistente y la superconductividad fotoinducida, ya que si el grosor es mayor a 200 nm los efectos ya no son perceptibles dentro de la resolución del equipo.
- Los efectos de fotoconductividad persistente y de superconductividad fotoinducida dependen del contenido de oxígeno de las películas. Los cambios producidos por la iluminación son más grandes conforme el contenido de oxígeno es cercano a 6 y se hacen más pequeños cuando el contenido de oxígeno es cercano a 7, para el cual desaparecen.
- Manteniendo las películas a una temperatura de 150 K y midiendo sus resistencias relativas después de 3 hr de iluminación, se encontró que conforme el contenido

de oxígeno de las películas aumenta su resistencia relativa disminuye en forma exponencial.

- Se observa que para las películas superconductoras existe una dependencia de su temperatura crítica con el tiempo de iluminación, en donde se incrementa la  $T_c$  conforme el tiempo aumenta, pero tal incremento de la  $T_c$  es cada vez menor a medida que el tiempo de iluminación se incrementa, hasta que ya no se observa un cambio apreciable.
- Mientras la muestra está iluminada, la dependencia de la resistencia en función del tiempo tiene un comportamiento exponencial.
- La gráfica del parámetro de dispersión  $\beta$  en función del contenido de oxígeno de las películas muestra un incremento en  $\beta$  conforme aumenta  $x$ , además se observan dos regiones donde el incremento es más lento en  $x \sim 1$ .
- Se encontró que el tiempo de relajación  $\tau$  decrece exponencialmente conforme el contenido de oxígeno es mayor.
- Los efectos fotoinducidos se mantienen a baja temperatura ( $T < 150$ ), relajándose con el transcurso del tiempo a temperatura ambiente.

Finalmente, como perspectivas a futuro, se establecen dos posibles extensiones sobre este mismo tema de Tesis: primero, se puede intentar el depósito de otros sistemas cerámicos superconductores de interés y realizar los mismos estudios que se presentan en este trabajo; segundo, elaborar uniones Josephson por depósito en bicristales (GBJJ) para observar los efectos que tiene la luz en sus propiedades, en el sistema usado en la tesis y en otros cerámicos superconductores.

# Capítulo 6

## Apéndice

### 6.0.1. Depósito de película por pulverización catódica

El sistema para el depósito de películas por pulverización catódica consta esencialmente de una cámara de vacío que contiene un gas a baja presión, un electrodo negativo (Cátodo) y un calefactor para los sustratos. El material a depositar se le llama blanco y se encuentra colocado sobre el cátodo frente al calefactor. El cátodo se conecta a la terminal negativa de una fuente dc (o rf). El sustrato, colocado sobre el ánodo, puede ser aterrizado, eléctricamente aislado o polarizado positiva o negativamente; así como calentado, enfriado o en alguna combinación de las formas anteriores. La figura 6.1 muestra un esquema de este tipo de sistemas.

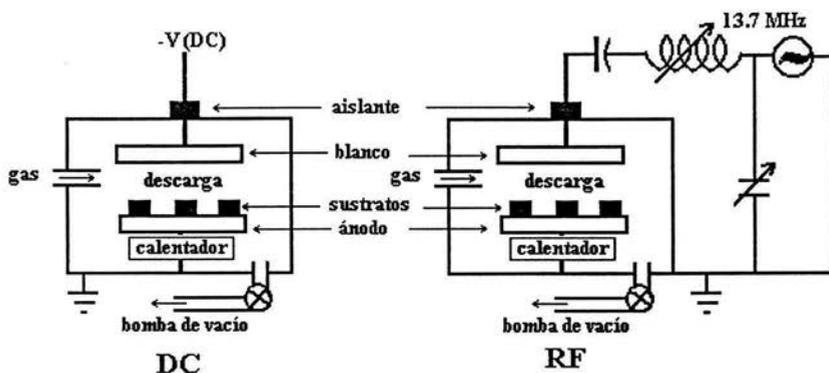


Figura 6.1: Diagrama de un sistema de pulverización catódica, en modo DC y RF.

En el proceso de pulverización catódica, después de evacuar la cámara, se introduce un gas (comúnmente argón), medio por el cual se inicia y sostiene la descarga; la presión

del gas, llamada presión de trabajo, es usualmente del orden de  $10^{-3}$  Torr a  $10^{-1}$  Torr. Dentro de la cámara, visto microscópicamente, los iones positivos del gas, acelerados por la diferencia de potencial entre los electrodos, golpean el blanco removiendo material del mismo (átomos y moléculas neutras) mediante la transferencia de momento. El material removido pasa a través de la descarga y, eventualmente, se condensa sobre la superficie del sustrato. Adicionalmente otras partículas como: electrones secundarios, iones negativos y gases atrapados en el blanco, así como también radiación ( rayos X y fotones), son emitidos desde el blanco. Debido al campo eléctrico los electrones, así como los iones negativos, son acelerados hacia el sustrato bombardeando la película durante su crecimiento. Este fenómeno es parte de lo que en ocasiones se nombra como “reempuro” [60].

Una descarga gaseosa es esencialmente un plasma, es decir, un gas compuesto por iones, electrones y partículas neutras, el cual es, en promedio, eléctricamente neutro. En los plasmas empleados en la pulverización catódica, llamados descargas gaseosas o descargas luminosas, la densidad de partículas es bastante baja y el campo eléctrico lo suficientemente fuerte para que las partículas neutras no estén en equilibrio, tanto en número como térmicamente, con los iones. Típicamente el grado de ionización, o cociente de ionización, entre el número de iones y partículas neutras es del orden de  $10^{-4}$ . Medidas realizadas en descargas gaseosas han encontrado que los electrones poseen temperaturas del orden de 23,000 K (energías de 2eV), mientras que la temperatura de los iones y partículas neutras es del orden de 460 K y 290 K, respectivamente.

Para formar y sostener un plasma se requiere una fuente de energía que produzca la ionización del gas. La mayoría de los plasmas usados en las distintas técnicas de preparación de películas delgadas (Depósito químico en forma de vapor asistido por plasma, Sputtering, etc.) son iniciados y sostenidos por campos eléctricos producidos por fuentes de poder que pueden ser de corriente directa o alterna (usualmente radiofrecuencia). A este tipo de plasmas se le conoce como descargas luminiscentes o simplemente descargas debido a la radiación que emite, la cual es característica de los átomos constituyentes.

Por conveniencia, los procesos de pulverización catódica los dividiremos en cuatro categorías: dc, rf, magnetómetro y reactivo, aunque son posibles variantes y combinaciones de cada uno de éstos. En el presente trabajo se dará solo una visión general de una variación del proceso de pulverización catódica dc (Sputtering dc) llamado pulverización catódica a altas presiones de oxígeno (PCAPO).

### 6.0.2. Pulverización catódica a altas presiones de oxígeno

En la pulverización catódica dc (Sputtering dc) es necesario notar que la velocidad relativa de depósito depende de las condiciones de presión, de la potencia empleada durante la descarga y de la distancia entre electrodos. En general se tiene una geometría plano paralela entre los electrodos, común en los procesos de pulverización catódica dc.

En procesos de pulverización catódica convencionales la distancia entre electrodos es de aproximadamente 10 cm.

El método de pulverización catódica a altas presiones de oxígeno fue desarrollado por el grupo del Dr. Poppe (1988) [58], como una variación del proceso de pulverización catódica dc. Los aspectos fundamentales de la técnica son:

La velocidad de depósito depende del cuadrado de la densidad de corriente (que puede relacionarse con la presión del gas de trabajo) y de la separación entre los electrodos. Una cantidad experimental que refleja el valor óptimo de estos parámetros es el llamado producto presión-distancia (PD). Se ha encontrado que en los mejores depósitos, para el proceso PCAPO, el valor del factor PD se encuentra entre 3 y 4 Torr-cm, por ello la distancia entre electrodos es del orden de 20 mm.

En el depósito de SCATs el gas de trabajo empleado es oxígeno puro, a presiones entre 1-4 Torr, la presión del gas de trabajo influye de manera importante en el control del fenómeno de reespurreo, en la variación de la tasa relativa de depósito y en la oxidación durante el proceso de depósito de los elementos que componen la película. Las temperaturas de depósito se encuentran entre 800 °C y 860 °C, además de modificar el reespurreo, permiten la formación y la reacción de los óxidos elementales que dan origen al YBCO.

Adicionalmente, se requiere un flujo de gas de oxígeno entre los electrodos a fin de que sirva como medio de transporte de los átomos y partículas neutras que se han de condensar en la superficie del sustrato. Así mismo, al final del depósito, se añade un proceso de enfriamiento rápido de la película en un ambiente de  $O_2$  a una presión de 1 atm, con objeto de completar y asegurar la oxidación.

Un método para evitar el problema de reespurreo (debido a los iones de oxígeno generados en el plasma), es el llamado fenómeno de termalización, el cual reduce la energía de los iones a medida que viajan del blanco al sustrato, esto se logra trabajando a muy alta presión [61] lo cual suministra también un ambiente particularmente rico en oxígeno. Estudios de la caracterización del plasma para este proceso muestran que, para las temperaturas de depósito empleadas, la densidad de iones negativos es mínima. Cálculos de las densidades máximas de iones positivos y electrones arrojan valores del orden de  $1.3 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  y  $1.33 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ , respectivamente [62].

### 6.0.3. Epitaxia y sustrato

Una característica fundamental en los SCATs es su alta anisotropía, la cual es producto de su estructura de capas. Esto provoca que la aplicación de los óxidos cerámicos superconductores de alta  $T_c$  dependa de su cristalinidad y de su orientación, es decir del grado de epitaxia con lo que estos materiales pueden ser crecidos.

El término crecimiento epitaxial se define como “el crecimiento de un cristal sobre un sustrato cristalino, el cual determina su orientación” [63]; la aplicación de los óxidos

cerámicos superconductores de alta  $T_c$  en forma de películas delgadas depende del grado de la epitaxia con que estos materiales pueden ser crecidos. La selección del material para sustrato es de primordial importancia. Los requerimientos básicos para el sustrato pueden resumirse de la siguiente manera:

- Armonizar (igualar) la red cristalográfica entre la película superconductora y el sustrato.
- Expansividad térmica similar del superconductor y del sustrato.
- No debe haber interacción química con la interfase entre el superconductor y el sustrato.
- Superficie adecuadamente pulida, estable y razonablemente robusta.

Dependiendo de la aplicación que se dará a la película se imponen requerimientos específicos para el sustrato. Se propone que el sustrato posea la más baja constante dieléctrica posible; es importante el tamaño del sustrato, además en algunas aplicaciones su costo será determinante.

Generalmente podemos distinguir entre dos clases de sustratos: a) Sustratos “compatibles” sobre los cuales los materiales superconductores pueden depositarse sin ninguna capa intermedia. b) Sustratos “no compatibles”, los cuales tienen que ser recubiertos con una capa epitaxial de intermediación antes del depósito de la película superconductora, debido a la gran desigualdad de la red y/o a la interacción química entre el sustrato y el material superconductor, o debido a la desaparición de la orientación en el plano. El depósito en sustratos “compatibles” es generalmente fácil. Para el depósito de YBCO los candidatos típicos son  $LaAlO_3$ ,  $SrTiO_3$  [64] y  $MgO$  [57].

El  $SrTiO_3$  posee una constante dieléctrica alta, comparada con la del silicio, con lo que el  $SrTiO_3$  queda fuera de la mayoría de las aplicaciones debido a que la velocidad de transferencia de la señal puede ser bastante baja. El  $MgO$ , a diferencia del  $SrTiO_3$ , tiene una constante dieléctrica baja y posee la ventaja, sobre la mayoría de los materiales reportados como sustratos, de que no forma compuestos separados con el YBCO, mostrando sólo una solución sólida a los 850-950 °C, que, sin embargo, lo limita para el depósito de películas de YBCO a temperaturas altas. Por otra parte, este material tiende a ser atacado por el vapor de agua. En el caso de  $LaAlO_3$  algunas veces se añaden capas de intermediación de  $CeO_2$  para reducir la probabilidad de crecimiento en el eje a. La tabla 6.1 muestra un resumen de las principales propiedades de los sustratos más utilizados en el crecimiento de películas de YBCO.

El depósito del material superconductor de alta  $T_c$  sobre un número de sustratos técnicamente importantes (por ejemplo Si [65], GaAs,  $Al_2O_3$  [66] ) requiere de un recubrimiento previo con una capa adecuada de intermediación, la cual permita un crecimiento epitaxial (por ejemplo reduciendo la disparidad de la red entre el sustrato

Tabla 6.1: Propiedades de los sustratos usados para la preparación de películas delgadas de YBCO

Sustrato	$\epsilon$	$\tan \delta$ a 10GHz, 77K	Expansividad térmica. ( $10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )	Temperatura de fusión. ( $^\circ\text{C}$ )	Tamaño disponible del sustrato. (mm)	Desajuste hacia el YBCO (%)	Estabilidad química.	Esfuerzo mecánico
$\text{SrTiO}_3$	300	$\sim 2 \times 10^{-2}$	9.4	2080	30-50	1.4		
YSZ	27-33	$> 6 \times 10^{-4}$	11.4	2550	Diám. 100	6		
$\text{NdAlO}_3$				2070				
$\text{MgO}$	9.6-10	$6.2 \times 10^{-6}$	14	2825	$> 30$	9	Buena	Pobre
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (zafiro)	9.4-11.6 anisotrópico	$10^{-8}$	9.4	2049	Diám. 100	6-11 (corte r) 18(corte m)	Pobre	Buena
YSZ entrecapa corte-r safiro	27-33	$> 6 \times 10^{-4}$		2550		6	Buena	Buena
$\text{CeO}_2$ entrecapa corte-r safiro	21.2			2600	Diám. 100	0.7	Buena	Buena
$\text{Y}_2\text{O}_3$	14			2400	Diám. 30	3	Se espera sea buena	Regular
$\text{YAlO}_3$	16	$10^{-5}$		1875	Diám. 30	3.5	Regular	Regular
$\text{LaAlO}_3$	20.5-27	$7.6 \times 10^{-6}$ - $3 \times 10^{-4}$	10-13	2100	Diám. 100	2	Buena	Regular
$\text{LaGaO}_3$	25		9	1715	Diám. 40	2	Buena	Regular
$\text{NdGaO}_3$	23	$4 \times 10^{-4}$	9-11	1670	Diám. 50	0.04	Buena	Regular
$\text{PrGaO}_3$	24		7-8	1680	Diám. 10	0.3	Buena	

y el SCAT) y suministrando una barrera que sea suficiente contra la interdifusión del sustrato con el material superconductor.

Dos posibilidades son consideradas al seleccionar la capa de intermediación. En la primera, el material es escogido para ser similar al YBCO, con respecto a sus propiedades químicas y de estructura. Uno de los pocos promisorios candidatos para esta intermediación es la perovskita semiconductor  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (PBCO) [67]. La segunda alternativa son los óxidos con estructura cúbica y parámetros de red comparables con la diagonal del plano ortorrómbico(001) del YBCO. Entre un gran número de candidatos el YSZ( $\text{ZrO}_2$  estabilizado con mol de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) y  $\text{CeO}_2$  [68] son los candidatos mas atractivos.

Como se mencionó, dos de los sustratos más usados en el depósito del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  son el  $\text{SrTiO}_3$  y el  $\text{LaAlO}_3$ , los cuales fueron usados en este trabajo, aunque el análisis más completo del efecto fotoinducido fue hecho con películas depositadas en  $\text{SrTiO}_3$ .

# Bibliografía

- [1] H. Kamerlingh-Onnes, *Akad. van Wetenschappen(Amsterdam)*, **14**, 113, 818 (1911).
- [2] J. R. Galaver, *App. Phys. Lett.*, **23**, 480 (1973).
- [3] L. R. Testardi, J. H. Wernick, W. A. Roger, *Solid State Commun.*, **15**, 1 (1974).
- [4] J. G. Bednorz, K. A. Muller, *Z Phys. B*, **64**, 189 (1986).
- [5] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, C. W. Chu, *Phys. Rev. Lett.*, **58**, 908 (1987).
- [6] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.*, **27**, L209 (1988).
- [7] Z. Sheng, A. M. Hermann, *Nature*, **332**, 138 (1988).
- [8] N. Putilin, I. Bryntse, E. V. Antipov, *Mater. Res. Bull.*, **26**, 1299 (1991).
- [9] V. I. Kudinov, A. I. Kirilyuk, N. M. Kreines, R. Laiho, E. Lahderanta, *Phys. Lett. A*, **151**, 358 (1990).
- [10] G. Nieva, E. Osquiguil, J. Guimpel, M. Maenhoudt, B. Wuyts, Y. Bruynseraede, M. B. Maple, I. K. Schuller, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, (17), 2159 (1992).
- [11] E. Osquiguil, M. Maenhoudt, B. Wuyts, Y. Bruynseraede, D. Lederman, I. K. Schuller, *Phys. Rev. B*, **49**, 3675 (1994).
- [12] K. Tanabe, S. Kubo, F. Hosseini Teherani, H. Asano, M. Suzuki, *Jpn. J. Appl. Phys. Part2*, **32**, L264 (1993).
- [13] A. Hoffmann, D. Reznik, I. K. Schuller, *Adv. Mater.*, **9**, 271 (1997).
- [14] D. Lederman, J. Hasen, I. K. Sshuller, E. Osquiguil, Y. Bruynseraede, *Appl. Phys. Lett.*, **64**, (5), 652 (1994).

- [15] G. Yu, A. J. Heeger, G. Stucky, N. Herron, E. M. McCarron, *Solid State Commun.*, **72**, 345 (1989).
- [16] A. Geerkens, M. Meven, H. J. Frenck, *Physica C Superconductivity*, **235-240**, Part V, 2865 (1995).
- [17] R. J. Cava, B. Batlogg, C. H. Chen, E. A. Rietman, S. M. Zahurak, D. Werder, *Nature*, **329**, 423 (1987).
- [18] D. C. Johnston, A. J. Jacobson, J. M. Newsam, T. J. Lewandowski, D. P. Goshorn, D. Xie, W. B. Yelon, *A. C. S. Symp.*, **352**, 136 (1987).
- [19] J. M. Tarascon, P. Barboux, B. G. Bagley, L. H. Green, W. R. McKinnon, G. W. Hull, *A. C. S. Symp.*, **352**, 198 (1987).
- [20] M. Cyrot, D. Pavuna, *Introduction to superconductivity and High Tc materials*, ed. World Scientific, (1992).
- [21] J. D. Jorgensen, M. A. Beno, D. G. Hinks, L. Soderholm, K. J. Volin, R. L. Hitterman, J. D. Grace, I. K. Schuller, C. U. Segre, K. Zhang, M. S. Kleefisch, *Phys. Rev. B*, **36**, 3608 (1987).
- [22] F. Beech, S. Miraglia, A. Santoro, R. S. Roth, *Phys. Rev. B*, **35**, 8778 (1987).
- [23] J. Rossat-Mignod, P. Burlet, M. J. G. M. Jurgens, J. Y. Henry, C. Vettier, *Physica C*, **152**, 19 (1988).
- [24] V. I. Kudinov, I. L. Chaplygin, A. I. Kirilyuk, N. M. Kreines, R. Laiho, E. Lahderanta, C. Ayache, *Phys. Rev. B*, **47**, 9017 (1993).
- [25] R. J. Cava, B. Batlogg, K. M. Rabe, E. A. G. Rietman, P. K. Gallagher, L. W. Rupp Jr., *Physica C*, **156**, 523 (1988).
- [26] J. M. Tarascon, L. H. Greene, B. G. Bagley, W. R. McKinnon, P. Barboux, G. W. Hull, *Novel SC*, p.705 (1987).
- [27] W. Shockley, W. T. Read, Jr., *Phys. Rev.*, **87**, 835 (1952).
- [28] R. Kohlrausch, *Ann. Phys. (Leipzig)*, **12**, 393 (1847).
- [29] G. Nieva, E. Osquiguil, J. Guimpel, M. Maenhoudt, B. Wuyts, Y. Bruynseraede, M. B. Maple, I. K. Schuller, *Phys. Rev. B*, **46**, 14249 (1992).
- [30] D. Giratá, B. Arenas, R. Hoyos, J. Osorio, M. E. Gómez, J. Heiras, P. Prieto, *Physica C*, **282-287**, 671 (1997).

- [31] W. Markowitsch, C. Stockinger, W. Gob, W. Lang, W. Kula, R. Sobolewski, *Physica C*, **265**, 187 (1996).
- [32] G. Nieva, E. Osquiguil, J. Guimpel, M. Maenhoudt, B. Wuyts, Y. Bruynseraede, M. B. Maple, I. K. Schuller, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 2159 (1992).
- [33] W. Gob, W. Lang, W. Markowitsh, V. Schlosser, W. Kula, R. Sobolewski, *Solid State Commun.*, **96**, 431 (1995).
- [34] K. Tanabe, S. Kubo, F. Hoseini Teherani, H. Asano, M. Suzuhi, *Phys. Rev. Lett.*, **72**, 1537 (1994).
- [35] K. Kawamoto, I. Hirabayashi, *Phys. Rev. B*, **49**, 3655 (1994).
- [36] S. L. Bud'ko, H. H. Feng, M. F. Davis, J. C. Wolf, P. H. Hor, *Phys. Rev. B*, **48**, 16707 (1993).
- [37] J. F. Federici, D. Chew, B. Welker, W. Savin, J. Gutierrez-Solana, T. Fink, W. Wilber, *Phys. Rev. B*, **52**, (1), 121 (1999).
- [38] T. Endo, A. Hoffmann, J. Santamaria, I. K. Schuller, *Phys. Rev. B*, **54**, (6), R3750 (1996).
- [39] G. Yu, C. H. Lee, A. J. Heeger, N. Herron, E. M. McCarron, *Phys. Rev. Lett.*, **67**, (18), 2581 (1991).
- [40] G. Yu, C. H. Lee, A. J. Heeger, N. Herron, E. M. McCarron, Ling Cong, A. M. Goldman, *Phys. Rev. B*, **45**, 4964 (1992).
- [41] K. Tanabe, S. Karimoto, S. Kubo, K. Tsuru, M. Suzuki, *Phys. Rev. B*, **52**, (18), R13152 (1995).
- [42] K. Tanabe, F. Hosseini-Teherani, S. Kubo, H. Asano, M. Suzuki, *J. Appl. Phys.*, **76**, 3679 (1994).
- [43] A. Gilabert, M. G. Medici, A. Hoffmann, I. K. Schuller, F. Schmidl, P. Seidel, *J. Superconductivity*, **12**, (1), 121 (1999).
- [44] A. Hoffmann, I. K. Schuller, A. Gilabert, M. G. Medici, F. Schmidl, P. Seidel, *Appl. Phys. Lett.*, **70**, 2461 (1997).
- [45] J. Elly, M. G. Medici, A. Gilabert, F. Schmidl, P. Seidel, A. Hoffmann, I. K. Schuller, *Phys. Rev. B*, **56**, R8507 (1997).
- [46] M. G. Medici, J. Elly, M. Razani, A. Gilabert, F. Schmidl, P. Seidel, A. Hoffmann, I. K. Schuller, *J. Superconductivity*, **11**, (2), 225 (1998).

- [47] A. Gilabert, A. Hoffmann, J. Elly, M. G. Medici, P. Seidel, F. Schmidl, I. K. Schuller, *J. Low Temp. Phys.*, **106**, 255 (1997).
- [48] G. V. Uimin, V. F. Gantmakher, A. M. Neminsky, L. A. Novomlinsky, D. V. Shovkun, P. Brull, *Physica C*, **192**, 481 (1992).
- [49] J. Hasen, D. Lederman, J. K. Schuller, V. Kudinov, M. Maenhoudt, Y. Bruynse-raede, *Phys. Rev. B*, **51**, 1342 (1995).
- [50] J. Clarke, in *Superconducting Devices*, ed. Ruggiero D. A. Rodman, Academic Press, New York (1990).
- [51] J. Gao, W. A. M. Aarmink, G. J. Gerritsma, H. Rogalla, *Physica C*, **171**, 126 (1990).
- [52] Stritzker, J. Frohlingsdorf, W. Zander, U. Poppe, J. Schubert, K. Kruger, ch. Buchal, *Physics and Materials Science of High temperature Superconductors*, ed. R. Kossowsky et al, Kluwer Academic Publisher(1990).
- [53] Y. Zhang, Y. Tavrín, M. Muck, A. I. Braginski, C. Heiden, T. Elbert, *Physiological Measurement*, **14**, (2), 113 (1993).
- [54] H. Weinstock, *Physica C*, **209**, (1-3), 269 (1993).
- [55] O. Blanco, Tesis de maestría. Facultad de Ciencias, UNAM, México 1995.
- [56] W. Wong-Ng, H. McMurdie, B. Paretzkin, C. Hubbard, A. Dragoo NBS (USA), ICCD. (1987).
- [57] P. Prieto, M. E. Gómez, L. F. Castro, G. Bolaños, O. Morán, *Solid State Comm.*, **76**, (5), 697 (1990).
- [58] U. Poppe, J. Schubert, R. R. Arons, W. Evers, C. R. Freiberg, W. Reichert, K. Schmidl, W. Sybertz, K. Urban, *Solid State Comm.*, **66**, (6) 661 (1988).
- [59] H. Yasouka, H. Mizaki, T. Terashima, Y. Bando, *Physica C*, **175**, 192 (1991).
- [60] Gilbert, R. Messier, S. V. Krishnaswamy, *J. Vac. Sci. Technol.*, **17**, 389 (1980).
- [61] H. C. Li, G. Linker, F. Ratzel, R. Smither, J. Geerk, *Appl. Phys. Lett.*, **52**, (13) 1098 (1988).
- [62] D. Giratá, Y. Rojas, E. Bacca, M. Chacón, W. Lopera, P. Prieto, J. Heiras, *Solid State Comm.*, **90**, (9) 539 (1994).
- [63] Epitaxial Growth Part B, ed. J. W. Matthews, Academic Press, New York, (1975).

- [64] M. I. Faley, U. Poppe, H. Soltner, U. Dahne, N. Klein, H. Schulz, W. Evers, K. Urban, *IEEE Trans. Appl. Superconductivity*, **3**, 1 (1993).
- [65] P. Tate, P. Berberich, W. Dietsche, H. Knider, J. Less, *Comm. Met.*, **151**, 311 (1989).
- [66] P. Merchant, R. D. Jacowitz, K. Tibbs, R. C. Taber, S. S. Laderman, *Appl. Phys. Lett.*, **60**, 763 (1992).
- [67] J. Gao, B. G. Klopman, W. A. M. Aarnink, A. E. Reitsma, G. J. Geritsma, H. Rogalla, *J. Appl. Phys.*, **71**, 2233 (1992).
- [68] E. K. Hollmann, O. G. Vendik, A. G. Zaitsev, B. T. Melekh, *Supercond. Sci. Technol.*, **7**, 209 (1994).