

UNIVERSIDAD DE VALENCIA

Departamento de Física Aplicada



**Preparación y Caracterización de Capas Delgadas
Superconductoras de BiSrCaCuO Crecidas *in situ* por
Ablación Láser**



Memoria presentada por
DOMINGO MARTÍNEZ GARCÍA
para optar al grado de
DOCTOR EN FÍSICA
Septiembre, 1995

UMI Number: U603091

All rights reserved

INFORMATION TO ALL USERS

The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted.

In the unlikely event that the author did not send a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if material had to be removed, a note will indicate the deletion.



UMI U603091

Published by ProQuest LLC 2014. Copyright in the Dissertation held by the Author.
Microform Edition © ProQuest LLC.

All rights reserved. This work is protected against
unauthorized copying under Title 17, United States Code.



ProQuest LLC
789 East Eisenhower Parkway
P.O. Box 1346
Ann Arbor, MI 48106-1346

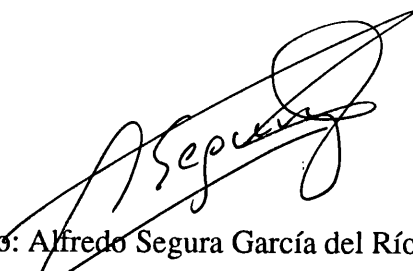
D. ALFREDO SEGURA GARCIA DEL RIO, Profesor Titular del Departament de Física Aplicada de la Universitat de València, y MR. JACQUES PERRIERE, Directeur de Recherche del C.N.R.S. (Centre National de la Recherche Scientifique) en el Groupe de Physique des Solides de la Université Paris VI-VII,

CERTIFICAN:


Que la presente memoria : “Preparación y Caracterización de Capas Delgadas Superconductoras de BiSrCaCuO Crecidas *in situ* por Ablación Láser”, ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Departament de Física Aplicada de la Universitat de València y en el Groupe de Physique des Solides de la Université de Paris VI-VII, por el licenciado en Física D. Domingo Martínez García, y constituye su Tesis para optar al grado de Doctor en Física.

Y para que así conste, en cumplimiento de la legislación vigente, presenta en la Universitat de València la referida Tesis Doctoral, firmando el presente certificado en

Burjassot, 26 de Junio de 1995



Fdo: Alfredo Segura García del Río



Fdo: Jacques Perrière

A Carmen

Agradecimientos

Me gustaría hacer constar mi agradecimiento a todas aquellas personas e instituciones que han hecho posible, en mayor o menor medida la realización de esta tesis.

En primer lugar, quiero dar las gracias a los directores de este trabajo. A Alfredo Segura, por haberme dado la oportunidad de desarrollar el proyecto que finalmente a dado lugar a esta tesis, y por su apoyo constante e incondicional durante todos estos años. A Jacques Perrière por la calurosa acogida que me brindó en el Groupe de Physique des Solides de la Université Paris VI-VII, y por su inestimable apoyo científico y humano, que contribuyeron, sin duda, a una rapidísima adaptación y a un notable rendimiento de mis estancias en París.

Me gustaría dar las gracias a toda una serie de personas que han contribuido a la realización de algunas medidas experimentales: A Mr. Savary del C.N.E.T. de Bagnex y Eduardo Martínez Tamayo del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Valencia, por la preparación de los blancos de BiSrCaCuO ; a Fernando Sapiña del Departamento de química Inorgánica de la Universidad de Valencia por las medidas de susceptibilidad magnética AC en función de la temperatura; a Tomás, Pilar y Agustín del Servicio Central de Microscopía Electrónica de Universidad de Valencia, por su ayuda en las observaciones con el microscopio electrónico de barrido; a Amparo del Servicio de Espectroscopía de Rayos X y a Purificación Escribano de la Universidad Jaume I de Castellón, por su ayuda en las medidas de difracción de rayos X; a Philippe Barboux del L.C.M.C. de París, por las discusiones acerca del intercrecimiento; a los responsables técnicos e informáticos del acelerador Van de Graff del G.P.S. : Messieurs D'Artemare, Girard, Moulin, Vidal y Lavernhe.

También quisiera manifestar mi agradecimiento a todos los miembros del equipo "laser, plasma, surfaces" por su extraordinaria amabilidad y simpatía. A Reine Marie

Défourneau por su contribución en las medidas de resistencia en función de la temperatura y de resistencia *in situ* durante los tratamientos térmicos. A Jean Pierre Enard y Alain Laurent por sus apoyo técnico, y a François Kerhervé y Gerard Hauchecorne por sus competencias sobre el láser. Y finalmente, a Madame Rocchia, por su apoyo administrativo.

Durante mis estancias en París compartí experiencias, tanto en el laboratorio como fuera de él, con Laurent Ranno y Jiri Spousta, a los que me gustaría expresar, de manera muy especial, mi más sincera gratitud, ya que con ellos aprendí muchas cosas, tanto en el plano científico como en el personal. También quisiera mencionar a algunos de los numerosos doctorandos o becarios que pasaron por el laboratorio durante mis estancias: Annie, Cécile, Hélène, Laurence, Cathy, Michel, Javier, Juan Carlos, Ruperto, Rafael, Philippe,.....

A todos los miembros del Departamento de Física Aplicada por su apoyo durante todos estos años. A Vicente Muñoz, director del Departamento, por sus valiosos consejos y por su colaboración en la utilización de los hornos para los tratamientos térmicos. A Andrés Cantarero y Miguel Andrés, que siempre me han ayudado cuando lo he necesitado. A todos los compañeros del Departamento, cuya compañía ha hecho más amena esta aventura: Ana, Chantal, Benito, Enrique, José Luis, y en especial a Eduardo, Alberto y Juan, que han soportado mis altibajos durante los últimos meses. Y, en fin, a las nuevas incorporaciones al Departamento, por sus muestras de ánimo y simpatía: Nuria, Celia, Juan Francisco, Javier,.....

También quisiera agradecer a Victoria, Rafa y Carmina por la ayuda prestada en todas las cuestiones de "papeleo". Y a Teo, Pepe y Juan por su aportación en la realización de las piezas mecánicas y los aparatos electrónicos.

Al Ministerio de Educación y Ciencia, la Universidad de Valencia y el programa MIDAS, por el apoyo económico.

A todos mis amigos, que han estado siempre ahí, para interesarse y darme ánimos: Cutillas, Leandro, Pedro, Manolo, Gumer, Valero, Antonio,

A los compañeros de la prestación social sustitutoria: Manuel, Javier, Francisco y Eduardo, por su apoyo y comprensión estos últimos meses tan difíciles.

Mi más cariñoso agradecimiento a mi familia, por su constante estímulo durante mi trayectoria académica, especialmente a mis padres y hermanos, y a una persona que vivió con mucha ilusión el comienzo de mis estudios, pero, por desgracia, no vio terminar: mi tía Esmeralda.

A Carmen, por el cariño y apoyo que me ha dado siempre, y especialmente en los momentos más difíciles. Y también a su familia, por las muestras de ánimo que siempre me han dado.

A todos ellos, muchas gracias.

Índice

Glosario	v
Introducción	1
Capítulo I.- Capas Superconductoras de Bi-Sr-Ca-Cu-O	5
1.1.- Superconductores de alta T_c	5
1.1.1.- <i>Introducción histórica</i>	5
1.1.2.- <i>Particularidades de los nuevos materiales</i>	10
1.1.3.- <i>Aplicaciones</i>	13
1.2.- Capas delgadas de Bi-Sr-Ca-Cu-O	18
1.2.1.- <i>La familia Bi-Sr-Ca-Cu-O:</i>	
<i>fases, estructura y propiedades</i>	18
1.2.1.1.- <i>Fases presentes</i>	18
1.2.1.2.- <i>Relaciones estructurales</i>	19
1.2.1.3.- <i>Propiedades</i>	22
1.2.2.- <i>Principales métodos de preparación</i>	25
Capítulo II.- Método Experimental	31
2.1.- Preparación de las capas delgadas	32
2.1.1.- <i>La técnica de ablación láser</i>	32
2.1.2.- <i>Los sistemas de crecimiento</i>	34

2.1.2.1.- <i>Sistema de ablación láser ALP</i>	35
2.1.2.2.- <i>Sistema de ablación láser ALV</i>	38
2.1.3.- <i>El blanco</i>	48
2.1.4.- <i>El substrato</i>	49
2.1.5.- <i>Las condiciones de crecimiento</i>	52
2.2.- <i>Tratamientos térmicos</i>	55
2.3.- <i>Las técnicas de caracterización de las capas</i>	59
2.3.1.- <i>Espectrometría de iones retrodispersados elásticamente (RBS)</i>	59
2.3.2.- <i>Difracción de rayos X</i>	71
2.3.3.- <i>Microscopía electrónica de barrido</i>	75
2.3.4.- <i>Medidas de resistencia en función de la temperatura</i>	76
2.3.5.- <i>Medidas de susceptibilidad magnética AC</i>	80
Capítulo III.- <i>Estructura y Morfología</i>	83
3.1.- <i>Capas delgadas preparadas</i>	84
3.2.- <i>Análisis de composición</i>	90
3.2.1.- <i>Espectros RBS</i>	90
3.2.2.- <i>Influencia de las condiciones de depósito</i>	95
3.3.- <i>Estructura cristalina</i>	99
3.3.1.- <i>Influencia de las condiciones de depósito</i>	99
3.3.2.- <i>Análisis de fases: Intercrecimiento</i>	101
3.3.2.1.- <i>Evidencias experimentales</i>	101
3.3.2.2.- <i>La simulación</i>	105
3.3.2.3.- <i>Uso de la simulación</i>	111
3.3.2.4.- <i>Efecto del recocido a alta temperatura</i>	114
3.3.3.- <i>Estudio de la textura de las capas</i>	120
3.3.3.1.- <i>Análisis por difracción de rayos X</i>	120

3.3.3.2.- <i>Análisis por RBS en canalización axial</i>	128
3.3.4.- <i>Estudio de la epitaxia de las capas:</i> <i>canalización planar</i>	134
3.4.- Morfología superficial	139
Capítulo IV.- Propiedades superconductoras	147
4.1.- Resistencia en función de la temperatura	148
4.1.1.- <i>Comportamiento de las capas preparadas in situ</i>	148
4.1.2.- <i>Tratamiento a baja temperatura: control de la</i> <i>oxigenación de las capas</i>	152
4.1.3.- <i>Tratamientos a alta temperatura</i>	155
4.2.- Susceptibilidad magnética AC en función de la temperatura	162
Conclusiones y aportaciones	167
Apéndice	171
Referencias	177

Glosario

de principales abreviaturas y símbolos

ALP	Ablación Láser París
ALV	Ablación Láser Valencia
BCS	iniciales de los autores de la teoría microscópica de la superconductividad, Bardeen, Cooper y Schrieffer
Bi-22(n-1)n	compuestos del sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O con estequiometría catiónica 22(n-1)n (en el orden Bi-Sr-Ca-Cu)
BSCCO	compuestos de la familia Bi-Sr-Ca-Cu-O
C.N.E.T.	Centre Nationale d'Études de Télécommunication
col.	colaboradores
CVD	depósito químico en fase vapor (Chemical Vapor Deposition)
d_{hkl}	distancia reticular correspondiente a la familia de planos (h k l)
E.S.P.C.I.	École Supérieure de Physique et Chimie Industrielles
fig.	figura
FWHM	anchura a altura mitad (Full Width at Half Maximum)
G.P.S.	Groupe de Physique des Solides
H	campo magnético
H_c	campo crítico
H_{c1}, H_{c2}	campo crítico inferior y superior
J_c	densidad de corriente crítica
K	factor cinemático
$K_{\alpha1}, K_{\alpha2}, K_{\beta}$	líneas de emisión correspondientes a la capa K
MBE	epitaxia por haces moleculares (Molecular Beam Epitaxy)

MEB	Microscopio Electrónico de Barrido
MOCVD	depósito químico en fase vapor utilizando precursores organo-metálicos (Metalorganic Chemical Vapor Deposition)
RBS	espectrometría de iones retrodispersados elásticamente (Rutherford Backscattering Spectrometry)
RHEED	difracción de electrones de alta energía (Reflection High Energy Electron Diffraction)
RUMP	RBS Utilities and Manipulation Package
RVB	Resonating Valence Bond
SATc	Superconductores de Alta Temperatura Crítica
SBTc	Superconductores de Baja Temperatura Crítica
S.C.M.E.U.V.	Servicio Central de Microscopía Electrónica de la Universidad de Valencia
SEM	microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy)
S.E.U.V.	Servicio de Espectroscopía de la Universidad de Valencia
S.I.	Sistema Internacional
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
T ^a	temperatura
TBCCO	familia de compuestos de Tl-Ba-Ca-Cu-O
T _c	temperatura crítica
T _{c0}	temperatura a la que la resistencia eléctrica se anula
UHV	ultraalto vacío (Ultra High Vacuum)
YBCO	familia de compuestos de Y-Ba-Cu-O
Z	número atómico
dσ/dΩ	sección eficaz diferencial
ΔT	anchura de la transición superconductora
2Δ	gap superconductor
λ	longitud de onda
λ _p	longitud de penetración
ξ	longitud de coherencia
θ _{hkl}	ángulo de Bragg para el plano de índices (h k l)

χ'	componente en fase de la susceptibilidad magnética
χ''	componente en cuadratura de la susceptibilidad magnética
$\chi(\alpha)$	barrido en torno a la dirección de máxima canalización
$\chi(\gamma)$	barrido de canalización planar
χ_{\min}	fracción no canalizada (relación nº de cuentas en canalización/nº de cuentas en geometría aleatoria)
ρ	resistividad

Introducción

El descubrimiento de los superconductores de alta temperatura crítica en 1986 despertó un gran interés en la comunidad científica internacional. Este interés se tradujo en el descubrimiento y posterior caracterización, en un tiempo relativamente corto, de varias familias de compuestos superconductores de alta temperatura crítica, entre los cuales está el compuesto estudiado en el presente trabajo, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$, perteneciente a la serie Bi-Sr-Ca-Cu-O, descubierta en 1988. Poco después de su descubrimiento en forma cerámica (al igual que el resto de materiales), y dado el interés despertado por las potenciales aplicaciones, se empezaron a preparar capas delgadas de este compuesto. Hasta principio de los años 90, el método de crecimiento utilizado fue el método *ex situ*, en el que la capa delgada se prepara en dos etapas. En la primera etapa se deposita el material sobre un sustrato a temperatura ambiente, utilizando técnicas como la pulverización catódica, el depósito químico en fase vapor, la evaporación térmica, o la ablación láser, entre otros. El resultado es una capa amorfa, que posteriormente se cristaliza, en la segunda etapa, mediante un tratamiento térmico a alta temperatura en atmósfera oxidante, para obtener finalmente la fase superconductora deseada. Este método de crecimiento ha dado buenos resultados desde el punto de vista de las propiedades superconductoras, en concreto, valores altos de la temperatura crítica y transiciones muy estrechas. Sin embargo, las capas así obtenidas, poseen una morfología perturbada, una superficie rugosa y una ausencia de relaciones cristalográficas definidas con el sustrato. Por ésta razón, ha habido un gran interés en el desarrollo de técnicas que permitan un crecimiento *in situ* de las capas superconductoras, es decir, una cristalización de la capa a medida que el material se deposita, y por tanto, el crecimiento en una única etapa.



El objetivo del presente trabajo es la preparación y caracterización de capas delgadas superconductoras de Bi-Sr-Ca-Cu-O mediante la técnica de ablación láser, usando un método de crecimiento *in situ*. Este trabajo se inició a finales de 1991, fruto de una estancia de investigación en el equipo "Laser, plasma, surfaces" del Groupe de Physique des Solides (G.P.S.) de la Université Paris VI-VII, bajo la dirección del Dr. Perrière. La experiencia previa del equipo en la preparación de capas delgadas de Bi-Sr-Ca-Cu-O mediante ablación láser por el método de crecimiento *ex situ*, me permitió el aprendizaje de la técnica y la implementación de la misma para la cristalización *in situ* de las capas superconductoras, así como la caracterización de las mismas, destacando, notablemente, la familiarización con el uso del acelerador Van de Graaff disponible en el G.P.S. y las técnicas analíticas asociadas con el mismo. Esto me ha permitido diseñar y montar un equipo de ablación láser en el Departamento de Física Aplicada de la Facultad de Física de la Universidad de Valencia, bajo la dirección del Dr. Segura, con el que se han crecido y caracterizado capas delgadas superconductoras de Bi-Sr-Ca-Cu-O, completando el trabajo iniciado en París.

La presente memoria se ha estructurado en cuatro capítulos. En el Capítulo I se hace, en primer lugar, una descripción histórica de los acontecimientos que llevaron al descubrimiento de los superconductores de alta temperatura crítica. A continuación se presentan las características particulares de estos materiales, así como las posibles aplicaciones, aspectos decisivos en el gran interés hacia el estudio de los mismos. Posteriormente se describe la familia de compuestos Bi-Sr-Ca-Cu-O, desde un punto de vista estructural y de propiedades relevantes, y finalmente se describen los principales métodos de preparación en forma de capa delgada.

En el Capítulo II se describen todas las técnicas experimentales utilizadas para la realización del presente trabajo. Se ha dividido en dos grandes bloques: el primero, en el que se describen las técnicas de preparación y tratamiento de las capas, y el segundo, en el que se detallan las técnicas utilizadas en la caracterización.

El Capítulo III presenta los resultados del estudio analítico de las capas. Después de dar la relación de muestras preparadas y tratadas térmicamente, se presentan los resultados del análisis de composición y estructura, que han permitido obtener las condiciones óptimas de crecimiento. Se discute, así mismo, el importante papel de los

defectos de intercrecimiento en la interpretación del análisis estructural de las fases presentes en las capas, presentando un modelo simple que permite explicar y analizar los resultados experimentales. Los estudios estructurales se completan con un análisis de textura y de relaciones epitaxiales, utilizando técnicas de difracción de rayos X y de canalización axial y planar. Se discute, también, el efecto de los tratamientos térmicos en la estructura de las capas. Y finalmente, se presenta un estudio de la morfología superficial, en función de las condiciones de preparación y en función de las condiciones de tratamiento térmico posterior.

En el cuarto y último capítulo presentamos la caracterización de las propiedades superconductoras de las capas delgadas preparadas. En primer lugar se analiza el comportamiento de la resistencia eléctrica de las capas en función de la temperatura. Este análisis se ha hecho desde la perspectiva de las condiciones de preparación, pasando a continuación, a analizar el efecto de los tratamientos térmicos a baja y alta temperatura sobre la transición superconductor. Se ha establecido una correlación entre los defectos de intercrecimiento y las propiedades superconductoras, analizando su evolución con los tratamientos térmicos. Y en segundo lugar, se presentan los resultados de las medidas de susceptibilidad magnética AC en función de la temperatura.

Finalmente se han resumido las principales conclusiones y aportaciones del presente trabajo.

CAPITULO I

Capas Superconductoras

de Bi-Sr-Ca-Cu-O

1.1.-Superconductores de alta T_c

1.1.1.- Introducción histórica

El paso decisivo hacia el descubrimiento de la superconductividad fue dado en el año 1908, cuando el físico alemán H. Kamerlingh-Onnes consiguió licuar el helio a una temperatura de unos pocos grados por encima del cero absoluto (4.2 K, concretamente). Este trabajo sería de gran importancia en el desarrollo de la física de bajas temperaturas. Precisamente, el propio Kamerlingh-Onnes, consciente de las posibilidades que abría este campo, comenzó un estudio sistemático de las propiedades de la materia a bajas temperaturas. Así, tres años más tarde, en 1911, descubría el fenómeno de la superconductividad¹, al observar que la resistencia eléctrica del Hg se anulaba de forma



abrupta a una temperatura de 4.2 K. Pero la ausencia de resistencia eléctrica por debajo de una determinada temperatura de transición (denominada temperatura crítica, y denotada T_c), aun siendo la principal característica de los superconductores, no es la única. De esta manera resulta más preciso hablar de un nuevo estado de la materia, observado a bajas temperaturas: el estado superconductor (ver Apéndice).

El descubrimiento de Kamerlingh-Onnes fue el inicio de un gran esfuerzo investigador encaminado hacia la búsqueda de nuevos materiales superconductores con temperaturas de transición más altas. Inicialmente, esto se tradujo en examinar los elementos y aleaciones simples. De la tabla periódica hay una treintena de elementos que son superconductores, con temperaturas críticas que van desde la más baja del W, $T_c = 0.012$ K, hasta la máxima del Nb², $T_c = 9.26$ K. Por su parte, el estudio de compuestos intermetálicos llevó al descubrimiento, en 1941 del NbN³, con una T_c cerca de 16 K.

Durante los años cincuenta, los esfuerzos hechos en superconductividad estuvieron centrados en dos líneas principales: 1) desarrollo de una teoría microscópica, y 2) desarrollo de reglas empíricas para guiar la búsqueda de nuevos materiales superconductores. En la primera línea se incluiría el descubrimiento de la dependencia exponencial del calor específico⁴, el descubrimiento del efecto isotópico⁵(importancia de los fonones) (ver Apéndice), que eventualmente condujo al desarrollo por parte de Bardeen, Cooper y Schrieffer de una teoría microscópica de la superconductividad (teoría BCS) en 1957⁶. La segunda línea incluye las reglas empíricas como la relación electrón/átomo⁷, relación inversa con la temperatura de Debye⁸, correlación directa con el calor específico⁹ y preferencias de simetría (simetría cúbica frente a simetrías de orden más bajo)¹⁰. En ésta década fueron descubiertos los materiales con estructura cúbica A15, siendo el de máxima T_c el Nb₃Sn ($T_c = 18$ K)¹¹.

En los años sesenta, la mayor parte de los investigadores usaron las reglas empíricas dentro de la línea de compuestos y aleaciones metálicas, siendo el Nb el elemento más favorecido. De esta forma se identificó el Nb₃Ge como un candidato para subir la T_c por encima de la barrera de los 20 K. Sin embargo éste compuesto no tiene una fase estequiométrica de equilibrio de estructura A15, requisito necesario para obtener una T_c elevada. Así, los esfuerzos se encaminaron a desarrollar métodos de fabricación de fases

metaestables. Finalmente, en 1973 se consiguió preparar el Nb_3Ge en forma de capa delgada con un récord de $T_c = 23.3 \text{ K}$ ¹².

Pero no toda la investigación estuvo centrada en los materiales de estructura A15. En 1971 Chevrel y colaboradores¹³ descubren la primera familia de compuestos ternarios superconductores, las denominadas fases de Chevrel, de las cuales el $PbMo_6S_8$ presenta la máxima $T_c = 15.2 \text{ K}$ ¹⁴. El descubrimiento de estas fases no condujo a un aumento de T_c , pero rompió la exclusiva de superconductividad en los compuestos binarios e hizo la síntesis de nuevos materiales mucho más sofisticada.

Algunos investigadores decidieron seguir caminos más revolucionarios en la búsqueda de materiales con T_c más elevada. De entre estos caminos cabría destacar la búsqueda de superconductividad en materiales orgánicos. Al principio de los años setenta hubo una gran cantidad de anuncios de superconductividad a temperaturas muy elevadas (hasta incluso de 30°C ¹⁵) en moléculas orgánicas y biológicas, pero que resultaron ser falsos, o al menos no reproducibles o no confirmados. Finalmente, en 1980 se descubre el primer superconductor orgánico, el TMTSF- PF_6 , con una $T_c \approx 1 \text{ K}$ ¹⁶. Pero a partir de ese momento se descubrieron nuevos superconductores orgánicos y la T_c empezó a subir. Recientemente, el interés por los compuestos orgánicos se ha incrementado con el descubrimiento de superconductividad en el C_{60} ^{17,18}.

Contemporáneos de los superconductores orgánicos fueron los sistemas de fermiones pesados, descubiertos en 1979 ($CeCu_2Si_2$, $T_c = 0.5 \text{ K}$)¹⁹. Y aunque, al igual que los anteriores, la T_c no era elevada, abrieron la posibilidad de nuevos tipos de interacción, diferente de la electrón-fonón, responsable de la superconductividad^{20,21,22}.

En 1967, Schooley y col.²³ observan superconductividad en el $SrTiO_3$ reducido, el primer óxido superconductor, además del primer superconductor con estructura perovskita, aunque con una $T_c = 0.3 \text{ K}$. Sin embargo, en 1973, Johnston y col.²⁴ descubren superconductividad en el $LiTiO_3$ a una temperatura de 13 K , eliminando la creencia de que la superconductividad en óxidos estaba limitada a muy bajas temperaturas. Más tarde, en 1975, Sleight y col.²⁵ sintetizan otro óxido con estructura perovskita, el $BaPb_{1-x}Bi_xO_3$, con una $T_c = 14 \text{ K}$. La T_c de estos materiales era sorprendentemente elevada, dada la baja densidad de cargas de estas perovskitas. Estos descubrimientos despertarían el interés por el estudio de los óxidos superconductores

con estructura perovskita, que sería trascendental en el verdadero paso hacia los cupratos superconductores de alta T_c . Sin embargo el camino no fue directo ni fácil, apareciendo una serie de resultados falsos o no reproducibles^{26,27}, que crearon un clima de desconfianza.

Es en 1986 cuando se da el gran salto hacia los superconductores de alta T_c (SATc). J.G.Bednorz y K.A.Müller, en el Laboratorio de Investigación de IBM en Zurich, encuentran evidencias de una transición superconductoras en el compuesto $La_{2-x}Ba_xCuO_4$, con $T_c = 35\text{ K}$ ($x = 0.15$)²⁸. El ambiente de escepticismo previo, creado por las falsas alarmas anteriores, hizo que incluso Bednorz y Müller fueran cautos en la consideración de su resultado. Así, tardaron varios meses en publicarlo, haciéndolo finalmente con el título "Possible High T_c Superconductivity in Ba-La-Cu-O System".

Estos resultados fueron rápidamente confirmados por varios laboratorios en Estados Unidos, Japón y Europa. Al año siguiente, en 1987, se estableció una T_c en el rango 20-40 K para el sistema $La_{2-x}M_xCuO_{4-y}$, con $M = Ba, Sr, Ca$ ^{29,30,31} y que la aplicación de presión hidrostática producía un aumento de la T_c , llegando a 50 K en el sistema con $M = Sr$ ³². Se identificó la estructura cristalina y quedó claro que el alto valor de T_c era sólo una de las más sorprendentes, de una serie de propiedades inusuales de este sistema. Ese mismo año, y dado que la aplicación de presión había sido tan efectiva en el aumento de T_c , Wu y col.³³ simularon presión químicamente, reemplazando el La por átomos isovalentes más pequeños de Y, lo que condujo a un salto gigantesco de la T_c a 92 K, en muestras con mezcla de fases. En unos pocos días el nuevo compuesto fue aislado e identificado como $YBa_2Cu_3O_7$. Este fue un avance realmente importante dado que la T_c estaba muy por encima de la temperatura del nitrógeno líquido.

Aunque hubo numerosos anuncios de anomalías resistivas o magnéticas, a temperaturas mucho mayores³⁴, el siguiente avance se produce en 1988 con el descubrimiento por Maeda y col.³⁵ del sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O que presenta una fase ($Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$) con transición a 110 K y además no contiene tierras raras. Este avance fue seguido rápidamente por el anuncio de Sheng y col.³⁶ de una transición a 115 K en el sistema Tl-Ba-Ca-Cu-O, con la misma estructura cristalina que el anterior. Pronto se consiguió aislar una fase dentro de este sistema ($Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$) con una $T_c=125\text{ K}$ ³⁷. Después de cinco años de pausa, el aumento de T_c se reanuda en 1993 con

el descubrimiento del sistema Hg-Ba-Ca-Cu-O³⁸, en el que la fase HgBa₂Ca₂Cu₃O_{8+y} presenta una T_c = 133 K³⁹, que puede ser elevada hasta 150 K bajo una alta presión de 23.5 GPa⁴⁰. La gran variación de la T_c con la presión (1 K/GPa hasta 15 Gpa), comparada con la de otros compuestos con T_c óptima, hace pensar en la posibilidad de encontrar la sustitución catiónica que permita elevar la temperatura de transición a presión atmosférica. En cualquier caso, el sistema a base de Hg es el que presenta la máxima T_c hasta el momento, a pesar de los recientes anuncios de superconductividad a temperaturas mucho mayores, que parecen, más bien, la publicación apresurada de unos resultados poco claros, y menos aún reproducibles.

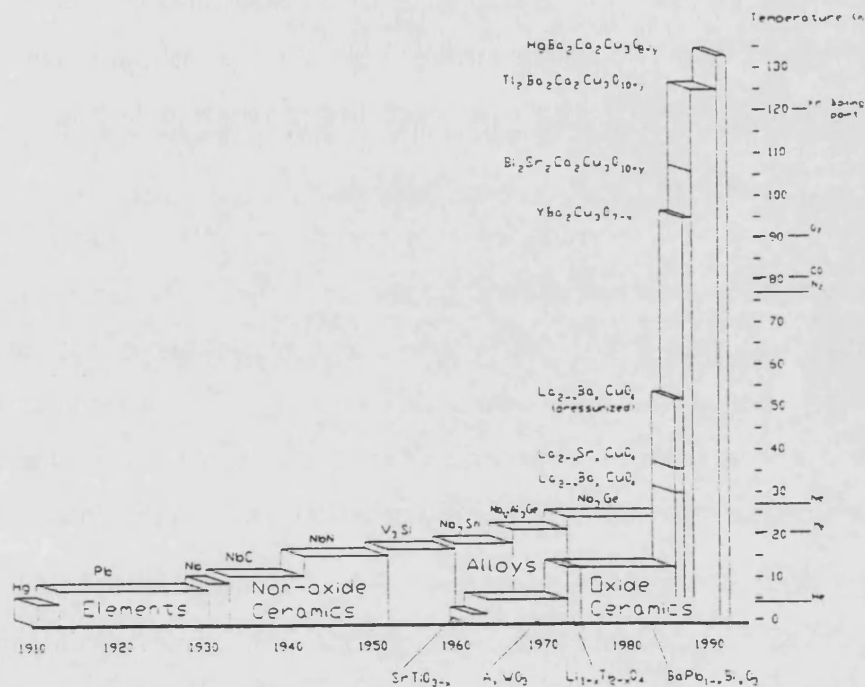


Figura 1.1.- Evolución histórica de las T_c's en metales, óxidos no cerámicos, aleaciones y óxidos cerámicos.

El descubrimiento de Bednorz y Müller desencadenó una avalancha investigadora sin precedentes en la historia de la ciencia. Así, y a título anecdótico, cabe citar que entre 1987 y 1989 se publicaron unos 7000 artículos de investigación en relación con los nuevos materiales. Actualmente, aunque la euforia inicial ha disminuido, siguen publicándose del orden de unas decenas de artículos mensuales y hay una media de tres a cuatro congresos internacionales por año. En la figura 1.1 puede apreciarse la evolución temporal de la T_c⁴¹, que da idea también del ritmo de los descubrimientos. Este gran

interés nace, no sólo de las propiedades particulares de los nuevos materiales, sino también del potencial de aplicaciones que presentan. En los siguientes apartados me ocuparé, precisamente, de describir estos dos aspectos.

1.1.2.- Particularidades de los nuevos materiales

El gran interés despertado por los SATc, no sólo se fundamenta en el valor sorprendentemente elevado de la T_c y las consecuentes implicaciones tecnológicas que esto podría tener, sino también en las propiedades poco usuales que presentan, en relación con los superconductores convencionales o superconductores de baja T_c (SBTc). No es nuestra intención hacer una recopilación exhaustiva de todo el espectro de propiedades físicas de los nuevos materiales, pero sí mencionaremos algunas de las más relevantes, tanto en el estado normal como en el estado superconductor.

En el estado **normal**:

- Una característica común a todos los cupratos SATc es su estructura cristalina laminar anisótropa tipo perovskita, formada por planos de CuO_2 , separados unos de otros por planos de otros óxidos, tierras raras o elementos alcalinos. Esta anisotropía se manifiesta en las propiedades eléctricas de transporte, que son también altamente anisótropas. La resistividad en la dirección **c** (perpendicular a los planos) es de dos a cinco ordenes de magnitud mayor que en el plano **a-b** (paralela a los planos).
- El comportamiento de la resistividad en función de la temperatura según **a-b** es lineal en un ancho rango de temperaturas, lo cual cuestiona un mecanismo de dispersión por fonones⁴². Por su parte, la resistividad según **c** crece cuando la temperatura baja (comportamiento tipo semiconductor intrínseco), en contraposición con lo que pasa en el plano **a-b**.
- Todos los cupratos SATc derivan de una fase aislante antiferromagnética en la cual no hay transferencia de cargas a los planos de CuO_2 . El dopado de dichos planos conduce a la transición a una fase metálica-superconductora.

- La concentración de cargas de estos compuestos está en el rango de 10^{21} a 10^{22} cargas/cm³, lo que supone de uno a dos órdenes de magnitud más baja que en los metales normales.
- El efecto Hall en el estado normal presenta también un comportamiento anómalo. En el YBa₂Cu₃O₇ el coeficiente de Hall (R_H) presenta una dependencia inversa con la temperatura, incluso hasta 500 K⁴³ (en un metal normal R_H es prácticamente independiente de T).
- La conductividad térmica también difiere con respecto a la de la mayoría de los metales, en los que el transporte de calor es fundamentalmente electrónico. En los SATc, la contribución electrónica es muy pequeña comparada con la debida a la red cristalina.

En el estado superconductor:

- Los valores extremadamente altos de la T_c son difícilmente explicables a la luz del modelo BCS formulado para los superconductores convencionales.
- Como regla general la T_c crece con el número, n , de planos de CuO₂ en la celda unidad, presentando, sin embargo, un máximo para $n = 3-4$.
- En el estado superconductor de los SATc las cargas forman pares^{44,45}, al igual que en los superconductores convencionales (pares de Cooper en la teoría BCS).
- Varias técnicas experimentales han puesto de manifiesto la existencia de un gap superconductor. Pero a diferencia de los SBTc, este gap es muy anisótropo, como evidencian experimentos recientes^{46,47}.
- El efecto isotópico, bien observado en los SBTc, y que fue una de las claves para el desarrollo de la teoría BCS, es muy débil en algunos SATc, y en otros, presenta un complicado comportamiento en función del dopado⁴⁸.
- Al igual que en los SBTc, la capacidad calorífica presenta un salto para $T = T_c$.
- La longitud de coherencia, ξ , es extremadamente corta. Mientras que en los SBTc los valores de ξ varían típicamente entre 100 y 10000 Å, en los SATc varían entre unos pocos Å según el eje c , y varias decenas de Å según el plano $a-b$. También es una propiedad anisótropa.

- Mientras que en los superconductores convencionales las constantes elásticas no se ven afectadas por la transición superconductor, en los SATc hay un cambio drástico al pasar al estado superconductor.
- El voltaje de Hall presenta un sorprendente cambio de signo justo por debajo de T_c , a campo magnético débil, en algunos SATc⁴⁹.
- La relación $T_c/T_{c,max}$ presenta un comportamiento universal en función de la concentración de cargas (huecos) en los cupratos de tipo p⁵⁰.
- En el estado mixto de los SATc aparecen dos regímenes, denominados sólido y líquido de vórtices, a diferencia de los superconductores de tipo II convencionales.

Por el momento, los modelos teóricos existentes no son capaces de explicar de forma totalmente satisfactoria la fenomenología de los nuevos SATc, que como vemos es bastante compleja. De entre esos modelos cabría destacar dos, con planteamientos bastante diferentes. Por una parte, hay un modelo tipo BCS que asume que, aunque la fuerte correlación y la conducción esencialmente bidimensional en los planos de CuO_2 puede afectar de manera significativa las propiedades electrónicas, las cargas siguen siendo fermiones, sin variar su estadística. En este modelo la superconductividad implica la formación de pares, mediante una interacción atractiva por medio de fonones, fluctuaciones de spin, estados excitónicos u otro mecanismo de interacción. El otro es el modelo RVB (resonating valence bond), introducido por Anderson⁵¹, que postula la disociación de la carga y el spin de los portadores en los planos de CuO_2 , dando lugar a dos cuasipartículas: un holón con carga unidad pero sin spin, y un spinón sin carga pero con spin semientero.

A pesar de que la respuesta teórica todavía no ha llegado, cabe ser optimistas. Si miramos hacia atrás nos daremos cuenta de que hicieron falta casi cincuenta años para poder explicar el fenómeno de la superconductividad en los superconductores convencionales, cuya fenomenología es más simple que en el caso de los SATc. Por tanto, se puede decir que el estado de conocimiento actual sobre los nuevos materiales es realmente muy grande, aunque todavía no definitivo.

1.1.3.- Aplicaciones

El hecho de que la T_c de muchos de los cupratos esté por encima de 90 K presenta enormes ventajas desde un punto de vista criogénico, que son de un gran interés para las aplicaciones de estos materiales. Así, el helio líquido (a una temperatura de 4.2 K) usado para enfriar los SBTc, puede ser sustituido por el nitrógeno líquido (77 K), mucho más abundante, barato, fácil de utilizar, y que dura, para una misma carga calorífica, sesenta veces más que aquél. Es por ello que las aplicaciones realizadas o diseñadas a partir de los superconductores convencionales han sido reconsideradas por la posibilidad de trabajar a temperaturas mayores con los nuevos SATc. Sin embargo, actualmente los productos comercializados a base de estos materiales son pocos. Hay que tener en cuenta, por una parte la dificultad de procesado, y por otra, la competencia con los SBTc, y en algunas de las aplicaciones, con los metales convencionales o los semiconductores. A pesar de ello, los avances realizados en los últimos años en el procesado tanto de los materiales en forma másica (bulk material) como en capa delgada, convierten en prometedoras las posibilidades de aplicación de los SATc.

Generalmente las aplicaciones de los superconductores se dividen en dos tipos. Por una parte las **aplicaciones a gran escala**, en las que se requieren grandes corrientes y longitudes en presencia de campos magnéticos de varios Tesla, y por tanto la utilización de material en forma másica. Y por otra parte las **aplicaciones a pequeña escala**, en las que las corrientes son mucho más pequeñas, y que requieren, generalmente, la puesta a punto del material en forma de capa delgada.

Aplicaciones a gran escala:

- **Cables superconductores.** La posibilidad de realización de cables de transmisión de potencia a base de los SATc, minimizando las pérdidas por efecto Joule ha despertado un gran interés. Puesto que los campos magnéticos a los que están sometidos los cables son débiles, la propiedad más importante es la corriente crítica J_c (ver Apéndice) que el material puede soportar. El material que presenta las mayores prestaciones actualmente es el Bi-2223, con una $J_c \sim 10^5$ A/cm² a 4.2 K y de 10^4 A/cm² a 77 K. El método de preparación es el que se denomina de polvo en tubo. Consiste en llenar un tubo de plata con un polvo precursor. El cable se deforma por extrusión,

laminado o presión hasta convertirlo en cable o cinta y seguidamente se calienta el tubo para transformar el polvo precursor en Bi-2223 (o Bi-2212). El cable queda protegido por la funda de plata, que sirve también como otro camino para la corriente en caso de que se pierda la superconductividad. La compañía American Superconductor de Massachusetts bobina regularmente 300 metros de este cable, y pronto romperá la barrera del kilómetro⁵².

- **Imanes superconductores.** Los valores extremadamente elevados del campo crítico superior H_{c2} (ver Apéndice) en los SATc (del orden de 100 T a 4.2 K), darían acceso a un rango de campos magnéticos inalcanzable con los SBTc, y por supuesto con los metales convencionales. Pero en este caso, hay que tener en cuenta el comportamiento de J_c en función del campo magnético y de la temperatura. Si bien los cupratos a base de Bi presentan un comportamiento excelente desde 4.2 K hasta 20 K a campos muy altos, a 77 K la J_c cae rápidamente hasta tres órdenes de magnitud en un campo de unos pocos Tesla. El YBCO texturado por fusión presenta a 77 K mejor comportamiento que el Nb_3Sn (superconductor convencional, ampliamente utilizado en los imanes superconductores comercializados actualmente) a 4.2 K, y a alto campo magnético (>22 T). Sin embargo, el problema es conseguir este comportamiento para cables de gran longitud. De cualquier forma, el avance ha sido considerable desde los primeros materiales sinterizados ($J_c \sim 10$ A/cm² a campo nulo).
- **Levitación magnética.** Este fenómeno, conocido como efecto Meissner, es una característica fundamental de los superconductores (ver Apéndice). Ha sido utilizado en el diseño de varios prototipos de trenes de levitación magnética (MAGLEVs). Los más avanzados son el TRANSRAPID en Alemania y el MLU-002 en Japón⁴¹. Aunque la mayor parte del coste está en los railes, la aplicación de los SATc en la suspensión magnética simplificaría el diseño criogénico y reduciría considerablemente el coste de operación.
- **Almacenamiento de energía.** Los sistemas superconductores de almacenamiento de energía magnética (SMES), consisten en bobinas superconductoras que se cargan con corriente continua en circulación. Como no hay resistencia en los arrollamientos, la corriente puede circular sin cesar. Una compañía eléctrica extraería energía cuando la

necesitase, por ejemplo durante un corte de energía o a una hora punta de demanda. La empresa americana Bechtel está construyendo en Estados Unidos un prototipo, a base de SBTc, de 20 MWh, del tamaño de un campo de fútbol. Los SATc reducirán muchísimo el tamaño de una unidad así.

- **Motores y generadores.** El empleo de SATc puede tener un gran impacto en el diseño, potencia y rendimiento de motores eléctricos y generadores. Una de las ventajas de un motor a base de SATc es la posibilidad de eliminar los materiales magnéticos usados en el rotor y armadura, reduciendo, por una parte, el peso y, por otra parte, las pérdidas debidas a la histéresis, además de la reducción de pérdidas por efecto Joule, pudiéndose llegar a rendimientos por encima del 95 %, en comparación con el 90 % de los motores convencionales. Hay ya, actualmente, algunas realizaciones de prueba. Por ejemplo, la American Superconductor Corporation ha realizado un motor de baja potencia a base de bobinado de BSCCO con muy buenas prestaciones⁵³. Se han propuesto, por otra parte, numerosos diseños de motores de potencia. Entre ellos, recientemente se ha diseñado un motor de 10 MW de potencia y 150 rpm con una reducción de peso a la mitad en comparación con un diseño convencional⁵⁴. Sin embargo, el diseño y realización de generadores superconductores de gran potencia está, por el momento, concentrado en los SBTc.
- **Lentes para haces de electrones.** Recientemente se han propuesto, como una de las posibles aplicaciones de los SATc, las lentes para haces de electrones, también denominadas Supertrons. El principio de funcionamiento es simple y diferente de los solenoides a base de superconductores convencionales. Consisten en tubos (o anillos) de material superconductor, los cuales confinan el campo magnético inducido por el haz de electrones al núcleo del tubo debido al efecto Meissner. La reducción del diámetro del tubo (en forma de embudo) focaliza, por tanto, el haz. Se están estudiando lentes de este tipo, fabricadas a base de YBCO, BSCCO y TBCCO ⁵⁵.
- **Limitadores de corriente.** La aplicación de los superconductores como limitadores de corriente utiliza el paso rápido del estado superconductor al estado normal (de alta resistividad) al sobrepasar la corriente crítica, pudiendo proteger las líneas y estaciones eléctricas frente a los picos de corriente producidos en los cortocircuitos.

Se habían diseñado varios prototipos a partir de cables superconductores tanto SBTc como SATc, pero la utilización de capas delgadas de SATc, cuyos valores de J_c son muy elevados, permite la fabricación de limitadores para grandes corrientes y voltajes. Recientemente se ha construido uno de estos aparatos realizado con una capa de 200 nm de espesor de YBCO, refrigerado mediante un simple y compacto criogenerador⁵⁶.

Aplicaciones a pequeña escala:

- **SQUIDS.** Los SQUIDS (Superconducting Quantum Interference Devices) son esencialmente transductores flujo magnético-voltaje. Dispositivos basados en SBTc han sido ampliamente utilizados en magnetómetros de gran sensibilidad (usualmente en los susceptómetros utilizados para medir la susceptibilidad magnética de los SATc), además de voltímetros, amplificadores, detectores de movimiento, etc. La fabricación de SQUIDS a base de SATc tiene la ventaja de poder trabajar a temperaturas mayores, lo que abre las puertas a ciertas aplicaciones, limitadas por la compleja criogenia de los SBTc. El material más empleado es el YBCO, para el que existe un gran control de procesado en forma de capa delgada. Con él se estudian SQUIDS para aplicación en microscopía de microondas⁵⁷ o picovoltímetros⁵⁸, por ejemplo. Una de las preocupaciones acerca de estos dispositivos sigue siendo el ruido a bajas frecuencias, cuya dependencia es del tipo $1/f$.
- **Dispositivos de microondas.** La baja resistencia de superficie que presentan los SATc comparada con la del Cu, hasta frecuencias del orden de 100 GHz (por encima de este valor el Cu es mejor), ofrece un gran potencial para las aplicaciones de capas delgadas en dispositivos pasivos de microondas, tales como filtros, líneas de retardo, resonadores, cavidades y antenas, así como dispositivos activos: moduladores, switches, desfasadores, etc. Numerosos laboratorios fabrican y estudian actualmente este tipo de dispositivos. Recientemente se ha lanzado un satélite científico con el objetivo de estudiar la resistencia en el espacio de varios dispositivos a base de SATc y se prevé el lanzamiento de un segundo satélite con dispositivos más complejos en 1996⁵⁹.

- **Bolómetros.** Un bolómetro es un detector de radiación de longitud de onda larga. El principio de funcionamiento de los bolómetros superconductores es el siguiente: la radiación incidente provoca un aumento de temperatura, lo que produce el paso al estado normal, con un cambio de resistencia considerable. Si el medio está polarizado, este cambio da lugar a una gran señal eléctrica. El empleo de bolómetros a base de SBTc tiene el inconveniente de la complejidad de utilización y estabilización de temperaturas de transición en la zona del He líquido. Los nuevos materiales resolverían este problema. Sin embargo para $\lambda < 15 \mu\text{m}$ hay excelentes detectores fotovoltaicos semiconductores, con los que los SATc no serían competitivos. Es para longitudes de onda $\lambda > 15 \mu\text{m}$, para las que los únicos detectores semiconductores disponibles tienen que ser enfriados con He líquido, dónde los SATc presentan un gran interés. Las prestaciones obtenidas con bolómetros fabricados a base de YBCO, tanto desde el punto de vista de la sensibilidad, como del tiempo de respuesta⁶⁰ son comparables a las de fotodetectores como el HgCdTe, con la ventaja de poder trabajar hasta $50 \mu\text{m}$ o más.
- **Dispositivos de electrónica digital.** Los dispositivos superconductores para la electrónica digital tienen, generalmente, como elemento básico las uniones Josephson (ver Apéndice). Las ventajas de tales dispositivos serían la baja disipación y la alta velocidad de conmutación. Existen ya algunas realizaciones a base de SBTc (Chips de memoria, convertidores analógico-digitales, puertas lógicas, microprocesadores, etc.)⁶¹, y también empiezan a estudiarse dispositivos a base de SATc, fundamentalmente de YBCO, dado el buen control existente en la producción y procesado de dicho material en forma de capa delgada. Sin embargo, quizás en este campo las perspectivas de aplicación son más reducidas, o al menos, más a largo plazo, dado el avanzado estado de la electrónica digital a base de semiconductores, producidos fácilmente y sin necesidad de enfriar.

1.2.- Capas delgadas de Bi-Sr-Ca-Cu-O

Inmediatamente después del descubrimiento y caracterización de los SATc bajo su forma de cerámica másica, numerosos equipos se han lanzado a la preparación de los mismos en forma de capa delgada, dadas las numerosas posibilidades de aplicación, como acabamos de ver en el apartado anterior. La puesta a punto del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en forma de capa delgada ha sido estudiada por una gran cantidad de equipos, lo que ha llevado a un gran control de las mismas. Sin embargo este material presenta una gran sensibilidad a la humedad, que degrada de manera acusada sus propiedades. En contraposición, el sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O presenta una gran estabilidad frente a la humedad. Pero la presencia de un cuarto catión y varias fases en este sistema, complican enormemente su procesado, y quizás por esto haya sido menos estudiado.

A continuación vamos a describir, en primer lugar, los compuestos de la familia Bi-Sr-Ca-Cu-O, para pasar, posteriormente, a comentar las principales técnicas de preparación de capas delgadas.

1.2.1.-La familia Bi-Sr-Ca-Cu-O: fases, estructura y propiedades

Poco tiempo después del descubrimiento de los compuestos de la familia YBCO, Michel y colaboradores⁶² anuncian superconductividad a 22 K en el compuesto Bi-Ca-Cu-O, exento de tierras raras. Esta publicación estuvo seguida rápidamente por la detección de transiciones superconductoras de 84 K y 110 K en el sistema más complejo Bi-Sr-Ca-Cu-O³⁵. En realidad, los compuestos responsables de esas transiciones superconductoras pueden englobarse dentro de una familia (la familia del Bi) en la que aparecen una serie de fases, las cuales pasamos a describir a continuación, teniendo en cuenta su estructura y propiedades.

1.2.1.1.- Fases presentes

El sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O ha sido descrito por Tarascon y colaboradores⁶³ mediante la fórmula general $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$ (donde δ indica la incertidumbre en el contenido

real de oxígeno), con n entero, si bien la composición nominal puede describirse de forma más realista por la fórmula $\text{Bi}_2(\text{Sr}_x\text{Ca}_{1-x})_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$, que tiene en cuenta las sustituciones catiónicas entre el Sr y el Ca. Los miembros de la serie con $n > 3$ no son termodinámicamente estables, siendo sólo posible sintetizarlos en forma de capas delgadas utilizando métodos de control capa por capa^{64,65}. Generalmente las distintas fases se designan en forma abreviada por la estequiometría catiónica, es decir, 2:2:n-1:n (o bien Bi-22n-1n, haciendo referencia a la estructura cristalina, que puede adaptarse a una estequiometría ligeramente desviada de la ideal). El material estudiado en el presente trabajo es la fase con $n = 2$, es decir, la 2:2:1:2, Bi-2212 o bien $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$.

Se han descrito, en la literatura, muchos métodos para la síntesis de las fases termodinámicamente estables de éste sistema ($n=1,2,3$). El método más generalizado consiste en la reacción en estado sólido de los óxidos y carbonatos de los elementos correspondientes, en las proporciones adecuadas, y tratados a temperaturas en un rango entre 840 y 890°C. Sin embargo, la fase Bi-2223 es difícil de sintetizar en forma monofásica, a pesar del uso de composiciones de partida y condiciones de tratamiento térmico variables. La sustitución parcial de Pb por Bi promueve y estabiliza la formación de ésta fase⁶⁶, aunque es necesario un tiempo de sinterización muy largo. Pero recientemente Beltrán y col.⁶⁷, mediante un procedimiento de liofilización de disoluciones acéticas han conseguido obtener la fase Bi-2223 con una pureza superior al 95% en un tiempo extraordinariamente corto (32 h).

1.2.1.2.- Relaciones estructurales

Numerosos equipos han determinado la estructura cristalina en este sistema^{63,68,69,70,71}. La característica principal es una estructura pseudotetragonal formada por un apilamiento de planos de óxidos, tal y como muestra la figura 1.3 para los tres primeros miembros de la serie.

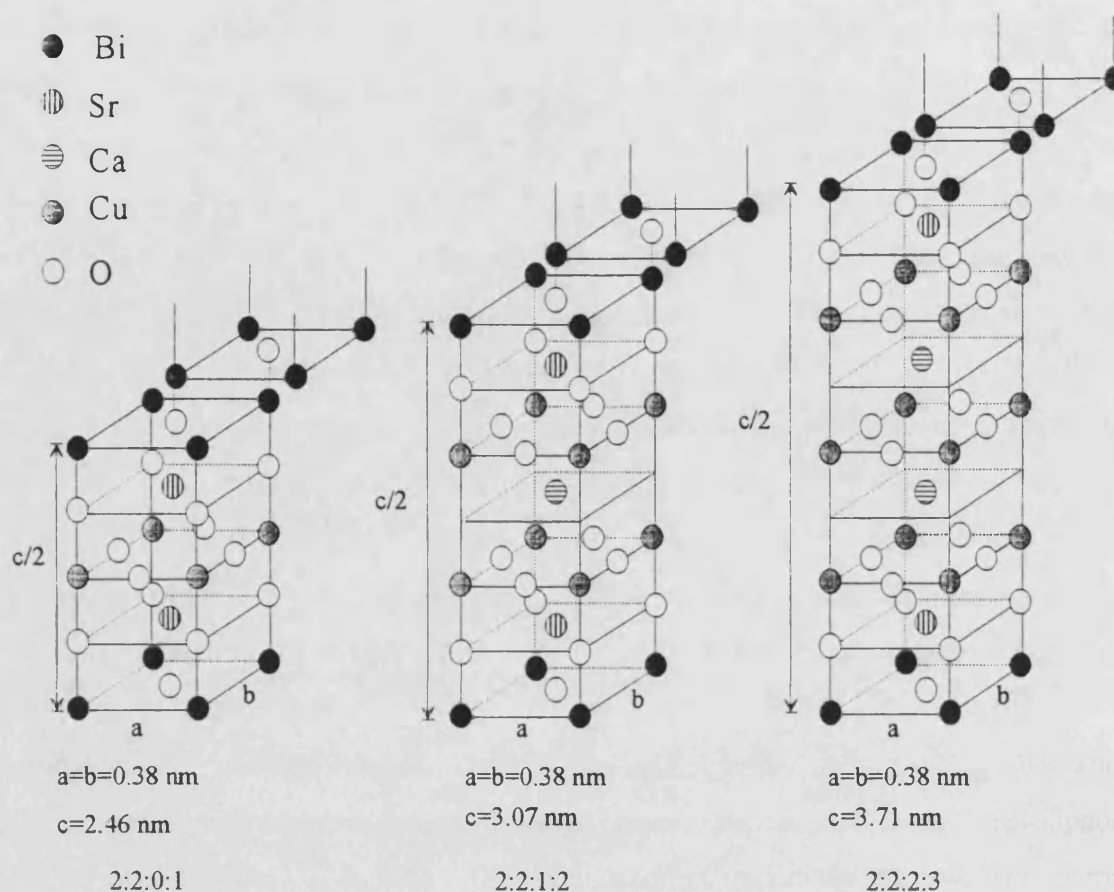


Figura 1.3.- Estructura cristalina de los tres primeros miembros de la serie Bi-2:2:n-1:n.

La estructura básica la forman dos subestructuras de altura $c/2$, cada una de las cuales tiene bloques tipo perovskita (la estructura básica perovskita la podemos ver en la figura 1.4), en los que los extremos están ocupados por cobre o bismuto y los centros por estroncio o calcio. Estas subestructuras están desplazadas una con respecto a la otra según una dirección paralela a la diagonal de los bloques perovskita. Por ésta razón, en realidad, los parámetros a y b de la malla, representados en la figura 1.3 deben multiplicarse por un factor $\sqrt{2}$, y por tanto tendríamos $a \approx b = 0.54 \text{ nm}$. En la figura 1.5 podemos ver la estructura de la fase Bi-2212, representada a lo largo de la zona (100)_p (donde el subíndice p se refiere a perovskita). En cada subestructura tenemos tres bloques tipo perovskita, que están representados por las líneas continuas. En la fase Bi-2201 hay dos bloques de este tipo y en la fase Bi-2223 hay cuatro.

Por otra parte, estudios de microscopía electrónica de alta resolución, difracción de rayos X y difracción de electrones^{72,73}, han puesto de manifiesto la presencia de una

los miembros de la serie serían: una subunidad $\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ de estructura tipo perovskita, que cambia de un compuesto a otro y una subunidad $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{O}_x$ de estructura tipo NaCl (considerando los átomos de Bi y Sr iguales), idéntica para todos ellos. La primera, en la que están los planos de cobre, es la subunidad superconductora, y la segunda es una reserva de cargas. De esta forma, la diferencia entre dos miembros consecutivos de la serie es la adición de un doble plano CaCuO_2 en la subunidad tipo perovskita, incrementando el parámetro c según la expresión aproximada: $c \approx 24.6 + 6.2 (n-1) \text{ \AA}$, $n=1,2,3,\dots$, manteniendo el mismo valor para a y b (5.4 \AA). La unidad superconductora está formada por una alternancia de planos CuO_2 y planos de Ca, salvo para el compuesto $n=1$ que no contiene Ca. En este compuesto el Cu está en verdadera coordinación perovskita, formando octaedros CuO_6 , con los oxígenos apicales en los planos Sr-O adyacentes. Para $n=2$ el octaedro se rompe, formándose dos grupos CuO_5 en disposición piramidal, separados por un plano de Ca. Para los compuestos con n superior, en los planos adicionales de CuO_2 , cada cobre está rodeado por cuatro oxígenos. En cuanto a la coordinación del Bi, hay una cierta incertidumbre, ya que parece haber un exceso de oxígeno, sin ninguna posición privilegiada, en los planos Bi-O⁷⁴.

1.2.1.3.- Propiedades

Como hemos dicho anteriormente, la diferencia entre los miembros de la familia del bismuto está en la subunidad $\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$, en donde n coincide con el número de planos de CuO_2 en la subunidad. Para los compuestos termodinámicamente estables de la serie, la T_c aumenta con el número de planos de Cu hasta $n=3$:

$$n = 1 \quad 2201 \quad T_c = 22 \text{ K}$$

$$n = 2 \quad 2212 \quad T_c = 85 \text{ K}^\dagger$$

$$n = 3 \quad 2223 \quad T_c = 110 \text{ K}$$

Para $n > 3$ la T_c decrece, aunque las T_c medidas no son probablemente las óptimas, dada la dificultad de síntesis de estos compuestos al aumentar n , lo que conlleva una

[†] Recientemente Li y col. (Phys. Rev. Lett. 72, 4033 (1994)) han obtenido un record de $T_c = 95 \text{ K}$ en multicapas 2212/2201.

mayor imperfección cristalina. Sin embargo, dada la variación de la concentración de cargas (huecos) con n , cabe pensar que, en cualquier caso la T_c debe disminuir al aumentar n a partir de $n=3$ ⁶⁵.

M. Rateau y col. han realizado medidas de efecto Hall ⁷⁵, en las que se pone de manifiesto una correlación entre la densidad de cargas y la temperatura de transición en las fases Bi-2212 y Bi-2223, tal como muestra la figura 1.6. Esta correlación se ha puesto también de manifiesto en otros SATc.

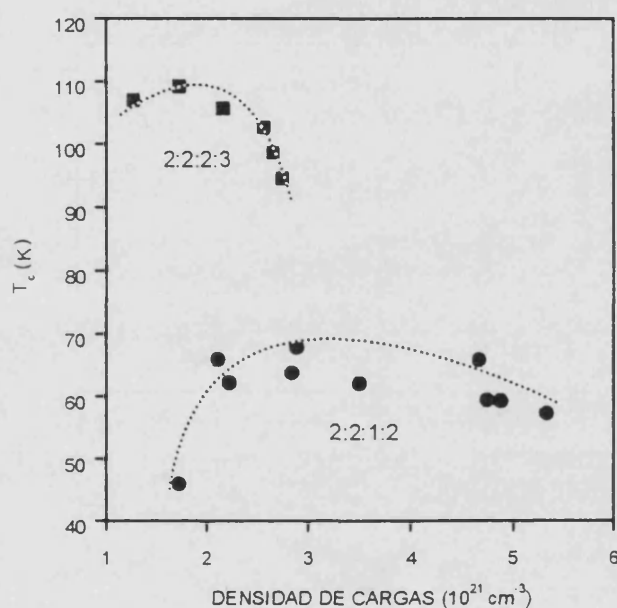


Figura 1.6.- Variación de la T_c con la densidad de cargas para los compuestos Bi-2212 y Bi-2223.

El efecto en la T_c de la estequiometría del oxígeno es importante, como han puesto de manifiesto diferentes autores ^{76,77}. El oxígeno en exceso con respecto a la estequiometría 2:2:1:2:8 (en la fase Bi-2212) es del orden de 0.2 por celda unidad. Este oxígeno parece residir en los planos Bi-O, siendo su principal papel el de aportar huecos a los átomos de cobre. Así, existen curvas $T_c = f(\text{huecos/Cu})$ con un máximo (90 K) para 0.2 huecos/Cu, pasando a 60 K para porcentajes de 0.25 o 0.1 ⁷⁸. En capas delgadas de BiSrCaCuO, es posible eliminar la transición superconductora mediante tratamientos en atmósfera reductora (H_2), pudiendo restablecer, e incluso mejorar la misma, haciendo un tratamiento en atmósfera de oxígeno ⁷⁹.

Una característica importante de esta familia es la gran anisotropía, incluso mayor que en el YBCO, que se manifiesta en muchas de las propiedades físicas, y notablemente

en las propiedades de transporte. En la figura 1.7 vemos las curvas de resistividad en función de la temperatura para un monocristal de la fase Bi-2212, medidas a lo largo del eje c y perpendicularmente a éste plano, según Nomura y col.⁸⁰. La anisotropía en la resistividad eléctrica es $\rho_{||}/\rho_{\perp c} \sim 100$ a 85 K, que resulta consistente con la anisotropía de la densidad de corriente crítica $J_{c\perp c}/J_{c||c} \sim 10$, a la luz de la teoría de Ginzburg-Landau⁸¹. Estos autores miden también el campo crítico superior, obteniendo valores de 0.3 T según el eje c y 17 T según el plano ab, y por lo tanto una anisotropía en el campo crítico superior $H_{c2\perp} / H_{c2||} \sim 60$ a 77 K.

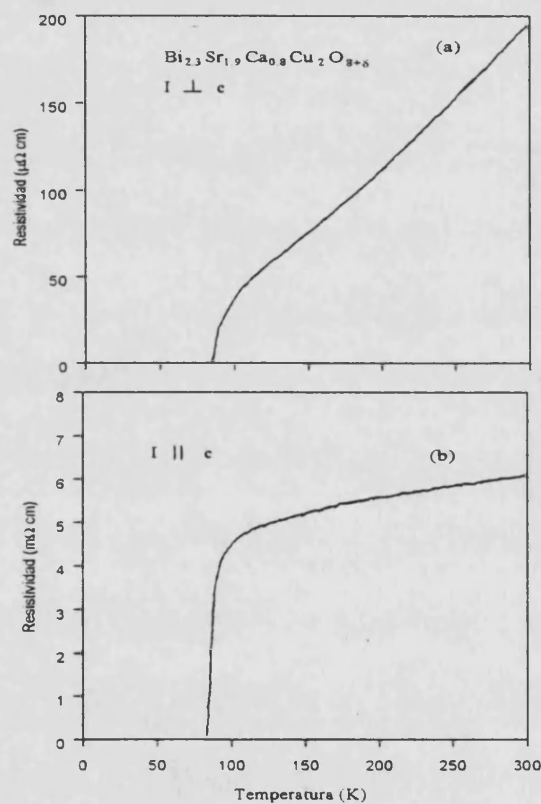


Figura 1.7.-Dependencia de la resistividad con la temperatura medida a) en el plano basal ab y b) a lo largo del eje c, para el compuesto Bi-2212.

Otra de las propiedades afectadas por la anisotropía es la longitud de coherencia que resulta ser mucho mayor en el plano a-b ($\xi_{ab} \sim 40 \text{ \AA}$) que a lo largo del eje c ($\xi_c \sim 1-2 \text{ \AA}$). Además, se observa un ligero aumento de la longitud de coherencia según c, al aumentar el número de planos de CuO₂, es decir, al pasar de un miembro al siguiente de la serie⁸².

El gap superconductor ha sido medido preferentemente en cristales de Bi₂Sr₂CaCu₂O_x, dada la posibilidad de conseguir una buena calidad de superficie.

Aunque ha sido medido mediante diferentes técnicas, la que parece dar una mayor resolución es la espectroscopía de fotoemisión. Los valores de la energía del gap medidos recientemente oscilan entre $2\Delta = 30$ meV y $2\Delta = 60$ meV, lo que conlleva una relación $2\Delta/k_B T_c = 4-8$, mucho mayor que el valor BCS correspondiente (3.5), lo que indica un régimen de acoplamiento fuerte para estos compuestos (al igual que para otros SATc). Pero lo más importante es que los recientes resultados de espectroscopía de fotoemisión con resolución angular⁸³ indican que el gap es fuertemente anisótropo, llegando incluso a anularse en una cierta dirección de la zona de Brillouin⁸⁴. Esta anisotropía tendría importantes implicaciones acerca de la simetría de la función de onda del par superconductor, si bien los resultados todavía no son definitivos.

En cuanto a las propiedades ópticas, Kim y col.⁸⁵ han puesto de manifiesto una anisotropía consistente con la de la resistividad, y comparable a la de otros cupratos. Por otra parte, el comportamiento infrarrojo en el estado normal presenta dos contribuciones: un pico de Drude y una estructura suplementaria importante en el infrarrojo medio, denominada banda del infrarrojo medio (MIB)⁸⁶, presente en todos los cupratos SATc, y cuyo origen no está todavía claro, si bien se han propuesto varios modelos⁸⁷. En cuanto al estado superconductor, las medidas de reflectividad en el infrarrojo lejano de capas delgadas de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$ ⁸⁸, ponen de manifiesto la presencia del gap superconductor, midiéndose un valor $2\Delta=35$ meV $\approx 6k_B T_c$, dentro del rango de valores medidos por fotoemisión.

1.2.2.- Principales métodos de preparación

Las principales técnicas de preparación de capas delgadas (espesor $\ll 1\mu\text{m}$) de SATc, y en particular del sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O son la pulverización catódica (sputtering), la evaporación, el depósito químico en fase vapor (CVD) y la ablación láser. Todas estas técnicas han sido utilizadas para la preparación de capas delgadas utilizando el crecimiento *ex situ*, en el que el depósito se realiza en vacío sobre un substrato a temperatura entre la ambiente y 300°C , siendo necesario un tratamiento térmico posterior a una temperatura próxima a la de fusión ($860^\circ-880^\circ\text{C}$) y en atmósfera de oxígeno para conseguir la cristalización de la fase superconductor. Pero poco a poco se

está imponiendo el modo de crecimiento *in situ*, en el que la capa cristaliza durante el proceso de depósito, realizado en atmósfera de oxígeno (10^{-2} -1 Torr, típicamente) y con el substrato a alta temperatura (pero inferior a la del tratamiento *ex situ*, generalmente entre 600 y 750°C). Ambos modos son compatibles con todas las técnicas de depósito, aunque la presencia de presiones de oxígeno elevadas en el modo *in situ* puede limitar o dificultar alguna de ellas.

A continuación pasamos a describir las características más relevantes de cada una de estas técnicas, particularizándolas a la preparación de capas delgadas de Bi-Sr-Ca-Cu-O.

Pulverización catódica

La pulverización catódica consiste en la producción de una descarga eléctrica continua (dc), alterna (ac) o de radiofrecuencia (rf) entre dos electrodos en presencia de un gas inerte, generalmente Ar, o bien O₂ (con cierta proporción de Ar), en cuyo caso la pulverización se denomina reactiva. En el cátodo se coloca un blanco del material, generalmente un disco sinterizado de Bi-Sr-Ca-Cu-O, de manera que los iones Ar⁺ producidos en la descarga son acelerados hacia el cátodo por la diferencia de potencial entre los electrodos, provocando la expulsión del material del mismo, que se deposita sobre un substrato. La aplicación de un campo magnético (pulverización magnetrón) aumenta la eficacia de la ionización, con lo que aumenta el rendimiento de la pulverización. Uno de los problemas de esta técnica es la repulverización de la propia capa delgada por los iones negativos del plasma, que afecta preferencialmente al Bi⁸⁹. Este problema puede resolverse con una geometría fuera de eje (off-axis) o bien realizando el depósito a una presión elevada (1.5 Torr)⁹⁰. Pero, puesto que el rendimiento de pulverización es diferente para cada elemento del cátodo, el ajuste de la estequiometría de los depósitos no es simple, lo que obliga, en ocasiones, a utilizar cátodos no estequiométricos. El empleo de sistemas multiblancos permite un control más preciso de la estequiometría de los depósitos, e incluso del depósito capa por capa, que permite la síntesis de los miembros de la familia del bismuto con $n > 3$ (hasta $n=7$)⁹¹.

Evaporación

Consiste en la evaporación de los constituyentes mediante calentamiento por efecto Joule o bien por cañón de electrones para los elementos o compuestos de alto punto de fusión. Esta evaporación puede realizarse de forma secuencial, utilizando, generalmente Bi y Cu metálicos, y los fluoruros de Sr y Ca, requiriéndose un tratamiento térmico posterior para cristalizar el depósito⁹². Otra alternativa es la coevaporación de los elementos metálicos (o bien alguno en forma de óxido, como por ejemplo el Bi_2O_3), lo que puede permitir la cristalización *in situ*, con el sustrato a alta temperatura y utilizando una fuente de oxígeno reactivo (plasma rf) cercana a la muestra⁹³. No es posible una evaporación congruente a partir de una sola fuente, salvo utilizando la técnica conocida como evaporación “flash”, en la que se inyecta polvo muy fino de BiSrCaCuO sinterizado en un crisol a alta temperatura, provocando la evaporación instantánea del mismo⁹⁴.

Una variante más sofisticada es la epitaxia por haces moleculares (MBE), en la que la evaporación de los metales se realiza mediante celdas de efusión tipo Knudsen, controladas por obturadores, permitiendo un depósito capa atómica por capa atómica. El uso de la difracción de electrones de alta energía (RHEED) durante el crecimiento, permite el control de depósito a nivel de la mitad de una celda unidad⁹⁵. La implementación de esta técnica para crecimiento *in situ* requiere el uso de una fuente de oxígeno reactivo, como por ejemplo el ozono⁹⁶, próximo al sustrato, permitiendo mantener un buen nivel de vacío durante el crecimiento. El uso de la técnica MBE ha permitido también el crecimiento de los miembros de la serie del Bi no estables termodinámicamente (hasta $n = 5$)⁹⁷.

Depósito químico en fase vapor

Esta técnica consiste en poner compuestos volátiles de los elementos a depositar en contacto, en las proximidades de un sustrato, para provocar una reacción química que libere los elementos deseados en la superficie del mismo. Los vapores precursores son conducidos hasta el reactor mediante un gas como el Ar o el He. El oxígeno se introduce

de forma independiente con el flujo deseado. Utilizando como precursores BiCl_3 , SrI_2 , CaI_2 y CuI , y una reacción asistida por plasma rf, Kimura y col.⁹⁸ han conseguido capas cristalizadas a baja temperatura (580°C), sobre sustratos de zafiro.

Una variante de la técnica consiste en el uso de precursores organometálicos (MOCVD), lo que permite reducir la temperatura de las fuentes, dada la baja temperatura de vaporización de estos compuestos. Los precursores generalmente empleados son $\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, $\text{Sr}(\text{DPM})_2$, $\text{Ca}(\text{DPM})_2$ y $\text{Cu}(\text{DPM})_2$, cuyas temperaturas de vaporización no superan en ningún caso los 250°C . El sustrato se mantiene a una temperatura entre 800 y 850°C durante el depósito, pero la obtención de la fase superconductora necesita un tratamiento térmico posterior⁹⁹. Endo y col.¹⁰⁰ consiguen el crecimiento *in situ* de capas de alta calidad, pero con una velocidad de crecimiento extremadamente lenta ($\sim 12 \text{ \AA/h}$).

Esta técnica puede ser prometedora para aplicaciones que necesiten capas delgadas superconductoras sobre grandes áreas o sustratos con formas complicadas.

Ablación láser

En esta técnica se puede partir del material estequiométrico ya oxidado, prensado y sinterizado en forma de disco, sobre el cual se focaliza un láser pulsado, con un flujo de energía de $1\text{-}10 \text{ J/cm}^2$, lo que provoca la expulsión del material en forma de plasma (denominado también pluma, por su forma), que se deposita sobre el sustrato, enfrentado al blanco. El uso, con éxito, de esta técnica para preparar capas delgadas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ¹⁰¹, ha abierto el camino para su amplia utilización en los restantes SATc, y en particular para el sistema del Bi. Guarnieri y col.¹⁰² utilizan un láser excímero de ArF, focalizado sobre un blanco de composición nominal 1122, para la formación, en dos etapas, de capas de la fase 2212, con una $T_{c0} = 78 \text{ K}$, sin embargo las capas contienen mezcla de fases. Aunque los láseres excímeros (ArF, XeCl, KrF) son los más ampliamente utilizados, Perrière y col.¹⁰³ ponen de manifiesto la posibilidad de empleo con éxito del láser Nd-YAG para depositar BiSrCaCuO . El principal problema de la técnica es la aparición de partículas de tamaño macroscópico (varias micras) en la superficie de los depósitos como consecuencia del proceso de ablación, pero tal como

pone de manifiesto el estudio realizado por Cheenne y col.¹⁰⁴, este problema puede ser corregido disminuyendo la longitud de onda del láser. Por otra parte, la técnica es fácilmente implementable para la preparación de multicapas o superredes de BiSrCaCuO capa por capa, utilizando diferentes blancos¹⁰⁵.

En el presente trabajo presentamos la preparación de capas delgadas del sistema de BiSrCaCuO mediante ablación láser. La elección de esta técnica obedece, fundamentalmente, a la fácil implementación de la misma para el crecimiento de materiales multicatiónicos a partir de un sólo blanco, reproduciendo con relativa facilidad la composición del mismo. Por otra parte, no se requiere un sistema de vacío sofisticado, y el depósito puede efectuarse en atmósfera de oxígeno, requisito indispensable para el crecimiento *in situ* de capas superconductoras.

CAPITULO II

Método Experimental

En este capítulo vamos a describir todas las técnicas experimentales utilizadas para la realización del presente trabajo. Empezaremos por la descripción de la preparación de las capas delgadas de BiSrCaCuO, desde una introducción sobre los fundamentos de la técnica de ablación con láser, hasta una descripción detallada de los dispositivos experimentales utilizados. A continuación describiremos los tratamientos térmicos a los que han sido sometidas las capas, para mejorar sus propiedades superconductoras. Y finalmente detallaremos todas las técnicas utilizadas para el análisis y caracterización de las capas obtenidas.

2.1.- Preparación de las capas delgadas

2.1.1.- La técnica de ablación láser

La técnica consiste en irradiar un blanco del material a depositar con pulsos de energía suficiente (del orden de 1 J/cm^2) procedentes de un láser pulsado (con el fin de obtener densidades de potencia más elevadas que con un láser continuo). El material expulsado en el proceso de evaporación se condensa sobre un sustrato paralelo al blanco. En la figura 2.1 se presenta un esquema del dispositivo.

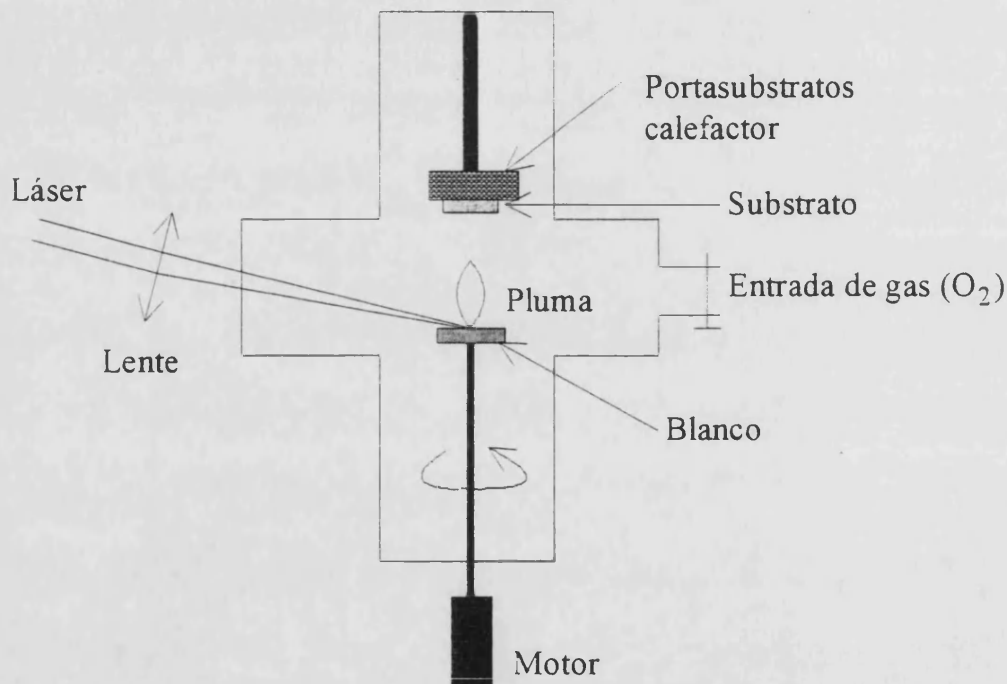


Figura 2.1.- Representación esquemática de un dispositivo de ablación láser.

El proceso de ablación láser puede descomponerse en tres etapas: i) la interacción láser-blanco que conduce a la vaporización del blanco, ii) la formación del plasma y su expansión hacia el sustrato, y finalmente iii) la interacción plasma-sustrato que conduce a la formación de la capa delgada. A continuación describiremos cada uno de estos procesos.

i) En la primera etapa, los parámetros del láser (longitud de onda, intensidad, duración del pulso y focalización del haz) y del blanco (densidad, composición y tamaño

de grano) juegan un papel importante. Superado un cierto umbral de energía, los fotones absorbidos en la región superficial del blanco provocan la formación de una capa fundida que se vaporiza^{106.107}. La energía aportada es tal, que el vapor emitido está constituido no sólo por átomos y moléculas neutros en estado excitado, sino también por iones, electrones y fotones. Todo este conjunto forma un plasma en forma de lóbulo, al que habitualmente se le denomina “pluma”. Focalizando el haz láser mediante una lente, se puede llegar a densidades de potencia considerables ($>10^8$ W/cm²), lo que permite evaporar materiales poco absorbentes. El BiSrCaCuO tiene un alto coeficiente de absorción (10^4 cm⁻¹ a $\lambda=1064$ nm) y por lo tanto puede evaporarse fácilmente mediante este método. El umbral de densidad de potencia para éste material es del orden de 25-50 MW/cm², dependiendo de la densidad del blanco, pero no de la longitud de onda¹⁰⁴. El uso de longitudes de onda corta (3^o o 4^o armónicos del láser Nd:YAG, a 355 y 266 nm, respectivamente, o láseres excímeros) minimiza la aparición de partículas de tamaño micrónico en la superficie de los depósitos. El origen de estas partículas se ha asignado clásicamente a la emisión desde la superficie del blanco de fragmentos líquidos de gran tamaño¹⁰⁸. En este modelo, y dado que el coeficiente de absorción del BiSrCaCuO aumenta para longitudes de onda decrecientes, el espesor de la capa fundida, y por lo tanto el tamaño de las partículas macroscópicas sería menor para longitudes de onda corta¹⁰⁹ (para las que la profundidad de penetración del haz es menor).

ii) Durante la segunda etapa, las propiedades del plasma (densidad y temperatura) y su expansión (distribución espacial y temporal de los componentes del plasma), dependerán de la naturaleza del gas y de la presión en la cámara de evaporación¹¹⁰. De hecho, las colisiones de las especies del plasma con el gas de la cámara (O₂ en nuestro caso, y en general para el crecimiento de óxidos en capa delgada, por un método de cristalización *in situ*), pueden reducir sustancialmente la velocidad y cantidad de material que llega al sustrato. Pero además, la presencia de especies reactivas creadas por reacciones de disociación en el plasma, pueden promover la producción de especies nuevas (como moléculas de óxidos) en la fase gaseosa. Así, se supone la existencia de efectos tanto mecánicos como químicos durante esta etapa, si bien estudios recientes de espectroscopía de la pluma han puesto de manifiesto el predominio de los efectos mecánicos¹¹¹. La distribución de especies en el plasma está centrada en la dirección

normal al blanco, siguiendo una variación más direccional que la de una evaporación térmica (distribución descrita por una ley $\cos(\theta)$), pudiéndose describir mediante una ley del tipo $\cos^n(\theta)$ ($n \sim 10$). La abertura angular de ese cono de emisión, puede ser diferente para cada especie, y este sería uno de los orígenes de la ausencia de transferencia exactamente estequiométrica del blanco al sustrato.

iii) La temperatura del sustrato y la presión de oxígeno son parámetros críticos en la última etapa del proceso. Una temperatura demasiado baja puede dar lugar a una cristalización incompleta del material depositado, mientras que si es demasiado alta puede dar lugar a la pérdida de algunos elementos. Por otra parte, la influencia termodinámica de la presión de oxígeno, ligada a la temperatura del sustrato, es determinante para asegurar la cristalización de la fase deseada. Pero no hay que olvidar el aspecto cinético de la presión de oxígeno, ya que si las especies llegan excesivamente energéticas al sustrato, pueden inducir pulverización (sputtering) y modificaciones superficiales de la capa durante su crecimiento.

2.1.2.- Los sistemas de crecimiento

Para la preparación *in situ* de capas delgadas de BiSrCaCuO, y en concreto de la fase Bi-2212, se han utilizado dos sistemas de ablación láser. El primero es un sistema instalado en el G.P.S. de la Universidad de París 6 y 7, y que denotaremos por las siglas ALP (Ablación Láser París). El segundo ha sido un sistema de ablación láser diseñado y montado en el Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Valencia, y que denotaremos por las siglas ALV (Ablación Láser Valencia). Vamos a describir cada uno de estos sistemas, haciendo especial énfasis en la descripción del sistema ALV, cuyo diseño y montaje constituye, de hecho, una importante parte del presente trabajo.

2.1.2.1.- Sistema de ablación láser ALP

La cámara de crecimiento

La cámara de ablación láser es una cámara de vacío en acero inoxidable con bridas tipo CF (UHV), y juntas tóricas de cobre en las uniones, salvo en la entrada del portasubstratos, que es una junta de vitón, dada la frecuencia con la que es utilizada dicha entrada. En la figura 2.2 podemos ver una foto de la misma.

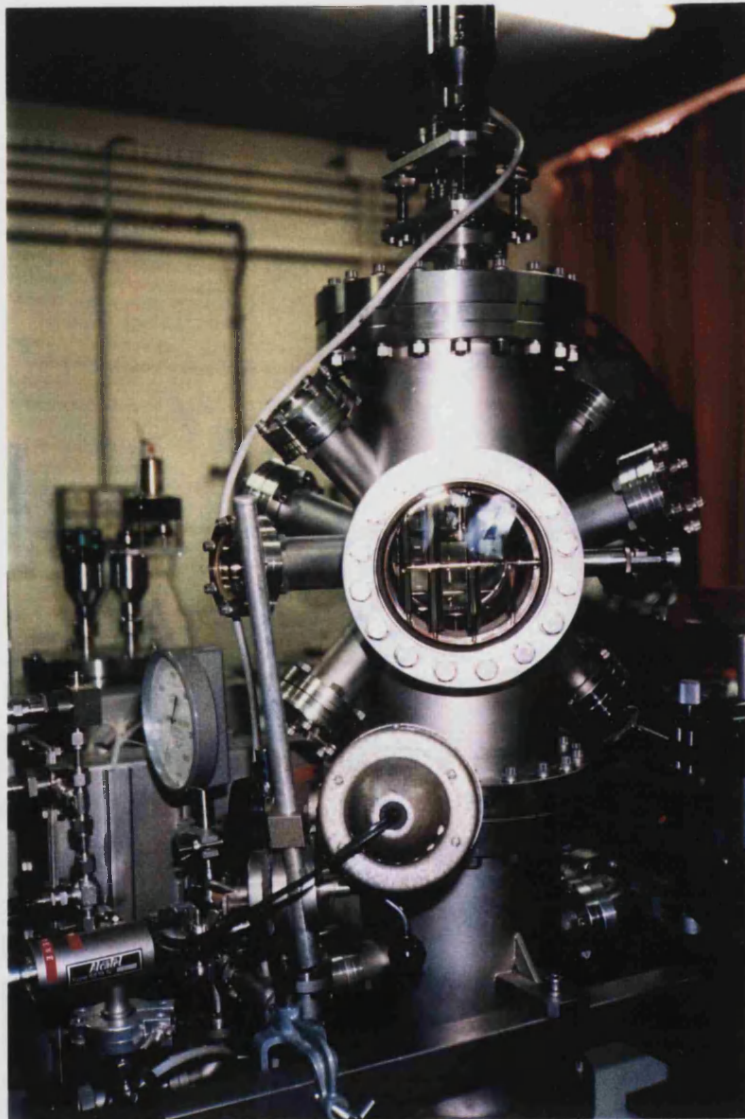


Figura 2.2.- Fotografía de la cámara de crecimiento del sistema ALP.

Los elementos que la completan son los siguientes:

- Una ventana de cuarzo para entrada del haz láser con un ángulo de 45° respecto de la vertical, junto con una serie de ventanas de visualización del proceso, y para la instalación de accesorios de medida.

- Dos pasos de corriente para la resistencia de calentamiento del portasubstratos, un paso de termopar para la medida de temperatura, y un paso rotatorio acoplado a un motor, para la rotación del blanco durante las irradiaciones del láser (varias revoluciones por minuto).

- Un portasubstratos calefactor de la casa RIBER, de dos pulgadas de diámetro, fijado a la cámara mediante un brazo en acero inoxidable, con elementos cerámicos de aislamiento. El elemento calefactor es una resistencia de platino-rodio, que permite alcanzar una temperatura máxima del orden de 750 a 800°C , en vacío. La vida media del filamento está limitada por la pérdida de rodio al calentar en atmósfera de oxígeno, siendo superior a 200 horas a 700°C y 0.1 mbar de O_2 . A 700°C la potencia que consume es de unos 200 W ($I=20$ A, $V=10$ V). La medida de temperatura se efectúa mediante un termopar de cromel-alumel, insertado en el cuerpo del portasubstratos, si bien la temperatura que mide no es ni la de la superficie del portamuestras ni la de la superficie del sustrato. La diferencia de temperatura entre la superficie y el termopar es inferior a 50°C , como han puesto de manifiesto medidas de pirometría óptica, que son, por otra parte, también medidas relativas, dado que no se conoce bien el poder emisor de la superficie para la longitud de onda utilizada. En cualquier caso, la temperatura utilizada como referencia para la preparación de las capas ha sido la leída por el termopar. El sustrato se pega a la superficie del portasubstratos mediante laca de plata, que asegura un buen contacto térmico.

- El portablancos es una pieza en acero inoxidable con un sistema de sujeción mecánica por presión, que asegura la fijación del blanco, en forma de disco compactado. Está colocado en posición vertical, así como el portasubstratos (enfrentado al anterior), y sujeto al brazo del pasamuros rotatorio, el cual puede ser orientado, de manera que es posible ajustar el punto de impacto del láser, sin tener que retocar la óptica del mismo.

- El sistema de vacío está constituido por una bomba rotatoria para el vacío primario (1 bar a 10^{-2} mbar), y una bomba turbomolecular para el vacío secundario (10^{-2} mbar a 10^{-8} mbar). El vacío límite que se alcanza es de 10^{-8} mbar, después de unas diez horas de bombeo. El uso de una válvula de estrangulamiento permite continuar el bombeo con la bomba turbomolecular al introducir el oxígeno (0.1 mbar), lo que permite un flujo dinámico del mismo.

- Hay tres medidores de vacío, para tres rangos de presión diferentes. Un manómetro de resorte (1 bar-10 mbar), para controlar la introducción de una presión importante de gas (generalmente O_2), un medidor capacitivo de membrana (1 mbar- 10^{-4} mbar), que permite controlar con precisión la presión de oxígeno durante el depósito (0.1-0.5 mbar) y un medidor tipo Pirani, para el alto vacío (10^{-3} - 10^{-9} mbar).

- Una línea de introducción de gas, controlada por una válvula cónica, de control micrométrico manual. La presión de oxígeno durante el depósito se fijaba de manera manual, ajustando la válvula de entrada de gas y la de estrangulamiento, para el control del bombeo de la bomba turbomolecular.

El láser

El láser utilizado con el sistema ALP es un láser Nd:YAG, suministrado por B.M.I., cuyo elemento activo es un cristal de óxido de ytrio y de aluminio, dopado con neodimio, y que proporciona pulsos de 7 ns de duración, con una frecuencia de repetición de 5 Hz. La longitud de onda fundamental de emisión del láser es de 1064 nm. El sistema óptico del láser se compone esencialmente de la cavidad láser, a cuya salida, el haz tiene 7 mm de diámetro. Este diámetro se aumenta al atravesar dos amplificadores (con sendos cristales Nd:YAG de 9 y 12 mm de diámetro) hasta 12 mm y una energía por pulso de 2.2 J para la longitud de onda fundamental. El haz puede atravesar cristales no lineales de KDP, que permiten generar armónicos de frecuencia doble, triple o cuádruple de la frecuencia fundamental, para trabajar a una λ de 532, 355 o 266 nm, respectivamente. Sin embargo, en la generación de armónicos el rendimiento no es del 100 %, lo que implica una disminución de la energía por pulso al disminuir la longitud de onda:

$\lambda_0 = 1064 \text{ nm}$	$E/\text{pulso} = 2.2 \text{ J}$
$\lambda = \lambda_0/2 = 532 \text{ nm}$	$E/\text{pulso} = 1 \text{ J}$
$\lambda = \lambda_0/3 = 355 \text{ nm}$	$E/\text{pulso} = 280 \text{ mJ}$
$\lambda = \lambda_0/4 = 266 \text{ nm}$	$E/\text{pulso} = 210 \text{ mJ}$

No obstante, dado que el haz está polarizado es posible disminuir estos valores mediante un atenuador óptico (lámina $\lambda/4$).

El haz láser es guiado hasta la cámara de ablación mediante espejos dielectricos, que reflejan cerca de un 100% la longitud de onda elegida, filtrando parcialmente los armónicos superiores. No obstante, al trabajar con el tercer armónico (355 nm, ultravioleta), queda un resto del segundo (532 nm, verde), que es eliminado mediante un diafragma, ya que los dos haces salen con una separación de casi 10 mm. El haz es finalmente focalizado mediante una lente de cuarzo, colocada antes de la ventana de entrada en la cámara, sobre la superficie del sustrato, a un ángulo de 45° . El uso de un láser de helio-neón, colineal con el anterior, permite controlar el punto de impacto sobre el blanco.

2.1.2.2.- Sistema de Ablación Láser ALV

La cámara de vacío

La cámara en la que se realiza el proceso de ablación es una pieza de acero inoxidable, en forma de T, con sistema de uniones LF, el cual permite conexión de componentes de vacío con diámetro de hasta 500 mm. El tamaño de la pieza es LF 250, con 261 mm de diámetro interior, 416 mm de longitud del brazo largo, y 208 mm de longitud del brazo corto (ver figura 2.3-a). La razón de elegir este tamaño es evitar un sobrecalentamiento de la cámara, al calentar el portasustratos hasta temperaturas del orden de 700°C . Como veremos más adelante, las ventanas de observación fueron selladas con juntas tóricas de perbunan o vitón, de tal manera que hay que evitar un excesivo calentamiento, no sólo por la limitación del calentamiento de las juntas, sino también por la posibilidad de que las dilataciones térmicas provoquen la fractura de las ventanas de vidrio o cuarzo.

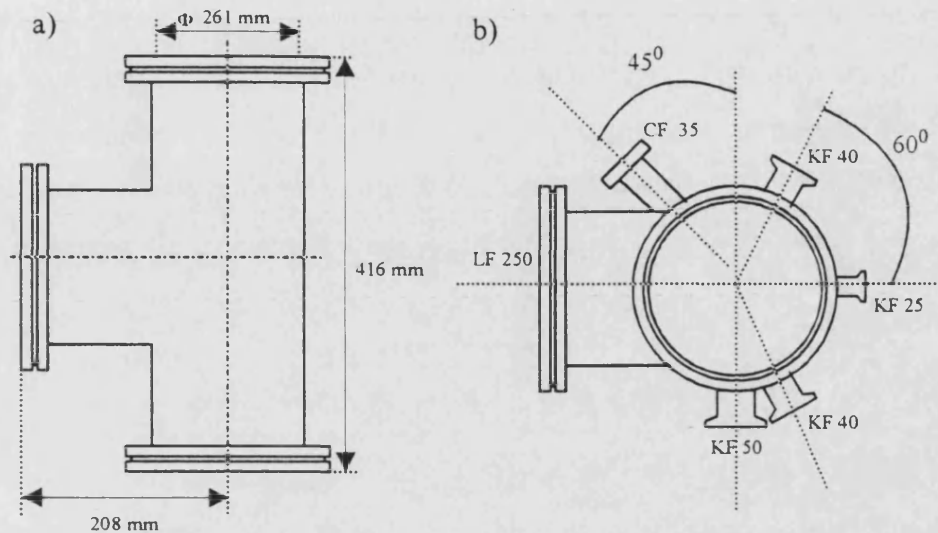


Figura 2.3.- Vistas frontal (a) y superior (b) de la pieza diseñada para la cámara de ablación del sistema ALV.

Esta pieza fue suministrada por la casa TELSTAR, y modificada en los talleres de la misma, en Terrassa, para adaptar cuatro bridas adicionales: dos bridas tipo KF 40 para adaptación de ventanas ópticas, montadas a 60° , una brida KF 50, para adaptación de una ventana de observación del proceso, una brida KF 25, para adaptación del pasamuros rotatorio que hace girar el blanco, y por último una brida CF 35, para la adaptación de la ventana de entrada del láser, tal y como muestra, en una vista superior, la figura 2.3-b.

Las bocas superior y lateral de la T se cierran con sendas bridas ciegas LF 250 de acero inoxidable, en las que se han practicado cuatro orificios de 26 mm para la adaptación de diferentes accesorios. Estas bridas se unen mediante un aro de centrado con junta tórica de vitón y anillo exterior de refuerzo, fijando las uniones mediante garras de apriete. En la boca inferior se instaló una brida de adaptación LF 250/CF 100, que permite la adaptación de la bomba turbomolecular de vacío.

Accesorios

- *Ventanas ópticas.* Las ventanas ópticas adaptadas a la cámara de crecimiento han sido diseñadas y realizadas enteramente en el taller del Departamento de Física Aplicada. Hay dos ventanas para realizar medidas ópticas, una ventana de observación y la ventana de

entrada del láser. Se trata de piezas en acero inoxidable, con brida de adaptación tipo KF y una ventana de cuarzo para entrada del láser y las medidas ópticas, y de vidrio para la observación. El esquema se reproduce en la figura 2.4. La ventana de cuarzo para entrada del láser está montada en un tubo de acero de 32 cm de longitud, de tal manera que la distancia entre la ventana y el blanco, en el que se forma el plasma, es de unos 60 cm. De esta forma se evita el depósito de material sobre la ventana, o al menos se reduce bastante.

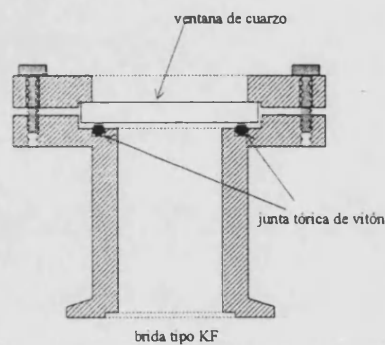


Figura 2.4.- Esquema de las ventanas ópticas diseñadas para el sistema ALV.

- *Pasos eléctricos y de termopar.* Por la entrada lateral de la cámara, en la que se instaló el brazo del portasubstratos, como veremos más adelante, se adaptaron un pasamuros eléctrico de 6 pines, con aislamiento de vidrio, montado sobre brida 40 KF con limitación de tensión/corriente de 1500V/15A, y un paso de termopar, que permite cuatro entradas, aisladas con pieza de alúmina. El paso del termopar se realiza practicando un orificio del diámetro del termopar en la parte central de vitón, asegurando la estanqueidad por compresión. (Este material fue servido por TELSTAR.)

- *Portablancos.* Previa a la instalación del portablancos propiamente dicho, se adaptó un paso rotatorio, en la entrada a la cámara diametralmente opuesta a la boca lateral de la T. Se trata de un paso rotatorio, con un vástago central de 12 mm de diámetro y una longitud total de 22 cm, guiado mediante rodamientos, con un par de 5 m·Kg y una velocidad máxima de operación de 300 vueltas/min (TELSTAR). A este paso se adaptó (en la parte externa) un motor síncrono, que permite girar el portablancos a una velocidad de 5 r.p.m. Al vástago del paso rotatorio, y en el interior de la cámara, se le adaptó una pieza en acero inoxidable, que permite la sujeción del blanco, gracias a la

presión ejercida por tres tornillos de acero inoxidable, colocados a 120°, y empujados por muelles, también de acero inoxidable (figura 2.5-a).

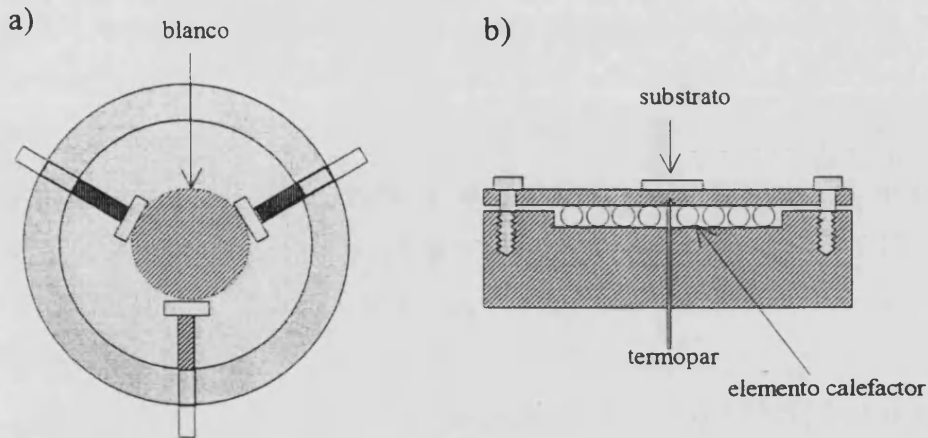


Figura 2.5.- Esquema del portablancos (a) y del portasubstratos (b), diseñados para el sistema ALV.

- *Portasubstratos*. Se trata de una pieza de acero inoxidable de 47 mm de diámetro exterior, con un alojamiento interior de 36 milímetros de diámetro y 1 mm de profundidad, para el elemento calefactor. Esta pieza se cierra con un disco de acero inoxidable de 0.7 mm de espesor y 47 mm de diámetro, sujeta mediante tres tornillos a la anterior, y que está en contacto íntimo con el elemento calefactor (ver figura 2.5-b). Sobre este disco es donde se fija con laca de plata el substrato de MgO, sobre el que se deposita la capa delgada. Aunque la temperatura se calibró a partir de la dependencia del gap de una muestra de GaAs con la temperatura, se introdujo un termopar de control por la parte interna del portasubstratos (ver fig. 2.5-b).

El portasubstratos va unido a un brazo formado por tres varillas de acero inoxidable de 120 mm de longitud. Este brazo está sujeto a un vástago, que permite un desplazamiento XYZ del mismo, de manera que es posible ajustar la posición del portasubstratos para que el material se deposite en el centro del mismo.

El elemento calefactor es un Thermocoax SEI 15/50 de extremos fríos, formado por una vaina metálica de inconel, y en el interior un hilo resistivo de níquel-cromo, para la parte caliente, y de cobre para la fría, aislados eléctricamente por polvo de MgO comprimido. La potencia máxima que admite es de 200 W, pudiendo llegar a una temperatura nominal de 1000°C a nivel de la superficie del elemento calefactor. La temperatura que puede alcanzarse a nivel de la superficie del portasubstratos depende del

contacto térmico, y en general será inferior. En nuestro caso se ha utilizado sin problemas hasta 750°C. El hecho de que el hilo resistivo esté blindado, facilita el uso de este tipo de elementos en presencia de atmósfera oxidante. La fuente de corriente utilizada para alimentar dicho elemento ha sido construida en nuestro laboratorio, y suministra una potencia máxima de 300 W.

El brazo del portasubstratos está montado en la brida que cierra la entrada del brazo corto de la T (brazo horizontal). Puesto que esta entrada tiene que abrirse y cerrarse con mucha frecuencia, se diseñó un sistema que permite deslizar dicha brida a lo largo de un carril, lo que facilita enormemente el proceso de apertura y cerrado de la cámara. En la fotografía de la figura 2.6 puede verse dicho montaje.

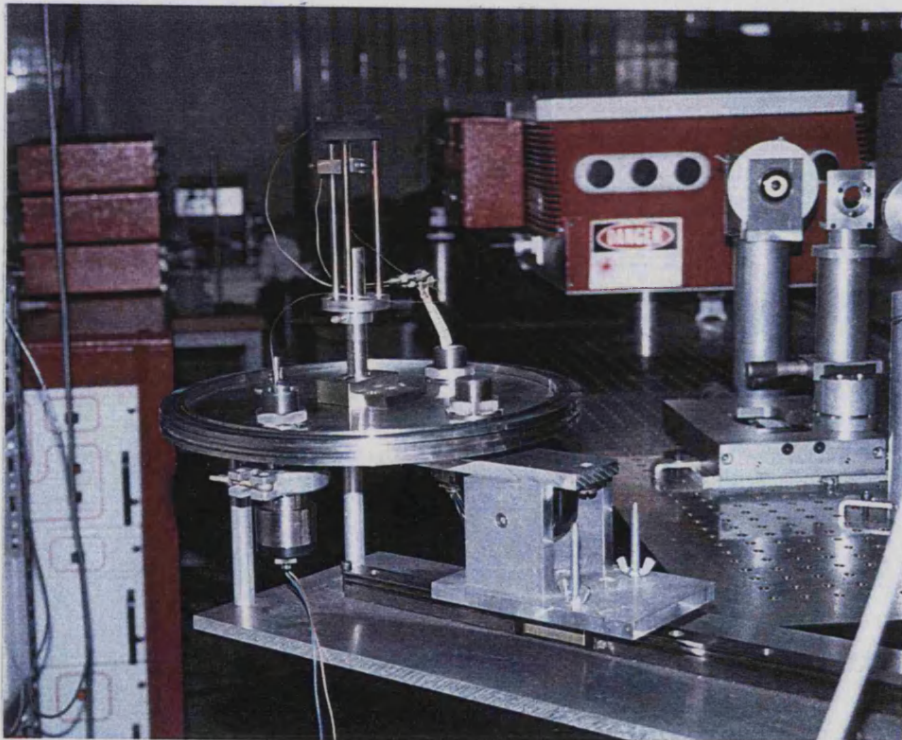


Figura 2.6.- Fotografía del dispositivo que permite la introducción y extracción del brazo del portasubstratos en la cámara.

- *Sistema de vacío.* Está formado por una bomba rotatoria de dos etapas, con una velocidad de bombeo de 5 l/s, que realiza el vacío primario, hasta unos 10^{-3} mbar. A partir de este valor se pone en marcha una bomba turbomolecular Varian modelo V200, con una velocidad de bombeo de 200 l/s, que permite alcanzar, después de varias horas de funcionamiento, una presión de 10^{-6} mbar.

- *Medidores de vacío.* Se utilizan tres medidores de vacío. Un medidor tipo Penning para el vacío primario (1 bar- 10^{-3} mbar); un medidor tipo Pirani para el vacío secundario (10^{-3} - 10^{-7} mbar); y finalmente, para controlar la introducción de fuertes presiones de oxígeno durante el descenso en temperatura, un manómetro de resorte (10 mbar-1 bar).

- *Entrada de gases.* Se han incorporado tres entradas de gas diferentes. Por una parte, hay una entrada de oxígeno controlada por una válvula electromagnética MKS modelo 248A, controlada por un controlador MKS 250C, conectado a su vez al medidor de presión. Esta válvula permite regular el flujo de gas para controlar la presión en la cámara en un rango entre 10^{-4} y 6 mbar. Las otras dos entradas están reguladas por válvulas manuales Veeco tipo VGS con brida KF 10 y boquilla para adaptación de una entrada de gas. Una de ellas permite la entrada de oxígeno, cuando es necesaria una presión elevada (1 bar). La otra permite la salida de oxígeno, para mantener, junto con la anterior, un flujo dinámico y también es la que permite la entrada de aire en la cámara para abrirla, una vez preparada la capa delgada.

El láser

El láser empleado es, como en el montaje ALP, un Láser Nd:YAG de B.M.I., que proporciona pulsos de 10 ns de duración con una frecuencia de repetición máxima de 10 Hz. No dispone de amplificadores, y el haz a la salida tiene un diámetro de 7 mm. Es posible, sin embargo, doblar, triplicar o cuadruplicar la frecuencia fundamental (1064 nm). Las energías disponibles por pulso, para cada longitud de onda son las siguientes:

$$\lambda_0 = 1064 \text{ nm} \dots\dots\dots E/\text{pulso} = 320 \text{ mJ}$$

$$\lambda = \lambda_0/2 = 532 \text{ nm} \dots\dots\dots E/\text{pulso} = 150 \text{ mJ}$$

$$\lambda = \lambda_0/3 = 355 \text{ nm} \dots\dots\dots E/\text{pulso} = 50 \text{ mJ}$$

$$\lambda = \lambda_0/4 = 266 \text{ nm} \dots\dots\dots E/\text{pulso} = 25 \text{ mJ}$$

La energía puede variarse gracias a un polarizador de calcita externo. Este polarizador está montado en un soporte diseñado y realizado en nuestro taller, que permite girar el polarizador, variando así la energía del haz a la salida.

El láser se focaliza dentro de la cámara mediante una lente de cuarzo de 75 cm de focal, pasando por un diafragma, antes de llegar a la ventana de entrada en la cámara de

vacio. También disponemos de un láser de He-Ne colineal, para controlar el punto de impacto sobre el blanco, en el interior de la cámara.

El montaje óptico. Reflectividad in situ

La cámara de ablación está montada sobre una mesa óptica de aluminio de 70x70 cm², realizada enteramente en nuestro laboratorio. En dicha mesa se ha realizado un montaje óptico, que permite introducir un haz de luz blanca modulada en la cámara y hacer una detección síncrona del haz reflejado. El montaje se esquematiza en la figura 2.7. Consta de una lámpara halógena, como fuente de luz blanca (F). Esta lámpara está alimentada por una fuente de corriente continua Oriel. La luz que sale de la fuente atraviesa una lente condensadora (L1), se refleja en un espejo plano (E1) y pasa por una lente colimadora (L2). Seguidamente se modula (M) a una frecuencia de 220 Hz y pasa por una lente de focalización (L3). Finalmente el haz es desviado por un segundo espejo plano (E2) hacia la ventana óptica de entrada. El haz reflejado por la muestra sale por la ventana óptica de salida y es focalizado por una lente (L4) en la entrada de un monocromador (MC), a cuya salida se coloca un detector de PbS (D). Las señales del detector y de referencia del modulador se llevan a un amplificador lock-in, ligado a un PC a través de una tarjeta de adquisición de datos controlada por un interface HPIB.

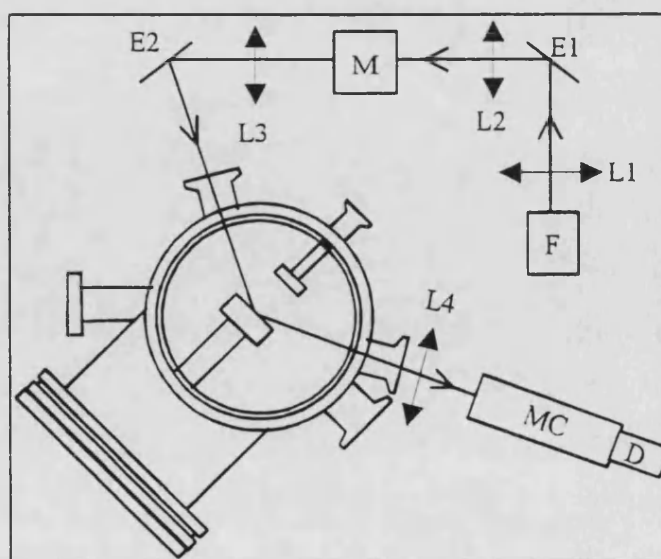


Figura 2.7.- Montaje óptico de reflectividad in situ.

Este montaje óptico nos ha permitido, en primer lugar, calibrar la temperatura del portasubstratos, estudiando la variación del gap con la temperatura para una muestra de GaAs, tal y como vamos a describir a continuación. Además se ha utilizado para medir la reflectividad durante el crecimiento de las capas delgadas de BiSrCaCuO.

Calibración de la temperatura del portasubstratos

La calibración de la temperatura del portasubstratos se ha hecho midiendo la variación del gap con la temperatura de una muestra de GaAs. Esta variación está bien estudiada y se puede ajustar a una ley de la forma¹¹²:

$$E_g(T) = 1.519 - \frac{5.408 \cdot 10^{-4} T^2}{T + 204} \quad (2.1)$$

la cual se puede invertir, para poner la temperatura en función del desplazamiento del gap con la temperatura, respecto del valor a temperatura ambiente:

$$T = \frac{A + \sqrt{A^2 + 816A}}{2} \quad (2.2)$$

$$A = 176.9 + \frac{\Delta E_g(T) \cdot 10^4}{5.408} ; \Delta E_g(T) = E_{g0} - E_g(T)$$

siendo E_{g0} el valor del gap a temperatura ambiente (en nuestro caso $T_{amb}=23.6\pm 0.3^\circ\text{C}$).

Así pues, la medida del desplazamiento del gap permite calibrar la temperatura en función de la potencia suministrada al elemento calefactor del portasubstratos.

Para medir una temperatura lo más próxima a la de la superficie del sustrato, se pegó, con laca de plata, una oblea de GaAs, de 60 μm de espesor y cortada en forma de cuadrado de 8x8 mm, sobre un sustrato de MgO, el cual se pegó a su vez con laca de plata sobre el portasubstratos. Con el montaje óptico descrito anteriormente se midieron los espectros de reflectancia del GaAs en función de la potencia suministrada al thermocoax. Para ello se midió la intensidad reflejada en función de la longitud de onda, en un rango entre 850 y 1350 nm. La figura 2.8 muestra los espectros de reflectancia para dos temperaturas diferentes, observándose el salto de reflectancia correspondiente al frente de absorción fundamental del GaAs.

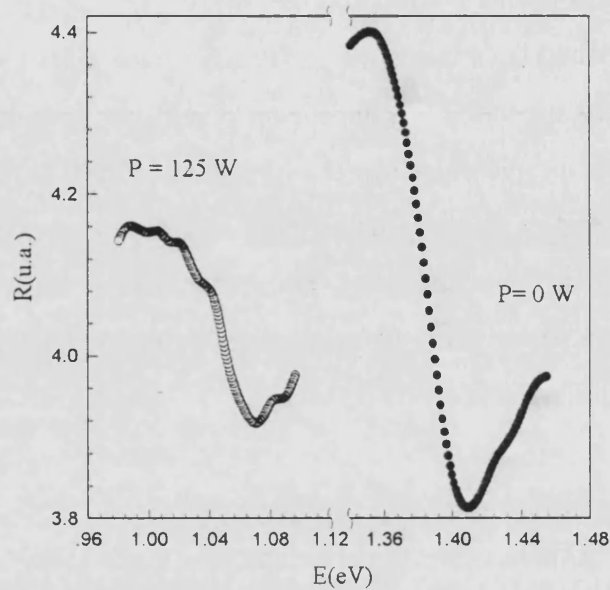


Figura 2.8.- Desplazamiento del gap de una muestra de GaAs al calentar el portasubstratos.

Utilizando la expresión 2.2 ha sido posible, pues, calibrar la temperatura en la superficie del substrato en función de la potencia suministrada al elemento calefactor. La curva de calibrado se presenta en la figura 2.9. La bajada de rendimiento que se observa a altas potencias, se debe a las pérdidas por radiación, que empiezan a ser importantes a partir de 500°C . Haciendo la representación en escala logarítmica, se puede ajustar la curva de calibrado mediante un polinomio de segundo grado (gráfica interior en fig. 2.9).

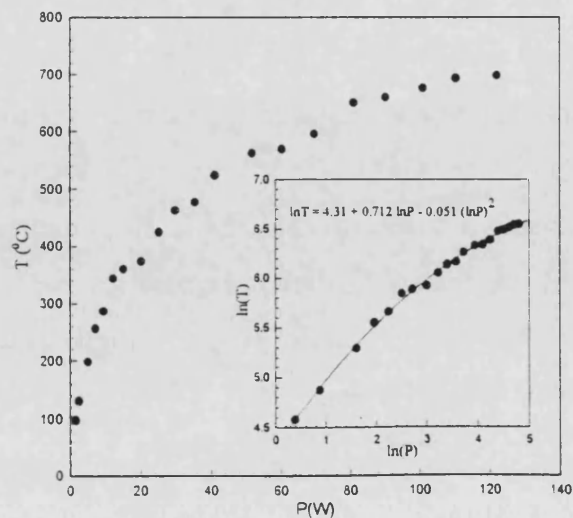


Figura 2.9.- Curva de calibrado temperatura-potencia del portasubstratos.

Reflectividad *in situ* de las capas

El montaje óptico ha permitido también hacer un seguimiento de la reflectividad de la capa durante el crecimiento de la misma. De hecho, la idea de estas medidas era, más bien, el estudio de la reflectividad de la capa en el proceso de oxigenación durante el descenso en temperatura y que permite pasar de una capa aislante a una capa conductora, observando el cambio de reflectividad que se produce. Sin embargo esto no ha sido posible, ya que hay una parte del haz que atraviesa la capa y llega a reflejarse en la laca de plata utilizada para pegar el substrato, interfiriendo con la señal de la muestra. Esta reflexión depende de la forma en la que queda extendida la laca de plata, y por lo tanto no es posible controlarla.

Sin embargo, la medida de la reflectividad *in situ* nos ha servido como control del crecimiento de las capas. Se ha elegido la longitud de onda más larga que permite el monocromador utilizado, ya que dicha longitud de onda se sitúa en el frente de reflectividad característico del comportamiento metálico. La figura 2.10 muestra la reflectividad de una capa (a una longitud de onda fija) en función del tiempo de depósito, en la que se observa un crecimiento monótono.

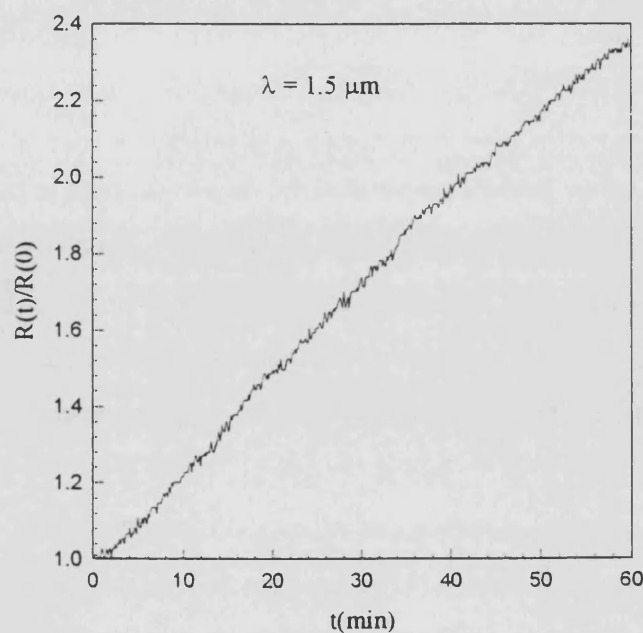


Figura 2.10.- Espectro de reflectividad durante el crecimiento de una capa delgada de BiSrCaCuO.

La figura 2.11 presenta una foto del montaje completo del sistema de ablación láser ALV, en el que pueden verse todos los elementos descritos anteriormente.

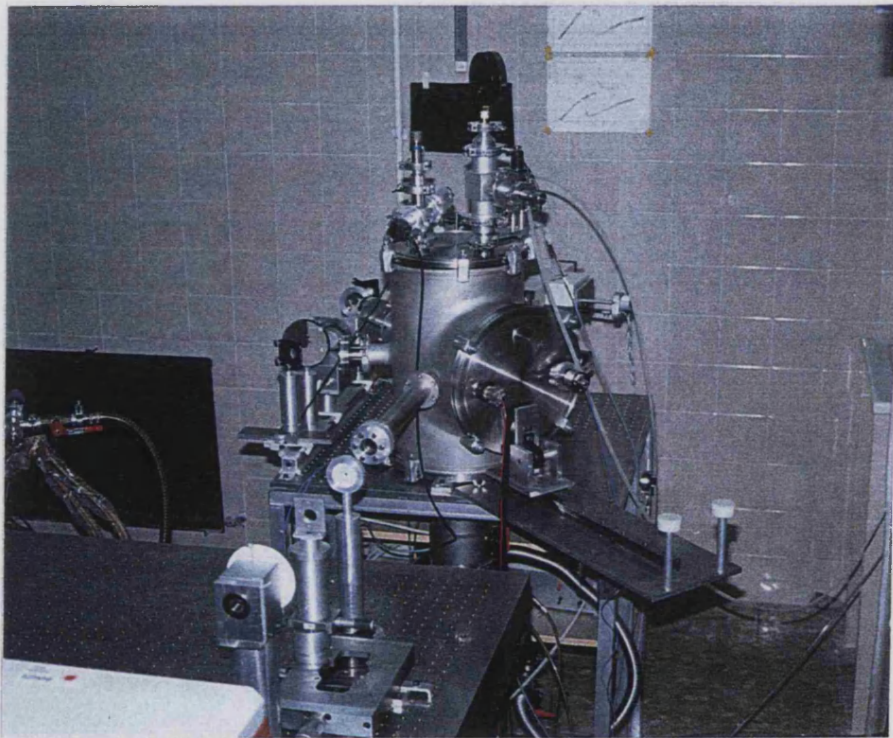


Figura 2.11.- Fotografía del sistema ALV completo .

2.1.3.- El blanco

Se han utilizado varios blancos como material de partida para la preparación de las capas delgadas de BiSrCaCuO . Consisten en blancos cerámicos de composición catiónica nominal 2:2:1:2 o 4:3:3:4, preparados por Mr Savary en el C.N.E.T. (Centre Nationale d'Etudes de Télécommunication) de Bagneux (Francia) y por el Prof. Eduardo Martínez Tamayo en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Valencia.

La síntesis del material se realiza por el método cerámico, esquematizado en la figura 2.12, para la síntesis de Bi-2212. Los precursores de partida son Bi_2CuO_4 , $\text{CaCuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{SrC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y CuO . Dichos productos se mezclan íntimamente, formando

una suspensión con isopropanol y se llevan a un pulverisetter. La mezcla así obtenida se somete a un tratamiento térmico de 860° en aire, durante 48 horas. El producto así obtenido se caracteriza por difracción de rayos X, para asegurar la formación de la fase Bi-2212. Este material se compacta por prensado, para formar un disco de 25 a 50 mm de diámetro y de 3 a 5 mm de grosor. A continuación, a esta pastilla se le vuelve a dar un tratamiento térmico, en las condiciones anteriormente citadas. Finalmente, el blanco se introduce dentro de la cámara de ablación, sujetándolo al portablancos mediante el sistema mecánico.

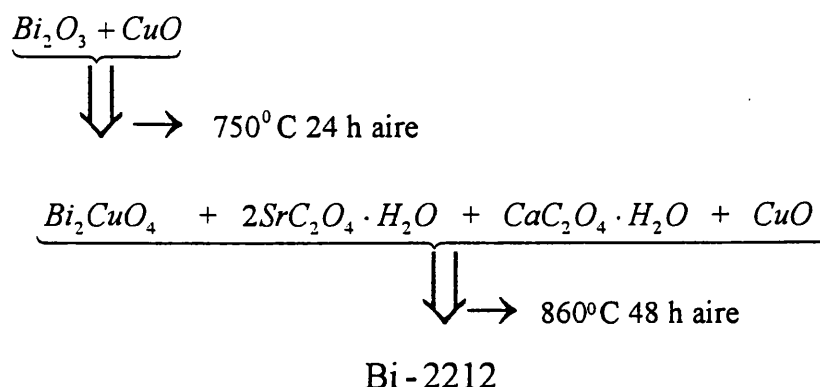


Figura 2.12.- Esquema de la síntesis de Bi-2212 por el método cerámico.

2.1.4.- El substrato

Entre las consideraciones más importantes en el procesado de capas delgadas de calidad está la elección de un substrato adecuado. En principio, un buen substrato debería cumplir los siguientes requisitos:

- una superficie lisa, limpia y libre de maclas u otras inhomogeneidades estructurales;
- adaptación de parámetros de red con los del material a depositar;
- compatibilidad química;
- adaptación de coeficientes de expansión térmica;
- ausencia de transformaciones de fase entre la temperatura ambiente y la temperatura de depósito o de tratamiento térmico, y en el caso de capas delgadas

superconductoras de SATc, también en el rango de temperaturas de funcionamiento (-150°C a -269°C).

- propiedades eléctricas compatibles con las aplicaciones. Este punto es particularmente importante en el caso de los SATc, para las aplicaciones en el campo de las microondas, que imponen que el sustrato tenga una constante dieléctrica pequeña ($\epsilon < 20$) y una tangente de pérdidas también pequeña ($\tan \delta < 10^{-2}$).

En la tabla 2.1 presentamos las propiedades de los sustratos más comúnmente utilizados, para crecer capas delgadas de SATc, y en particular de BiSrCaCuO.

Substrato	estructura	a (nm)	ϵ	$\tan \delta$	$\alpha(10^{-6} \text{ K}^{-1})$	PF(°C)
SrTiO ₃	cúbica (perovskita)	0.3905	> 1000	> 0.2	10	2080
LaAlO ₃	romboédrica (perovskita)	0.3793	26	$6 \cdot 10^{-4}$	~10	2100
LaGaO ₃	ortorrómbica (perovskita)	0.3890	26	-10^{-3}	-10	1750
MgO	cúbica (NaCl)	0.4213	10	$9 \cdot 10^{-3}$	12	2800
YSZ	cúbica	0.5140	25	$5,4 \cdot 10^{-3}$	10	2700
Al ₂ O ₃ (zafiro)	trigonal	0.4758	9	$< 10^{-4}$	7	1370
Si	cúbica (diamante)	0.5431	12	$< 10^{-4}$	4	1150

Tabla 2.1[†].- Principales parámetros físicos de los sustratos más empleados para la preparación de capas delgadas superconductoras .

El SrTiO₃ posee una buena adaptación de parámetro de red con el BiSrCaCuO ($\Delta a/a = 2,5\%$), sin embargo no es un buen candidato para las aplicaciones en microondas,

[†] a = valor del parámetro de red a; ϵ = constante dieléctrica; $\tan \delta$ = tangente de pérdidas (generalmente en la banda X, a 300 K); α = coeficiente térmico de dilatación; PF = punto de fusión.

no puede obtenerse en grandes dimensiones, y resulta uno de los más caros (~20000 pts/cm²).

El LaAlO₃ y el LaGaO₃, tienen un parámetro de red bien adaptado con el del BiSrCaCuO ($\Delta a/a=0.2\%$ y $\Delta a/a=2\%$, respectivamente), sus constantes dieléctricas son relativamente pequeñas, son menos caros que el SrTiO₃, sin embargo, presentan una transformación de fase a 880 K y 420 K, respectivamente. Estas transformaciones dan lugar a la aparición de maclas en las capas delgadas depositadas sobre estos sustratos, lo que disminuye considerablemente la densidad de corriente crítica de las mismas¹¹³.

El MgO es más fácilmente disponible, su precio es más asequible que el del titanato de estroncio (~3000 pts/cm²), y su comportamiento en el rango de microondas es bastante aceptable, sin embargo la adaptación del parámetro de red respecto del BiSrCaCuO es peor, $\Delta a/a = 10\%$.

El óxido de zirconio estabilizado con ytrio (YSZ) se utiliza frecuentemente como lámina barrera, para permitir el depósito sobre sustratos en los que, de lo contrario, se produciría difusión entre la capa y el sustrato.

El zafiro y el Si están disponibles a gran escala, sus constantes dieléctricas son compatibles para las aplicaciones de microondas, son relativamente baratos, pero presentan una fuerte interacción con la capa, lo que obliga al uso de láminas barrera, complicando el proceso de crecimiento de la capa delgada sobre estos sustratos.

De todos estos sustratos, ninguno satisface todos los requerimientos citados anteriormente como ideales, lo que obliga a sacrificar ciertas propiedades en favor de otras. Los más utilizados entre todos ellos para el crecimiento de capas delgadas de BiSrCaCuO son el SrTiO₃ y el MgO. Sin embargo, para los estudios de retrodifusión elástica de iones (RBS) es conveniente la utilización de un sustrato ligero, cuya señal RBS no se superponga con la de la capa. En el caso del SrTiO₃, el hecho de tener un catión en común con el BiSrCaCuO, presenta problemas para la medida de composición de las capas.

El sustrato empleado en el presente trabajo ha sido exclusivamente el MgO (001), en forma de plaqueta de 1x1 cm² y 0.5 mm de espesor. Su elevado punto de fusión (ver tabla 2.1) y la equilibrada estructura iónica de su plano superficial (001) le da una gran estabilidad, incluso a 700°C. Antes de su colocación en el portasustratos no se le dio

ningún tratamiento especial, salvo una limpieza con acetona o etanol, siendo más efectiva la posterior limpieza a 700°C en vacío previa al depósito. Para su fijación en el portasubstratos se utilizó laca de plata, dejando secar durante unas dos horas antes de cerrar la cámara y hacer vacío.

2.1.5.- Las condiciones de crecimiento

Parámetros del láser

- Longitud de onda del láser: 355 nm (3^{er} armónico). Esta elección está motivada por el hecho de que la utilización de la frecuencia fundamental o el 2º armónico conduce a la presencia de partículas de tamaño micrónico sobre la superficie de los depósitos. Por otra parte, la utilización del 4º armónico es más complicada y además se dispone de menos energía por pulso.
- Frecuencia de repetición: 5 Hz. Esta es la máxima posible en el caso del láser utilizado en el sistema ALP, y ha sido conservada también en el láser del sistema ALV (para el que es posible llegar hasta 10 Hz).
- Densidad de potencia sobre la superficie del blanco: ~50-100 MW/cm², lo que conduce a una velocidad de depósito de ~1-2 nm/min, o bien ~ (0.5-1)×10⁻² nm/pulso.

Condiciones de depósito

- Vacío límite previo: 10⁻⁶-10⁻⁸ mbar
- Presión de O₂ durante el depósito: 0.05-0.5 mbar
- Temperatura del sustrato: 680°C-750°C
- Distancia blanco-sustrato: 5 cm
- Sustrato: MgO (001) de 10×10×0.5 mm³
- Blanco: los descritos en el apartado 2.1.3

La figura 2.13 presenta la línea de estabilidad presión-temperatura para la fase Bi-2212¹¹⁴. Como vemos, a una presión de 1 bar la fase es estable hasta una temperatura de

unos 880°C. Sin embargo a una presión en torno a 0.1 mbar este límite decrece hasta 750°C. Así pues, nuestras temperaturas de crecimiento están dentro del límite de estabilidad, para la presión de oxígeno utilizada. Conviene mencionar que la síntesis del material másico se hace en condiciones extremas de temperatura (860-880°C) y a alta presión de oxígeno (1 bar). Estas condiciones son también las de síntesis de las capas delgadas mediante un método *ex situ*. Por tanto estas condiciones de síntesis menos extremas, junto con un crecimiento fuera de equilibrio, parecen ser las principales diferencias entre el método de crecimiento *in situ* frente al método *ex situ*.

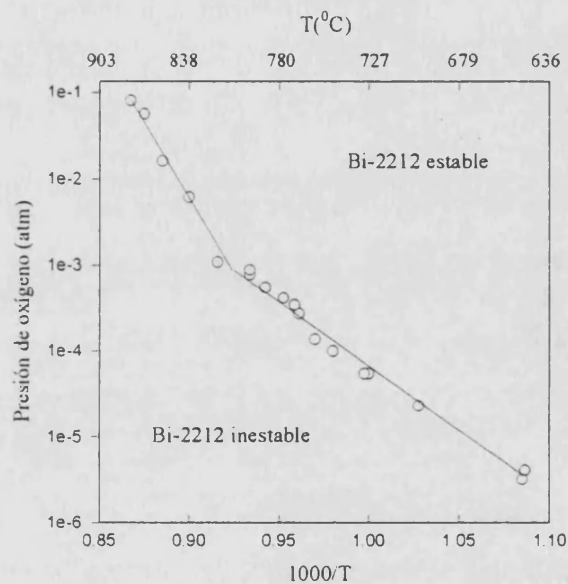


Figura 2.13.- Diagrama de estabilidad de la fase Bi-2212 (Ref. 114).

Condiciones de descenso en temperatura

Una vez acabado el depósito, se realizaron dos tipos de descenso en temperatura desde la temperatura de depósito hasta temperatura ambiente: un *descenso en vacío*, gobernado fundamentalmente por la inercia térmica del portasubstratos, y un *descenso en atmósfera de oxígeno*.

El protocolo de *descenso en vacío* tanto para las muestras preparadas con el sistema ALP como para las preparadas con el sistema ALV, fue el siguiente:

1. Acabado el depósito se mantienen las condiciones de presión y temperatura durante 10-15 min.

2. Se apaga el horno, dejando enfriar la muestra por inercia térmica, y al mismo tiempo se pone en marcha el sistema de vacío.
3. Al llegar a temperatura ambiente se abre la cámara y se extrae la muestra.

Se ensayaron varios protocolos de *descenso en atmósfera de oxígeno*, los cuales pasamos a describir:

Protocolo A: - Manteniendo la presión de oxígeno de depósito, se baja la temperatura hasta 300 °C.

- Se introduce una presión de oxígeno de 0.5 bar, durante una hora
- Se apaga el horno y al cabo de una hora se hace vacío.

Protocolo B: - Manteniendo la presión de oxígeno de depósito, se baja la temperatura hasta 500 °C.

- Se introduce una presión de oxígeno de 0.2 bar y se deja enfriar, apagando el horno, hasta la temperatura ambiente.

Protocolo C: - Se introduce oxígeno hasta una presión de 1 bar y descendemos la temperatura hasta 350 °C.

- Después de 1h 30 min se apaga el horno y se hace vacío.

Protocolo D: - Se introduce oxígeno hasta una presión de 1 bar, y se baja la temperatura hasta 500 °C.

- Después de 30 min se apaga el horno, manteniendo la presión de oxígeno.
- A los 30 min se hace vacío.

En realidad todos estos protocolos tienen en común la introducción de una presión importante de oxígeno durante el descenso en temperatura, que se hace desde la temperatura de depósito hasta una temperatura intermedia (300 o 500 °C) y después hasta la temperatura ambiente. Los protocolos A y B se aplicaron a las muestras preparadas con el sistema de crecimiento ALP, mientras que los protocolos C y D se aplicaron a las preparadas con el sistema ALV. Los protocolos A y C, por una parte y B y D por otra, son de hecho similares. Se diferencian básicamente en que la introducción de la atmósfera de oxígeno se hace una vez alcanzada la temperatura intermedia, en el caso de A y B, mientras que en C y D, se hace durante el descenso hasta la temperatura intermedia. En el primero de los casos, hay que recordar que la introducción de oxígeno

a alta temperatura estaba limitada por la vida media del portasubstratos calefactor (resistencia de platino-rodio).

2.2.- Tratamientos térmicos

Las capas cristalizadas *in situ*, fueron posteriormente sometidas a dos tipos de tratamiento térmico. En primer lugar se realizaron tratamientos térmicos a baja temperatura (300°-350°C) con el objeto de modificar el contenido de oxígeno y mejorar las propiedades superconductoras de las capas, sin producir modificaciones de tipo estructural.

A la vista de los resultados obtenidos, los cuales presentaremos en el capítulo IV, se realizaron tratamientos térmicos en condiciones más próximas a la cristalización *ex situ* ($T > 700^{\circ}\text{C}$).

Vamos a describir en primer lugar los hornos utilizados y a continuación detallaremos los dos tipos de tratamiento térmico.

Descripción de los hornos

Se han utilizado dos hornos para realizar los tratamientos térmicos. El primero (Horno A) permite tratamientos en atmósfera controlada y estaba instalado en el G.P.S. de la Universidad de Paris 6-7. En el segundo (Horno B) se realizaron los tratamientos térmicos en aire y es un horno instalado en el Laboratorio de Crecimiento Cristalino del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Valencia. A continuación describimos cada uno de los dispositivos.

Horno A

Se trata de un horno tubular horizontal de cuarzo, con resistencia de Kantal, cuyo esquema podemos ver en la figura 2.14. El flujo de gas se realiza, bien por una ligera sobrepresión, bien por bombeo con una bomba de vacío primario (rotatoria). La muestra se introduce a través de una cámara, colocándose sobre un navecilla de cuarzo, montada en un varilla también de cuarzo, que puede desplazarse hasta el interior del horno mediante un sistema de imanes exteriores, lo cual permite introducciones y extracciones

rápidas. La temperatura se mide mediante dos termopares; uno de ellos está situado en el cuerpo del horno, justo a nivel del tubo de cuarzo, y el otro en el interior del horno, unos centímetros por debajo de la navicilla de cuarzo en la que está la muestra. La diferencia entre las dos lecturas es del orden de unos 15°C . La presión puede variar entre 50 y 1000 mbar y la temperatura entre 20°C y 900°C .

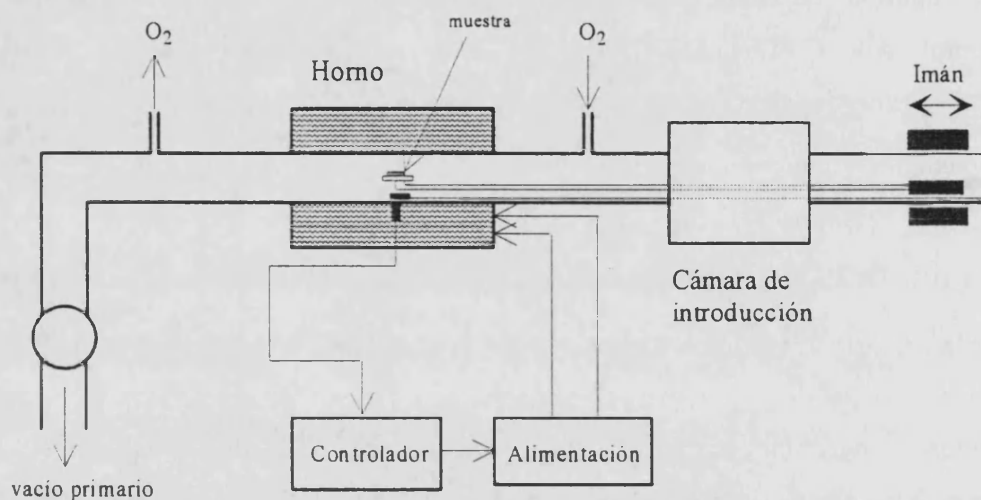


Figura 2.14.- Esquema del Horno A.

Horno B

Se trata también de un horno tubular horizontal, de resistencia de Kantal, con el tubo central de alúmina, abierto por ambos lados. El horno está protegido de las corrientes de aire mediante una cámara que contribuye a la estabilidad de la temperatura. La introducción de la muestra en el horno se hace de forma manual, colocando la muestra en una navicilla de alúmina, la cual se apoya directamente sobre el tubo del horno y se desplaza hacia el interior. El termopar de control (T1) está situado justo a nivel del tubo, en la parte inferior. Otro termopar (T2), a la altura del eje del cilindro, por encima de la muestra (figura 2.15), permite una clara determinación del gradiente radial. De esta manera podemos afirmar que la temperatura de la muestra está, como máximo, entre la lectura de T1 y T2. La diferente forma de medir la temperatura puede originar diferencias de lectura de un horno al otro del orden de 10 a 20°C .

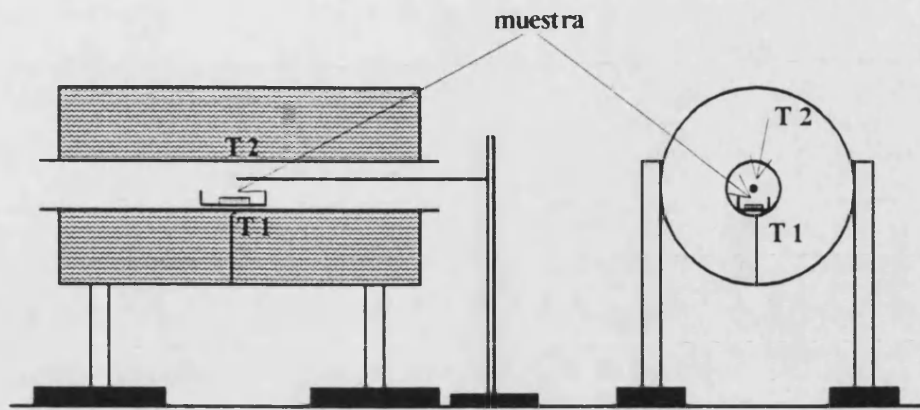


Figura 2.15.- Esquema del Horno B.

Tratamientos a baja temperatura. Control in situ de la resistencia eléctrica

Los tratamientos a baja temperatura (entre 300 y 350°C) se han realizado con el objetivo de modificar únicamente el contenido de oxígeno de las capas, para mejorar las propiedades superconductoras de las mismas. Estos tratamientos se han realizado en el Horno A, generalmente en atmósfera de oxígeno (a una presión de 1 bar), si bien alguna muestra se trató en atmósfera reductora (vacío). Se ha utilizado como control, en dichos tratamientos, la medida *in situ* de la resistencia eléctrica de la muestra en función del tiempo de duración del recocido. Para ello se preparó un portamuestras consistente en un tubo de cuarzo terminado en una parte plana, en el que se coloca la muestra. Por medio de cables de plata, con blindaje térmico, dispuestos en el interior de la “caña” de cuarzo, se llevan los cuatro contactos eléctricos necesarios para una medida por el método de cuatro puntos (descrito más adelante, en el apartado 2.3.4), dos de los cuales se utilizan para la inyección de la corriente (1-10 μA) y los otros dos para la medida de la diferencia de potencial. El protocolo de medida consiste en la introducción de la muestra, con los contactos eléctricos incorporados, en la cámara de introducción. Una vez estabilizada la temperatura de tratamiento a la presión de oxígeno deseada, con ayuda del sistema de imanes se introduce rápidamente la muestra hasta la zona caliente del horno, y se empieza a medir la resistencia eléctrica de la muestra en función del tiempo. La muestra se extrae rápidamente, una vez finalizado el tratamiento térmico.

Tratamientos a alta temperatura

Los tratamientos térmicos a alta temperatura ($\geq 700^{\circ}\text{C}$) se han realizado tanto en el Horno A como en el B. A estas temperaturas ya no es posible una medida *in situ* de la resistencia eléctrica. La muestra se introduce rápidamente en la zona caliente, lo que provoca un descenso de la temperatura de hasta 100°C . Con el fin de evitar oscilaciones térmicas que pudieran distorsionar el tratamiento térmico, se produce una recuperación controlada de la temperatura del horno empleando un ajuste PID (proporcional, integral y diferencial) en un tiempo de unos 5 minutos. En cualquier caso, el tiempo de recocido se contabiliza desde que se introduce la muestra hasta que se saca. La extracción es rápida, pasando rápidamente desde la temperatura de tratamiento hasta temperatura ambiente. Este tipo de descenso en temperatura es el que mejores resultados da para muestras crecidas por un método *ex situ*⁷⁹, y ha sido empleado también para nuestras capas delgadas crecidas *in situ*.

En el Horno A, la temperatura máxima de tratamiento fue de 872°C . De hecho, esta fue la temperatura de tratamiento óptima para el crecimiento *ex situ* de capas delgadas de BiSrCaCuO en un estudio anterior⁷⁹, utilizando el mismo horno. Sin embargo en el horno B, la temperatura máxima ha sido de 850°C ; por encima de este valor la capa se evapora, es decir se supera el punto de fusión del material. Esto está de acuerdo con la diferencia en la calibración de la temperatura, como hemos dicho antes, de 10 a 20°C , propia del sistema de medida.

2.3.- Las técnicas de caracterización de las capas

En esta sección, vamos a describir las técnicas utilizadas para la caracterización de las capas. Describiremos con cierto detalle la técnica RBS, puesto que, por una parte, ha sido una técnica ampliamente utilizada en el presente trabajo, y por otra parte, porque es, quizás, una de las menos conocidas en España; desgraciadamente, y yo diría, incluso, incomprensiblemente, no disponemos en nuestro país de esta técnica, que como veremos, ofrece un amplio abanico de posibilidades en el estudio de la superficie de los sólidos. Esta técnica se ha empleado para la medida de composición, espesor y estudio estructural de las capas. El estudio de estructura cristalina ha sido complementado mediante medidas de difracción de rayos X. La microscopía electrónica de barrido nos ha permitido estudiar el estado de morfología superficial. Y finalmente, el estudio de las propiedades superconductoras de las capas se ha realizado mediante la caracterización eléctrica (resistencia en función de la temperatura) y magnética (susceptibilidad magnética AC en función de la temperatura) de las mismas.

2.3.1.- *Espectrometría de iones retrodispersados elásticamente (RBS)*

La espectrometría de iones retrodispersados elásticamente (Rutherford Backscattering Spectrometry, RBS) es una técnica cuantitativa que permite la obtención de la concentración de átomos presentes en una muestra siempre que se presenten unas condiciones favorables: compuestos en forma de capa delgada depositados sobre sustratos ligeros. Esta técnica presenta varias ventajas: una de las más atrayentes es su carácter no destructivo, entendiéndose por ello, que no es necesario erosionar la superficie de la muestra para obtener un perfil en profundidad, ya que las partículas retrodispersadas contienen información de la zona cercana a la superficie hasta una profundidad del orden de micras. Otra de las ventajas es la posibilidad de realizar la cuantificación de los espectros para obtener el espesor y la composición de las muestras, sin necesidad de usar patrones. Por otra parte el uso de la técnica en el modo canalización, permite estudiar la estructura cristalina de las muestras. Los principales

inconvenientes son que no aporta información química de las películas, la resolución es baja para los elementos más ligeros y necesita uniformidad lateral, al menos del orden del área del spot ($\sim 1 \text{ mm}^2$).

Básicamente la técnica consiste en situar la muestra a analizar en la trayectoria de un haz monoenergético de iones, procedentes de un acelerador de iones, con una energía del orden de MeV. Los iones interactúan con la muestra de modo que la mayoría de ellos la atraviesan y una pequeña fracción es retrodispersada elásticamente por los átomos presentes, a distintas profundidades. Estos iones retrodispersados son detectados y analizados para obtener su espectro en energía. Este espectro permite acceder a la naturaleza y distribución en profundidad de los elementos presentes en la muestra, como vamos a ver a continuación.

Factor cinemático. Separación de masas

Cuando los iones incidentes colisionan con los átomos del blanco, son retrodispersados con una energía E_1 menor que su energía inicial E_0 , debido a la transferencia de una cierta cantidad de energía al blanco. Considerando el proceso de colisión como un proceso elástico (lo cual podemos hacer si la energía de los iones incidentes es mucho mayor que la energía de enlace de los átomos del blanco y menor que la energía necesaria para producir reacciones nucleares) y aplicando la conservación de energía y momento, podemos relacionar las energías del ion incidente y del ion retrodispersado a través de lo que se conoce como *factor cinemático*:

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (2.3)$$

siendo M_1 la masa del ion incidente, M_2 la masa del blanco dispersor y θ el ángulo de desviación de la partícula incidente.

Por lo tanto la energía de las partículas dispersadas se puede poner como:

$$E_1 = K(\theta, M_1, M_2) E_0 \quad (2.4)$$

lo cual nos dice que, fijadas las condiciones experimentales, es decir (M_1, θ, E_0) , la energía de las partículas dispersadas (en negrita) sólo depende de la masa de los átomos dispersores (en negrita), por lo que su medida permite la determinación de la naturaleza

de los elementos presentes. De este modo la escala de energías puede ser transformada en una *escala de masas*, tal y como esquematiza la figura 2.16.

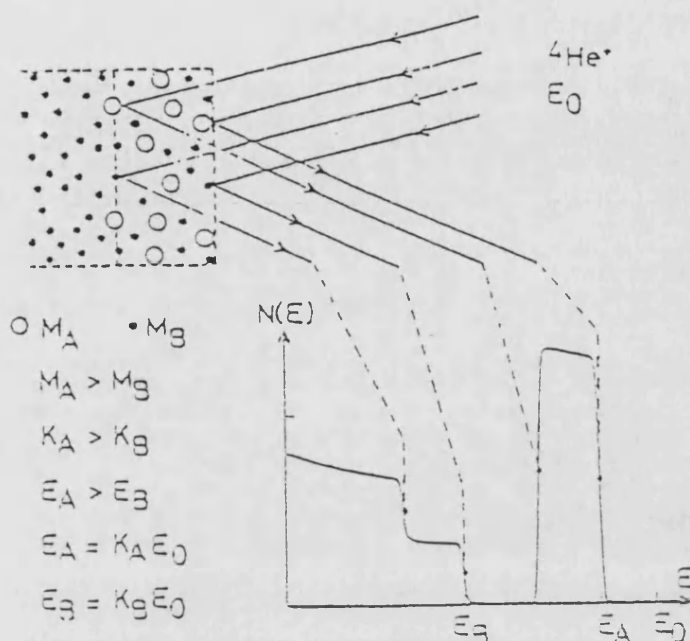


Figura 2.16.- Esquema básico de la obtención de un espectro en energía, en el caso de la retrodifusión elástica de iones de una capa delgada A_xB_y sobre un sustrato B.

La resolución en masa depende de diversos factores. Es máxima para un ángulo de detección $\theta = \pi$, por esta razón se coloca el detector a un ángulo lo más próximo a 180° (generalmente 165°), con la única limitación, claro está, del tamaño finito del detector, que no debe interceptar el haz incidente. También es posible aumentar la resolución en masa aumentando la masa del ion incidente, pero esto limita la detección de átomos con masa menor que la del ion incidente. Por esta razón se utilizan iones ligeros, que permiten analizar la mayor cantidad de elementos posible. Otro de los factores que pueden aumentar la resolución en masa es la energía de los iones incidentes. La limitación, en este caso, está en evitar que se produzcan reacciones nucleares. Por todo ello, generalmente, se utilizan iones de $^4\text{He}^+$ (partículas α) de 2 MeV de energía.

Sección eficaz de frenado. Resolución en profundidad

Los iones que no son retrodispersados en superficie penetran en el material y pierden energía a lo largo de su recorrido. Estas pérdidas de energía se deben, en el rango de

energías considerado (400 KeV-2,5 MeV) a las interacciones con los electrones del medio. Como la pérdida de energía de los iones retrodispersados en profundidad es mayor que la de los retrodispersados en superficie, la medida de la energía de salida permite localizar los átomos que han producido la retrodispersión.

Desde un punto de vista cuantitativo, en lugar de la pérdida de energía con la profundidad, dE/dx , se utiliza la *sección eficaz de frenado*, definida de modo que la contribución de cada átomo a la pérdida de energía es independiente y aditiva:

$$\varepsilon = \frac{1}{N} \frac{dE}{dx} (\text{eV} \cdot \text{cm}^2) \quad (2.5)$$

donde N es la densidad (en átomos/cm²) del material considerado.

La diferencia de energía entre una partícula retrodispersada en superficie y otra retrodispersada a una profundidad x se puede poner como:

$$\Delta E = N[\varepsilon] x \quad (2.6)$$

donde $[\varepsilon]$ es un factor que depende de las secciones eficaces de frenado en el camino de entrada y de salida, que se denomina *factor de frenado*. La relación 2.6, relaciona, pues, la escala de energías con una *escala de profundidad*, lo que nos permite en el análisis cuantitativo, la determinación del espesor y del perfil de concentraciones en profundidad.

El principio de aditividad de las secciones eficaces de frenado (las interacciones del ion incidente con los átomos del medio pueden considerarse desacopladas) permite obtener la pérdida de energía en un medio compuesto como suma de las pérdidas en los elementos constituyentes, ponderadas por su abundancia en el compuesto. Esto se conoce como *ley de Bragg*.

La pérdida de energía implica una pérdida del carácter monoenergético del haz, y esto limita la resolución de la técnica RBS, ya que la determinación de la masa del átomo dispersor a partir del factor cinemático se vuelve incierta. Además, la distribución energética del haz se ensancha a medida que el haz atraviesa una profundidad mayor, fenómeno que se conoce como *straggling*. Sin embargo, es posible describir esta distribución en energía del haz con una gaussiana, cuya anchura varía con el espesor (modelo de Bohr). Este modelo describe satisfactoriamente el fenómeno de *straggling*, que se presenta, fundamentalmente, en muestras gruesas.

Sección eficaz de dispersión. Determinación de composiciones

El número de partículas detectadas está relacionado con la concentración a través de la sección eficaz de colisión, $d\sigma/d\Omega$. Si consideramos la dispersión coulombiana de los núcleos, ésta sección eficaz viene dada por la *sección eficaz de Rutherford*, para dos núcleos de masas M_1 y M_2 y números atómicos Z_1 y Z_2 , en una dispersión de ángulo θ y siendo E la energía de la partícula incidente:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4 \left(\left\{ 1 - [(M_1 / M_2) \sin \theta]^2 \right\}^{1/2} + \cos \theta \right)^2}{\sin^4 \theta \left\{ 1 - [(M_1 / M_2) \sin \theta]^2 \right\}^{1/2}} \quad (2.7)$$

que para el caso de $M_1 \ll M_2$ adopta la conocida forma

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \approx \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{1}{\sin^4(\theta / 2)} \quad (2.8)$$

La característica más notable de la sección eficaz de dispersión de Rutherford es su proporcionalidad con el cuadrado del número atómico del ion incidente, Z_1 y del átomo blanco, Z_2 ; como consecuencia, la técnica presenta una excelente sensibilidad para elementos pesados, y pobre en cambio para los elementos ligeros. También es importante señalar su dependencia en E^{-2} , que provoca un incremento en el número de cuentas cuando disminuye la energía de los iones incidentes (antes de la colisión), es decir, cuando la retrodispersión se produce a profundidades mayores.

La ley de Rutherford permite la determinación de la composición de los elementos presentes en la muestra si todos los parámetros de la expresión 2.8 son conocidos. Pero incluso si ese no es el caso, esta determinación es posible mediante el uso de una referencia en la que el número de átomos es conocido, y que puede, por lo tanto servir de patrón.

Simulación de espectros. El programa RUMP

El hecho de disponer de expresiones analíticas, tanto para la sección eficaz de frenado como para la sección eficaz de dispersión, permite la simulación de espectros

RBS mediante programas de ordenador, facilitando la interpretación de espectros o ayudando a diseñar condiciones experimentales óptimas para el análisis de una muestra.

El programa de simulación utilizado en el presente trabajo ha sido el programa RUMP (RBS Utilities and Manipulation Package), desarrollado en la Universidad de Cornell por L.R. Doolittle¹¹⁵. Se basa en la simulación de películas definidas mediante un número finito de subcapas, cada una de ellas de composición uniforme, pudiendo variarse de una a otra el espesor y composición. Los espectros representan el número de cuentas normalizadas, frente a la energía. Esto significa que los cálculos se realizan a partir de las condiciones experimentales utilizadas para el registro del espectro. El programa normaliza el número de cuentas, dividiendo por aquellos factores que no dependen de la naturaleza de la película, sino del dispositivo experimental, haciendo posible la comparación de espectros registrados en distintos días.

En definitiva, si tenemos una muestra $A_{n_1}B_{n_2}C_{n_3}.....$ el programa calcularía el número de partículas retrodispersadas con energía E , según la expresión

$$N(E) = \sum_{i,j} n_i(x_j) \sigma_i [E(x_j)] N_{x_j} Q \Omega \quad (2.9)$$

donde x_j es el espesor de la subcapa j , N_{x_j} es la densidad de átomos por unidad de área en la capa j , Q es el número de partículas incidentes y Ω es el ángulo sólido subtendido por el detector.

Una de las principales causas de imprecisión en la simulación de espectros radica en la falta de datos para el cálculo de la sección eficaz de frenado. El programa RUMP utiliza una expresión polinómica en E de quinto grado para la expresión de $\varepsilon(E)$. Los ajustes por mínimos cuadrados se realizan a partir de los resultados experimentales en el rango de 350-3500 keV publicados por Ziegler¹¹⁶. Aplicando la aditividad lineal de la sección eficaz de frenado para materiales compuestos (ley de Bragg), podemos definir ε para cada subcapa.

Uno de los aspectos más notables de este programa es la posibilidad de simular la resolución del detector creando un analizador multicanal que distribuye el número de cuentas total por subcapa teniendo en cuenta las condiciones de contorno impuestas por la altura y energía de los extremos de las subcapas. El programa también permite

El alto voltaje de aceleración en la terminal del acelerador se genera por medio de una cinta aislante en movimiento muy rápido que transporta carga desde potencial cero hasta la terminal. Los iones son generados por una fuente de radiofrecuencia y acelerados en una columna aislante que se mantiene a una presión de $\sim 10^{-6}$ Torr. La corriente de descarga entre una serie de puntos, denominados puntos de corona, es usada para estabilizar el voltaje en la terminal.

La RBS requiere un haz de iones altamente estabilizado en energía (± 2 keV). Las fluctuaciones en el voltaje terminal pueden corregirse mediante el uso de un sistema de retroalimentación. La energía del acelerador se calibra usando reacciones o resonancias nucleares. La reacción $^{27}\text{Al}(p,\gamma)^{28}\text{Si}$ se produce a una energía que se conoce con mucha precisión, lo cual nos lleva a una calibración absoluta de la energía del haz.

La corriente de iones que inciden sobre el blanco se mide por integración de corriente, lo que nos permite controlar la cantidad de iones incidentes.

El detector es un diodo de barrera Schottky de silicio, colocado a un ángulo de 168° y a una distancia de 15 cm del blanco. La dispersión angular del haz en el detector se reduce colocando un diafragma o rendija.

La primera etapa de amplificación de la señal se realiza mediante un preamplificador sensible a la carga que proporciona una forma mínima de pulso pero que conserva una máxima relación señal-ruido. El amplificador principal crea pulsos de forma conveniente para optimizar la resolución. La amplitud de cada pulso es proporcional a la energía de la partícula incidente en el detector. La adquisición de datos, almacenamiento y visualización se realiza mediante un analizador multicanal (MCA) que opera en el modo de análisis de altura de pulsos (PHA). El espectro RBS se acumula midiendo la amplitud de cada señal (causada por una partícula que llega al detector) y almacenándola en una dirección de canal (o número de canal) que es proporcional a la altura del pulso.

La cámara en la que se introducen las muestras se mantiene a una presión $\sim 10^{-6}$ Torr. Las muestras se colocan en una regleta colocada sobre una guía, que permite desplazar dicha regleta para poder estudiar cada una de las muestras. El movimiento de la regleta se realiza mediante un motor paso a paso. Las posiciones de las distintas muestras se toman en referencia a un cristal de cuarzo que se pone en el extremo de la regleta, y que produce fluorescencia al incidir el haz de iones.

El análisis de composición de las capas delgadas de BiSrCaCuO se ha realizado utilizando un haz de partículas α de 2 MeV de energía y 1-2 mm de diámetro, empleando una carga total de 20 μC , para obtener un espectro con suficiente estadística.

RBS en geometría de canalización axial: textura

Bajo ciertas circunstancias, la trayectoria del haz de análisis puede verse influenciada por la estructura cristalina de la muestra a analizar. De hecho, si el haz incide según una dirección cristalográfica de bajo índice, puede canalizarse, es decir, las partículas incidentes son dirigidas según una serie de colisiones de gran parámetro de impacto con los átomos que forman las filas atómicas en esa dirección (ver figura 2.18). Esto se traduce en una disminución drástica del número de iones retrodispersados a todas las profundidades. No obstante los átomos de superficie ocultan el resto de átomos en las filas, y son siempre "visibles" al haz. Así pues, la contribución de los átomos de superficie es la misma en geometría aleatoria que en geometría de canalización. Pero debido a limitaciones en la resolución en profundidad, el espectro en canalización y en geometría aleatoria no coinciden en superficie, y esto hace que aparezca en el espectro en canalización un *pico de superficie*.

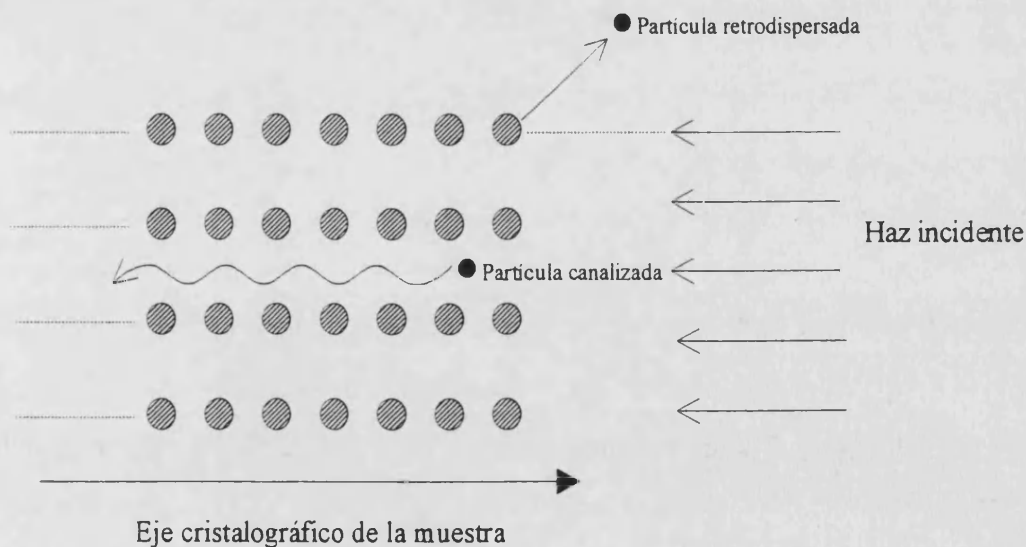


Figura 2.18.- Representación esquemática del fenómeno de canalización axial.

La canalización está caracterizada por la fracción no canalizada, χ_{min} , que nos da la relación entre el número de cuentas (iones retrodispersados) en geometría de

canalización y el número de cuentas en geometría aleatoria. El χ_{\min} depende de la profundidad a la que se mide. En general, cuando se utiliza un valor, se mide en el lugar más favorable, justo después del pico de superficie. Este parámetro nos indica la calidad cristalina de la muestra. Para un monocristal, χ_{\min} es típicamente del orden de un 2 %. Por otra parte, puesto que la dependencia de χ_{\min} con la energía del haz es diferente para cada tipo de defecto¹¹⁷, es posible hacer un análisis, al menos cualitativo de los defectos estructurales presentes en la muestra.

Las experiencias de canalización se han llevado a cabo en una cámara, en la que el portamuestras está montado sobre un goniómetro de tres ejes, que produce un desplazamiento angular en dos planos (α, β), además de una rotación de 360° (γ), tal y como muestra la figura 2.19. El movimiento de cada uno de los ejes está controlado por motores paso a paso, que giran los ejes en pasos angulares de 0.01° .

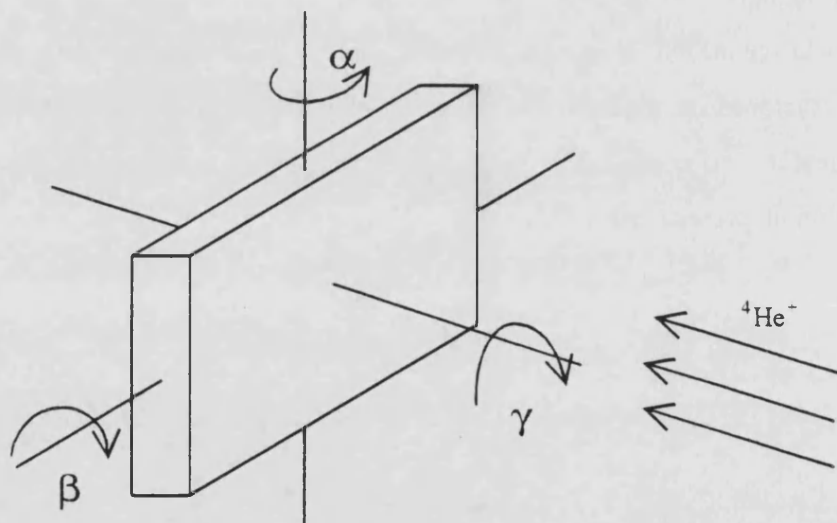


Figura 2.19.- Esquema de los movimientos del goniómetro (respecto del haz de iones incidente) instalado en la cámara de canalización.

La medida del χ_{\min} para las capas delgadas de BiSrCaCuO , se realiza girando la muestra según α y β hasta lograr alinear el eje c de la muestra con la dirección del haz incidente, observando un mínimo en la señal RBS. Una vez encontrado el mínimo, se registra el espectro RBS en las mismas condiciones que en geometría aleatoria, para posteriormente comparar dichos espectros.

La canalización axial puede poner de manifiesto la textura de la capa, es decir, la orientación relativa de los ejes c capa-substrato. Para ello basta con registrar los espectros RBS haciendo un barrido según α , en torno a la dirección de máxima canalización (eje c), y comparar el comportamiento de la señal de la muestra y del sustrato. En nuestro caso, esto es posible, ya que las señales RBS correspondientes aparecen perfectamente separadas. En este tipo de barridos, que denominaremos $\chi(\alpha)$, cuando el haz (o la muestra) está suficientemente desorientado, el valor de χ_{\min} remonta a 100 %, es decir, el correspondiente a geometría aleatoria, siempre que este barrido no se efectúe según la dirección de un plano cristalográfico de la muestra.

RBS en geometría de canalización planar: epitaxia

La canalización del haz de iones, no sólo puede hacerse entre las filas atómicas correspondientes a un eje cristalográfico de bajo índice, sino a través de una familia de planos cristalográficos. Cuando el haz se orienta paralelamente a una de estas familias, los iones son guiados por el potencial electrostático de las dos superficies, lo que, como en canalización axial, conlleva una disminución del número de partículas retrodispersadas. La figura 2.20 esquematiza la geometría en canalización planar y aleatoria. Hemos representado las filas atómicas (columnas de discos blancos) perpendiculares al sustrato (en fondo negro). En la primera geometría, el haz de iones es paralelo a una familia de planos cristalográficos. En la segunda, no hay una orientación particular del haz con respecto a los ejes de la capa y todos los átomos son visibles.

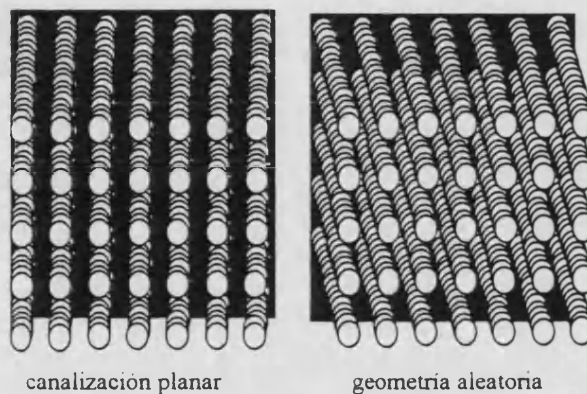


Figura 2.20.- Representación esquemática de las geometrías de canalización planar (izquierda) y fuera de canalización (derecha). Los discos blancos representan los átomos, alineados según filas normales al sustrato (en negro).

Para observar la canalización según los planos cristalográficos de la muestra se han realizado los barridos que denominaremos $\chi(\gamma)$. Este tipo de barridos consisten en mantener constante el ángulo entre el haz y el eje c de la muestra y hacer una rotación según el eje γ alrededor de c (ver figura 2.21). Así, los planos cristalográficos aparecerán uno detrás de otro, lo que se traducirá en la presencia de mínimos de la señal RBS. El ángulo entre el haz y el eje c se ha mantenido en un valor de 4° . Este valor corresponde a un compromiso entre un distanciamiento excesivo del eje c que conduciría a una situación fuera de canalización (señal útil demasiado pobre) y una excesiva proximidad del eje c, que ocasionaría variaciones importantes del rendimiento RBS, pudiendo ser confundidas con la canalización en un plano.

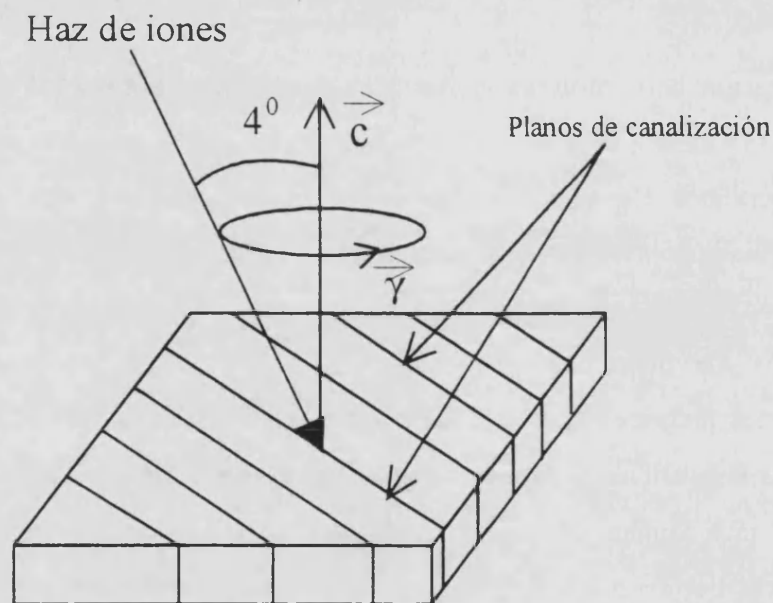


Figura 2.21.- Esquema del barrido $\chi(\gamma)$ para las medidas de canalización planar.

Igual que en geometría de canalización axial, puesto que para capas delgadas las señales del substrato y de la capa están separadas, es posible estudiar la orientación relativa entre los planos cristalográficos del substrato y de la capa. En definitiva, la canalización planar nos permite estudiar las relaciones epitaxiales capa-substrato en el plano a-b. Dado que la red del BiSrCaCuO es casi tetragonal, este tipo de análisis no nos permite, sin embargo, distinguir entre los ejes a y b.

2.3.2.- Difracción de rayos X

Geometría Bragg-Brentano

Para estudiar el estado de cristalización, identificar las fases presentes, y analizar la textura de las capas delgadas preparadas, se ha utilizado la difracción de rayos X en geometría Bragg-Brentano o θ - 2θ . Esta técnica es de fácil utilización, ya que no requiere una preparación especial de la muestra y además es una técnica no destructiva que permite reutilizar la muestra después del análisis. La geometría de medida se presenta en la figura 2.22. El haz incidente y el haz difractado forman un ángulo θ con la superficie de la muestra. En esta geometría sólo difractarán las familias de planos paralelos a la superficie. El ángulo θ_{hkl} correspondiente a la difracción de una familia de planos caracterizada por los índices de Miller ($h k l$) vendrá dado por la condición de Bragg:

$$2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n \lambda \quad (2.10)$$

siendo d_{hkl} la distancia reticular correspondiente a esa familia de planos, λ la longitud de onda del haz de rayos X incidente y n un número entero.

Los espectros θ - 2θ de las capas delgadas de BiSrCaCuO han sido registrados en un difractómetro Philips del Laboratoire Céramiques et Materiaux Minéraux del E.S.P.C.I. (Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles) de Paris, en un difractómetro Siemens modelo D-500 del S.E.U.V. (Servicio de Espectroscopía de la Universidad de Valencia), y en un difractómetro Siemens D-5000 del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad Jaume I de Castellón. Estos difractómetros disponen de un ánodo de cobre, cuya emisión principal es la línea K_{α} , a una longitud de onda $\lambda = 0.1542$ nm. En realidad se trata de un doblete formado por las líneas $K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 0.154$ nm) y $K_{\alpha 2}$ ($\lambda = 0.1544$ nm). La radiación que sale de la fuente pasa por un filtro de níquel, con el fin de atenuar la línea K_{β} del cobre ($\lambda = 0.1392$ nm). No obstante, si ésta línea no está completamente filtrada, puede aparecer el pico (0 0 2) del substrato (que es muy intenso, dado que se trata de un monocristal) correspondiente a esa longitud de onda. Tanto la muestra como el detector son móviles, girando en torno al eje del goniómetro, que pasa por el plano de la muestra. El sistema mecánico es tal que cuando la muestra gira un

ángulo θ , el detector lo hace un ángulo 2θ (figura 2.22), de tal manera que cuando el ángulo θ es igual al ángulo de Bragg para una familia de planos reticulares, el detector registra un máximo de difracción (pico).

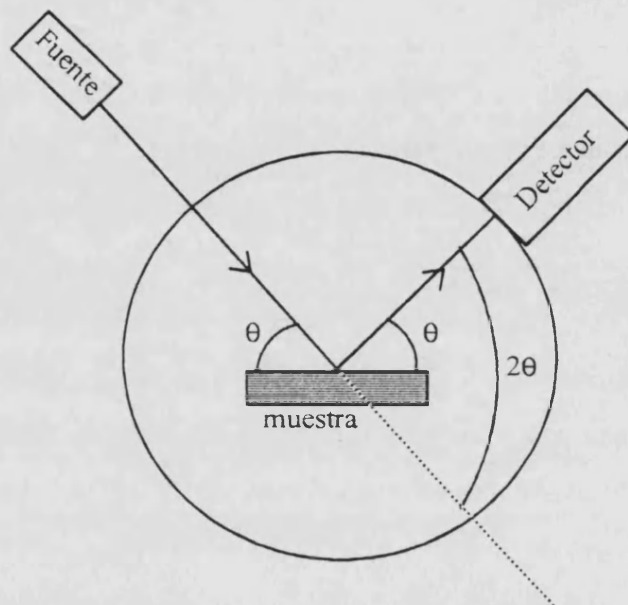


Figura 2.22.- Esquema de la difracción de rayos X en geometría Bragg-Brentano.

Los difractogramas de rayos X se han registrado generalmente en el intervalo angular ($2^\circ, 62^\circ$), con un paso de 0.02° , y un tiempo de conteo de 5 a 10 segundos por cada paso angular. El pico (0 0 2) correspondiente al sustrato, a un ángulo $2\theta = 42.95^\circ$, no era registrado a fin de no deteriorar el detector enviándole un excesivo flujo de fotones.

Con el fin de poder detectar la presencia de picos de baja intensidad, en lugar de representar la intensidad I_0 medida por el detector, se ha optado por usar una escala no lineal, que permita aumentar la sensibilidad sobre los picos poco intensos. Así, se ha representado una intensidad $I = 10 (I_0)^{1/2}$. La figura 2.23 pone de manifiesto la diferencia entre estas dos escalas, sobre un espectro θ - 2θ correspondiente a una capa delgada de BiSrCaCuO.

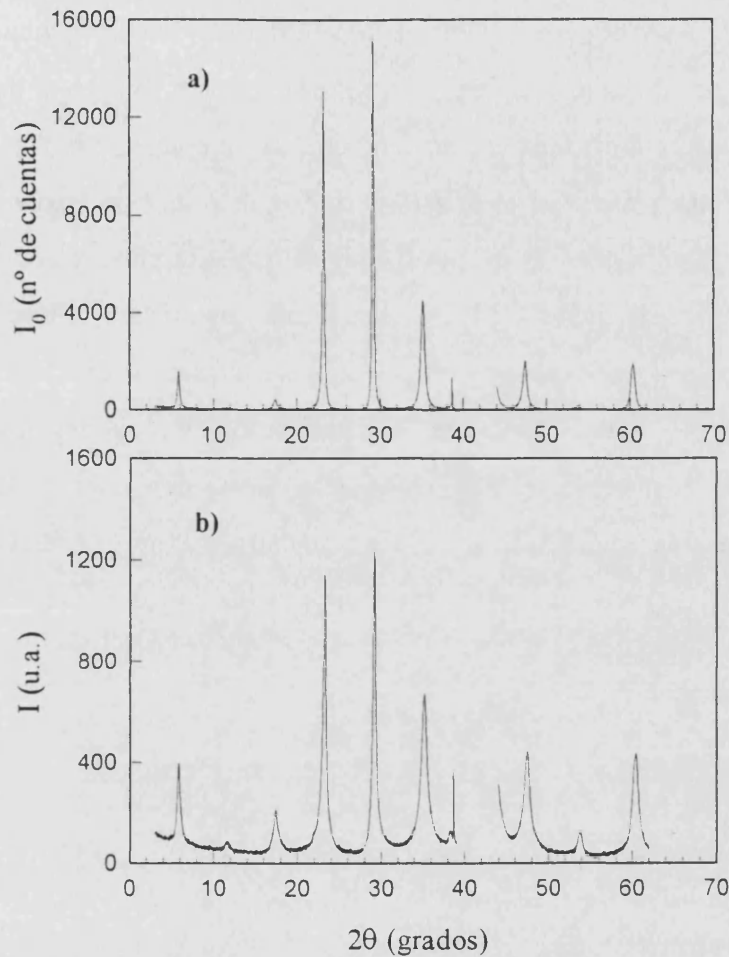


Figura 2.23.- Comparación de un espectro de difracción de rayos X de una capa delgada de BiSrCaCuO representado en escala lineal, I_0 (a) y no lineal, $I = 10(I_0)^{1/2}$ (b).

Los difractogramas de rayos X ponen de manifiesto la cristalización de las capas y permiten la identificación de las fases presentes. Pero, además, pueden poner de manifiesto la existencia de orientaciones preferentes. De hecho, puesto que el sustrato empleado es MgO orientado con el eje c perpendicular a su superficie, cabe esperar una textura de la capa delgada depositada sobre él, caracterizada por una orientación preferente de los granos, con su eje c paralelo al del sustrato.

Dispersión angular del eje c: *rocking curve*

La difracción de rayos X permite también la determinación de la distribución angular del eje c en caso de orientación preferente. La técnica consiste en fijar las posiciones del haz incidente y del haz difractado de manera que se cumpla la condición de Bragg correspondiente a una familia de planos (0 0 l) (eje c orientado perpendicular a la superficie), y hacer girar la muestra en torno a un eje que pasa por el plano de la misma, tal y como esquematiza la figura 2.24. De esta forma, los cristales que presenten una ligera desorientación del eje c, estarán en posición de difracción para un determinado valor del ángulo girado, ω . La intensidad difractada en función del ángulo ω girado en torno a la posición del máximo de difracción, es lo que se denomina *rocking curve*, o bien curva de dispersión angular del eje c, cuya anchura a altura mitad (Full Width at Half Maximum, FWHM) nos dará la desorientación media de los cristales en torno a la dirección de orientación preferente.

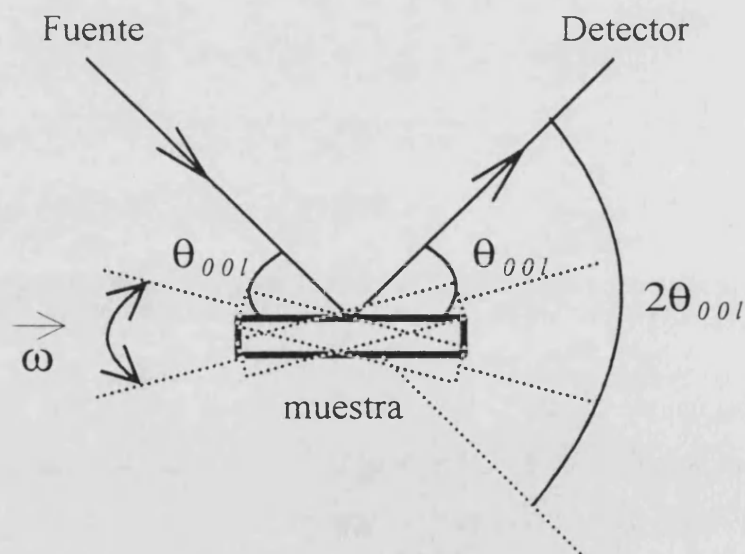


Figura 2.24.- Esquema de la medida de la distribución angular del eje c (*Rocking curve*).

Este tipo de medidas han sido realizadas en el Centre Nationale d'Etudes de Télécommunication (C.N.E.T.) en Bagneux (Francia) usando un difractómetro dotado de doble difracción. También se han realizado en los difractómetros Siemens del S.E.U.V y de la Universidad de Castellón.

2.3.3.- Microscopía electrónica de barrido

La morfología superficial de las capas se ha estudiado mediante Microscopía Electrónica de Barrido. Se ha usado fundamentalmente el microscopio electrónico de barrido (MEB) de emisión de campo del Servei Central de Microscopía Electrónica de la Universidad de Valencia (SCMEUV), aunque se han realizado también algunas medidas en el MEB de emisión termoiónica del Laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie de la Universidad de Paris VI.

El principio básico de un MEB es el siguiente: se focaliza sobre una muestra un haz de electrones con energías en un rango entre 5 y 40 KeV, y este haz realiza un barrido sobre la superficie de la muestra. El haz de electrones incidente provoca una serie de fenómenos; los más importantes, para la microscopía de barrido son la emisión de electrones secundarios con energías de unas decenas de eV y reemisión o reflexión de electrones retrodispersados de alta energía. La intensidad de emisión de ambos (electrones secundarios y retrodispersados) es muy sensible al ángulo con el cual el haz de electrones incide sobre la superficie, es decir, a la topografía superficial de la muestra. La corriente de electrones emitida, se recoge y amplifica; las variaciones en la amplitud de la señal cuando el haz de prueba efectúa un barrido a lo largo de la muestra se usa para variar el brillo de la traza de un tubo de rayos catódicos que efectúa el barrido en sincronismo con el del haz, obteniéndose de esta manera la imagen de la superficie de la muestra en una pantalla.

El microscopio utilizado es un Hitachi modelo S-4100, que utiliza una fuente de electrones de *emisión de campo* en vez de una fuente termoiónica convencional. La emisión de campo se produce cuando se aplica una alta tensión entre dos metales enfrentados. Esta alta tensión origina una intensidad de campo eléctrico del orden de 1 V/\AA a lo largo de la superficie del cátodo, lo que requiere una punta extremadamente fina. Esta punta (filamento) se fabrica con un monocristal de tungsteno. Aunque el radio de curvatura de la punta es aproximadamente de 1000 \AA , el tamaño efectivo es menor cuando la punta se utiliza como una fuente de electrones. De hecho, considerando la punta esférica, el tamaño de la fuente de electrones es de 10 \AA en condiciones normales de operación. Este valor debe compararse con los 20 \mu m de diámetro de un filamento

termoiónico. Por otra parte el MEB de emisión de campo permite conseguir un mayor brillo dado que no hay limitaciones por calentamiento del filamento, como ocurre en la emisión termoiónica. A estas ventajas hay que añadir el hecho de que la anchura energética del haz es menor en un MEB de emisión de campo (0.2 eV) que en uno de emisión termoiónica (0.6 eV en el mejor de los casos), lo que reduce la aberración cromática.

Las características más importantes del microscopio son las siguientes: la resolución máxima es de 15 Å (a 30 kV y 5 mm de distancia), aumentos entre 20 y 300000x, voltaje de emisión máximo de 6.5 kV, y un voltaje de aceleración variable entre 0.5 y 30 kV. El portamuestras permite un movimiento XYZ, además de una rotación completa de 360° respecto de un eje perpendicular al plano del portamuestras, y una rotación (tilt) de hasta 60° respecto de un eje contenido en el plano del portamuestras. La cámara donde se coloca la muestra está permanentemente en vacío, y la instalación de la muestra en el portamuestras se efectúa a través de una cámara de introducción.

Las imágenes de la superficie de las muestras se han obtenido en un rango de tensiones de aceleración de 5 a 20 kV, trabajando a unos aumentos entre 10000 y 60000x. Las muestras no recibieron ningún tratamiento antes de su introducción en el microscopio. Las imágenes han sido procesadas utilizando el procesador EMIP (Electron Microscope Image Processing) de Hitachi.

2.3.4.- Medidas de resistencia en función de la temperatura

La anulación de la resistencia eléctrica a una determinada temperatura fue, históricamente, la primera manifestación de la superconductividad. Es ésta una característica fundamental de los materiales superconductores, por lo que la caracterización de la resistencia eléctrica en función de la temperatura se presenta como una de las caracterizaciones básicas. Sin embargo, sabemos que no nos da una información global del comportamiento en volumen de la muestra. Efectivamente, para observar una resistencia nula es suficiente con que la corriente percole a través de un camino superconductor (siempre que no se supere la corriente crítica), aunque el resto del material no lo sea. De hecho, para un sistema bidimensional, el umbral de percolación

es de un 50%, reduciéndose a un 30% para uno tridimensional¹¹⁸. Así pues, un tercio de material de buena calidad puede enmascarar los dos tercios restantes. A pesar de ello, es una medida relativamente simple, y de la que se puede extraer información relevante, complementando otras técnicas de caracterización.

Montaje experimental

Se han empleado dos tipos de montaje para las medidas de resistencia en función de la temperatura. En ambos se ha utilizado el método de cuatro puntos, dos para la inyección de la corriente y los otros dos para la medida de tensión. De esta manera, puesto que no pasa corriente por los hilos de medida de tensión (a condición de que la impedancia del voltímetro sea muy grande comparada con la de la muestra), se eliminan las resistencias de contacto y de los hilos de medida, requisito indispensable para poder medir una resistencia que debe anularse en el estado superconductor. No obstante, siempre hay tensiones parásitas como los potenciales de contacto, o los potenciales termoeléctricos. Siempre es posible eliminar aquellas tensiones parásitas que no dependen del sentido de la corriente, efectuando la media entre dos medidas realizadas con la misma corriente, pero cambiada de signo. La configuración de contactos es la que se representa en la figura 2.25. Esta configuración se ha empleado para los dos montajes de medida. Sobre la muestra se depositan, por evaporación térmica, cuatro contactos de oro, de 200 a 500 Å de espesor, 1 mm de anchura y 1 cm de largo. Los cables de medida se pegan con laca de plata sobre dichos contactos de oro.

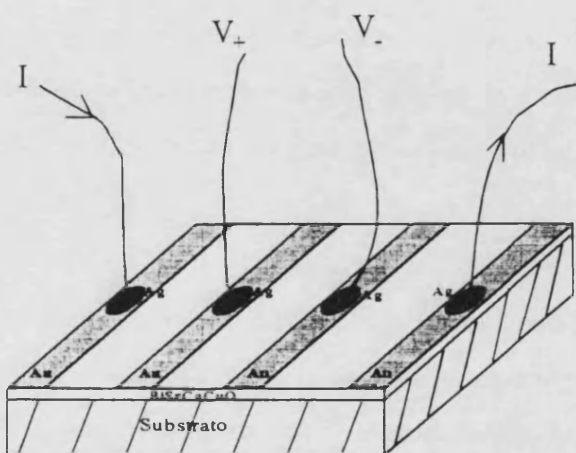


Figura 2.25.- Configuración de contactos para la medida de resistencia por el método de cuatro puntos.

Montaje A

Es el montaje instalado en el G.P.S., y el que se ha empleado para la medida de la resistencia en función de la temperatura de las muestras preparadas con el sistema de crecimiento ALP. La figura 2.26 presenta un esquema de dicho montaje.

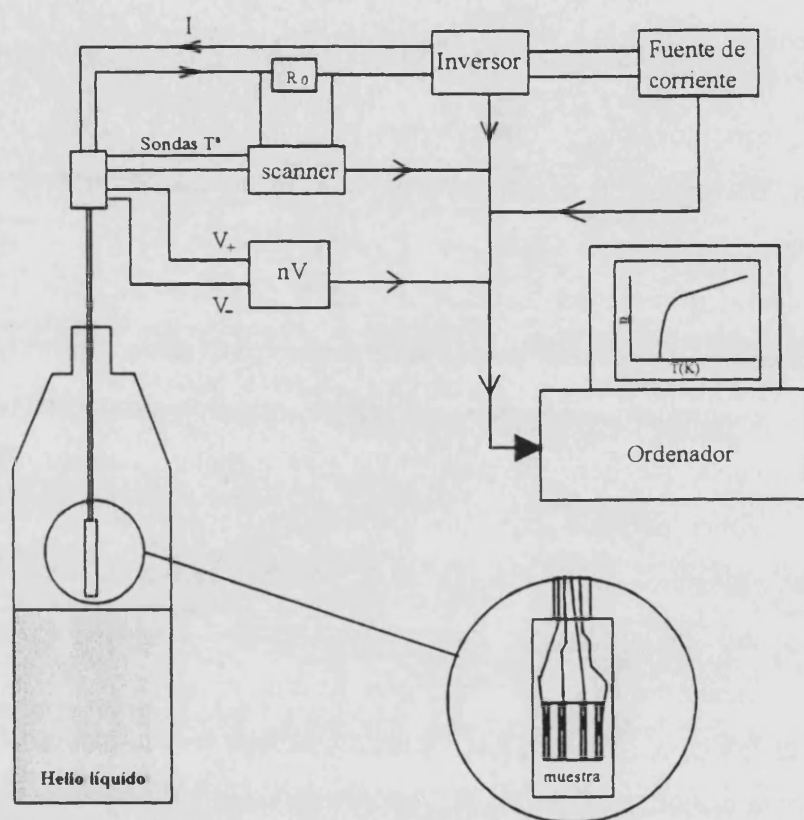


Figura 2.26.- Esquema del montaje A de medida de la resistencia eléctrica de las capas en función de la temperatura.

Las muestras se montan en un portamuestras de cobre, unido a una varilla que se sumerge progresivamente en un criostato parcialmente lleno de helio líquido. La bajada en temperatura se hace utilizando el gradiente de temperatura existente entre la entrada del criostato (300 K) y la superficie del líquido (4.2 K). La medida de temperatura se realiza mediante dos sondas diferentes, cada una de ellas para un rango determinado. Entre temperatura ambiente y 20 K, se utiliza una resistencia de platino, de comportamiento metálico en función de la temperatura. En el rango de 20 K a 4.2 K, se utiliza una sonda tipo Allen-Bradley, de comportamiento semiconductor, altamente

sensible a bajas temperaturas. Las resistencias de estas sondas se miden utilizando también el método de los cuatro puntos.

Se ha utilizado un generador Keithley 224 como fuente de corriente, y para la medida de tensión un nanovoltímetro Keithley 181 de sensibilidad ± 5 nV. La corriente utilizada fue, generalmente de $10 \mu\text{A}$. En serie con la muestra se conecta una resistencia de carga R_0 . Un scanner mide alternativamente las tensiones en los bornes de las sondas de temperatura y la tensión en los bornes de la resistencia de carga para verificar el valor de la intensidad de corriente. Un inversor permite cambiar el signo de la corriente. Estos cuatro aparatos están conectados a un ordenador a través de una tarjeta IEEE, que controla toda la parte eléctrica del montaje. La única parte del montaje que no funciona automáticamente es el descenso del portamuestras en el criostato de helio (descenso en temperatura), que se efectúa manualmente.

Montaje B

Es el montaje instalado en el Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Valencia, para las medidas de resistencia en función de la temperatura de las capas delgadas crecidas con el sistema ALV. El esquema se representa en la figura 2.27.

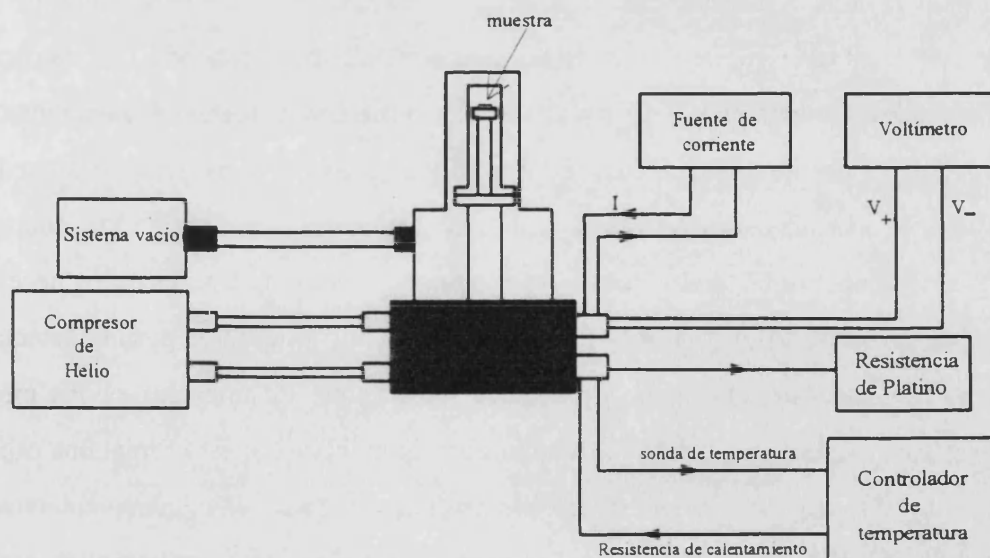


Figura 2.27.- Esquema del montaje B de medida de la resistencia eléctrica de las capas en función de la temperatura.

El sistema utilizado para enfriar las muestras es un criogenerador Leybold de dos etapas, que permite alcanzar una temperatura límite de 30 K. El controlador de

temperatura es un controlador Oxford, que actúa, mediante una retroalimentación sobre una resistencia de calentamiento, hasta estabilizar la temperatura elegida. La muestra se pega con laca de placa sobre un portamuestras de aluminio, para asegurar un buen contacto térmico. Esto requiere un cuidado extremo, de manera que la capa delgada quede siempre aislada respecto del portamuestras. La temperatura de la muestra se mide mediante una resistencia de platino embutida en el portamuestras, a una distancia aproximada de un milímetro, por debajo de la muestra. El método de medida de esta resistencia es el de cuatro puntos, y se realiza mediante un multímetro digital Hewlett-Packard 3478 A.

El generador de corriente es una fuente Keithley 220, que proporciona una corriente continua en el rango $0.1 \text{ A}-10^{-9} \text{ A}$. El valor de corriente utilizado para las medidas ha sido entre $1 \mu\text{A}$ y $30 \mu\text{A}$. La tensión se mide mediante un multímetro digital Hewlett-Packard 3478 A, que tiene una sensibilidad de $\pm 0.1 \mu\text{V}$. La inversión del signo de la corriente se realizó manualmente, para cada valor de temperatura.

2.3.5.- Medidas de susceptibilidad magnética AC

La medida de la susceptibilidad magnética AC en función de la temperatura, permite también una caracterización de la transición superconductor, haciendo uso de otra de las propiedades fundamentales de los materiales superconductores: el diamagnetismo perfecto. Este tipo de caracterización presenta algunas ventajas sobre las medidas eléctricas. De entrada es una medida que no requiere la realización de contactos eléctricos, lo cual simplifica el dispositivo experimental. Por otra parte no es necesario que el material superconductor esté interconectado, y por lo tanto es posible detectar la presencia del mismo en una matriz que puede ser aislante. En principio es una medida sensible a la cantidad de material superconductor, sin embargo, si éste forma una capa en torno a la muestra, la señal es la misma que si toda ella fuera enteramente superconductor. En cualquier caso, es una caracterización que complementa las medidas eléctricas.

Montaje experimental

Las medidas de susceptibilidad magnética AC se han realizado utilizando un susceptómetro LakeShore modelo 7000 instalado en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Valencia. El esquema del dispositivo experimental se presenta en la figura 2.28.

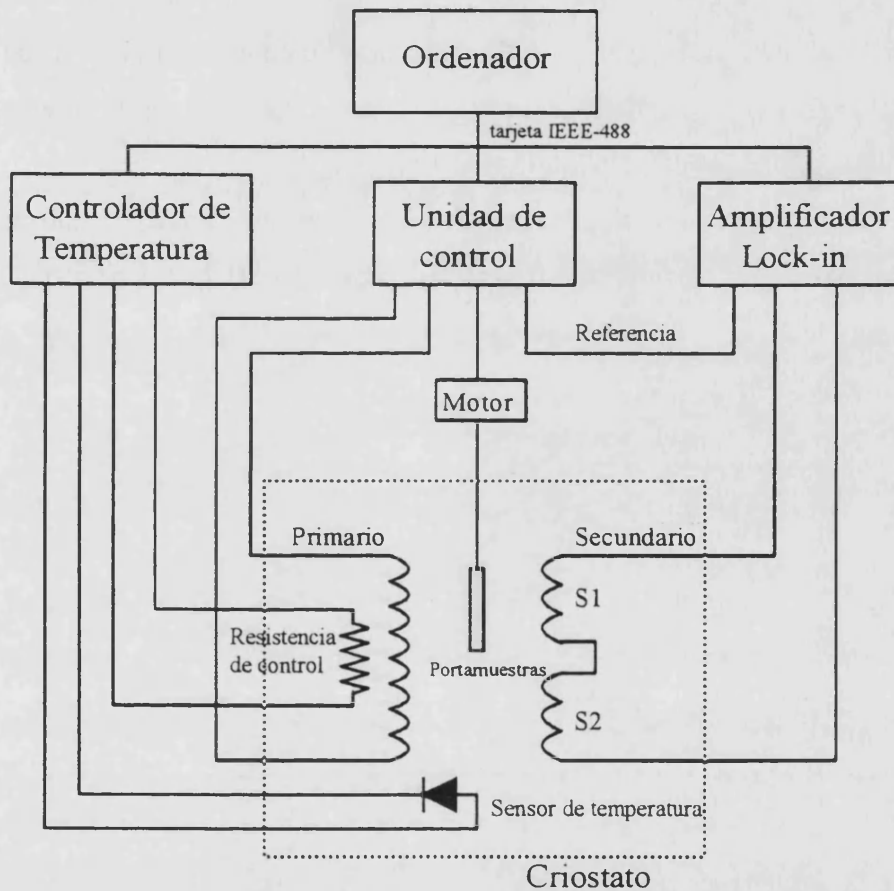


Figura 2.28.- Esquema del montaje experimental para las medidas de susceptibilidad magnética AC en función de la temperatura.

El campo magnético alterno se genera mediante un solenoide, que funciona como primario en un circuito transformador. Este solenoide está alimentado por una fuente de corriente AC variable en amplitud y frecuencia. El circuito secundario está formado por dos bobinas iguales (S1 y S2) conectadas en oposición, cuya señal (inducida) se mide por medio de un amplificador Lock-in EG&G PAR modelo 5209. Cuando se coloca una

muestra dentro de las bobinas secundarias, la señal se ve perturbada, siendo el voltaje medido proporcional a la susceptibilidad de la muestra. El movimiento de la muestra entre los dos secundarios permite compensar los posibles voltajes parásitos. Dicho movimiento se realiza por medio de un motor paso a paso. La muestra se introduce por medio de una caña en el criostato de helio líquido, rodeado de una camisa de nitrógeno líquido. El portamuestras es un cilindro de material plástico con un diámetro interno de 3.8 mm y una longitud de 22 mm, que se rosca al extremo de la caña. La temperatura, medida desde centro a centro de las bobinas secundarias, está controlada mediante un controlador DRC-91C, que actúa sobre la resistencia de control. El proceso de medida está automatizado y controlado desde un PC, por medio del software ACS (adquisición) y ACSDATA (procesado) de LakeShore Cryotronics.

El diámetro interno del portamuestras restringe el tamaño de muestra utilizable a una diagonal máxima de 3.8 mm. Por ello, a partir de una capa delgada depositada sobre un substrato de MgO de 10x10mm, se cortaron cuidadosamente trozos de 2x3 mm, utilizando una sierra de diamante.

CAPITULO III

Estructura y Morfología

En el presente capítulo se presenta un estudio estructural y morfológico de las capas delgadas del sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O preparadas mediante los dos sistemas de crecimiento (ALP y ALV) descritos en el capítulo precedente.

En primer lugar daremos una relación de todas las capas delgadas preparadas, especificando las condiciones de crecimiento de las mismas. Algunas de las capas fueron sometidas a tratamientos térmicos a baja temperatura en atmósfera de oxígeno para mejorar la oxidación de las mismas e intentar mejorar así la T_c . También se realizaron tratamientos térmicos en condiciones próximas a las de la cristalización *ex situ*, es decir, a alta temperatura, en capas ya cristalizadas *in situ*. Presentamos, pues, una relación de los tratamientos térmicos, tanto a baja como a alta temperatura, indicando las condiciones de los mismos. A continuación, se presentan los resultados de composición de las capas delgadas, obtenidos mediante la técnica RBS. Los espectros RBS nos permiten comparar la calidad de las capas cristalizadas *in situ* frente a las cristalizadas *ex*

situ, y además nos han permitido estudiar la influencia de las condiciones de depósito sobre la morfología superficial y la composición de las mismas. Seguidamente, presentamos los estudios relativos a la estructura cristalina de las capas. Después de estudiar las condiciones óptimas de cristalización de la fase Bi-2212, se ha hecho un análisis de fases, textura de las capas y de las relaciones de los ejes a y b con los del sustrato, utilizando difracción de rayos X y RBS en geometría de canalización. Por último, se presentan los resultados del estudio de la morfología superficial de las capas realizado mediante microscopía electrónica de barrido.

3.1.- Capas delgadas preparadas

Relación de capas cristalizadas in situ

En la tabla 3.1 presentamos una relación de las capas delgadas obtenidas, en la que especificamos el nombre de la muestra, el blanco utilizado, las principales condiciones de crecimiento y el sistema utilizado.

El nombre de cada muestra viene dado por una(s) letra(s), que es un distintivo del origen del sustrato (sustratos cortados a partir de un mismo monocristal o bien sustratos de la misma procedencia), que ha sido siempre MgO (100), y además un número que indica simplemente el orden de preparación. No obstante, en la tabla 3.1 hemos agrupado las muestras de acuerdo con el blanco a partir del cual han sido preparadas. Del blanco especificamos la composición nominal de los cuatro cationes más una letra para distinguirlos.

En cuanto a las condiciones de crecimiento, hemos especificado las dos principales, la presión de oxígeno (P_{O_2}), y la temperatura del sustrato (T_{sustrato}) durante el crecimiento, y además el tiempo de depósito (t). La distancia blanco-sustrato se mantuvo constante e igual a 5 cm. Y la densidad de potencia sobre el blanco se fijó en un valor entre 50 y 100 MW/cm², siempre por encima del umbral de aparición de la pluma.

Y por último, con las siglas S.C. especificamos el sistema de crecimiento utilizado.

3.1.- Capas delgadas preparadas

Muestra	Blanco	PO ₂ (mbar)	T _{substrato} (°C)	t (min)	S. C.
NV14	2212A	0.1	680	10	ALP
NV15	2212A	0.1	665	20	ALP
NV16	2212A	0.2	670	20	ALP
M2	2212A	0.1	700	8	ALP
D1	2212B	0.1	700	20	ALP
D2	2212B	0.05	700	20	ALP
D3	2212B	0.1	700	20	ALP
D4	2212B	0.15	700	30	ALP
D6	2212B	0.07	700	20	ALP
D7	2212B	0.1	700	20	ALP
M4	2212B	0.12	700	20	ALP
X1	2212B	0.08	700	20	ALP
X2	2212B	0.2	700	30	ALP
X3	2212B	0.1	700	20	ALP
X4	2212B	0.5	700	30	ALP
X5	2212B	0.1	700	60	ALP
X6	2212B	0.1	700	50	ALP
X7	2212B	0.1	700	120	ALP
K4	4334	0.1	690	20	ALP
NV1	4334	0.1	690	15	ALP
NV4	4334	0.1	690	10	ALP
NV6	4334	0.1	700	20	ALP
NV9	4334	0.1	750	20	ALP
NV12	4334	0.1	670	20	ALP
A5	4334	0.1	700	15	ALP
A6	4334	0.2	700	15	ALP
A7	4334	0.3	700	25	ALP

Tabla 3.1.- Relación de capas delgadas preparadas en función de los principales parámetros de crecimiento.

Muestra	Blanco	PO ₂ (mbar)	T _{substrato} (°C)	t (min)	S.C.
A8	4334	0.4	700	35	ALP
A9	4334	0.3	700	15	ALP
A10	4334	0.3	700	35	ALP
A11	4334	0.3	700	17	ALP
A12	4334	0.3	700	90	ALP
A13	4334	0.3	700	3	ALP
A14	4334	0.05	700	15	ALP
A15	4334	0.5	700	30	ALP
A16	4334	0.3	700	25	ALP
B1	2212C	0.3	700	30	ALP
B3	2212C	0.1	700	30	ALP
B4	2212C	0.3	700	30	ALP
B8	2212C	0.2	700	30	ALP
B9	2212C	0.2	700	60	ALP
S1	2212D	0.1	700	40	ALV
S2	2212D	0.1	680	40	ALV
S3	2212D	0.1	740	40	ALV
S4	2212D	0.1	720	40	ALV
S5	2212D	0.2	720	60	ALV
S6	2212D	0.3	720	60	ALV
S7	2212D	0.4	720	60	ALV
S8	2212D	0.5	720	60	ALV
S9	2212D	0.2	720	60	ALV
S10	2212D	0.1	720	60	ALV
S11	2212D	0.2	720	60	ALV
S12	2212D	0.3	720	60	ALV
S13	2212D	0.4	720	60	ALV
S14	2212D	0.5	720	60	ALV

Tabla 3.1.- Relación de capas delgadas preparadas en función de los principales parámetros de crecimiento (Continuación).

3.1.- Capas delgadas preparadas

Muestra	Blanco	PO ₂ (mbar)	T _{substrato} (°C)	t (min)	S.C.
S15	2212D	0.2	720	60	ALV
S16	2212D	0.2	720	120	ALV
S17	2212D	0.2	720	180	ALV
S18	2212D	0.2	720	240	ALV
S19	2212D	0.2	720	240	ALV
S20	2212D	0.2	720	60	ALV
S24	2212D	0.2	720	180	ALV
S25	2212D	0.2	720	180	ALV
S26	2212D	0.2	720	180	ALV
S27	2212D	0.2	720	180	ALV
S28	2212D	0.2	720	180	ALV
S29	2212D	0.2	720	180	ALV

Tabla 3.1.- Relación de capas delgadas preparadas en función de los principales parámetros de crecimiento (Continuación).

Tratamientos térmicos a baja temperatura

En la tabla 3.2 presentamos la relación de tratamientos térmicos a baja temperatura (300-350°C) realizados. En ella especificamos las condiciones del tratamiento, es decir, la temperatura (T), el tiempo(t), la atmósfera y la presión. Puesto que una misma muestra fue sometida a tratamientos sucesivos, especificamos también el número de dicho tratamiento.

Muestra	Nº tratamiento	T(°C)	t (min)	Atmósfera	P (bar)
D7	1º	300	80	O ₂	1
	2º	300	1228	O ₂	1
	3º	300	5	O ₂	1
X2	1º	300	220	O ₂	1
	2º	300	724	O ₂	1
K4	1º	300	420	O ₂	1
	2º	300	270	O ₂	1
	3º	350	63		vacío
	4º	350	390		vacío
	5º	350	225	O ₂	1
NV4	1º	350	11	O ₂	1
NV1	1º	350	30	O ₂	1
X4	1º	350	15	O ₂	1

Tabla 3.2.- Relación de capas recocidas a baja temperatura, indicando las condiciones del tratamiento térmico.

Tratamientos térmicos a alta temperatura

Por último, en la tabla 3.3, presentamos una relación de los tratamientos térmicos a alta temperatura (700-872°C). Todos estos tratamientos se realizaron en atmósfera de oxígeno o aire, y se especifica la presión durante el tratamiento (P), la temperatura (T) y duración (t) del mismo. Algunas de las muestras recibieron tratamientos sucesivos, por lo que se indica el número de tratamiento. Esta numeración tiene en cuenta el hecho de que algunas muestras recibieron, anteriormente, tratamientos térmicos a baja temperatura.

3.1.- Capas delgadas preparadas

Muestra	Nº tratamiento	T(°C)	t (min)	atmósfera	Presión (bar)	Horno
D7	4º	700	30	O ₂	1	A
	5º	700	30		10 ⁻²	
K4	6º	872	30	O ₂	1	A
	7º	700	30		1	
	8º	700	30		1	
	9º	700	30		7,5 · 10 ⁻²	
	10º	700	30		32 · 10 ⁻²	
	11º	600	30		7,5 · 10 ⁻²	
NV4	2º	872	15	O ₂	1	A
B3	1º	872	30	O ₂	1	A
A8	1º	800	90	O ₂	1	A
	2º	872	30	O ₂	1	
A7	1º	872	30	O ₂	1	A
A10	1º	800	90	O ₂	1	A
B1	1º	860	30	O ₂	1	A
S19	1º	850	30	aire	1	B
S25	1º	780	30	aire	1	B
S26	1º	800	30	aire	1	B
S27	1º	820	30	aire	1	B
S28	1º	840	30	aire	1	B
S29	1º	860	30	aire	1	B

Tabla 3.3.- Relación de capas recocidas a alta temperatura, indicando las condiciones de tratamiento térmico.

3.2.- Análisis de composición

3.2.1.- Espectros RBS

La composición de las muestras ha sido determinada mediante la técnica RBS, descrita en el capítulo anterior. Esta técnica no solo nos da la composición y su distribución en profundidad, sino también el espesor, así como una idea del estado de superficie de las capas, como veremos más adelante.

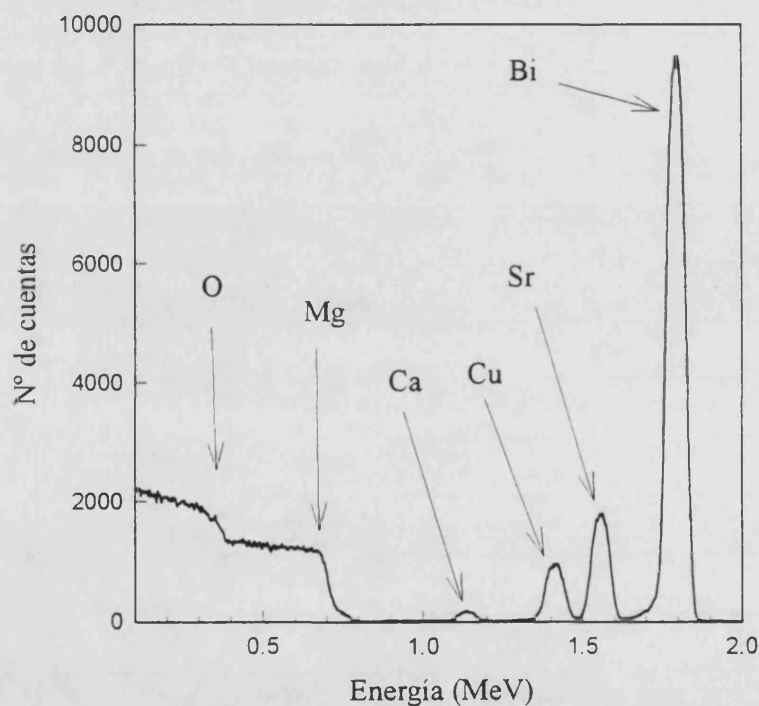


Figura 3.1.- Espectro RBS de una capa delgada de BiSrCaCuO.

En el caso de las capas de Bi-Sr-Ca-Cu-O, utilizando un haz de partículas α de 2 MeV de energía, y para espesores por debajo de unos 1000 Å, las señales RBS de los cuatro cationes aparecen perfectamente separadas entre sí, y separadas, además, de las señales correspondientes al sustrato, tal y como muestra la figura 3.1. Sin embargo, la señal del oxígeno de la muestra (que es muy pequeña) se solapa con la señal del Mg y la

del O del substrato, por lo que no es posible una determinación precisa del mismo. La técnica RBS permite, en principio, la dosimetría de elementos ligeros, y en particular el O, utilizando el microanálisis nuclear. Para ello se utiliza la reacción nuclear $^{16}\text{O}(\text{d,p})^{17}\text{O}^*$. Se hace incidir un haz de deuterones de 830 KeV de energía, y se detectan los protones de 1.52 MeV que salen de dicha reacción. La comparación con una muestra patrón permite la determinación de la cantidad de oxígeno con una precisión del 3%. Sin embargo, en nuestro caso, la utilización de substratos de MgO, impide el uso de la dosimetría del O a partir de reacciones nucleares. Por esta razón nos hemos limitado a determinar la composición relativa de los cuatro cationes: Bi, Sr, Ca y Cu.

Para espectros RBS como el de la fig.3.1, en el que los picos de los cuatro cationes aparecen separados, es posible obtener las proporciones relativas entre ellos, a partir de las integrales de los picos, haciendo la corrección correspondiente de Z^2 . No obstante, se ha realizado de manera sistemática la simulación de los espectros RBS mediante el programa RUMP, que nos da también el espesor de las capas. En la figura 3.2 se muestran los espectros RBS junto con la simulación teórica dada por RUMP, para tres muestras con diferente espesor. Vemos que para muestras con espesor por encima de 1000 Å, los picos de los diferentes cationes empiezan a superponerse y el análisis mediante RUMP es absolutamente necesario.

Los espectros RBS de las muestras crecidas *in situ* se han simulado muy satisfactoriamente, como se ve en la fig.3.2, suponiendo una sola capa de composición uniforme. A modo de comparación, la figura 3.3 presenta el espectro RBS típico de una capa de Bi-Sr-Ca-Cu-O crecida por ablación láser pero mediante un método *ex situ*, que sólo puede simularse suponiendo una composición no uniforme en profundidad.

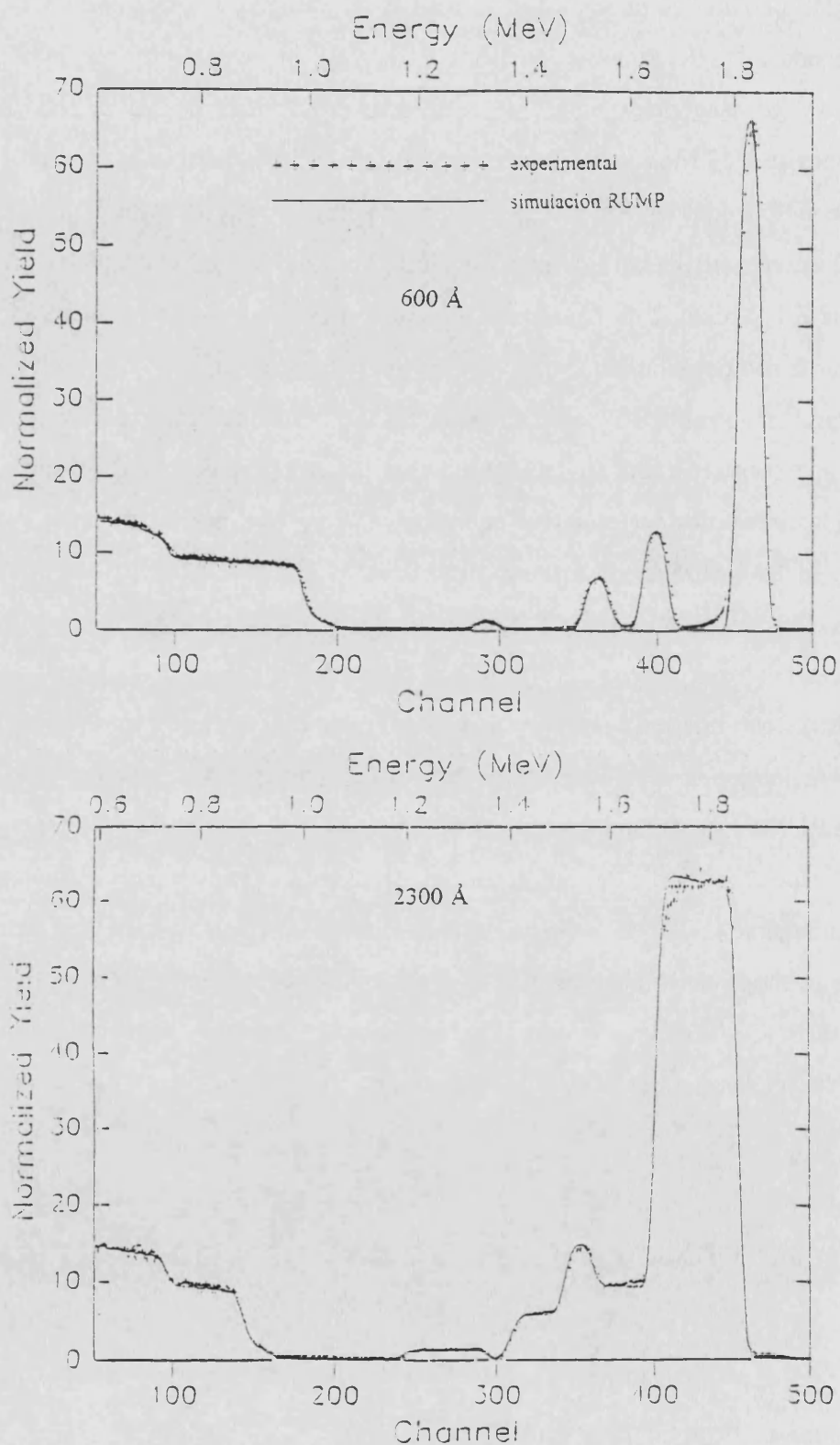


Figura 3.2.- Espectros RBS correspondientes a dos capas cristalizadas in situ, de diferente grosor. Se presenta en línea continua la simulación realizada con el programa RUMP.

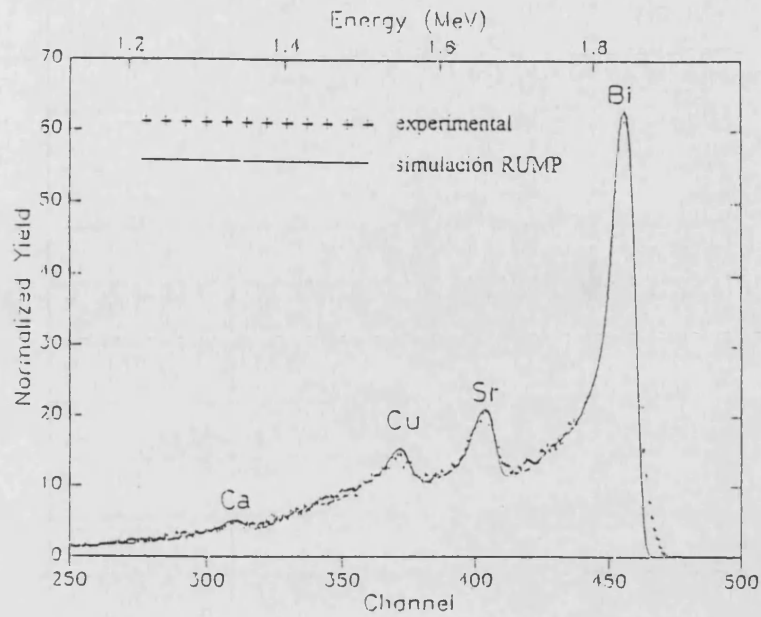


Figura 3.3.- Espectro RBS y simulación RUMP correspondiente a una capa de BiSrCaCuO cristalizada por un método *ex situ* (Ref. 79).

En la tabla 3.4 presentamos los resultados de composición de las capas, obtenidos a partir de los espectros RBS. La precisión de estas medidas, como hemos dicho en el capítulo anterior, es del orden del 3 %. Además de la composición, relativa a los cuatro cationes, se da el espesor de cada una de las capas, obtenido también a partir la simulación con RUMP.

Muestra	Bi : Sr : Ca : Cu	Espesor (Å)
NV14	2.30 : 1.55 : 2.00 : 0.80	1200
NV16	3.00 : 1.80 : 1.00 : 1.90	660
M2	3.90 : 2.10 : 0.90 : 2.00	300
D1	2.70 : 2.20 : 0.80 : 2.00	820
D3	2.45 : 2.00 : 0.70 : 2.00	570
D4	2.30 : 2.10 : 0.80 : 1.90	400
D7	2.05 : 2.20 : 0.80 : 2.00	1700
M4	2.65 : 2.10 : 0.70 : 2.00	160
X2	2.50 : 2.00 : 0.70 : 1.70	360
X3	2.20 : 2.00 : 0.75 : 1.90	600

Tabla 3.4.- Resultados de las medidas de composición y espesor, obtenidos por RBS.

Muestra	Bi : Sr : Ca : Cu	Espesor (Å)
X4	2.45 : 2.15 : 0.90 : 2.00	390
X5	1.95 : 2.05 : 0.65 : 2.00	375
X7	2.15 : 1.85 : 1.00 : 2.00	3350
NV1	1.90 : 1.40 : 1.40 : 2.00	3500
NV4	2.05 : 1.40 : 1.20 : 2.00	1200
NV6	2.35 : 1.60 : 1.30 : 2.15	1200
NV12	3.20 : 1.60 : 1.50 : 2.50	75
A5	2.55 : 1.55 : 1.15 : 1.80	840
A6	2.00 : 1.42 : 1.20 : 1.75	570
A7	2.04 : 1.70 : 1.35 : 2.10	750
A8	1.75 : 1.60 : 1.35 : 2.00	1400
A9	1.95 : 1.77 : 1.40 : 1.93	520
A10	2.10 : 1.70 : 1.35 : 2.10	950
A11	2.10 : 1.80 : 1.50 : 2.10	380
A12	1.78 : 1.40 : 1.10 : 1.75	1850
A13	1.95 : 1.70 : 1.30 : 2.10	80
A14	1.95 : 1.73 : 1.00 : 2.17	700
A15	2.30 : 1.90 : 1.50 : 2.35	700
A16	2.07 : 1.80 : 1.55 : 2.10	700
B1	1.65 : 1.82 : 0.8 : 1.75	1400
B3	2.14 : 2.24 : 0.85 : 2.23	3180
B4	1.76 : 2.20 : 1.00 : 1.90	1120
B8	1.85 : 1.85 : 0.85 : 1.60	950
S10	2.65 : 1.65 : 0.90 : 1.65	640
S11	1.90 : 1.55 : 0.80 : 1.65	540
S12	1.70 : 1.50 : 0.80 : 1.60	540
S13	2.00 : 1.60 : 0.80 : 1.70	460
S14	1.40 : 1.20 : 0.60 : 1.30	370

Tabla 3.4.- Resultados de las medidas de composición y espesor, obtenidos por RBS (Continuación).

3.2.2.-Influencia de las condiciones de depósito

Tal y como puede verse en la tabla 3.4, independientemente de las condiciones de presión y temperatura, no se obtiene una transferencia exactamente estequiométrica del blanco al sustrato. Este parece ser un resultado particular del BiSrCaCuO frente a lo que ocurre en la evaporación láser de otros óxidos. De hecho se admite, en general, que la evaporación es congruente debido al elevado flujo calorífico (del orden de 10^{10} K/s) durante las irradiaciones del láser. Sin embargo, incluso si el flujo de material emitido tiene la composición del blanco, la distribución angular en el plasma puede ser diferente para especies de masa diferente¹¹⁹. Este hecho es de gran importancia en blancos de óxidos multicomponentes y depende principalmente de la naturaleza del compuesto y de las condiciones de depósito. En el caso del YBaCuO la evaporación congruente depende de la longitud de onda y de la intensidad del láser¹²⁰. Sin embargo, en el caso del BiSrCaCuO, la distribución de cada catión varía con el ángulo respecto de la normal al blanco¹⁰⁴ y, además, no se observa congruencia independientemente de la longitud e intensidad del láser y de las características del blanco (composición y densidad)¹²¹. Dichos resultados se han obtenido para capas delgadas depositadas en vacío y con el sustrato a temperatura ambiente. La introducción de la atmósfera de oxígeno y el sustrato a alta temperatura no cambian la interacción láser-blanco, con lo cual no se esperan cambios significativos en el proceso de evaporación, pero estos parámetros sí afectan al proceso de interacción del plasma con la atmósfera y la cristalización del material sobre el sustrato. La presión de oxígeno juega un papel cinético, pero también termodinámico, junto con la temperatura del sustrato, para asegurar el crecimiento de la fase Bi-2212. De hecho, aunque en el rango de presiones y temperaturas explorado no se consigue una reproducción exacta de la estequiometría del blanco, sí ha sido posible optimizar dichos parámetros para una correcta cristalización de las capas.

La figura 3.4 muestra el efecto de la temperatura del sustrato en los espectros RBS de tres muestras preparadas a una misma presión de oxígeno (0.1 mbar). Estos espectros ponen de manifiesto la existencia de una temperatura óptima, en un estrecho rango de valores, fuera del cual la capa es rugosa, como puede verse por la presencia de colas hacia bajas energías para cada uno de los picos. Estas colas son características de un

crecimiento no uniforme, que mostraremos también más adelante con los resultados de difracción de rayos X y de microscopía electrónica de barrido.

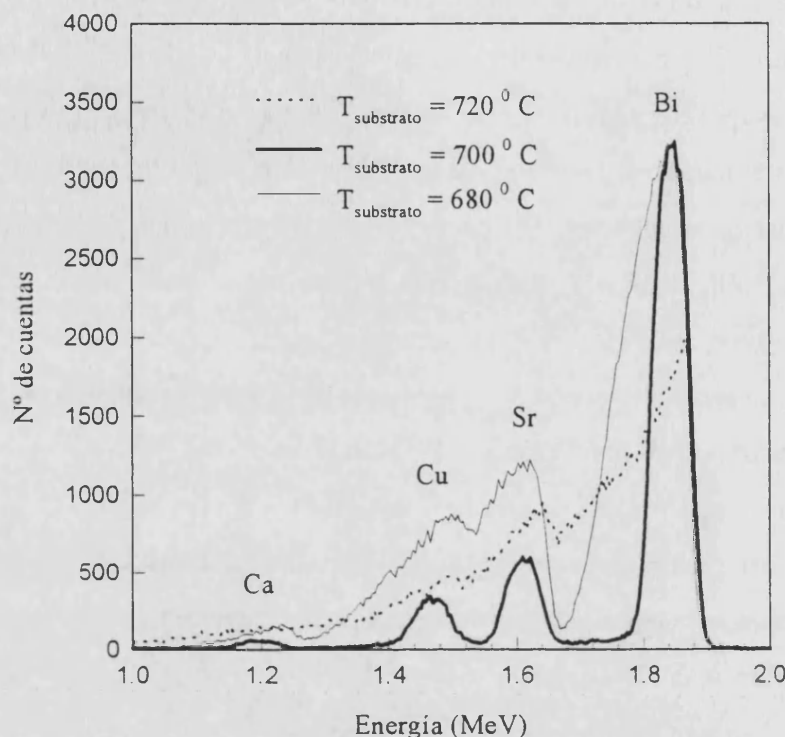


Figura 3.4.- Efecto de la temperatura del sustrato en la uniformidad de los espectros RBS para capas delgadas preparadas a una presión de oxígeno de 0.1 mbar.

La presión de oxígeno juega también un importante papel sobre la morfología de superficie de las capas, y esto puede ponerse de manifiesto en los espectros RBS. La figura 3.5 muestra los espectros RBS para capas delgadas depositadas a diferentes presiones de oxígeno. Por debajo de 0.08 mbar la capa presenta un estado de superficie perturbado, como vuelven a poner de manifiesto las colas a baja energía para cada uno de los picos. Además se pierde totalmente la estequiometría, lo que implica también una mala cristalización, tal y como veremos más adelante en las medidas de difracción de rayos X.

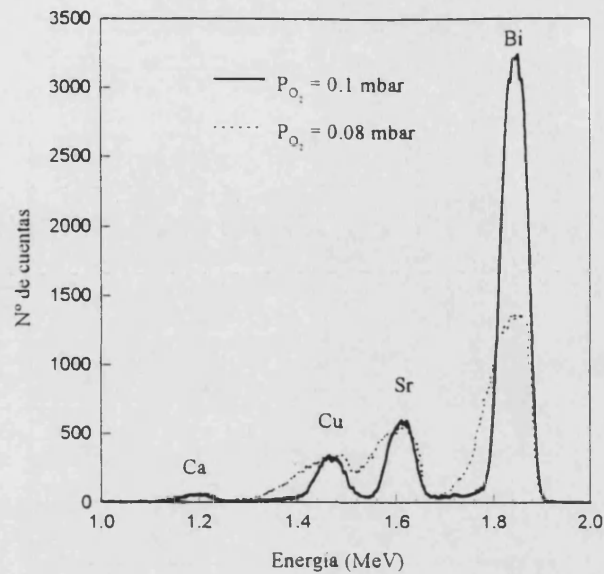


Figura 3.5.- Efecto de la presión de oxígeno en la uniformidad de los espectros RBS para capas delgadas preparadas a una temperatura del sustrato de 700°C.

Para las capas crecidas con el sistema ALP, a partir del blanco de composición nominal 4:3:3:4, se observa una variación de concentración de los cationes con la presión de oxígeno tal y como muestra la figura 3.6. Mientras que las concentraciones de Ca y Sr varían ligeramente, el Bi y el Cu presentan variaciones opuestas, siendo la variación del Bi mucho más acusada. Este tipo de comportamiento en función de la presión de oxígeno se ha observado también en las capas crecidas con el sistema ALV, como pone de manifiesto la figura 3.7. El coeficiente de adherencia del bismuto no varía, por tanto, de forma monótona con la presión de oxígeno. Es muy bajo en ausencia de oxígeno (reevaporación del Bi), aumentando cuando se introduce oxígeno, pero a más alta presión la formación de óxidos de bismuto volátiles podría ser responsable de la disminución de la incorporación de este átomo. La presión inferior de trabajo está limitada por la formación de la fase Bi-2212, mientras que el límite superior está condicionado a la duración del filamento de platino-rodio, en el sistema ALP. La variación de concentraciones en función de la presión tiene interesantes consecuencias como veremos más adelante con el estudio del intercrecimiento de fases presente en las muestras.

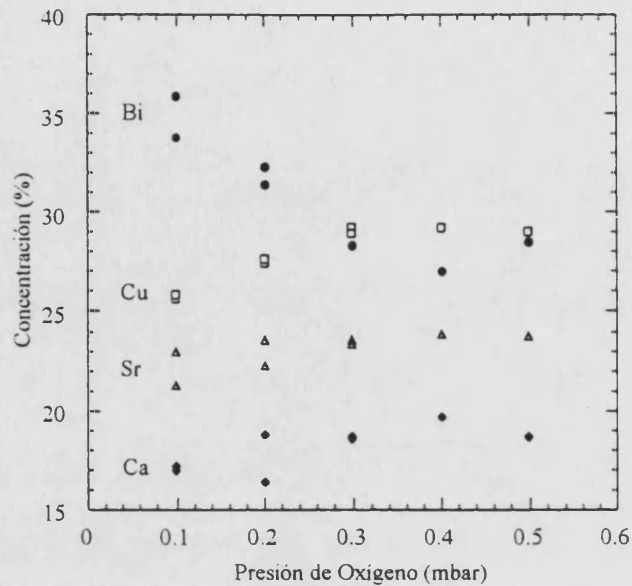


Figura 3.6.-Efecto de la presión de oxígeno durante el depósito en las concentraciones de los cuatro cationes, para las capas crecidas con el sistema ALP, utilizando el blanco de composición nominal 4:3:3:4.

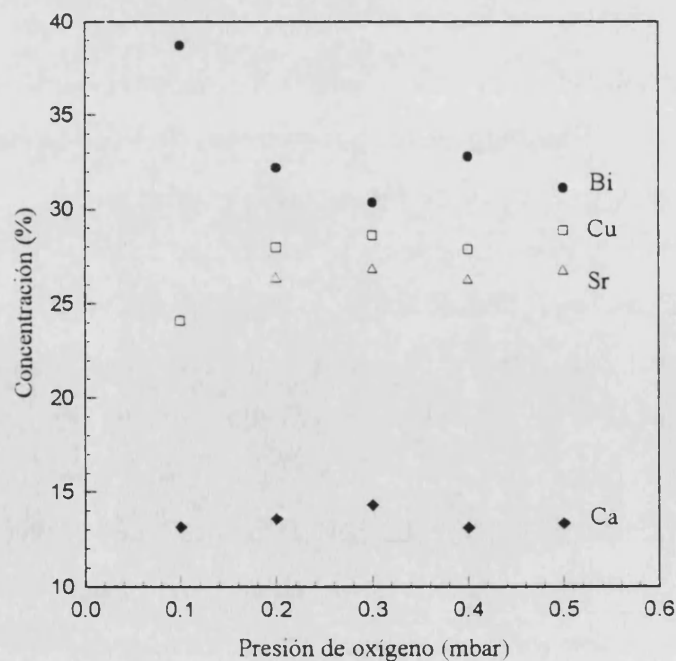


Figura 3.7.-Efecto de la presión de oxígeno durante el depósito en las concentraciones de los cuatro cationes, para las capas crecidas con el sistema ALV, utilizando el blanco de composición nominal 2:2:1:2 (2212D).

3.3.- Estructura cristalina

3.3.1.- Influencia de las condiciones de depósito

El estudio de la cristalización *in situ* de las capas delgadas de BiSrCaCuO se ha llevado a cabo utilizando la difracción de rayos X en la geometría Bragg-Brentano (geometría θ - 2θ) tal y como se ha descrito en el apartado 2.3.2 del capítulo precedente.

En primer lugar, se han determinado las condiciones de depósito (presión de oxígeno y temperatura del sustrato) óptimas para una buena cristalización de las capas. La figura 3.8 presenta el efecto de la presión de oxígeno en la cristalización. Como vemos, por debajo de una presión límite (0.08 mbar) en el difractograma de rayos X se observa la presencia de picos de baja intensidad, que no corresponden a los picos de difracción de la fase Bi-2212. Por lo tanto, la falta de uniformidad y estequiometría observada en el espectro RBS por debajo de la presión límite, se acompaña también por una mala cristalización de la capa.

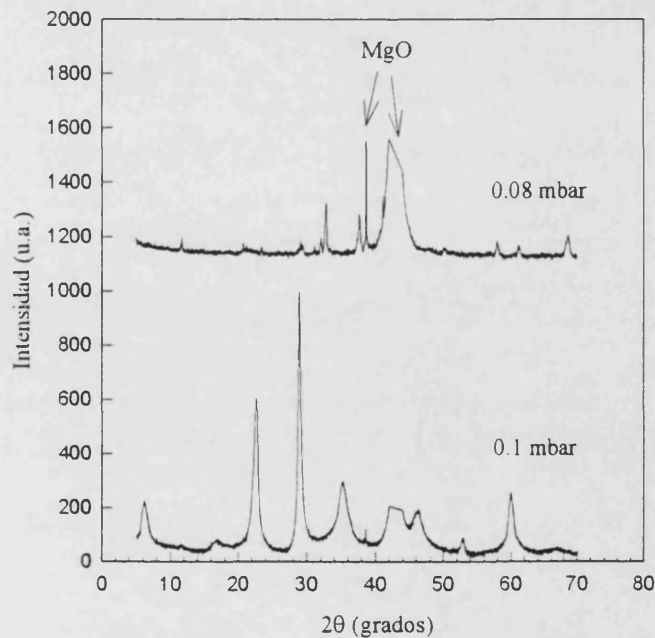


Figura 3.8.- Efecto de la presión de oxígeno durante el depósito, en la cristalización de capas preparadas a una misma temperatura del sustrato (700°C).

Y en la figura 3.9 se muestra el efecto de la temperatura del sustrato. Hay una temperatura óptima (700°C) a la que se produce la cristalización de la fase Bi-2212, como pone de manifiesto el difractograma de rayos X correspondiente. Por debajo de esa temperatura óptima la capa cristaliza mal, lo que se pone de manifiesto por la presencia de sólo unos pocos picos muy pequeños, algunos de los cuales podrían asignarse a los más intensos de la fase Bi-2212 texturada. Por encima de 700°C hay mezcla de fases, apareciendo dos familias de picos, que pueden identificarse como los picos $(0\ 0\ 2l)$ de las fases Bi-2212 y Bi-2201. De nuevo, estos resultados confirman lo observado en los espectros RBS.

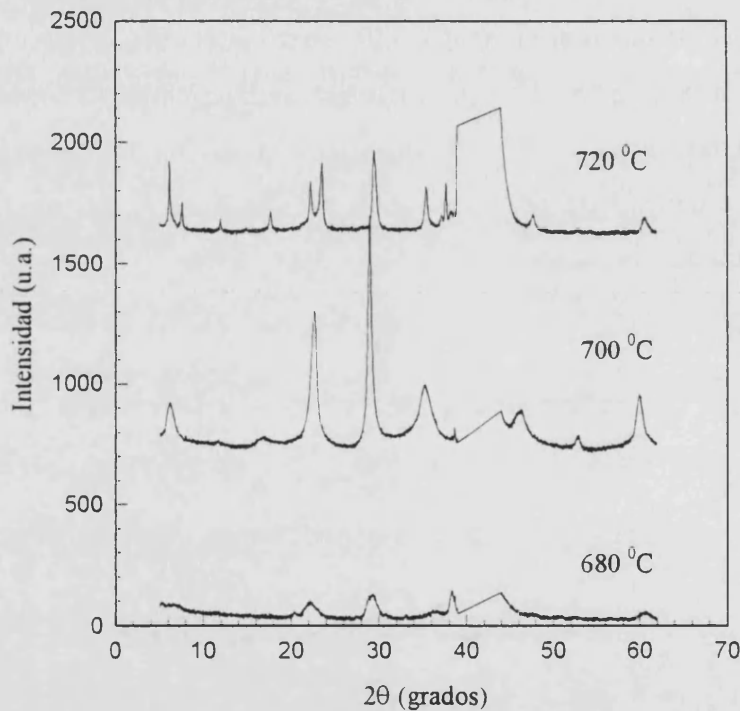


Figura 3.9.- Efecto de la temperatura del sustrato durante el depósito en la cristalización de capas preparadas a una misma presión de oxígeno (0.1 mbar).

3.3.2.- Análisis de fases: Intercrecimiento

3.3.2.1.- Evidencias experimentales

Como se ha visto en el apartado 3.3, la transferencia blanco-substrato no es exactamente estequiométrica, variando las desviaciones de estequiometría según el blanco utilizado y las condiciones de depósito. Sin embargo, incluso para muestras en las que ésta desviación de estequiometría es importante, los espectros de difracción de rayos X en geometría θ - 2θ no indican la presencia de fases parásitas, o, al menos, estas no representan más de un 1 a un 5 % del volumen de BiSrCaCuO, lo que se considera como el volumen mínimo que puede resolver el difractómetro de rayos X.

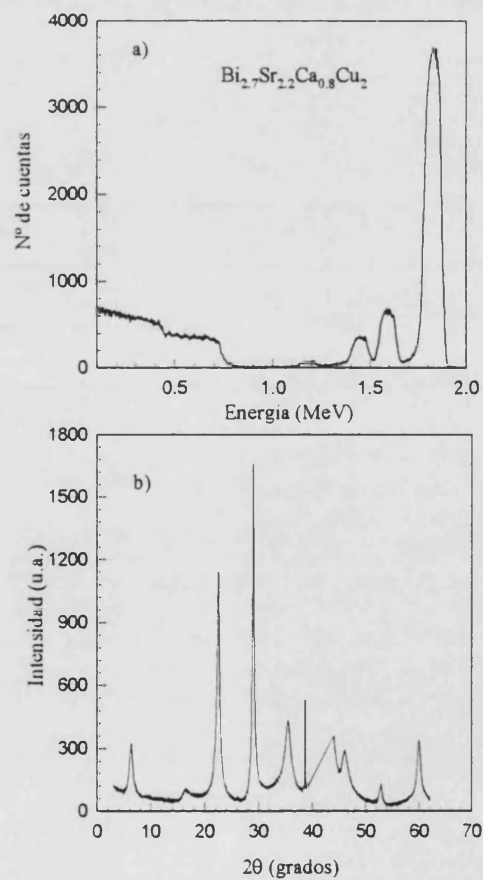


Figura 3.10.- Espectro RBS de una capa delgada cristalizada in situ, de composición desviada con respecto a la ideal 2:2:1:2(a), y espectro de difracción de rayos X monofásico de la misma (b).

Este hecho podemos verlo en la figura 3.10, en la que se presentan los espectros RBS y de difracción de rayos X para la muestra D1, preparada a partir del blanco 2212B (tabla 3.1). Del espectro RBS (fig.3.10-a) se deduce una composición $\text{Bi}_{2.7}\text{Sr}_{2.2}\text{Ca}_{0.8}\text{Cu}_2$, con lo que la desviación respecto de la estequiometría 2:2:1:2 llega a ser de hasta un 35%, sin que ello induzca el crecimiento de fases parásitas (compuestos binarios, óxidos de cobre, óxidos mixtos de Cu, Sr y Ca, etc.) tal y como se ve en el difractograma correspondiente a esa misma muestra (fig.3.10-b), en el que aparecen los picos de difracción de una única fase texturada (más adelante analizaremos la textura de las capas cristalizadas *in situ*).

Sin embargo, las posiciones de los picos de difracción no es posible indexarlas utilizando la ley de Bragg, tal y como muestra la tabla 3.5. Presentamos la posición de los ocho picos principales del difractograma de la fig.3.10-b y el parámetro c deducido de la ley de Bragg. La gran dispersión obtenida en los valores de c, imposibilita, como hemos dicho, la indexación de los picos. A pesar de ello hay autores que utilizan la posición de un solo pico para deducir el parámetro de red de la muestra y trazar así su evolución en función de las condiciones de depósito¹²².

h k l	"0 0 2"	"0 0 6"	"0 0 8"	"0 0 10"	"0 0 12"	"0 0 16"	"0 0 18"	"0 0 20"
2θ (°)	6.32	16.46	22.54	28.98	35.44	46.09	52.82	59.98
c (Å)	27.97	32.31	31.56	30.81	30.40	31.51	31.20	30.85

Tabla 3.5.- Posiciones 2θ de los picos de difracción del difractograma de la figura 3.10-b y parámetro c, correspondiente, deducido de la ley de Bragg.

Como vemos, estas posiciones están desplazadas con respecto a las posiciones teóricas de los picos de difracción de las fases Bi-2201 y Bi-2212 (texturadas) que presentamos en la tabla 3.6, calculadas a partir de la ley de Bragg. Se puede comprobar que las posiciones de los picos dadas en la tabla 3.5 están siempre entre un pico (0 0 i) de la fase Bi-2201 y un pico (0 0 j) de la fase Bi-2212.

h k l	2201 c = 24.6 Å 2θ (grados)	2212 c = 30.8 Å 2θ (grados)
(0 0 2)	7.19	5.74
(0 0 4)	14.40	11.49
(0 0 6)	21.68	17.27
(0 0 8)	29.04	23.10
(0 0 10)	36.53	28.99
(0 0 12)	44.18	34.96
(0 0 14)	52.05	41.03
(0 0 16)	60.19	47.22
(0 0 18)	68.68	53.56
(0 0 20)	77.63	60.08

Tabla 3.6.- Posiciones teóricas de los picos de difracción (0 0 2l) correspondientes a las fases Bi-2201 y Bi-2212.

Variando los parámetros de crecimiento (incluyendo el blanco utilizado), ha sido posible obtener capas monofásicas de estructura Bi-2201, Bi-2212 o incluso bifásicas 2201-2212 (ver figura 3.11-d, b y a, respectivamente). Es conveniente señalar que una estructura Bi-22(n-1)n no significa que la composición sea 2:2:n-1:n. De hecho el estroncio y el calcio pueden sustituirse mutuamente sin que se destruya la estructura¹²³. Por tanto una estructura Bi-22(n-1)n corresponde más bien a una estequiometría $\text{Bi}_2(\text{Sr,Ca})_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_y$. Las muestras polifásicas pueden identificarse fácilmente a partir del espectro de rayos X, ya que los picos de Bragg correspondientes a cada una de las fases aparecen separados. Así, en el espectro mostrado en la fig. 3.11-a, los picos de Bragg pueden indexarse completamente mediante dos series de picos (0 0 2l) y (0 0 2l'), con parámetros c de la red iguales a 24.6 y 30.8 Å, respectivamente (ver también tabla 3.6). De hecho estas dos series de picos coinciden con las de una estructura Bi-2201 (fig.3.11-d) y Bi-2212 (fig.3.11-b). Este fenómeno implica que en la muestra hay granos puros de Bi-2201 y de Bi-2212 separados. Sin embargo, la mayor parte de las capas de

BiSrCaCuO depositadas y cristalizadas *in situ* por ablación láser poseen un espectro de difracción de rayos X en geometría θ - 2θ como el de la fig.3.11-c, en el que sólo aparece un conjunto de líneas, que no corresponden exactamente a las de las fases puras. De hecho, y como hemos dicho anteriormente, puede verse que estos picos se sitúan siempre entre los de la fase Bi-2201 y los de la Bi-2212.

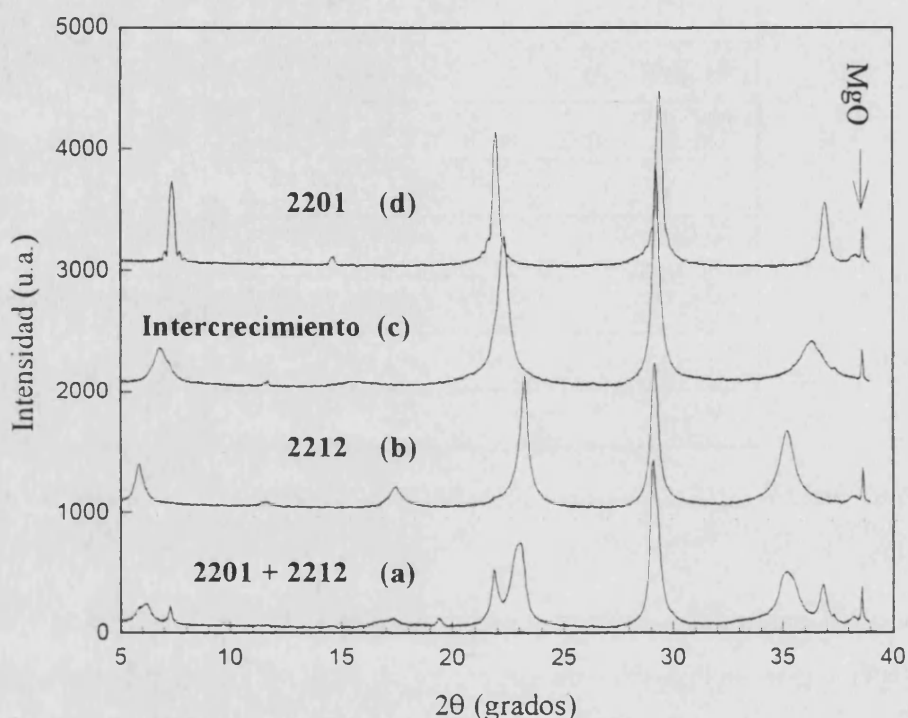


Figura 3.11.- Espectros de difracción de rayos X en geometría θ - 2θ de capas delgadas *in situ*, con estructura multifásica 2212-2201 (a), monofásica 2212 (b), con intercrecimiento 2212-2201 (c) y monofásica 2201 (d).

Para explicar estos resultados se ha estudiado el efecto de un intercrecimiento de fases en las capas sobre los espectros de difracción de rayos X. Tal y como hemos visto en el capítulo II, la única diferencia entre dos miembros consecutivos de la familia $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ es la adición de un biplano CaCuO_2 . Esto incrementa el parámetro c de la malla cristalina según la fórmula aproximada $c \approx 24.6 + 6.2(n-1) \text{ \AA}$, sin que los parámetros a y b sufran modificaciones ($a \approx b \approx 5.4 \text{ \AA}$). Dado que el crecimiento *in situ* por ablación láser de capas de BiSrCaCuO es un proceso fuera de equilibrio termodinámico (esta es una propiedad común a los métodos de crecimiento *in situ*, que

La geometría de la difracción utilizada, representada en la figura 3.13 conduce a la presencia, únicamente, de los picos (0 0 *l*) en el espectro.

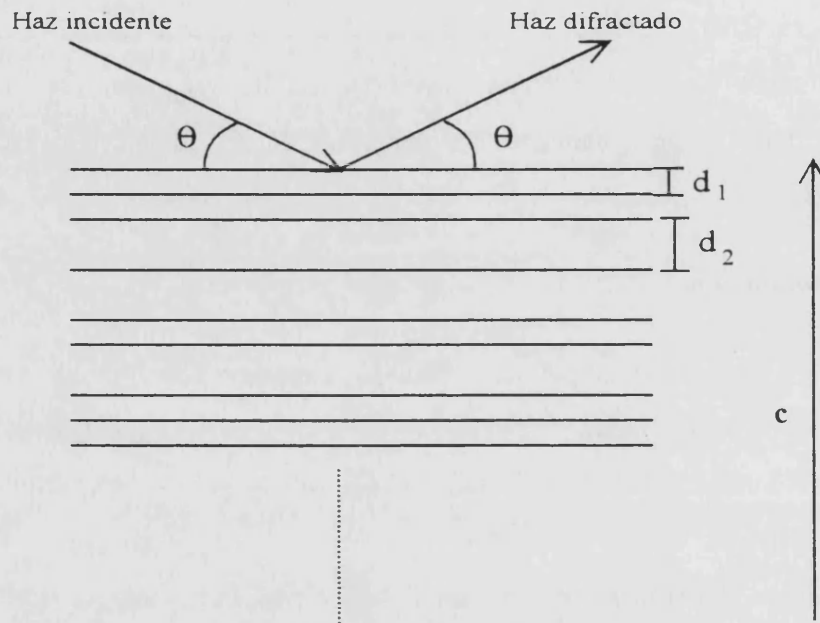


Figura 3.13.- Geometría de difracción de rayos X utilizada para obtener los espectros experimentales y para la simulación.

Así pues la intensidad del haz difractado puede ponerse como:

$$I(\theta, p) = F \left| \sum_{n=1}^{50} e^{iS_n} \right|^2 \quad (3.1)$$

siendo

$$S_n = \frac{2 \pi \sin \theta}{\lambda} (2 c_n d_{2201} + 2 (n - c_n) d_{2212})$$

$$c_0 = 0 \text{ y } c_{n+1} - c_n = \begin{cases} 0 & \text{con probabilidad } 1-p \\ 1 & \text{con probabilidad } p \end{cases}$$

$$\lambda = \lambda_{Cu} = 1.54 \text{ \AA}$$

$$d_{2201} = 12.3 \text{ \AA}, \quad d_{2212} = 15.4 \text{ \AA}$$

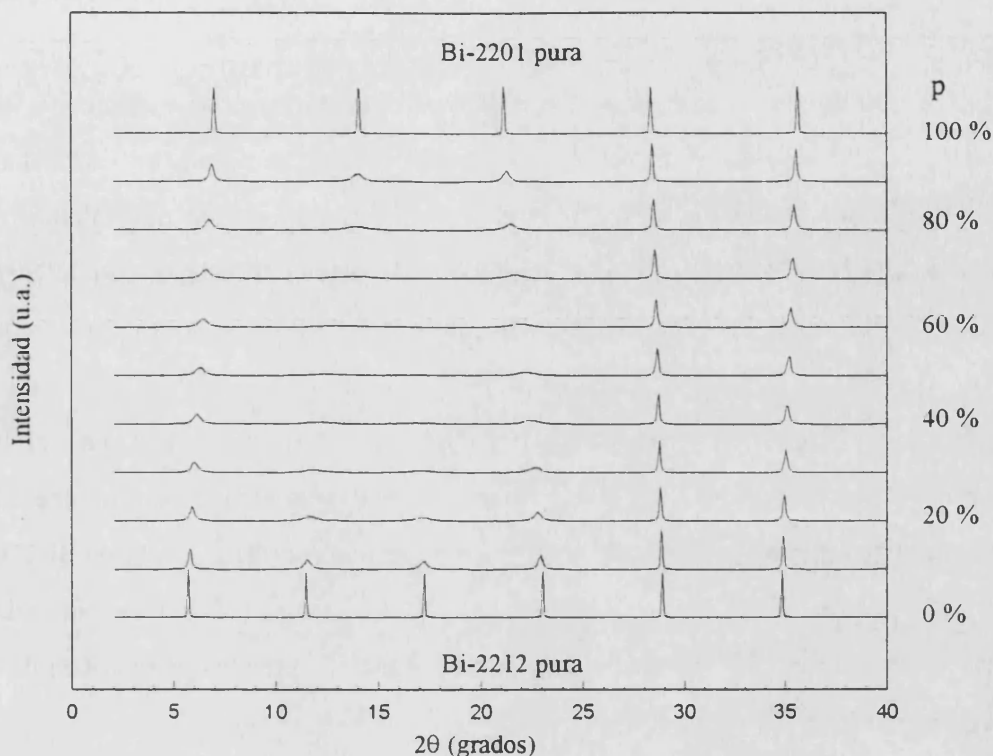


Figura 3.14.- Simulación de los espectros de difracción de rayos X en geometría θ - 2θ para capas con intercrecimiento a lo largo del eje c ($p\%$ de celdas tipo Bi-2201 y $1-p\%$ de celdas tipo Bi-2212) para $p = 0, 10, 20, \dots, 100\%$.

La figura 3.14 muestra $I(\theta, p)$ para $p = 0, 10, 20, \dots, 90, 100\%$, promediada sobre 100 estructuras al azar, para cada p . Los espectros simulados ilustran bien el efecto del intercrecimiento:

- Aunque la periodicidad según la dirección c haya desaparecido, la muestra sigue difractando en direcciones bien definidas. Esto se debe, por una parte, a la existencia de dos y sólo dos distancias características d_{2201} y d_{2212} que separan los elementos difractantes y, por otra parte, al hecho de que son conmensurables ($4 d_{2212} \approx 5 d_{2201}$), lo que hace que el pico (008) de la fase Bi-2201 esté aproximadamente en la misma posición que el pico (0010) de la fase Bi-2212 y de esta forma, en intercrecimiento, el pico que aparece a unos 29° (fig.3.14) permanece intenso, cualquiera que sea el porcentaje de defectos de apilamiento.

- Hay una transformación continua del espectro de la fase Bi-2212 pura al de la fase Bi-2201 pura. Esta evolución del espectro aparece como un desplazamiento y ensanchamiento continuo de los picos, así como un desdoblamiento (o fusión) de algunos

de ellos, ya que, debido a que el parámetro de red es mayor para la fase Bi-2212, su densidad de picos es también mayor.

- Cuando un pico (0 0 i) de la fase Bi-2201 pura está próximo a un pico (0 0 j) de la fase Bi-2212, el pico en intercrecimiento correspondiente se desplaza y ensancha menos y permanece intenso. Por el contrario si el pico (0 0 i) está alejado de cualquier (0 0 j), el correspondiente pico en intercrecimiento se desplaza, ensancha y su intensidad se atenúa rápidamente hasta prácticamente anularse cuando el desorden es máximo ($p=50\%$).

Estas características se reproducen en los espectros experimentales, tal y como podemos ver en la figura 3.11-c. Efectivamente, vemos que el pico que aparece a $2\theta \sim 29^\circ$ permanece fino, puesto que está situado entre el pico (008) de la fase Bi-2201 y el (0010) de la fase Bi-2212, que se diferencian en 0.05 grados (tabla 3.6). Sin embargo el pico que aparece a 6.85° es más ancho, puesto que está entre los picos (002) de las dos fases, separados 1.45° (tabla 3.6).

Aunque en primera aproximación el desplazamiento de los picos es lineal en función del porcentaje de intercrecimiento, se ha utilizado la expresión analítica de Hendricks y Teller¹²⁴ para ajustar las posiciones experimentales de los picos de difracción a las posiciones teóricas de una muestra con un porcentaje p de intercrecimiento. En este modelo se calcula explícitamente la intensidad difractada por un sistema unidimensional desordenado, con sólo dos distancias características (d_1 y d_2), entre los elementos difractantes. La intensidad del haz difractado se puede expresar de la siguiente forma:

$$I(\theta, p) = |F(\theta)|^2 \frac{2p(1-p)\{1 - \cos[k(d_2 - d_1)]\}}{1 + p^2 + (1-p)^2 + 2p(1-p)\cos[k(d_2 - d_1)] - 2p\cos(kd_1) - 2(1-p)\cos(kd_2)} \quad (3.2)$$

siendo

$p \equiv$ porcentaje de intercrecimiento

$d_1 \equiv$ distancia entre los elementos $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ de la fase en intercrecimiento

$d_2 \equiv$ distancia entre los elementos $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$ de la fase Bi-2212

$k = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda_{Cu}}$ el vector de scattering, siendo θ el ángulo de Bragg

y λ_{Cu} la longitud de onda de la radiación incidente

$F(\theta) \equiv$ factor de estructura del elemento $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y$

La expresión 3.2 se ha utilizado para analizar los espectros de rayos X de más de veinte muestras que presentaban sólo una serie de picos. Las posiciones de cada uno de los picos fue determinada de manera sistemática ajustando la forma del pico a una curva gaussiana, para seguir un criterio uniforme. En el caso del pico que aparece a $2\theta \sim 46^\circ$ (ver fig.3.10-b), el ajuste es conveniente dado que este pico aparece en la caída del pico (002) del MgO, y al estar sobre un fondo no lineal, puede haber un desplazamiento significativo de la posición del máximo.

La fase en intercrecimiento no es siempre la Bi-2201 y algunos espectros fueron ajustados teniendo en cuenta un porcentaje importante de intercrecimiento de la fase Bi-2223, lo que implica simplemente cambiar la distancia entre los elementos difractantes de la fase Bi-2201 de 12.3 Å por la de la fase Bi-2223 de 18.6 Å. El ajuste ha sido optimizado tomando como criterio la minimización de la desviación típica entre las posiciones experimentales de los 8 picos principales de difracción y sus posiciones teóricas. Antes del ajuste, la desviación típica entre las posiciones medidas y las posiciones dadas por la ley de Bragg es, en promedio de $0,41^\circ$. Después del ajuste esta desviación típica disminuye a $0,036^\circ$. Como el paso de medida del difractómetro es de $0,02^\circ$, la precisión obtenida sobre la posición de los picos puede considerarse como muy buena.

En el ajuste se ha tenido en cuenta una corrección eventual de la posición de la muestra en el portamuestras. En efecto, si la superficie de la muestra no es la superficie de referencia del difractómetro, las posiciones de los picos de difracción tienen que ser corregidas de un desplazamiento $\Delta\theta$ dado por:

$$\Delta\theta = \arctg\left(\operatorname{tg}\theta + \frac{\alpha}{d \cos\theta}\right) - \theta \quad (3.3)$$

siendo d la distancia entre la muestra y el detector y α la distancia desde la superficie de la muestra al plano de referencia del difractómetro, tal y como muestra la figura 3.15.

Se ha considerado también un modelo incluyendo la posibilidad de intercrecimiento de las tres fases, pero con un parámetro ajustable adicional, la mejora de la desviación típica es inevitable, sin ser suficiente para justificar el empleo de un modelo más complicado, además de que, por otra parte, no es razonable intentar obtener un acuerdo

por debajo del paso del difractor. Así pues, un modelo de intercrecimiento de dos fases es suficiente para explicar los datos experimentales.

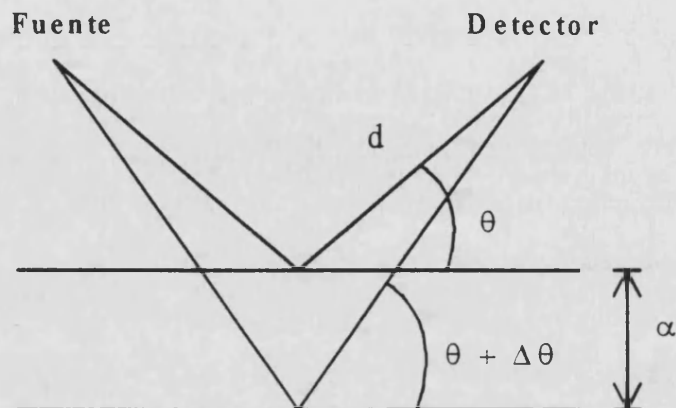


Figura 3.15.- Desplazamiento angular, $\Delta\theta$, al variar la posición de la muestra una distancia α respecto de la superficie de referencia del difractor.

El pico (008) de la fase Bi-2212 es uno de los picos (002*l*) más intensos, y en intercrecimiento, su desplazamiento es considerable (más de un grado). Así pues, podría usarse para obtener una primera estimación de la proporción de intercrecimiento en las capas. La figura 3.16 muestra el desplazamiento teórico de este pico en función del porcentaje p de defectos de apilamiento (2201 o 2223). No obstante hemos hecho nuestro análisis ajustando las posiciones de los ocho picos más importantes.

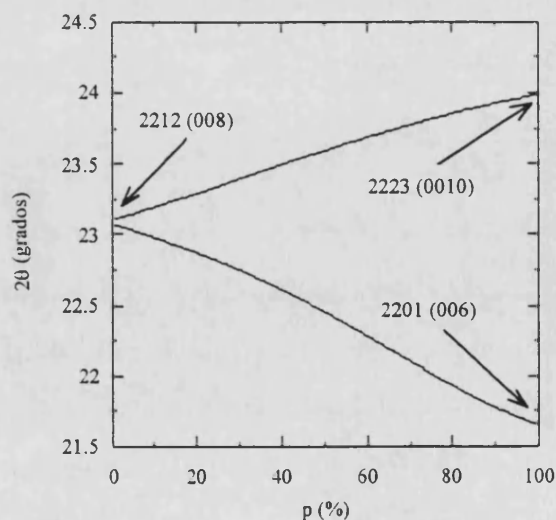


Figura 3.16.- Desplazamiento teórico de la posición del pico (0 0 8) de la fase Bi-2212 en función del porcentaje y tipo de intercrecimiento.

3.3.2.3.- Uso de la simulación

Los porcentajes p calculados para nuestras muestras, varían entre un 30% de defectos de tipo Bi-2223 y un 95% de defectos de tipo Bi-2201 en una matriz Bi-2212. Estos valores pueden usarse para calcular la relación Bi/Cu para cada muestra. En efecto, tenemos:

-Intercrecimiento 2201/2212:

$$p(\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_y) + (1-p)(\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y) \rightarrow \left. \frac{\text{Bi}}{\text{Cu}} \right|_{2201/2212} = \frac{2}{2-p}$$

-Intercrecimiento 2223/2212:

(3.3)

$$p(\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y) + (1-p)(\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y) \rightarrow \left. \frac{\text{Bi}}{\text{Cu}} \right|_{2223/2212} = \frac{2}{2+p}$$

El cociente Bi/Cu nos da la relación entre el número de planos BiO y CuO₂ en la estructura, y si suponemos que todos los planos en exceso o en defecto no están bajo forma de granos CuO_x o Bi(Sr,Ca)O_y, nos da la cantidad de defectos de apilamiento que ello conlleva. No es posible considerar el Sr y el Ca, debido a la posible sustitución mutua entre ambos elementos. La composición medida por RBS, permite también calcular el cociente Bi/Cu y por lo tanto lo podemos comparar con el valor obtenido a partir de la modelización de los espectros de rayos X. Esta comparación la presentamos en la figura 3.17. Los puntos blancos representan dos muestras para las que la señal RBS del cobre está sobrestimada, debido a una mezcla con una cola de rugosidad del estroncio. La correlación entre los valores obtenidos por RBS y por difracción de rayos X es muy buena, lo cual pone de manifiesto la validez del modelo de intercrecimiento desarrollado, pero también nos proporciona información adicional interesante. Así, todo exceso o defecto de cobre con respecto al bismuto se compensa por un número de defectos adecuado. De esta manera, el principal efecto de las desviaciones de estequiometría de las capas es la presencia de intercrecimiento en lugar de la aparición de fases parásitas del elemento en exceso. Por otra parte, las sustituciones en los planos de bismuto y de cobre no son importantes, ya que de lo contrario hubieran falseado el análisis.

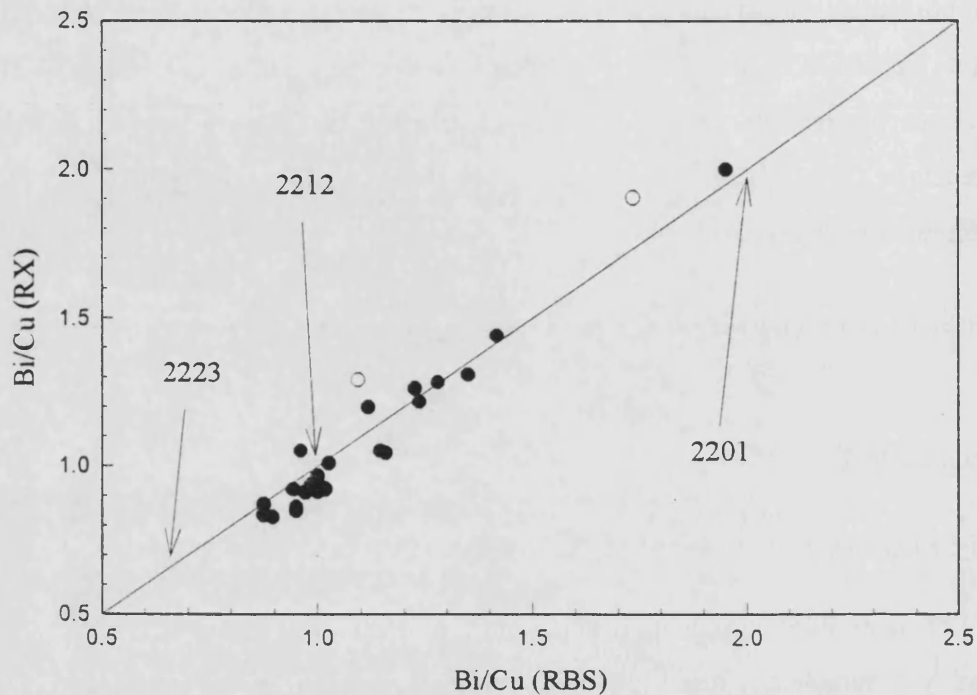


Figura 3.17.- Comparación de la relación Bi/Cu obtenida a partir del análisis de composición (RBS) y de intercrecimiento (difracción de rayos X).

La fig. 3.17 muestra también que la mayor parte de las muestras tienen una cantidad significativa de defectos de apilamiento y sólo unas pocas de ellas presentan una estructura Bi-2212 casi pura. Esto significa que la identificación de fases en capas delgadas crecidas *in situ* no es fácil. Así pues, no es posible trazar un diagrama de fases presión-temperatura durante el depósito, separando los dominios de formación de fases puras, tal y como presentan algunos autores^{122,125}. Como hemos visto, hay un paso continuo de una fase a la otra por incorporación de un número creciente de defectos de apilamiento. Por tanto, el cálculo del parámetro *c* a partir de los espectros de rayos X no es suficiente para identificar las diferentes fases presentes en las capas. Un cálculo de dicho parámetro que muestre una desviación considerable del valor correspondiente a cada fase, probablemente signifique la presencia de intercrecimiento en las capas.

En lugar de estudiar el efecto de la presión y temperatura en la formación de fases, es conveniente considerar la influencia de las condiciones de depósito en el intercrecimiento de fases. En la figura 3.18, representamos la variación de la relación

Bi/Cu, en función de la presión de oxígeno, para capas crecidas en el sistema ALP. Una variación entre 0.1 mbar y 0.5 mbar de oxígeno permite cambiar de una muestra con un 60% de defectos de tipo 2201 a una muestra con un 20% de defectos de tipo 2223, utilizando un mismo blanco, de composición nominal 4:3:3:4. Este cambio continuo es coherente con el modelo de intercrecimiento desarrollado.

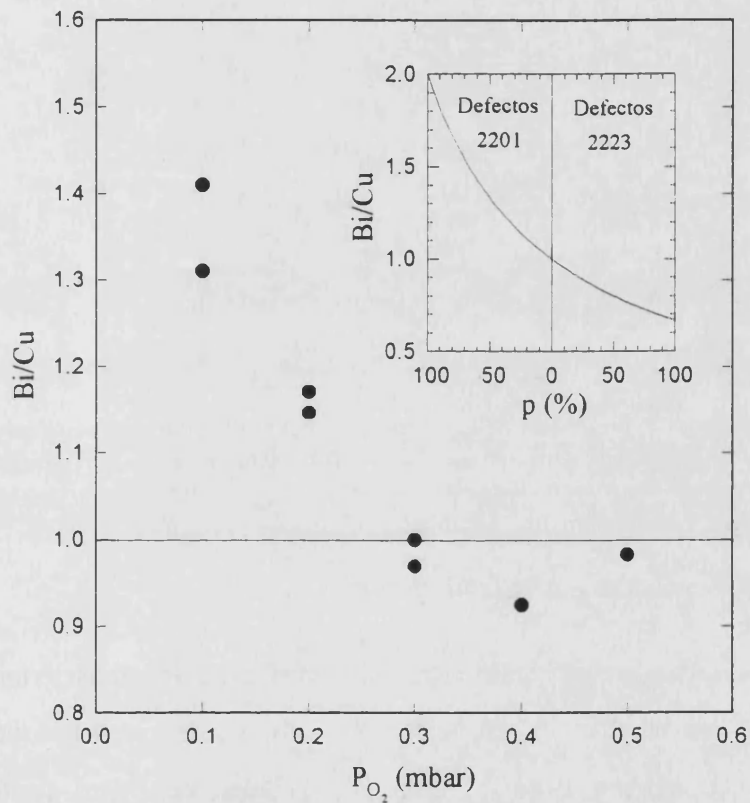


Figura 3.18.- Influencia de la presión de oxígeno durante el depósito en la composición y el intercrecimiento de capas depositadas a 700°C (con el sistema ALP, utilizando el blanco de composición nominal 4:3:3:4). La gráfica interna muestra la relación Bi/Cu en función del porcentaje de intercrecimiento (ver ecuación 3.3).

Para las capas crecidas con el sistema de crecimiento ALV (con un blanco de composición nominal 2:2:1:2) se observa el mismo tipo de comportamiento, como pone de manifiesto la figura 3.19. Sin embargo, en este caso, en el mismo rango de presión (0.1-0.5 mbar), la relación Bi/Cu se mantiene por encima de la unidad, indicando únicamente la presencia de defectos de tipo Bi-2201.

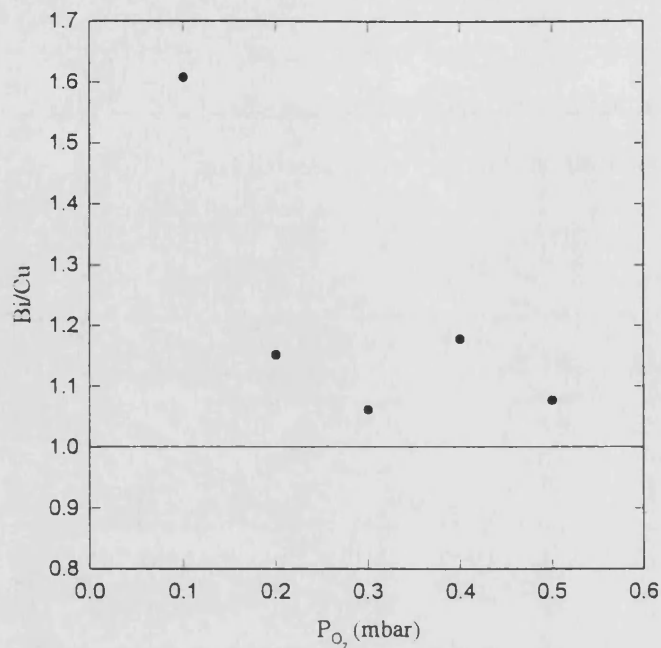


Figura 3.19.- Influencia de la presión de oxígeno durante el depósito en la composición y el intercrecimiento de capas depositadas a 720°C (con el sistema ALV, utilizando el blanco de composición nominal 2:2:1:2).

3.3.2.4.- Efecto del recocido a alta temperatura

Las capas delgadas preparadas fueron sometidas a tratamientos térmicos a baja y alta temperatura, con el objetivo de mejorar las propiedades superconductoras de las mismas, como tendremos ocasión de discutir más adelante, en el capítulo IV. Los recocidos a baja temperatura (300°C) permiten modificar el contenido de oxígeno, sin provocar modificaciones estructurales. Sin embargo, a alta temperatura (>700°C), los movimientos catiónicos son importantes, y por tanto, es de esperar que se produzcan modificaciones estructurales. Para estudiar dichas modificaciones, se ha analizado el efecto de los tratamientos térmicos a alta temperatura en los espectros de difracción de rayos X en geometría θ - 2θ .

Las capas preparadas con el sistema ALP y tratadas en el horno A (descritos en el capítulo precedente), fueron sometidas a dos tipos de tratamiento térmico a alta temperatura. Se realizaron tratamientos a una temperatura moderada (800°C), o bien a

una temperatura extrema de 872°C , temperatura por encima de la cual se produce pérdida de material, al sobrepasar el punto de fusión del compuesto. Este tratamiento extremo fue el óptimo, de cara a las propiedades superconductoras, para capas de BiSrCaCuO crecidas *ex situ* (referencia 79), utilizando el mismo horno, y en las mismas condiciones.

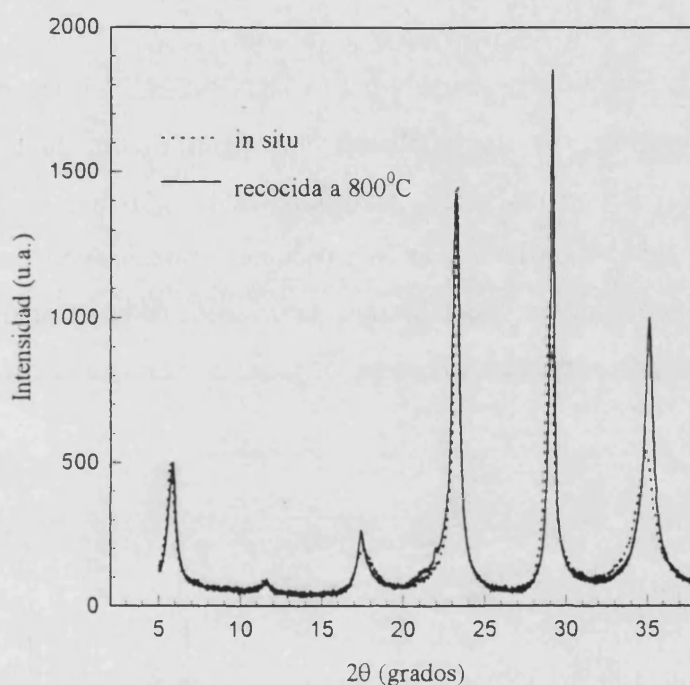


Figura 3.20.- Espectros de difracción de rayos X en geometría θ - 2θ para una capa *in situ* antes (línea punteada), y después (línea continua) de un tratamiento térmico a 800°C .

El efecto de un tratamiento térmico a 800°C (horno A) en el espectro de difracción de rayos X se muestra en la figura 3.20. En esta figura se presentan los difractogramas (los seis primeros picos) correspondientes a una misma muestra, antes y después del recocido. Se observan desplazamientos en las posiciones de los picos, lo cual, en el contexto del modelo de intercrecimiento desarrollado anteriormente, supone una modificación del porcentaje de fase intercrecida. Sin embargo, en lo que respecta a las intensidades y anchura de los picos, no hay variaciones significativas, salvo un aumento de intensidad de aquellos picos poco sensibles al intercrecimiento (picos a $2\theta \sim 29^{\circ}$ ó $2\theta \sim 35^{\circ}$, en la fig. 3.20 - véase la simulación de espectros en la fig. 3.14-).

Los tratamientos térmicos a temperatura extrema producen modificaciones estructurales más acusadas, como queda de manifiesto en la figura 3.21. En ella se muestran los difractogramas correspondientes a una capa delgada, antes y después del recocido a 872°C (horno A). Vemos que se produce un aumento considerable de la intensidad de los picos, que llega a ser de hasta un factor cinco. Pero esto viene acompañado de una segregación de fases. Aparecen, en efecto, junto a los picos de la fase Bi-2212, toda la serie (0 0 2*l*) correspondiente a la fase Bi-2201, y algunos picos más pequeños, correspondientes a otras fases.

Si se analizan los picos correspondientes a la fase Bi-2212, se observa también un desplazamiento de posición, lo que implicaría una modificación de los defectos de intercrecimiento. El ajuste de los picos correspondientes a la fase Bi-2212 mediante gaussianas, permite analizar la evolución de las posiciones y anchuras de los picos, análisis que se presenta en la tabla 3.7. Se observan desplazamientos de posición que llegan a ser de hasta 0.4°, y una disminución de anchura de los picos de hasta un factor 4.

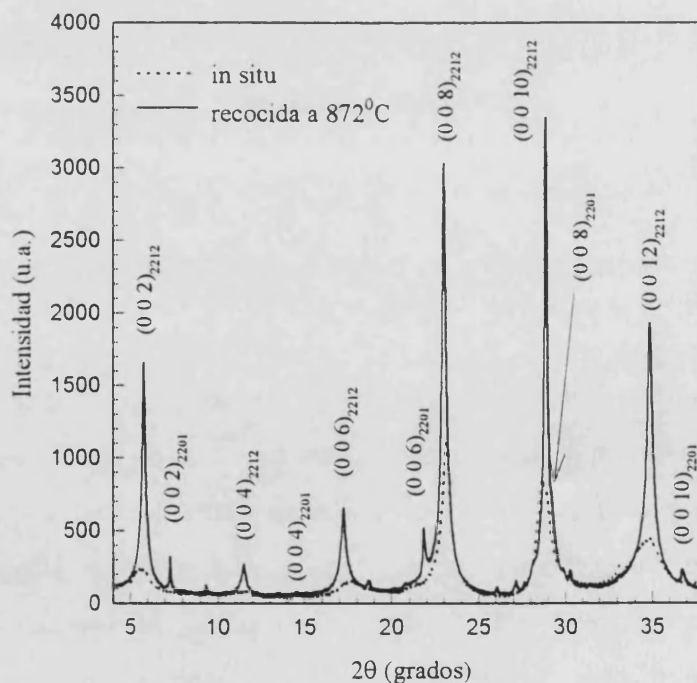


Figura 3.21.- Espectros de difracción de rayos X en geometría θ - 2θ para una capa in situ antes (línea punteada), y después (línea continua) de un tratamiento térmico a 872°C. Se han indexado las dos familias de picos (0 0 2*l*) correspondientes a las fases Bi-2212 y Bi-2201.

hkl	2θ (°)		Δ (°)	
	antes	después	antes	después
(0 0 2)	5.58	5.78	0.90	0.23
(0 0 6)	17.60	17.21	1.22	0.29
(0 0 8)	23.15	23.00	0.50	0.23
(0 0 10)	28.73	28.89	0.68	0.17
(0 0 12)	34.70	34.85	1.41	0.34
(0 0 16)	47.20	47.01	1.51	0.33
(0 0 20)	59.54	59.85	1.51	0.38

Tabla 3.7.- Análisis de la posición (2θ) y anchura (Δ) de los picos de difracción de rayos X, de una capa delgada, antes y después del recocido a 872°C (difractograma de la fig. 3.21).

Todas estas modificaciones estructurales en el recocido a 872°C, ponen de manifiesto el efecto de una recristalización de la capa, lo cual confirmaremos más adelante, cuando estudiemos el efecto del recocido a alta temperatura en la morfología superficial de las capas. Esta recristalización produce una mejora de la calidad cristalina de las capas, aunque, a temperatura extrema aparece una separación de fases.

Para estudiar con más detalle este efecto, con las capas crecidas en el sistema ALV, se ha realizado un estudio del efecto de la temperatura de recocido. Para ello se preparó una serie de capas en idénticas condiciones, las cuales se recoció a diferentes temperaturas. La figura 3.22 muestra el efecto de la temperatura de recocido en tres picos de difracción, dos de ellos (fig.3.22-a y b) sensibles al intercrecimiento, y el tercero (fig.3.22-c) poco sensible. El aumento de intensidad, aunque es coherente con los resultados anteriores, no puede tenerse en cuenta en este caso, ya que las muestras no tenían todas el mismo tamaño, y por tanto el área barrida por el haz de rayos X fue diferente para cada una de ellas, lo cual afecta directamente a la intensidad difractada. Pero sí es interesante analizar la evolución de la posición de los picos. La línea vertical punteada señala la posición teórica de los picos para la fase Bi-2212 pura. Se observa que, por debajo de 840°C, la evolución de la posición de los picos es muy pequeña. Sin embargo por encima de 840°C, los picos se aproximan hacia la posición teórica, correspondiente a una fase Bi-2212 pura.

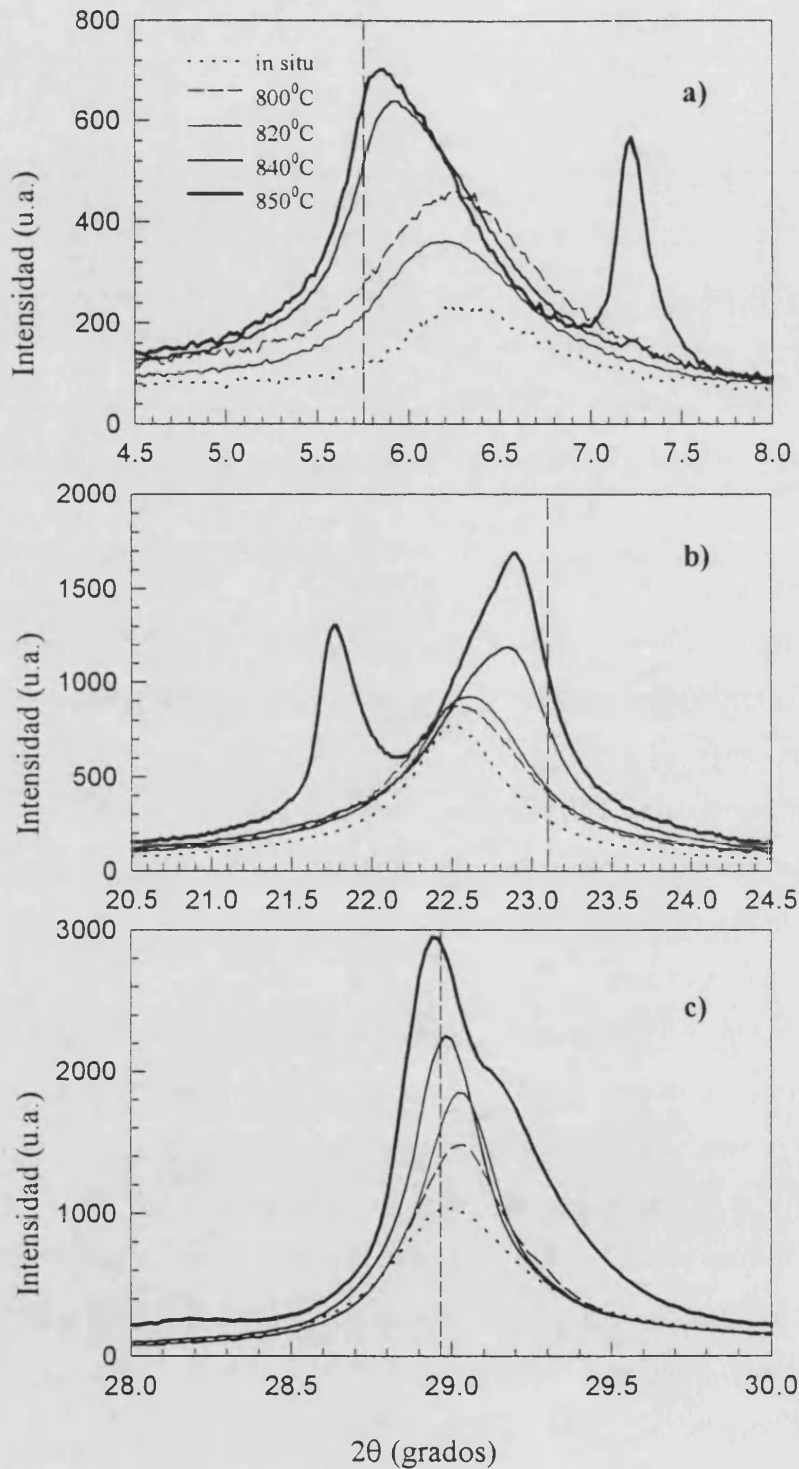


Figura 3.22.- Evolución de varios picos de difracción de rayos X, en función de la temperatura de recocido. En el caso a) y b) para dos picos sensibles al intercrecimiento, y en el c) para un pico poco sensible al intercrecimiento (véase fig.3.14).

Este efecto es consistente con los resultados obtenidos en el estudio de morfología superficial, que presentaremos más adelante, y en el que se observa una recrystalización de las capas a partir de 840°C. Esta recrystalización modifica el porcentaje de fase intercrecida en los granos de Bi-2212, y por tanto los picos de difracción se desplazan hacia las posiciones correspondientes a la fase pura. Vemos que para aquellos picos sensibles al intercrecimiento ($2\theta = 5.75^\circ$ ó $2\theta = 23.1^\circ$) el desplazamiento angular llega a ser de hasta 0.6° , respecto de la posición teórica, mientras que para los picos poco sensibles ($2\theta \sim 29^\circ$), el desplazamiento apenas llega a 0.1° . En la capa recocida a 850°C, a diferencia de la tratada a 840°C, en la recrystalización se produce una clara separación de fases, apareciendo los picos de difracción correspondientes a la fase Bi-2201. En el capítulo IV estudiaremos las consecuencias de estos cambios estructurales en las propiedades superconductoras de las capas. En dicho capítulo se analizará la evolución del porcentaje de intercrecimiento con los tratamientos térmicos, ya que ésta tiene una implicación directa en las propiedades superconductoras.

3.3.3.- Estudio de la textura de las capas

3.3.3.1.- Análisis por difracción de rayos X

Espectros en geometría θ - 2θ

La textura de una capa delgada puede analizarse fácilmente utilizando la difracción de rayos X en geometría de Bragg-Brentano ó θ - 2θ . En efecto, si la capa está texturada con el eje c perpendicular a la superficie del sustrato sólo difractarán los planos (0 0 l), mientras que si la capa no está texturada, y la distribución de ejes es isotrópica, siempre habrá un grano que presente su familia de planos (h k l) perpendiculares a la superficie, y por lo tanto en posición de difracción, con lo que aparecerán todos los picos (h k l) permitidos por la simetría de la red cristalina. Para la fase Bi-2212 la malla cristalina es centrada y por lo tanto en caso de orientación preferente aparecerán sólo los picos (0 0 2l).

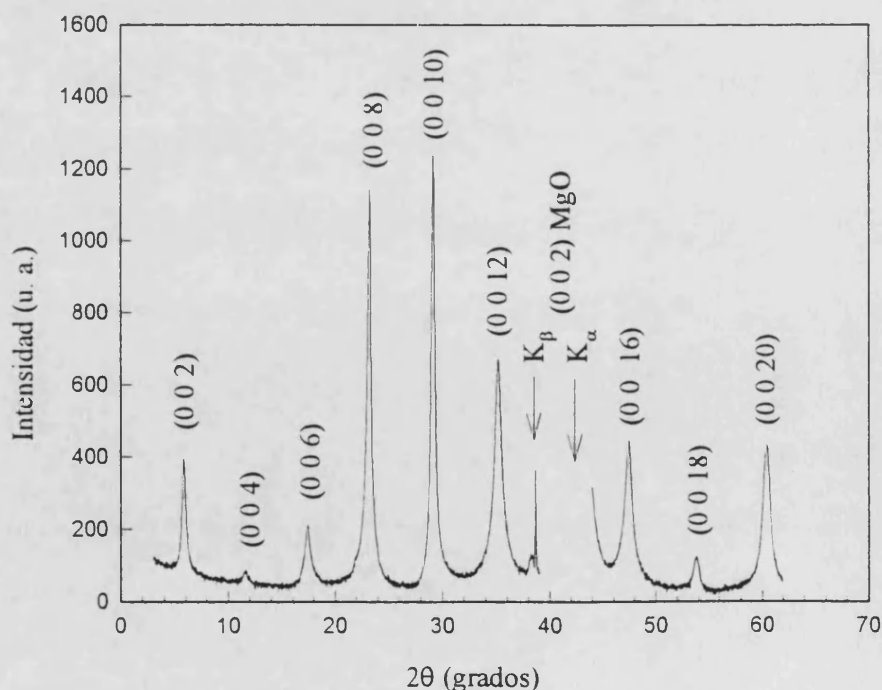


Figura 3.23.- Espectro de difracción de rayos X θ - 2θ de una capa delgada cristalizada in situ, mostrando únicamente la presencia de los picos (0 0 2l).

Para las capas cristalizadas *in situ*, preparadas dentro de las condiciones de cristalización de la fase Bi-2212, se ha observado siempre un espectro de difracción de rayos X como el que presentamos en la figura 3.23. En este espectro sólo aparecen los picos (0 0 2*l*) correspondientes a la fase Bi-2212 (o a una fase Bi-2212 con defectos de apilamiento, tal y como hemos visto en el apartado precedente), lo que nos confirma que, efectivamente, las capas cristalizan con el eje *c* orientado perpendicularmente a la superficie del substrato.

En el espectro de la fig.3.23, aparte de los picos correspondientes a la capa delgada, se observan también los picos de difracción del substrato, que ha sido siempre MgO (001). En el espectro aparece el pico (002) a $2\theta = 42.95^\circ$ (en realidad se trata de un doblete, con $2\theta = 42.91^\circ$ y $2\theta = 43.02^\circ$, debido a la difracción de las rayas $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ del Cu, respectivamente), que no era registrado para evitar dañar el detector. Pero también se observa el pico (0 0 2) a $2\theta = 38.6^\circ$ debido a la raya K_{β} del Cu (que, de hecho, también es múltiple). El substrato es monocristalino y, por tanto, da una señal muy intensa, por esto se observa la difracción debida a la raya K_{β} , a pesar de que su proporción con respecto a la K_{α} sea pequeña.

Dispersión angular del eje c

Los difractogramas de rayos X en geometría θ - 2θ nos dicen que las capas crecen con el eje *c* orientado perpendicularmente a la superficie del substrato. Sin embargo no nos dan información sobre la calidad de esta textura, es decir, no nos dicen cuál es el grado de orientación del eje *c*. Como vimos en el capítulo II, esta información nos la da la curva de dispersión angular del eje *c* (*rocking curve*), evaluando la anchura a altura mitad (Full Width at Half Maximum, FWHM).

La figura 3.24 presenta la curva de dispersión angular del eje *c* para un substrato de MgO, medida con el difractómetro de rayos X del C.N.E.T., dotado de doble difracción. Para la medida se ha utilizado el pico (0 0 2) del MgO a $2\theta = 42.95^\circ$. La anchura a altura mitad, que nos cuantifica la dispersión del eje *c*, es de 0.02° , lo que nos muestra la calidad cristalina del substrato, así como la poca divergencia del haz de rayos X.

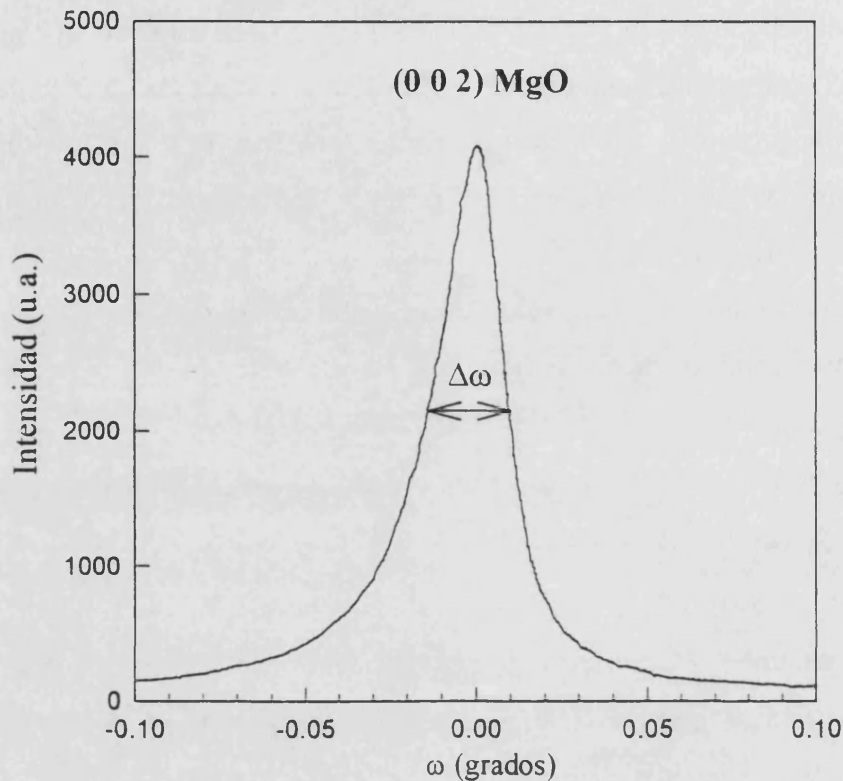


Figura 3.24.- Curva de dispersión angular del eje c (rocking curve) correspondiente al pico (0 0 2) del sustrato (MgO). $\Delta\omega = 0.02^\circ$ (C.N.E.T, Bagneux).

Esta medida se ha realizado también sobre un sustrato de MgO, utilizando el difractómetro Siemens del SEUV. El pico escogido fue de nuevo el (002). El resultado lo presentamos en la figura 3.25. La anchura a altura mitad medida es, en este caso de 0.05° , que probablemente sea, de hecho, la resolución experimental, ya que la rendija de entrada al detector utilizada fue precisamente de 0.05° . En cualquier caso, este resultado nos dice que la calidad del sustrato empleado es, por lo menos, del mismo orden que el presentado en la figura 3.24. Además, y dado que la dispersión angular del eje c para las capas es, como veremos, del orden del grado, la resolución es suficiente para efectuar las medidas.

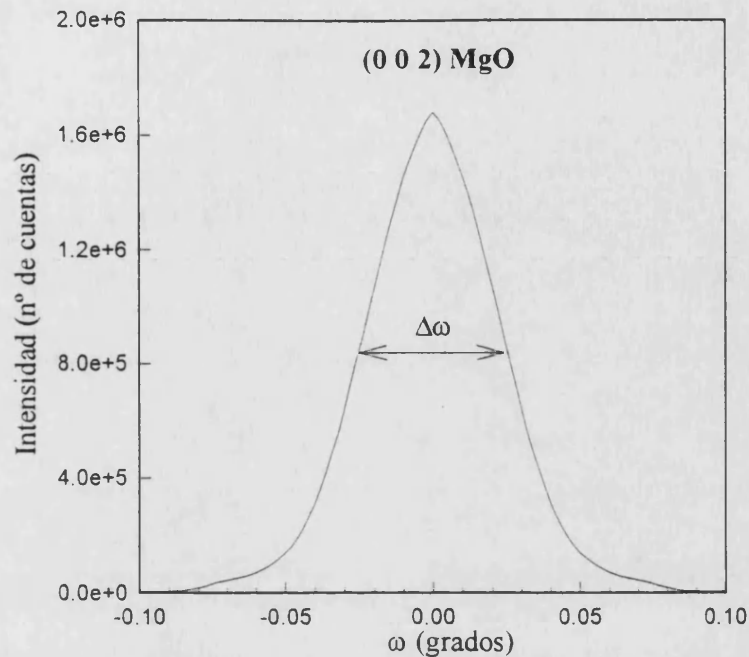


Figura 3.25.- Curva de dispersión angular del eje *c* (rocking curve) correspondiente al pico (0 0 2) del substrato (MgO). $\Delta\omega = 0.05^\circ$ (S.E.U.V., Valencia).

Para las capas delgadas de Bi-2212, las curvas de dispersión angular del eje *c* se han realizado utilizando el pico (0 0 10), ya que es el más intenso, tal y como puede verse en la fig. 3.23. El resultado obtenido para una capa cristalizada *in situ* se presenta en la figura 3.26. Para comparar la calidad de textura, se presenta en la figura 3.27 el resultado correspondiente a una capa delgada crecida también por ablación láser, pero cristalizada *ex situ*. La anchura a altura mitad obtenida para la capa *in situ* es tres veces más pequeña (0.5°) que la de la capa *ex situ* (1.6°). Este hecho está relacionado con el diferente modo de crecimiento. En el caso de la capa delgada cristalizada *in situ*, la nucleación en la superficie del substrato de MgO se produce a medida que el material se deposita, conservando parcialmente la buena calidad cristalina del substrato. Sin embargo, para la capa *ex situ*, la cristalización a alta temperatura después de realizado el depósito produce una nucleación en volumen en la que la influencia del substrato es menor, si bien esto no impide que la capa también esté texturada.

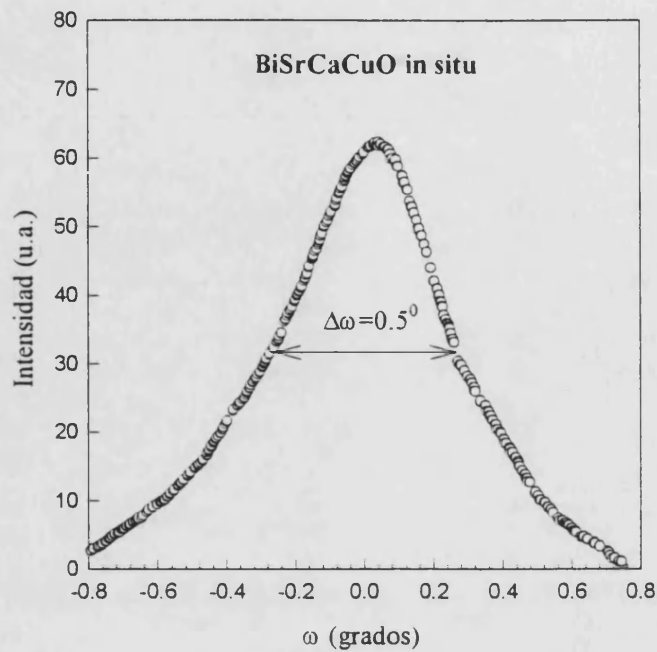


Figura 3.26.- Rocking curve correspondiente al pico (0 0 10) de una capa delgada in situ Bi-2212. La anchura a altura mitad es de 0.5° .

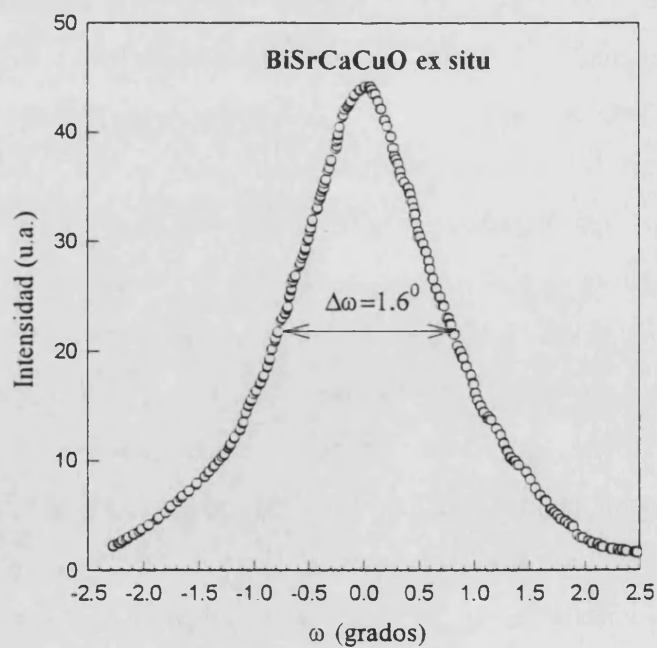


Figura 3.27.- Rocking curve correspondiente al pico (0 0 10) de una capa delgada ex situ Bi-2212. La anchura a altura mitad es de 1.6° (ver referencia 79).

Se ha realizado el análisis de la textura en función de las condiciones de depósito, dentro del rango de cristalización de la fase Bi-2212. En la figura 3.28 se presentan las curvas de dispersión angular del eje c, para capas crecidas a una misma temperatura (la temperatura óptima de cristalización) pero a diferentes presiones de oxígeno, dentro del rango en el que se ha trabajado (0.1-0.5 mbar). Las dispersiones obtenidas van de 0.5° a 0.8° , por lo tanto podemos decir que en ese rango de presiones, además de una buena cristalización, se obtiene una buena textura. La diferencia de intensidad observada en las curvas de la fig. 3.28 no es significativa, dado que dicha intensidad depende de diversos factores tales como factores estructurales (la intensidad depende directamente del factor de estructura, que es función de las posiciones de los átomos en la celda unidad, y por tanto puede variar si hay sustituciones), espesor de la muestra, área de la muestra irradiada por el haz de rayos X, etc.

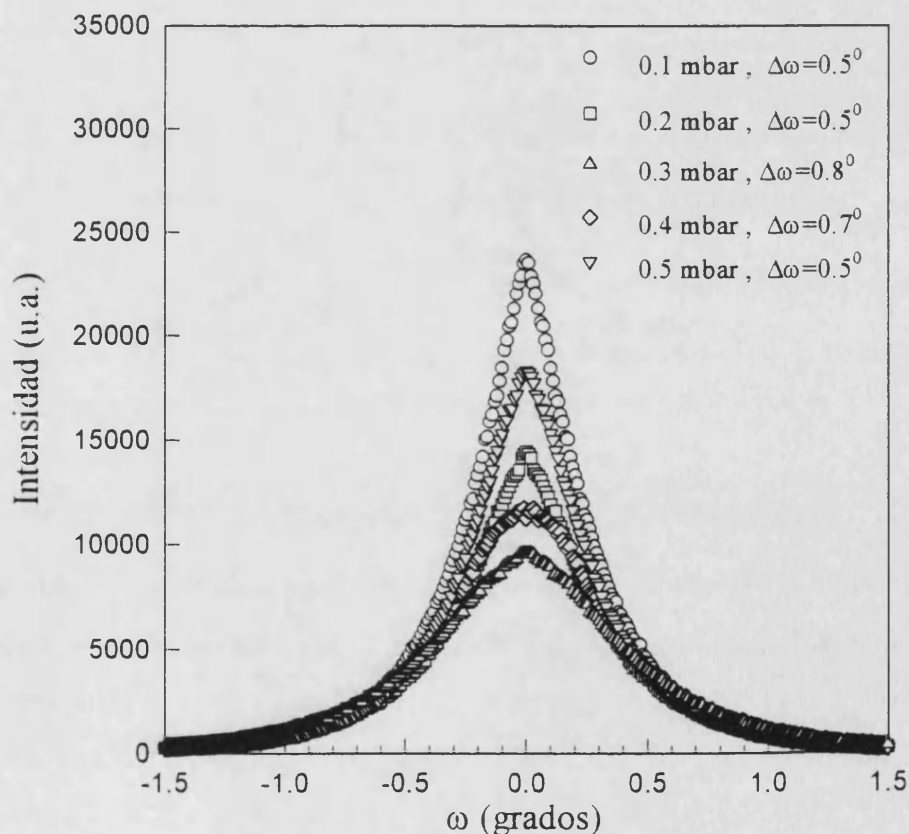


Figura 3.28.- Rocking curves correspondientes a capas delgadas de Bi-2212 cristalizadas in situ en función de la presión de oxígeno, para una temperatura del sustrato de 720°C .

Modificación de textura por el recocido a alta temperatura

En el apartado 3.3.2.4 se ha presentado el efecto de los recocidos a alta temperatura en la anchura, intensidad y posición de los picos de difracción de rayos X en geometría θ - 2θ . También se ha estudiado la evolución de la textura en función de la temperatura de recocido. Dicha evolución se puede observar en la figura 3.29, en la que se presentan las *rocking curves* correspondientes a la serie de muestras que fueron recocidas en función de la temperatura, comparadas con la de una capa que no recibió tratamiento térmico (*in situ*).

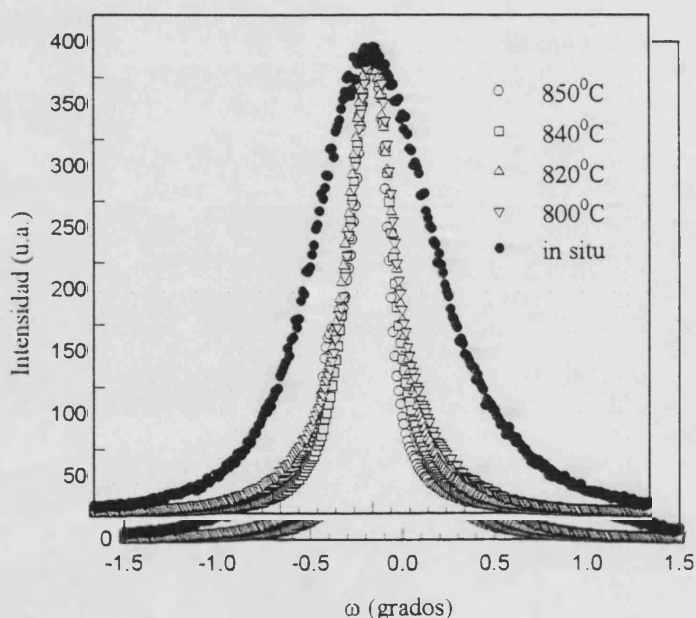


Figura 3.29.- Evolución de la dispersión angular del eje c (*rocking curves*) en función de la Temperatura de recocido. Las curvas corresponden al pico (0 0 10).

Vemos que el tratamiento térmico a alta temperatura produce una notable mejora de la textura de las capas. El análisis de la anchura de estas curvas se ha hecho ajustando gaussianas, ya que, como se muestra en la figura 3.30, la curva correspondiente a 850°C presenta un doble pico. Esto se debe a que, como ya se comentó en el apartado 3.3.2.4, el recocido a 850°C produce mezcla de fases, y por tanto el pico (0 0 10) de la fase Bi-2212 sobre el cual se ha registrado la *rocking curve*, está mezclado con el (0 0 8) de la fase Bi-2201. El ajuste de las *rocking curves* con curvas gaussianas nos ha permitido

obtener la anchura de dichas gaussianas, la cual está relacionada con la anchura a altura mitad por medio de la relación

$$\Delta = \sigma \sqrt{2 \ln 2}$$

siendo Δ la anchura a altura mitad y σ la anchura natural.

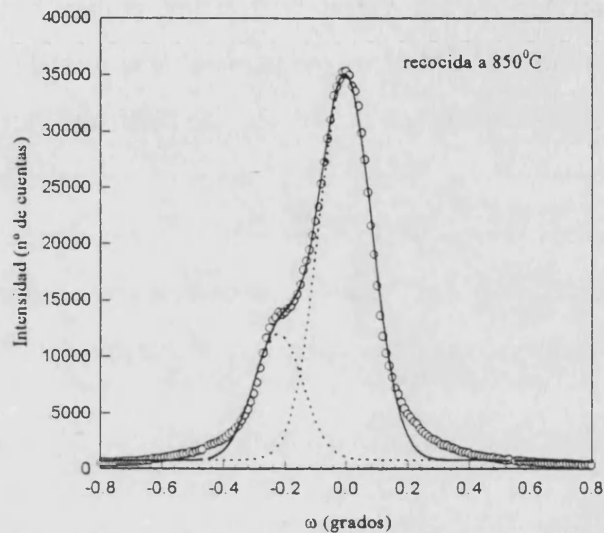


Figura 3.30.-Rocking curve de la capa recocida a 850°C(circulos) junto con el ajuste realizado mediante 2 gaussianas (línea continua y líneas punteadas).

Los valores obtenidos se presentan en la tabla 3.8. Vemos que la anchura a altura mitad se reduce en un factor 2 respecto de las capas cristalizadas *in situ* (0.5-0.8°), lo cual supone un factor 6 respecto de las capas cristalizadas por un método *ex situ* (1.6°). Así pues, al partir de una capa ya cristalizada, el recocido a alta temperatura no produce una nucleación en volumen, como en el caso *ex situ*, sino que se respeta e incluso mejora la orientación de los cristales.

Tª de recocido (°C)	σ (°)	Δ (°)
800	0.24	0.28
820	0.25	0.29
840	0.23	0.27
850	0.16	0.19

Tabla 3.8.- Anchura de las rocking curves en función de la Tª de recocido

3.3.3.2.- Análisis por RBS en canalización axial

Como vimos en el capítulo II, es posible utilizar la técnica RBS para analizar la calidad cristalina de las capas utilizando la geometría de canalización. La consecuencia inmediata de la canalización del haz de iones en la muestra es una disminución del número de partículas retrodispersadas, es decir, del número de cuentas detectadas. De hecho esta información es la que utilizamos para determinar experimentalmente la dirección de canalización. En el caso de un monocristal, como es el caso del sustrato de MgO (0 0 1) empleado, la disminución del número de partículas retrodispersadas puede llegar a ser muy grande. En efecto, la figura 3.31 muestra la canalización axial, a lo largo del eje c , para uno de estos sustratos. El χ_{\min} (relación entre el espectro en canalización y el espectro en geometría aleatoria) medido a partir de estos espectros es de un 2%, lo que implica una disminución del rendimiento de retrodispersión del 98%.

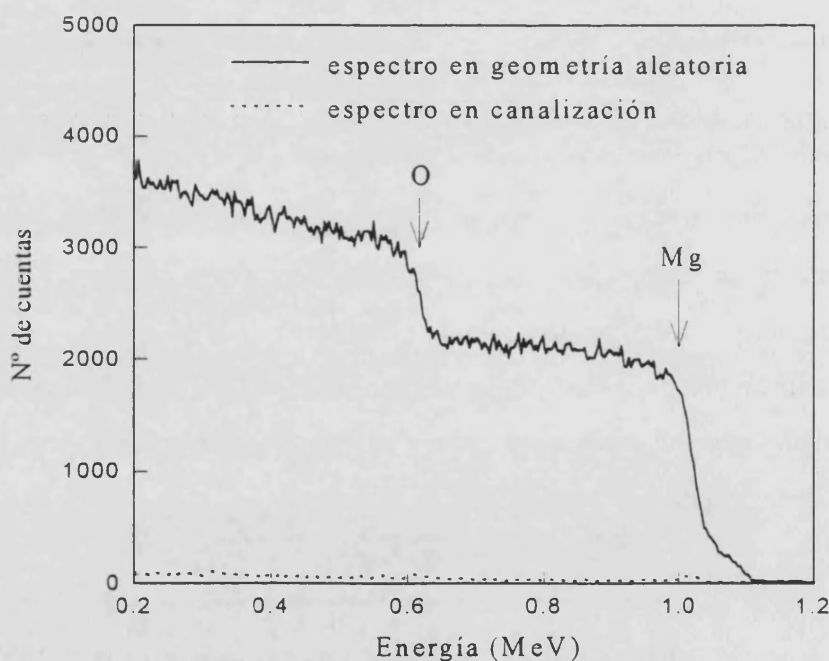


Figura 3.31.- Espectros RBS en geometría aleatoria y en canalización para un sustrato de MgO.

Para las capas delgadas de BiSrCaCuO depositadas sobre MgO se han realizado también este tipo de medidas. Si la capa es suficientemente delgada ($< 1000 \text{ \AA}$), pueden resolverse por separado las señales RBS de cada uno de los cationes, lo que permite

calcular el χ_{\min} para cada uno de ellos y compararlos. En la figura 3.32 pueden verse los espectros en geometría aleatoria y en canalización a lo largo del eje *c*, para una capa delgada de 800 Å de espesor. Puede verse que la canalización en la capa y en el sustrato se produce para la misma orientación del haz con respecto a la capa, lo cual indica un alineamiento de los ejes *c* capa-sustrato, es decir, una orientación preferente de las capas.

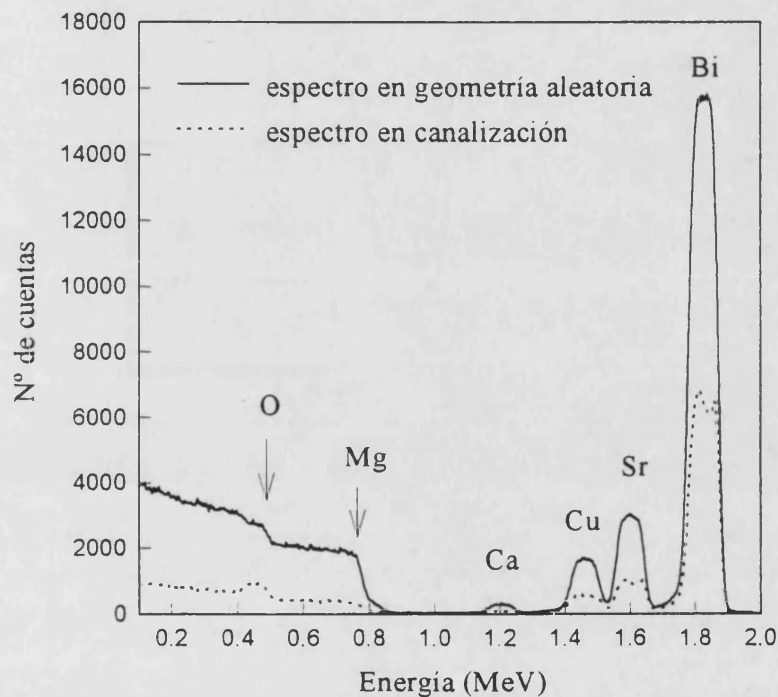


Figura 3.32.- Espectros RBS en geometría aleatoria y en canalización correspondientes a una capa delgada de Bi-2212.

En la figura 3.31 vemos que el χ_{\min} aumenta sólo ligeramente en función de la profundidad. Sin embargo en el caso de las capas de BiSrCaCuO, la descanalización aumenta rápidamente. Esto puede verse sobre el pico de Bi en la fig. 3.32, en el que después del pico de superficie hay una subida rápida. Este hecho está asociado al aumento de defectos estructurales al acercarnos a la intercara capa-sustrato, dada la desadaptación de los parámetros de red del MgO y del BiSrCaCuO (10%). Sin embargo, hay que decir que incluso para capas depositadas sobre SrTiO₃, con un parámetro de red mejor adaptado (2.5%), también se observa este efecto¹²⁶.

Haciendo un barrido $\chi(\alpha)$ en torno a la dirección de máxima canalización (eje c), es decir, registrando los espectros RBS girando la muestra en torno al eje α (ver capítulo II, apartado 2.3.1), vemos que el alineamiento de los ejes c está por debajo de 1° (figura 3.33), lo que es consistente con las medidas de rayos X (*rocking curves*).

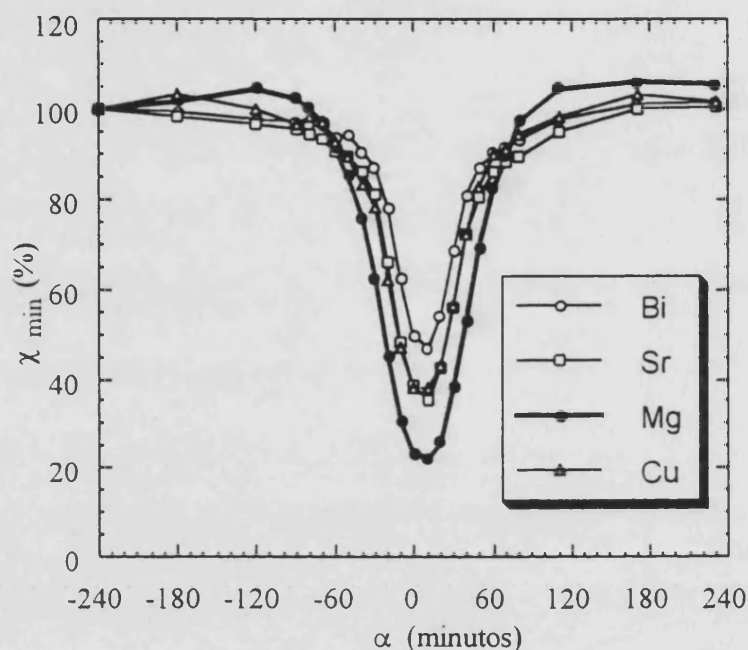


Figura 3.33.- Barrido $\chi(\alpha)$ en torno al eje c para una capa delgada in situ.

Valores del χ_{\min}

En la tabla 3.9, se presentan los valores de χ_{\min} para cada elemento, medidos en capas de diferente espesor. Vemos que el χ_{\min} desciende ligeramente al aumentar el espesor. Este hecho se debe, por una parte, a que, como hemos comentado antes, hay una acumulación de defectos en la intercara substrato-capa, de manera que si la capa es muy delgada el haz de iones se desfocaliza rápidamente. Pero además, por otra parte, no es posible resolver el pico de superficie en capas muy delgadas, y por lo tanto no puede eliminarse para calcular el χ_{\min} .

Los valores de χ_{\min} obtenidos para las capas delgadas deben compararse con los obtenidos para monocristales de Bi-2212, que resultan ser de un 25%¹²⁷. Estos valores elevados, incluso para monocristales, parecen ser debidos a la presencia de la modulación

inconmensurable, que induce importantes desplazamientos atómicos. Este idea se confirma por el hecho de que en monocristales Bi-2212 dopados con Pb, el χ_{\min} mejora hasta un valor de 10%¹²⁸, y se sabe que la presencia de los átomos de Pb reduce la magnitud de los desplazamientos atómicos y mejora la coherencia de la modulación a lo largo de la dirección c.

	e = 380 Å	e = 600 Å	e = 800 Å
Bi	45 %	43%	39%
Sr	36%	33%	30%
Cu	37%	30%	31%
Ca	40%	36%	34%
O	~70%	~70%	~70%
Mg	10%	13%	20%

Tabla 3.9.- Valores de χ_{\min} para los cuatro cationes y el oxígeno, de capas delgadas de diferente espesor. Se presenta también el valor correspondiente al Mg del sustrato.

Por otra parte, se observa una diferencia clara entre los cinco átomos de la capa. En el caso del calcio, la mala relación señal/ruido no permite una conclusión clara. Sin embargo vemos que el χ_{\min} del bismuto es mayor que el del cobre y el estroncio, posiblemente como consecuencia del mayor desorden de dicho átomo en la red, debido a la modulación inconmensurable. En cualquier caso, los valores de χ_{\min} obtenidos (en torno a 30%) son los mejores encontrados en la literatura para capas de BiSrCaCuO sobre MgO¹²⁹.

En cuanto al oxígeno de la capa, vemos que su canalización es particularmente débil, distinguiéndose su comportamiento respecto del oxígeno del sustrato, como pone de manifiesto la figura 3.34. La razón de este elevado valor de χ_{\min} es el hecho de que en la estructura Bi-2212 hay dos tipos de filas atómicas. La primera está formada por todos los cationes y la mitad de los átomos de oxígeno, mientras que la segunda no está formada más que por átomos de oxígeno, correspondientes a los planos de CuO₂. Puesto que las partículas α están guiadas por el potencial electrostático, son principalmente los cationes los que aseguran la canalización, y por lo tanto los oxígenos de los planos de CuO₂ están situados fuera de canalización. A esto hay que añadir la presencia de la

modulación inconmensurable, que induce desplazamientos importantes, sobre todo en los planos de BiO.

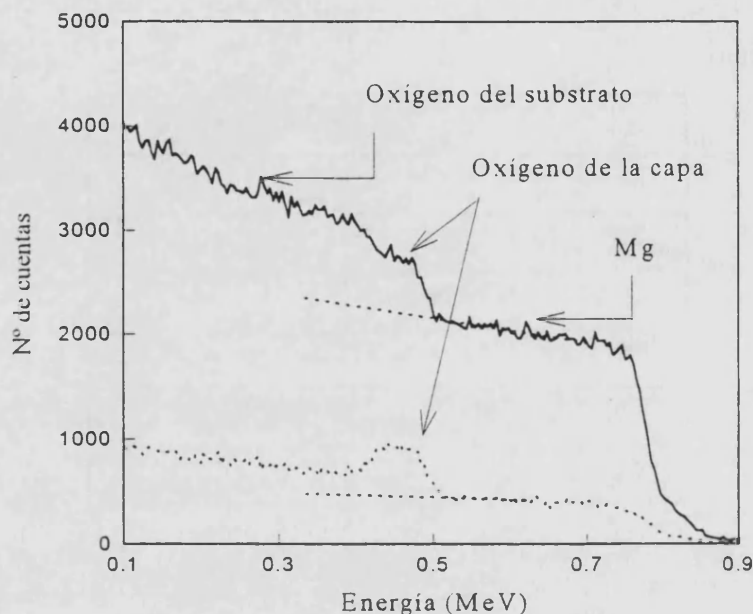


Figura 3.34.- Espectro RBS en geometría aleatoria y de canalización mostrando las señales correspondientes al oxígeno de la capa y al oxígeno y magnesio del sustrato.

Por último, cabe comentar el hecho de que la canalización en el sustrato (χ_{\min} del Mg en la tabla 3.9) no es tan buena como la presentada en la fig. 3.31. Esto se debe a que el haz de partículas llega al sustrato después de haber atravesado la capa, y por lo tanto, algo desfocalizado. Por esta razón se observa, de hecho, una subida del χ_{\min} del Mg al aumentar el espesor de la capa.

Dependencia de χ_{\min} con la energía

Como ya comentamos en el apartado 2.3.1, el estudio de la dependencia de χ_{\min} con la energía del haz de iones, permite hacer un análisis cualitativo del tipo de defectos estructurales presentes en las muestras. De hecho, se sabe que la descanalización producida por defectos puntuales (átomos desplazados) disminuye al aumentar la energía de los iones. Los defectos extensos (dislocaciones) presentan un comportamiento opuesto, mientras que los defectos de apilamiento no inducen ninguna variación¹¹⁷.

La variación de χ_{\min} con la energía del haz se ha medido, sobre la señal del Bi, para dos capas delgadas de diferente grosor, y el resultado se presenta en la figura 3.35. Se observa una ligera disminución de χ_{\min} al disminuir la energía del haz. Puesto que la modulación incommensurable es equivalente a defectos puntuales intrínsecos, las capas libres de defectos extrínsecos darían un comportamiento puro del tipo $\chi_{\min} \sim E^{-1/2}$, característico de los defectos puntuales. Así pues, el ligero descenso observado en la figura 3.35 significa que los principales defectos en nuestras capas delgadas deben ser dislocaciones y defectos de apilamiento.

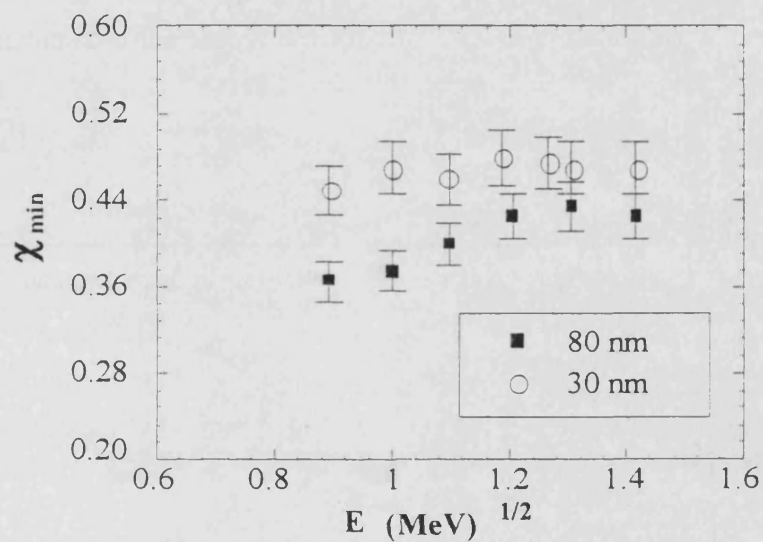


Figura 3.35.- Variación del χ_{\min} con la energía de los iones incidentes, para dos capas delgadas de BiSrCaCuO de diferente espesor.

3.3.4.- Estudio de la epitaxia de las capas: canalización planar

En el apartado precedente se ha presentado el uso de la RBS en canalización axial para el estudio de la orientación de las capas según c . Pero tal y como se ha descrito en el capítulo II (apartado 2.3.1) es posible el uso de otra geometría de canalización para estudiar las orientaciones en el plano a - b ; se trata de la canalización planar. En efecto, incluso si el haz de iones se desorienta respecto del eje c , es decir, fuera de la canalización axial, es posible conseguir canalizarlo a través de las familias de planos, tal y como se esquematizaba en la figura 2.20, lo que dará lugar a una disminución de la señal RBS.

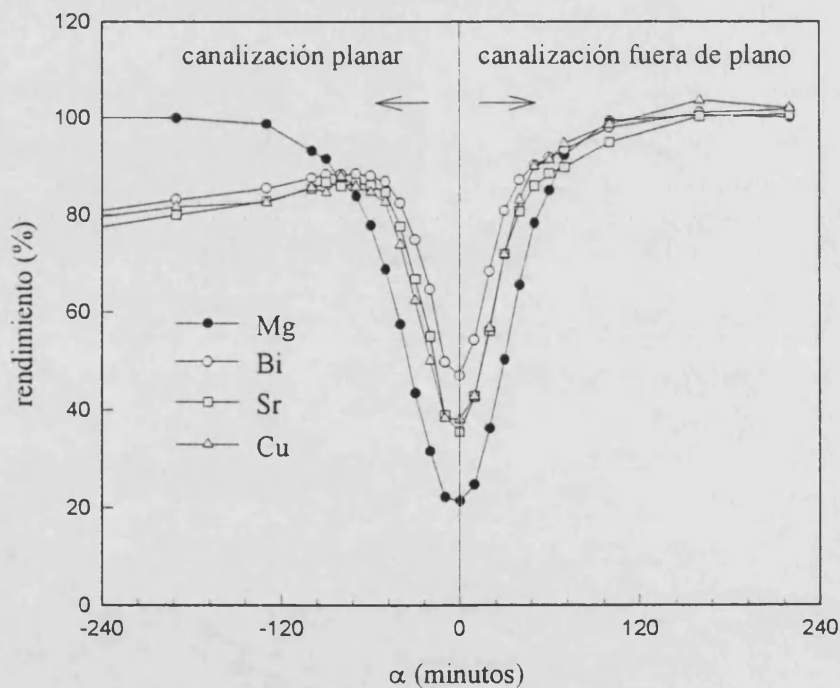


Figura 3.36.- Barrido $\chi(\alpha)$ para una capa de BiSrCaCuO in situ depositada sobre MgO . En la parte de la izquierda el haz permanece en el plano $(1\ 0\ 0)$ o $(0\ 1\ 0)$ de la capa, mientras que en la parte de la derecha el barrido se efectúa en una dirección que no corresponde a un plano cristalográfico.

El efecto de la canalización planar se observa claramente en la figura 3.36. En ella se presenta un barrido $\chi(\alpha)$ realizado sobre una capa delgada de BiSrCaCuO , en dos

configuraciones diferentes. En la primera de ellas (izquierda) el barrido se ha efectuado manteniendo la muestra girada 13° con respecto al eje *a* del MgO (rotación según γ , ver figura 2.19, rotación del goniómetro en canalización). Se observa que, incluso después de girar el haz 4° respecto del eje *c*, el rendimiento de retrodispersión correspondiente a los cationes no llega más que a un 80 %, mientras que el del magnesio alcanza el 100%. Sin embargo, cuando el barrido se realiza con la muestra a un ángulo de 20° respecto del eje *a* del MgO, tanto para la capa de BiSrCaCuO como para el sustrato, el rendimiento de retrodispersión alcanza el 100% al alejarnos suficientemente del eje *c*. En el primer caso se produce una canalización planar del haz de iones a lo largo de un plano *a-c* del Bi-2212, que se encuentra girado un ángulo de 13° respecto del eje *a* del MgO, y que no se corresponde con ninguna dirección cristalográfica del sustrato. Sin embargo, en el segundo caso la canalización se hace fuera de plano tanto para el sustrato como para la capa. Los cuatro cationes de la capa presentan el mismo comportamiento, si bien la señal del calcio no se ha representado a causa de su baja estadística.

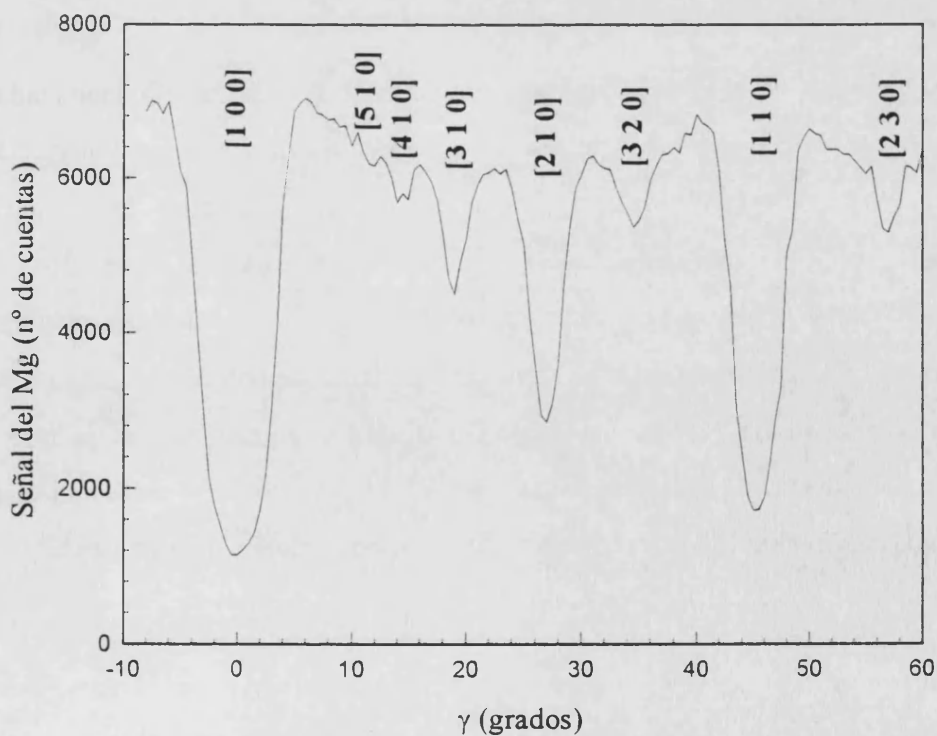


Figura 3.37.- Barrido $\chi(\gamma)$ (canalización planar) para un sustrato de MgO puro.

Este resultado nos sugiere, por tanto, que si hacemos una rotación continua a lo largo del eje γ del goniómetro, aparecerán uno detrás de otro, todos los planos ($h k 0$) paralelos al haz de iones (ver figura 2.21, barrido $\chi(\gamma)$). Este tipo de barrido se ha realizado, en primer lugar para un substrato de MgO (001), manteniendo el haz incidente a un ángulo de 4° , respecto del eje c del monocristal (perpendicular a su superficie), y se presenta en la figura 3.37. Puesto que la malla cristalina del MgO es cúbica, es posible identificar sobre la figura los principales planos cristalográficos, cuyas direcciones pueden calcularse fácilmente, ya que se trata de una red cuadrada en el plano a-b (ver tabla 3.10).

[h k 0]	[1 0 0]	[6 1 0]	[5 1 0]	[4 1 0]	[3 1 0]	[2 1 0]	[3 2 0]	[1 1 0]	[2 3 0]
ángulo	0°	9.5°	11.3°	14°	18.4°	26.6°	33.7°	45°	56.3°

Tabla 3.10.- Direcciones de los planos cristalográficos respecto de la dirección (1 0 0) para una red cuadrada.

Dado que en el espectro RBS de una capa delgada de BiSrCaCuO depositada sobre MgO las señales RBS correspondientes a la capa y al substrato están perfectamente separadas, un barrido $\chi(\gamma)$ nos dará, por separado, las direcciones de los planos de canalización, y por lo tanto la orientación u orientaciones relativas entre ellos. Esto lo podemos ver en la figura 3.38, en la que comparamos las señales del magnesio del substrato y del bismuto de la capa, en función del ángulo de rotación γ . Se ha utilizado, como representativa de la capa, la señal del bismuto, puesto que es la que mejor estadística presenta. De todas maneras las señales de Sr, Cu y Ca presentan el mismo comportamiento, siendo la del Ca la menos definida, por razones de estadística.

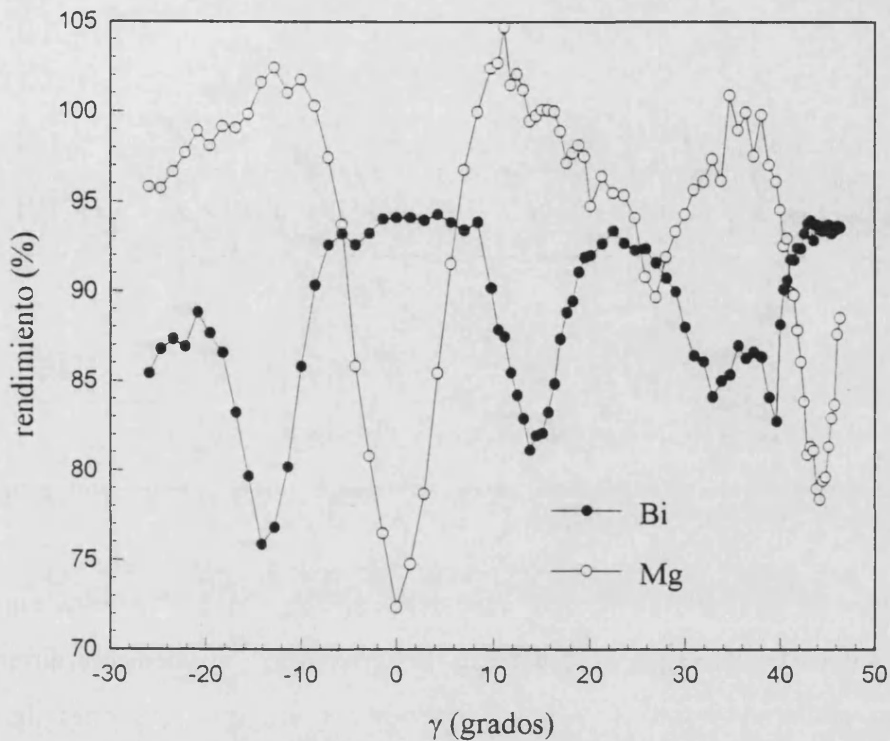
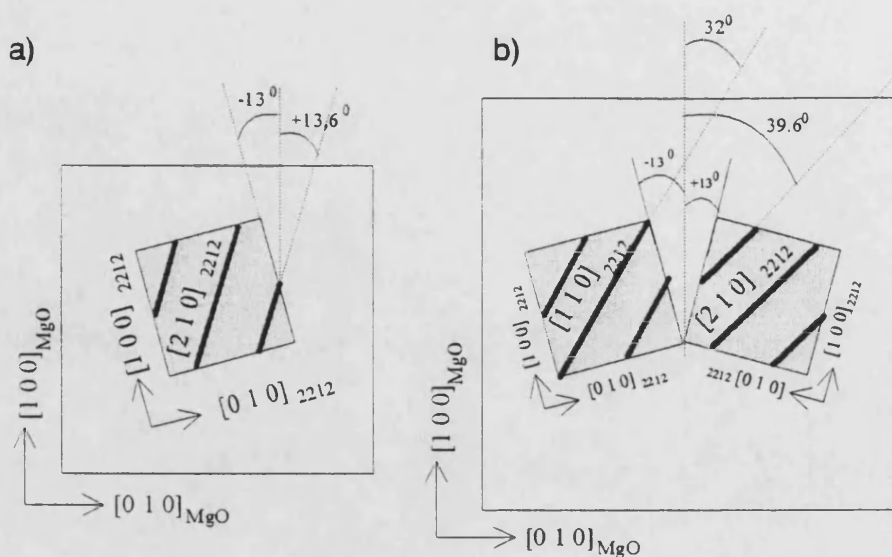


Figura 3.38.- Barrido $\chi(\gamma)$ para una capa de Bi-2212 depositada sobre MgO. Se representan las señales del Bi de la capa y del Mg del sustrato.

Se observa, para la capa de BiSrCaCuO, la presencia de dos orientaciones, a $\pm 13^\circ$ del plano $[1\ 0\ 0]_{\text{MgO}}$. El ángulo exacto es difícil de determinar, ya que en realidad estos mínimos no corresponden sólo a los planos $[1\ 0\ 0]_{2212}$ de los granos orientados a $\pm 13^\circ$ respecto del sustrato. En efecto, puesto que la red del Bi-2212 es también cuadrada en el plano **a-b**, eso implica que el plano $[2\ 1\ 0]_{2212}$ de un grano orientado a -13° aparece a $+13.6^\circ$ (ver figura 3.39-a). Y de igual forma, el plano $[1\ 2\ 0]_{2212}$ de un grano orientado a $+13^\circ$, aparecerá a -13.6° . El mínimo que aparece a unos 35° , puede identificarse también como la superposición de dos señales: la señal del plano $[1\ 1\ 0]_{2212}$ de los cristales orientados a -13° y del plano $[2\ 1\ 0]_{2212}$ de los cristales orientados a $+13^\circ$ (ver figura 3.39-b).



Figuras 3.39.- Representación esquemática de diferentes orientaciones de planos cristalográficos de cristales Bi-2212 respecto del sustrato.

La presencia de estas relaciones epitaxiales a $\pm 13^\circ$ ha sido puesta también de manifiesto mediante la técnica de precesión de rayos X^{130,131} y mediante difracción de rayos X en geometría rasante¹³¹, habiéndose encontrado dos relaciones de epitaxia adicionales, a 0° y 45° , respecto de los ejes **a-b** del MgO. Ninguna de estas relaciones epitaxiales ha podido ser explicada satisfactoriamente mediante un modelo N.C.S.L. (Near Coincidence Site Lattice)¹³¹. La explicación del origen de estas relaciones probablemente necesite un estudio en detalle de lo que ocurre en la intercara capa-substrato a una escala atómica, siendo la desadaptación de parámetros de red entre el MgO y la capa de BiSrCaCuO, un ingrediente fundamental.

Así pues, al análisis de composición, espesor, uniformidad y textura obtenidos mediante la técnica RBS, hay que añadir la posibilidad de estudiar las relaciones epitaxiales capa-substrato mediante la canalización planar. Pero, si bien el método es original y elegante, no se presta, sin embargo, a una utilización repetida. Hay que tener en cuenta que un barrido como el de la fig. 3.38 implica la realización de unos 80 espectros RBS sobre la misma muestra. Esto implica que la dosis debe ser reducida al máximo para evitar una rápida degradación de la muestra bajo la acción del haz de partículas α . A pesar de ello, es necesario cambiar el punto de impacto, alcanzada una cierta dosis máxima sobre un mismo punto (del orden de $20 \mu\text{C}$, que era la dosis habitual para una simple medida de composición y espesor).

3.4.- Morfología superficial

Comparación in situ-ex situ

Como vimos anteriormente, hay una clara diferencia de uniformidad de composición entre nuestras capas delgadas de BiSrCaCuO cristalizadas *in situ* y las cristalizadas en dos etapas, es decir mediante un método *ex situ* (fig.3.2, 3.3). También se ha comparado la calidad cristalina, y en concreto la dispersión angular del eje *c* (fig.3.26 y 3.27). Para completar esta comparación, vamos a ver las diferencias inducidas por el modo de crecimiento en el estado de superficie.

La figura 3.40 muestra el aspecto superficial de una capa delgada de BiSrCaCuO cristalizada *ex situ* a alta temperatura (872°C). La superficie de la muestra es rugosa, lo cual tiene que ver con la alta temperatura de cristalización (próxima al punto de fusión), pero sobre todo a una nucleación de los granos en volumen¹³². De hecho, la presencia de granos de tamaño micrónico es netamente visible en la fotografía de microscopía electrónica de barrido (SEM).

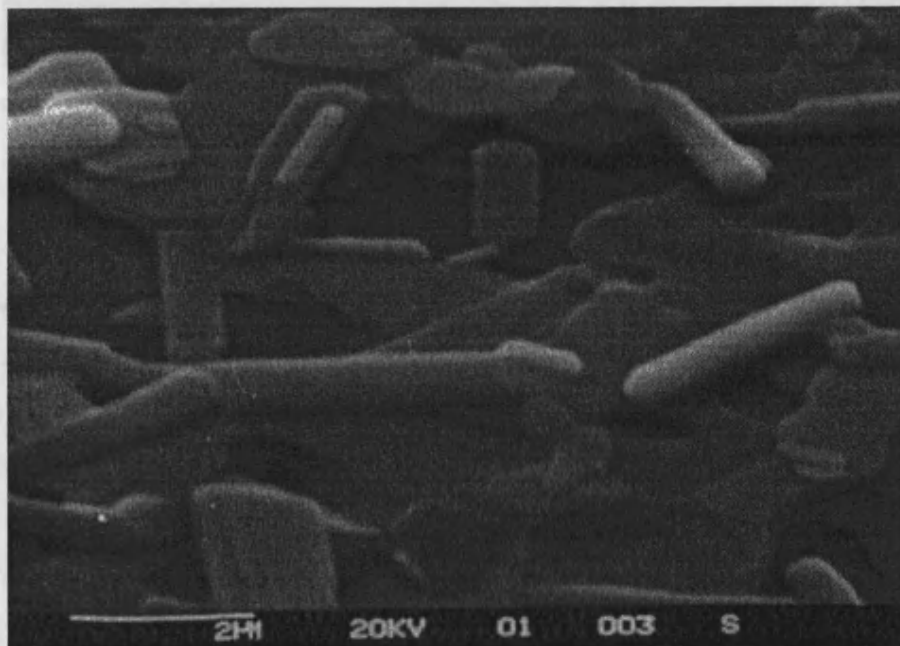


Figura 3.40.- Fotografía SEM de la superficie de una capa delgada de BiSrCaCuO crecida por un método *ex situ*. (Ref. 79)

Sin embargo, para una capa delgada cristalizada *in situ*, dado que la cristalización se produce a medida que el material se deposita, la superficie está mucho menos perturbada, como pone de manifiesto la figura 3.41. A parte de algunos excrecimientos superficiales, de naturaleza aislante, ya que se cargan bajo la acción del haz de electrones incidente, la presencia de granos ya no es visible como en el caso *ex situ*, y la superficie es lisa, al menos a una escala de 100 nm (aproximadamente 1 mm sobre la fotografía de la fig. 3.41).

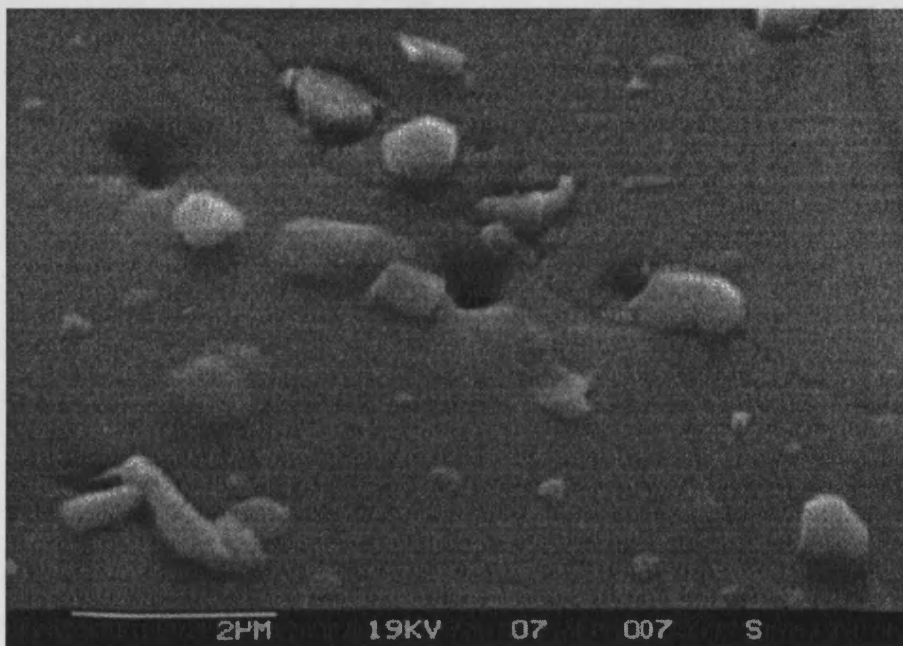


Figura 3.41.- Fotografía SEM de la superficie de una capa delgada de BiSrCaCuO crecida por un método *in situ*.

Influencia de las condiciones de depósito

Se ha estudiado la influencia de los dos parámetros importantes del crecimiento, presión de oxígeno y temperatura del sustrato durante el depósito, en la morfología superficial de las capas. La figura 3.42 muestra claramente el efecto de la temperatura del sustrato. Vemos que hay una temperatura óptima, que en el caso del sistema de crecimiento ALV es de 720°C (en el sistema ALP era de 700°C, pero hay que tener en cuenta la diferente forma de medir esta temperatura, ver capítulo II, apartado 2.2). A esta temperatura, la morfología superficial es la comentada anteriormente, es decir, se observa un fondo liso, sobre el que aparecen algunos excrecimientos (fig. 3.42-b). Sin

embargo, veinte grados por encima, la rugosidad superficial aumenta considerablemente (fig 3.42-a), aumentando el tamaño y densidad de excrescencias hasta un factor 2, respecto de las capas crecidas a 720°C. Y si la temperatura del sustrato es demasiado baja (680°C), la cristalización es completamente diferente (fig.3.42-c). En lugar de un fondo liso, aparece un enjambre de cristales que, de hecho, no corresponden con cristales de la fase Bi-2212, como pone de manifiesto el espectro de difracción de rayos X correspondiente. Este efecto de la temperatura sobre la morfología superficial, es totalmente consistente con los resultados obtenidos por RBS (ver fig.3.4) y por difracción de rayos X (ver fig.3.9).

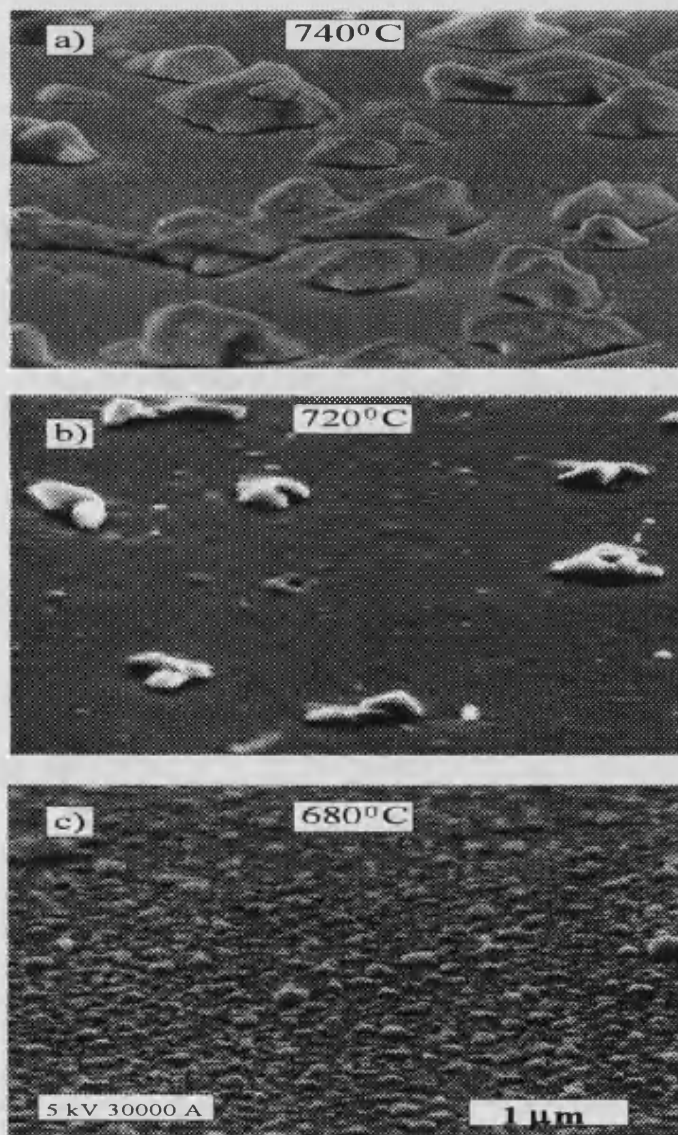


Figura 3.42.- Fotografías SEM de capas crecidas in situ, a diferentes temperaturas del sustrato, manteniendo fija la presión de oxígeno durante el depósito (0.1 mbar).

El efecto de la presión de oxígeno durante el depósito se presenta en la figura 3.43. Vemos que en el rango de presiones de 0.1 a 0.5 mbar de oxígeno no hay diferencias significativas en la morfología superficial de las capas (fig.3.43-a y b). Sin embargo, por debajo de una cierta presión límite, la superficie es muy rugosa, observándose un efecto cualitativamente similar al de una baja temperatura del sustrato (fig. 3.43-c).

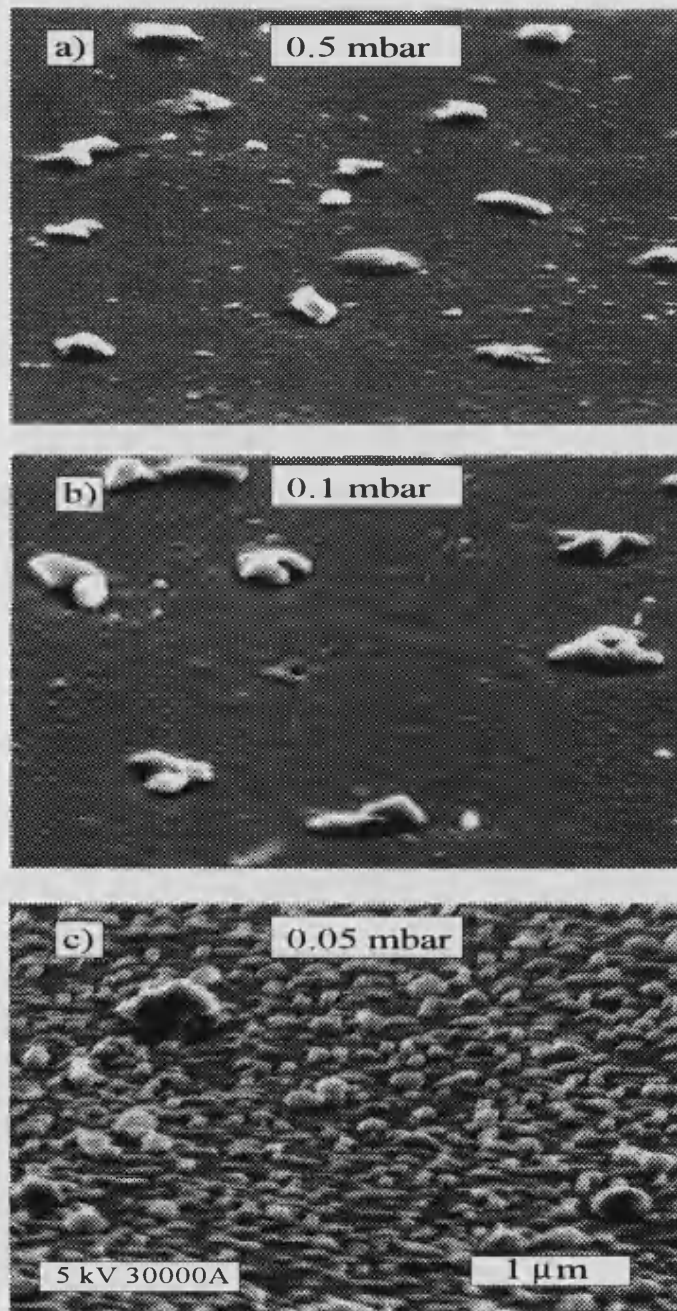


Figura 3.43.- Fotografías SEM de capas crecidas in situ, a diferentes presiones de oxígeno durante el depósito, manteniendo fija la temperatura del sustrato (720°C).

Este efecto tiene que ver con el hecho de que a baja presión el flujo de material es muy elevado, y además, las partículas del plasma son menos frenadas por la atmósfera y llegan con una alta energía al sustrato, lo que perturba el estado de superficie del material cristalizado. De nuevo este resultado confirma el efecto de la presión sobre los espectros RBS (ver fig.3.5) y de difracción de rayos X (ver fig.3.8).

Efecto del recocido a alta temperatura

Se han estudiado, también, los cambios en la morfología de superficie de las capas después de los recocidos a alta temperatura. Para ello, se analizaron muestras de la serie preparada con el sistema ALV para las que se realizaron recocidos a diferentes temperaturas (entre 780 y 860°C). Los resultados muestran claramente que hay una temperatura (en torno a 840°C) por encima de la cual se produce una recrystalización de la capa. El efecto puede verse en la figura 3.44, en la que presentamos las fotos SEM correspondientes a tres capas recocidas a 820, 840 y 850°C. Como podemos ver (fig.3.44-a), a 820°C la morfología superficial de las capas no se modifica con respecto a la correspondiente a la capa antes de recocido (compárese con la figura 3.42-b), es decir, se observa un fondo liso y algunos excrescimientos superficiales. Las capas recocidas a una temperatura inferior presentan el mismo tipo de comportamiento. Sin embargo a 840°C (fig.3.44-b) se observa una recrystalización, apareciendo claramente cristales en forma de plaquetas, con formas irregulares, sobre las que se siguen observando los excrescimientos superficiales. Esta recrystalización es consistente con los resultados de difracción de rayos X discutidos en el apartado 3.3.2.4. Al aumentar la temperatura de recocido a 850°C (fig.3.44-c) los excrescimientos prácticamente desaparecen, y la recrystalización de la capa es netamente visible. En este caso, la morfología superficial se aproxima más a la de una capa crecida *ex situ* (ver figura 3.40), aunque, el hecho de partir de una capa ya cristalizada, produce una mayor uniformidad (y como vimos en el apartado 3.3.3.1, una mejor textura). Para apreciar esto, la figura 3.45 muestra una foto SEM de la capa recocida a 850°C, sobre un área mayor.

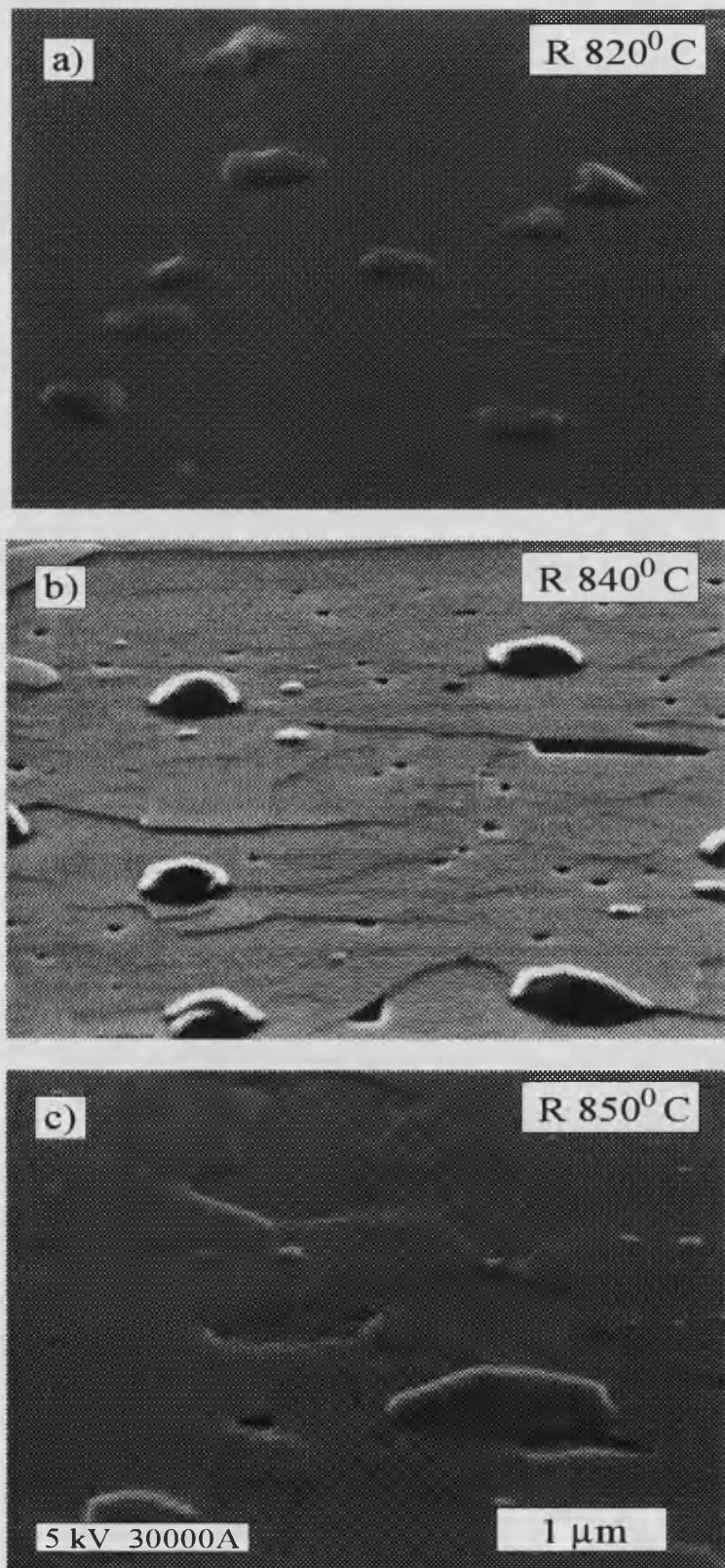


Figura 3.44.- Fotografías SEM de capas delgadas recocidas a diferentes temperaturas.

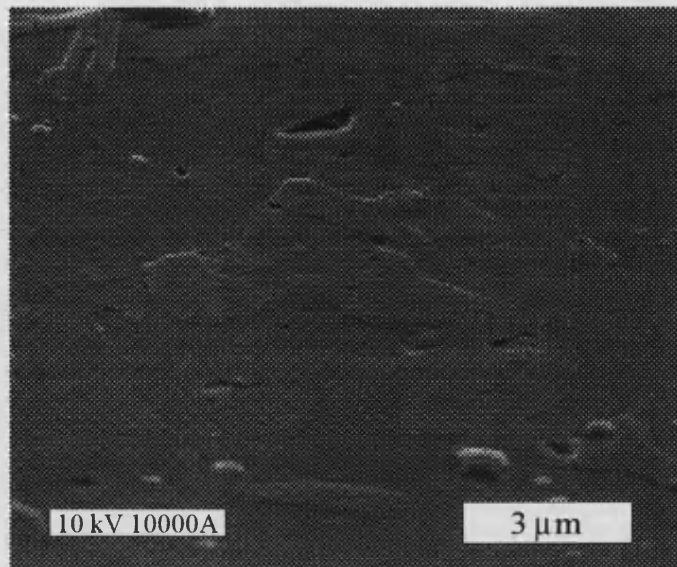


Figura 3.45.- Fotografía SEM de la capa tratada a 850°C (ver fig. 3.44-c) realizada a menos aumentos, mostrando una mayor superficie de la muestra.

Un tratamiento térmico a mayor temperatura produce una pérdida de material, posiblemente como consecuencia de sobrepasar el punto de fusión del material, lo que da lugar a capas no continuas. Este efecto se puede apreciar en la fotografía SEM de una capa recocida a 860°C (figura 3.46).

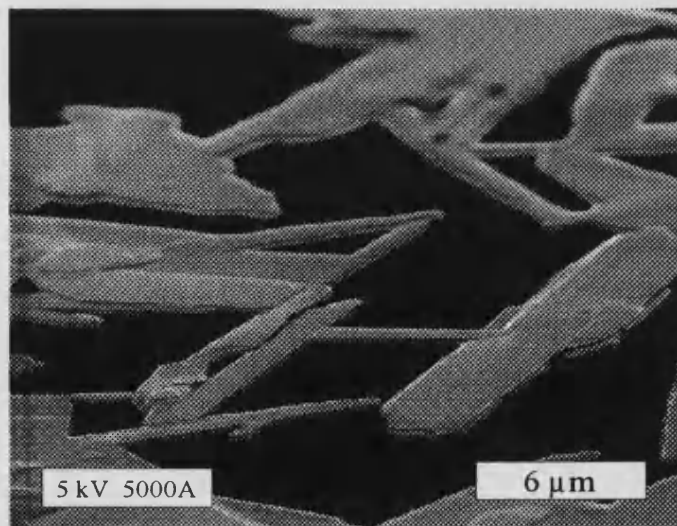


Figura 3.46.- Fotografía SEM de una capa recocida a 860°C. Se observa una falta de continuidad de la capa. El fondo oscuro corresponde al sustrato de MgO.

CAPITULO IV

Propiedades superconductoras

En este capítulo se presenta la caracterización de las propiedades superconductoras. Las capas delgadas preparadas han sido caracterizadas eléctricamente, midiendo la resistencia DC en función de la temperatura, y magnéticamente, mediante la medida de la susceptibilidad magnética AC en función de la temperatura. Se presenta una discusión del comportamiento de las capas cristalizadas *in situ*, así como el de las capas tratadas térmicamente. Se han realizado dos tipos de tratamiento térmico: tratamientos a baja y a alta temperatura, generalmente en atmósfera oxidante. Se discutirá el efecto de dichos tratamientos en la transición superconductor, relacionándolo, en el caso de los tratamientos a alta temperatura, con las modificaciones estructurales que ya se han presentado en el capítulo precedente.

4.1.- Resistencia en función de la temperatura

4.1.1.- Comportamiento de las capas preparadas in situ

Se ha observado una clara diferencia en el comportamiento de la resistencia en función de la temperatura, dependiendo del tipo de descenso en temperatura, una vez finalizado el depósito, desde la temperatura de depósito (700 °C) hasta temperatura ambiente. Para la mayor parte de las capas delgadas preparadas, este descenso se realizó en vacío, estando dominado por la inercia térmica del portamuestras. Pero también se ensayaron una serie de protocolos de descenso en temperatura en presencia de una atmósfera de oxígeno. Así pues, vamos a distinguir entre un descenso en vacío y un descenso en atmósfera de oxígeno.

Descenso en vacío

El protocolo de descenso en vacío ha sido descrito en el capítulo II, apartado 2.1.5. Dicho protocolo se aplicó tanto a las capas crecidas con el sistema ALP como a las preparadas con el sistema ALV. La mayoría de las capas preparadas utilizando este descenso de temperatura en vacío, resultaron ser aislantes, si bien la difracción de rayos X puso de manifiesto la presencia de la fase Bi-2212 (dentro de las condiciones óptimas de cristalización de la misma). Para las que resultaron ser conductoras se estudió el comportamiento de la resistencia en función de la temperatura. Se encontraron tres tipos de comportamiento diferente, reflejados en la figura 4.1. La mayoría de ellas tiene una resistencia a temperatura ambiente del orden de varias centenas de ohmios, y su comportamiento en función de la temperatura es como el de la curva c (fig.4.1), es decir, tipo semiconductor. También se obtuvieron transiciones incompletas, como la representada por la curva b, en la que se observa incluso una ligera subida al bajar la temperatura, justo antes de la caída de resistencia. De hecho, esta subida desplaza el principio de la transición a bajas temperaturas. Sólo una muestra presentó un claro comportamiento metálico en función de la temperatura, con una transición completa al estado superconductor (curva a). Sin embargo la resistencia nula sólo se alcanza para una $T_{c0} = 9$ K, y puesto que la transición comienza a una $T_{conset} = 80$ K (se ha

considerado la T_{conset} como la temperatura a la que se produce el cambio de pendiente en la resistencia), esto implica una anchura de transición extremadamente grande, $\Delta T = 71$ K.

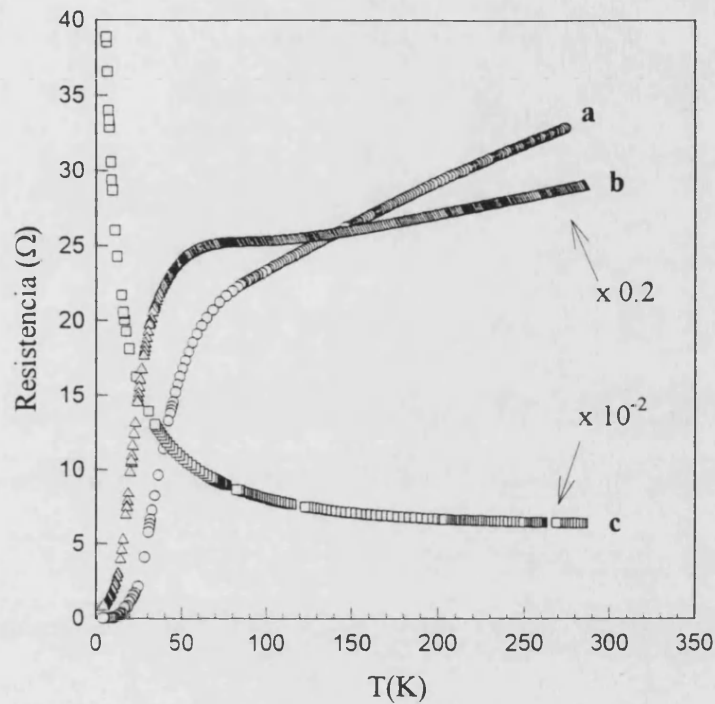


Figura 4.1.- Comportamiento de la resistencia en función de la temperatura para capas crecidas *in situ* utilizando un descenso de temperatura en vacío.

Descenso en atmósfera de oxígeno

Para la mayoría de las capas delgadas preparadas *in situ*, utilizando un descenso en temperatura en atmósfera de oxígeno, se observó un estado de resistencia cero, tal y como se muestra en la figura 4.2.

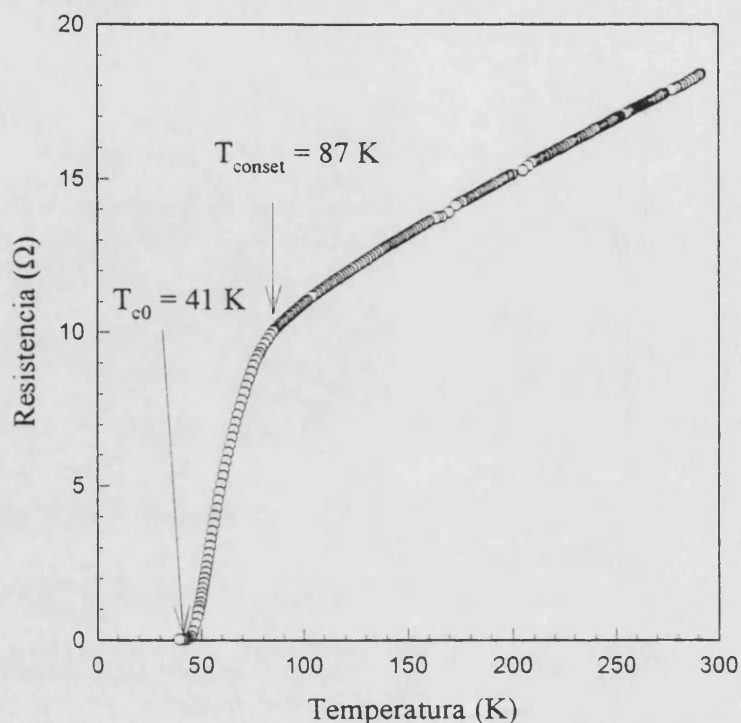


Figura 4.2.- Resistencia en función de la temperatura para una capa *in situ*, crecida utilizando un descenso de temperatura en atmósfera de oxígeno.

Los resultados de las medidas de la transición superconductora, para las capas crecidas *in situ*, utilizando un protocolo de descenso en temperatura (después del depósito) en atmósfera de oxígeno, pueden resumirse en la tabla 4.1. En ella especificamos, para cada muestra, la resistividad a temperatura ambiente ($\rho(300\text{ K})$), la temperatura a la que comienza la transición (T_{conset}), la temperatura a la que se anula la resistencia (T_{c0}) y la anchura de la transición (ΔT). La resistividad a temperatura ambiente está en el rango de varios $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}$. Las T_{c0} caen dentro del rango 30-40 K, y dado que las transiciones comienzan a una T_{conset} entre 100 y 85 K, esto implica que la anchura de la transición está en el rango $\Delta T \sim 40\text{-}60\text{ K}$. No se ha observado ninguna tendencia significativa en función de los distintos protocolos de descenso ensayados.

Muestra	grosor (Å)	$\rho(300\text{ K})\text{ m}\Omega.\text{cm}$	$T_{\text{conset}}(\text{K})$	$T_{\text{c0}}(\text{K})$	$\Delta T(\text{K})$
NV1	3500	1.7	80	31	49
NV4	1200	0.6	87	41	46
NV6	1200	8.5	95	12	83
NV12	75	1.6	semiconductora		
NV11	850	1.8	transición incompleta		
B1	1400	1.6	98	40	58
B3	3180	1.4	92	29	63
B8	940	1.1	100	40	60
B9	1500	1.4	95	33	62
S9	500	5.5	semiconductora		
S15	500	2.1	79	< 30*	>49
S16	1000	4.8	78	33	45
S17	1500	2.4	85	32	53
S18	2000	4	90	34	57
S24	1500	2.7	88	< 30*	>57

Tabla 4.1.- Parámetros característicos de la transición superconductora, medidos para capas *in situ*, preparadas utilizando un descenso de temperatura en atmósfera de oxígeno.

Estos resultados contrastan con los obtenidos sobre capas delgadas crecidas *ex situ*, para las que se obtienen unas T_{c0} del orden de 80-90 K con transiciones de unos cuantos Kelvins de anchura⁷⁹. Así pues, las capas delgadas preparadas *in situ* presentan una mejor calidad cristalina, pero sin embargo es necesario optimizar su comportamiento superconductor. El oxígeno parece jugar un papel importante. De hecho, las condiciones que permiten una buena cristalización de las capas no aseguran una buena oxigenación de las mismas. Por esta razón, y con el ánimo de controlar la incorporación de oxígeno en las capas se han realizado tratamientos térmicos *ex situ* a baja temperatura y en atmósfera de oxígeno, los cuales pasamos a discutir en el párrafo siguiente.

* La medida se ha efectuado con el montaje B, descrito en el capítulo II y que permite llegar sólo hasta 30 K.

4.1.2.- Tratamientos a baja temperatura: control de la oxigenación de las capas

La movilidad catiónica decrece rápidamente con la temperatura y en la gama de 300°-500°C, sólo son posibles los movimientos de los átomos de oxígeno. Por tanto en esta gama es posible modificar el contenido de oxígeno de las capas sin alterar la estructura.

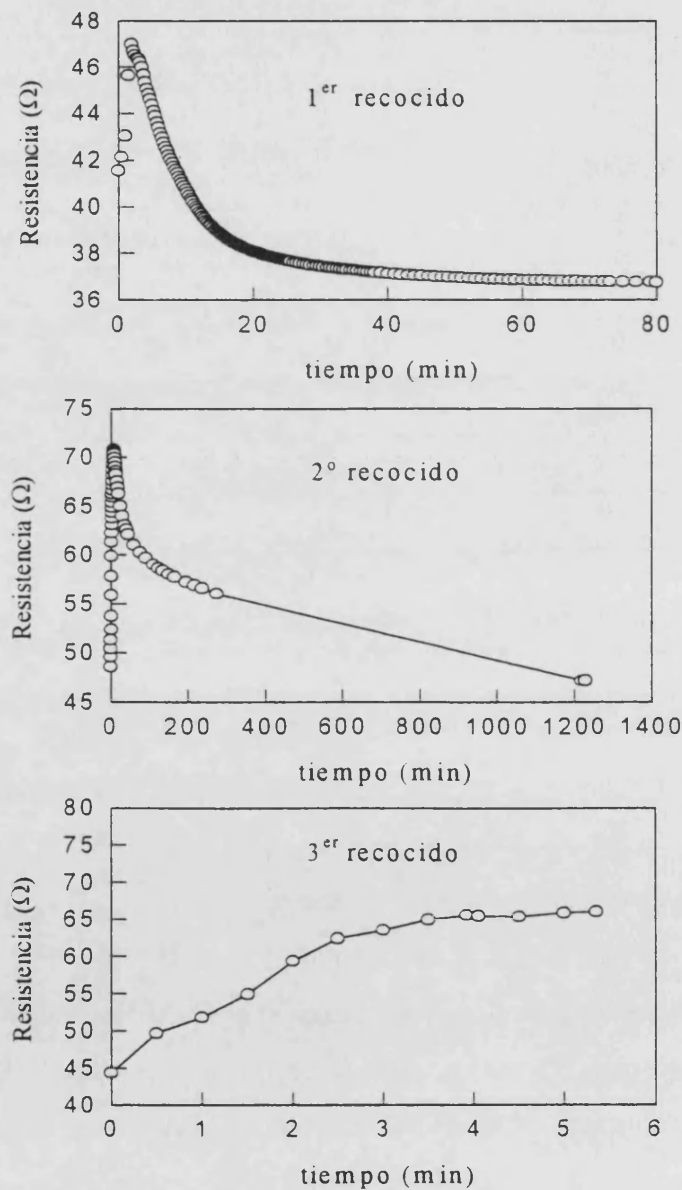


Figura 4.3.- Evolución de la resistencia (in situ) de una capa delgada, durante los recocidos a 300°C en atmósfera de oxígeno (1 bar).

Así pues, algunas de las capas delgadas fueron recocidas a una temperatura de 300°-350°C, en atmósfera de oxígeno o en vacío, haciendo un control *in situ* de la resistencia eléctrica de las capas durante el tratamiento, tal y como se describió en el capítulo II (apartado 2.2). La disminución de la resistencia durante el tratamiento va acompañada de una mejora de la T_c , cuando se mide la curva $R(T)$. Cuando la pendiente de la $R(300^\circ\text{C})$ se hace positiva, la T_c medida disminuye con respecto al máximo de temperatura crítica obtenido para el mínimo de resistencia a 300°C. Esto lo podemos ver en la figura 4.3, en la que se presenta la evolución de la $R(300^\circ\text{C})$ en función del tiempo de tratamiento, para una muestra que presentaba antes del mismo una $T_{c0} = 9$ K. El salto inicial de la resistencia se debe a la introducción rápida de la muestra en el horno. Mientras que en los dos primeros recocidos la $R(300^\circ\text{C})$ disminuye, en el tercero se observa un aumento. El efecto de estos recocidos en el comportamiento superconductor de la muestra se presenta en la figura 4.4. Se observa, efectivamente, una mejora de la T_c en los dos primeros recocidos, mientras que en el tercero, para el que la $dR(300^\circ\text{C})/dt$ se vuelve positiva, la T_c disminuye. Es difícil de afirmar que el mínimo en la resistencia (medida a 300°C) coincide exactamente con el máximo de T_c , sin embargo éste comportamiento es sistemático.

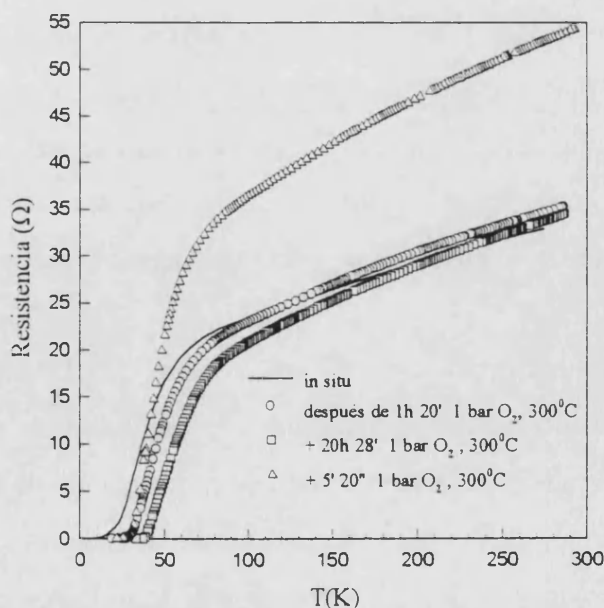


Figura 4.4.- Comportamiento de la transición superconductora antes y después de diferentes tratamientos térmicos a baja temperatura en atmósfera de oxígeno.

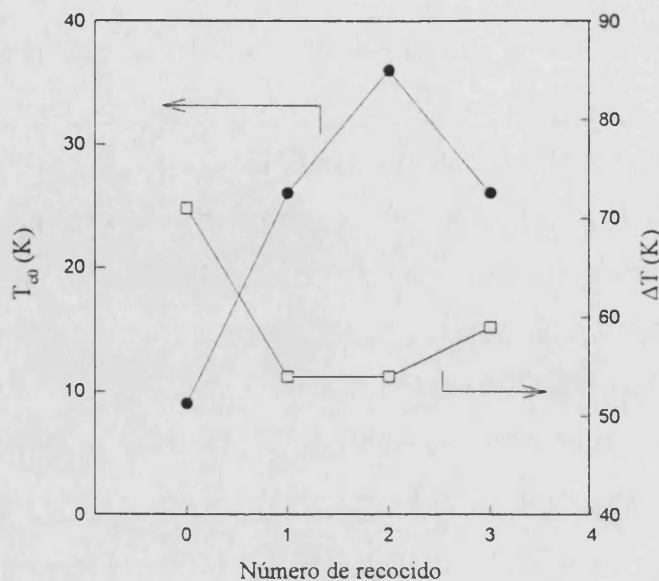


Figura 4.5.- Evolución de la T_{c0} y de la anchura de transición (ΔT) con los recocidos a baja temperatura.

Por tanto, en función del número de recocido, e indirectamente, del contenido en oxígeno, se observa un máximo en la T_c , y un correspondiente mínimo en la anchura de la transición (figura 4.5). El máximo en la T_c es compatible con la forma de las curvas de T_c en función del contenido en oxígeno publicadas (máximo en torno a un exceso de oxígeno de 0.2 por fórmula $2:2:1:2$)¹¹⁷. Esto pone de manifiesto la importancia del contenido en oxígeno, si bien a partir de un cierto límite el resultado es negativo, como queda de manifiesto en la figura 4.5. De hecho, en algunas muestras el paso de ese límite conduce a un comportamiento semiconductor, pudiéndose restablecer la transición superconductoras mediante un tratamiento en vacío (reducción), como se ilustra en la figura 4.6.

Es posible, pues, modificar el contenido en oxígeno de las capas mediante el tratamiento a baja temperatura, controlando *in situ* la resistencia eléctrica de la muestra. Sin embargo, todos estos tratamientos no permiten alcanzar una T_{c0} de 80 K. Por tanto, la suboxigenación no puede ser la única causa del valor de la T_c de las capas *in situ*, que está por debajo del obtenido por el método de síntesis *ex situ*. Por esta razón se ha estudiado el efecto de unas condiciones de tratamiento térmico más próximas a las

condiciones *ex situ*. Manteniendo la atmósfera de oxígeno, se ha aumentado la temperatura de recocido.

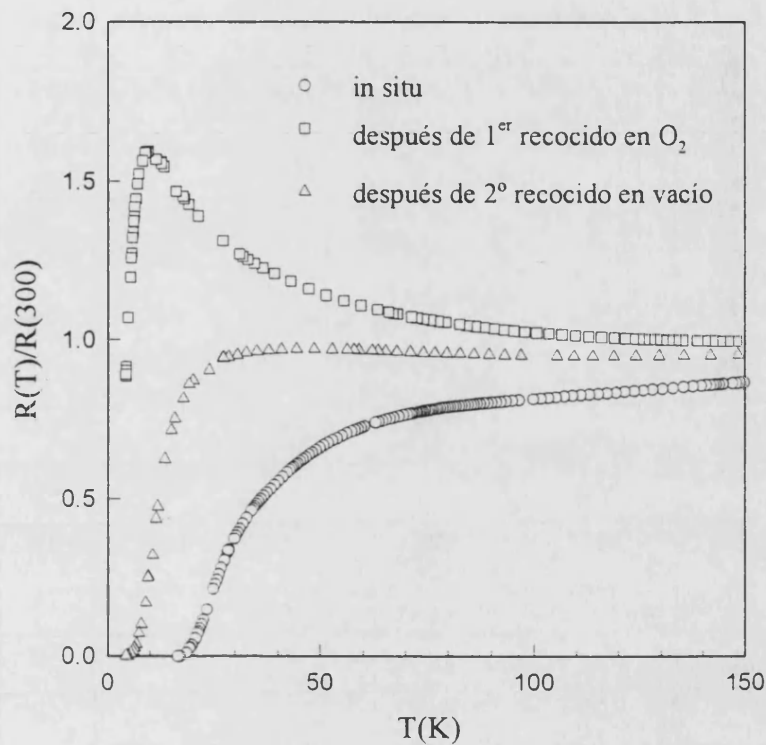


Figura 4.6.- Evolución de la transición superconductora de una capa delgada antes y después de recocidos a baja temperatura, en atmósfera de oxígeno o en vacío.

4.1.3.- Tratamientos a alta temperatura

Los tratamientos térmicos a alta temperatura realizados, tanto sobre capas tratadas anteriormente a baja temperatura, como sobre capas *in situ*, cambian radicalmente el comportamiento de la resistencia en función de la temperatura. Los resultados de las medidas de resistencia en función de la temperatura para las muestras tratadas a alta temperatura los resumimos en la tabla 4.2. Del tratamiento térmico especificamos el nº del mismo y la temperatura (el resto de parámetros se detallan en la tabla 3.3).

Muestra	Nº recoc.	T ^a recoc.(°C)	grosor (Å)	$\rho(300K)$ m Ω ·cm	T _{conset} (K)	T _c (K)	$\Delta T(K)$
D7	4°	700	1700	2.2	100	38	62
	5°	700		3	100	23	77
K4	5°	872	2000	1.16	92	63	29
	6°	700		0.76	88	67	21
	7°			0.72	88	65	23
	8°			1.25	90	58	32
	9°			1.02	88	64	24
	10°			1.42	88	62	26
NV4	2°	872	1200	0.35	102	73	29
A7	1°	872	750	2.07	96	64	32
A8	1°	800	1400	1.24	102	48	54
	2°	872		1.22	94	76	18
A10	1°	800	950	0.9	106	60	46
B1	1°	860	1400	0.9	102	68	34
B3	1°	872	3180	0.86	108	80	28
S25	1°	780	1500	2.77	100	<30	>70
S26	1°	800	1500	4.56	94	<30	>64
S27	1°	820	1500	1.56	96	32	64
S28	1°	840	1500	1.19	100	60	40
S19	1°	850	1500	1.91	100	60	40

Tabla 4.2.- Parámetros de la transición superconductoras para las capas delgadas recocidas a alta temperatura.

Los valores de resistividad a temperatura ambiente son del mismo orden de magnitud que los obtenidos para las capas *in situ*. Si se comparan los valores para algunas de las capas *in situ* (con transición superconductoras), posteriormente recocidas, se observa, incluso, una disminución de la resistividad. Este es el caso de la capa NV4,

que pasa de una resistividad de 0.6 a 0.35 $m\Omega\cdot cm$, o la capa B3 que pasa de 1.4 a 0.86 $m\Omega\cdot cm$. En otros casos, como por ejemplo, para las capas A7, A8 o A10, la comparación no es posible ya que eran capas aislantes antes del recocido. En cualquier caso, lo que sí es importante es que desde un punto de vista de la T_{c0} o de la anchura de la transición, ΔT , la mejora respecto de las capas *in situ* o recocidas a baja temperatura, es sustancial. Este efecto se observa tanto para capas directamente recocidas a alta temperatura, y que antes del recocido presentaban una transición superconductor, como para las que eran aislantes o habían recibido un tratamiento anterior a más baja temperatura. Para ilustrar esto, la figura 4.7 muestra el efecto del recocido a alta temperatura (872°C, en el horno A) sobre la transición superconductor de una capa *in situ* (B3).

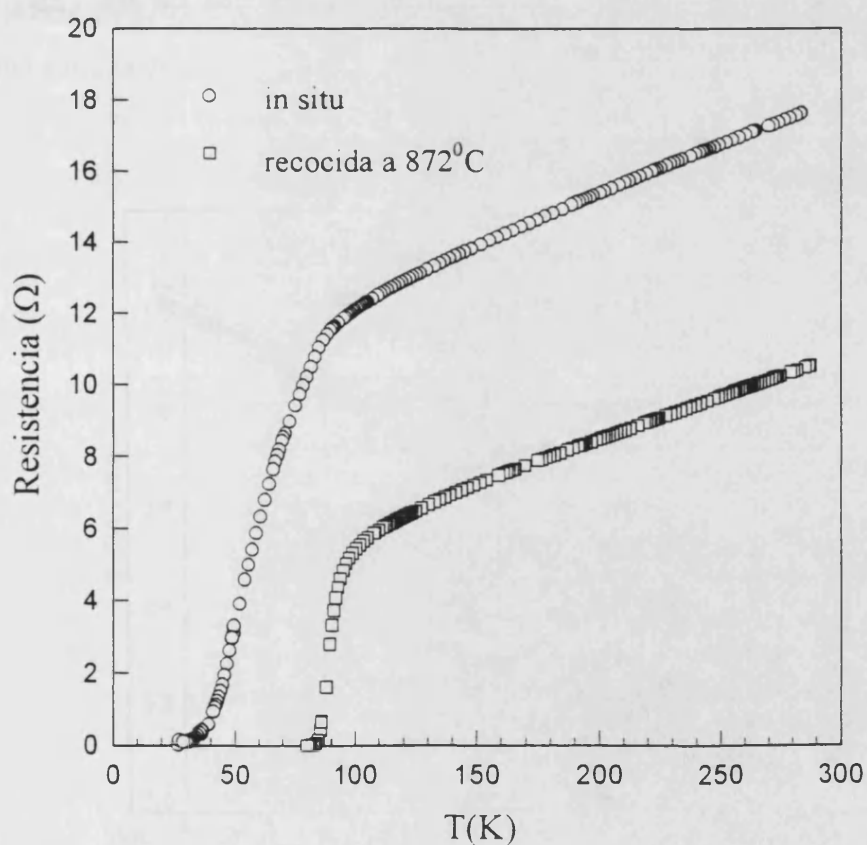


Figura 4.7.- Resistencia en función de la temperatura de una capa delgada antes y después del recocido a alta temperatura en atmósfera de oxígeno.

Se observa, también, una clara diferencia en función de la temperatura de recocido. Como ya se ha puesto de manifiesto en el capítulo III, hay una temperatura por encima de la cual se produce una recristalización de la capa, lo cual tiene consecuencias tanto de tipo estructural como morfológico. Esta recristalización también marca un límite en el comportamiento de la transición superconductoras. Un recocido por encima de la temperatura de recristalización da lugar, de manera sistemática, a capas con transiciones superconductoras con T_{c0} en el rango 60-80 K, y reduciendo la anchura de la transición a un rango entre 20 y 40 K. Este tipo de comportamiento se observa tanto para las capas preparadas con el sistema ALP y recocidas en el Horno A, como para las capas crecidas con el sistema ALV y recocidas en el horno B (ver capítulo II). Para ilustrar esto, la figura 4.8 presenta el comportamiento de la resistencia en función de la temperatura para una capa crecida con el sistema ALP y recocida en el horno A, primero por debajo de la temperatura de recristalización, y posteriormente por encima de ésta. Esta capa era aislante antes del primer tratamiento.

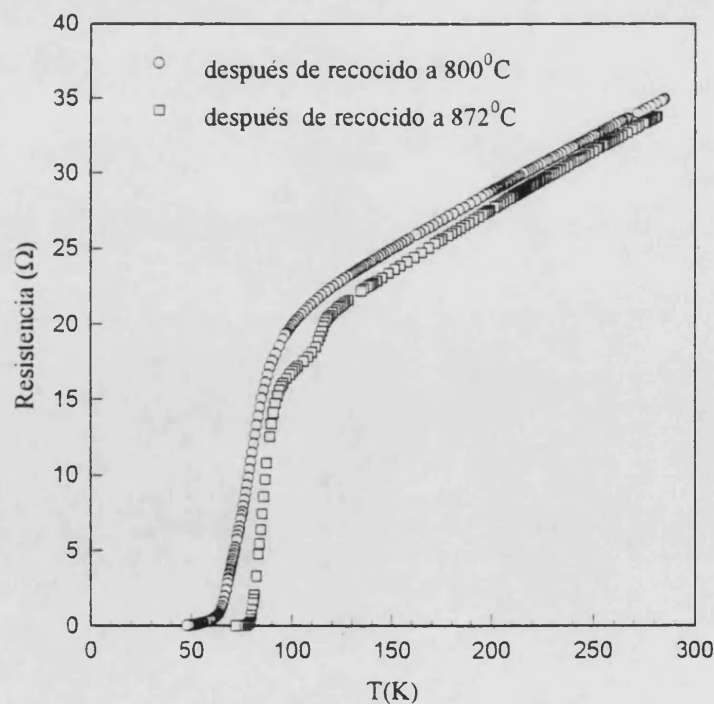


Figura 4.8.- Comportamiento de la transición superconductoras de una capa delgada (sistema ALP) recocida a diferentes temperaturas (horno A).

Se observa en la figura 4.8 que la curva de resistencia en función de la temperatura, después del recocido por encima de la temperatura de recristalización, presenta un escalón a 115 K. Este escalón correspondería a la presencia de fase Bi-2223. Sin embargo, en los espectros de difracción de rayos X no aparecen los picos de la fase Bi-2223, sino de la Bi-2201. Esto puede deberse a que el porcentaje de Bi-2223 presente en la muestra está por debajo del límite de detección de la difracción de rayos X, sin embargo es suficiente para provocar un efecto observable en la resistencia. Es suficiente con que un pequeño porcentaje de Bi-2223 se encuentre en el camino de percolación de la corriente para que la caída de resistencia a 115 K sea observable. Este escalón se ha observado en todas aquellas muestras con intercrecimiento de tipo 2223 recocidas en el horno A a 872°C (la temperatura límite en el horno A, por encima de la cual se produce evaporación de material). Sin embargo, este hecho no se puede asociar solamente a una separación de las fases intercrecidas, ya que en los espectros de rayos X aparece también señal de la fase Bi-2201. Lo que sí se ha encontrado, como veremos más adelante, es una correlación entre la evolución del porcentaje de intercrecimiento y la evolución de la T_{c0} .

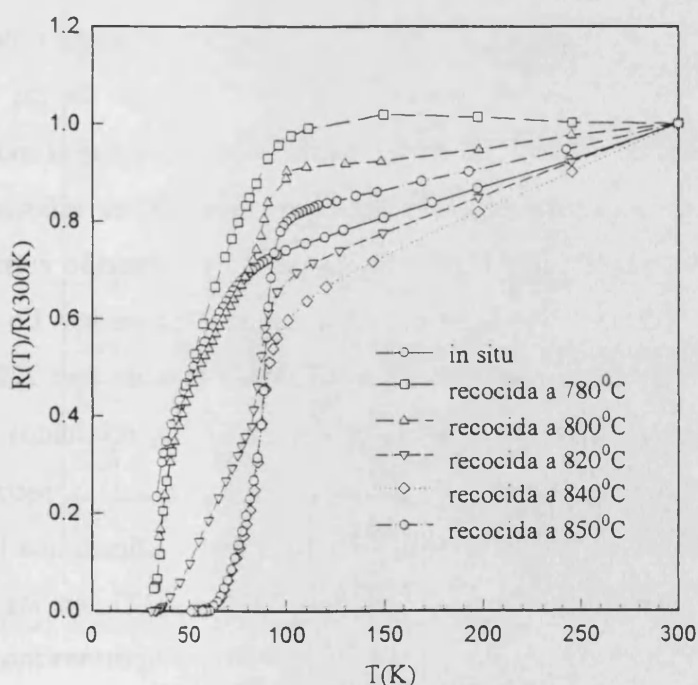


Figura 4.9.- Evolución de la transición superconductora para capas delgadas (sistema ALV), en función de la temperatura de recocido (horno B).

En cuanto a las capas crecidas con el sistema ALV, las medidas de resistencia en función de la temperatura para la serie recocida a diferentes temperaturas, se presenta en la figura 4.9. Se observa claramente la mejora de la transición superconductoras al superar la temperatura de recristalización (840°C). Ya a 820°C, el comportamiento es notablemente mejor que a temperaturas inferiores, aunque la T_{c0} se alcanza a 32 K, después de una larga cola a partir de 80 K. El salto definitivo se produce cuando la capa recristaliza y se obtiene una T_{c0} de 60 K. Al aumentar un poco más la temperatura de recocido (850°C), la T_{c0} no se modifica, pero cambia un poco el comportamiento en el estado normal. Se observa que la pendiente de la curva $R(T)$ es mayor para la capa recocida a 840°C. Este hecho puede estar relacionado con el hecho de que al recocer a 840°C la capa no presenta mezcla de fases, como ocurre con la capa tratada a 850°C.

Correlación T_c -intercrecimiento

Como se ha comentado anteriormente, no es posible asociar el efecto del tratamiento térmico a alta temperatura con una simple segregación o separación de las fases en intercrecimiento. Pero sí se ha observado de una manera sistemática una correlación entre la evolución del porcentaje de intercrecimiento con el comportamiento superconductor de las capas. Para ello se ha hecho el análisis del porcentaje de intercrecimiento antes y después de cada recocido, a partir de los correspondientes espectros de difracción de rayos X en geometría θ - 2θ . En aquellas muestras en las que después del tratamiento térmico el espectro de rayos X es bifásico, el análisis de intercrecimiento se ha realizado a partir de los picos de difracción correspondientes a la fase Bi-2212. En la tabla 4.3 se presentan los resultados obtenidos. En ella, p representa el porcentaje de intercrecimiento, bien de tipo 2201 o bien de tipo 2223. En el caso de las capas crecidas con el sistema ALV, se comparan los resultados para la serie de muestras preparadas en idénticas condiciones (ver tabla 3.1) y recocidas a distintas temperaturas. Los resultados de la tabla 4.3 ponen de manifiesto que la disminución de porcentaje de fase intercrecida, ya sea de tipo 2201 o 2223, en los recocidos a alta temperatura, se traduce en una importante mejora del comportamiento superconductor de las capas. Esto apunta a los defectos de apilamiento, como una de las causas de la limitación del comportamiento superconductor de las capas *in situ*. La disminución de

este tipo de defectos después del tratamiento a alta temperatura optimiza la calidad intragranular, y por tanto la T_{c0} . Sin embargo, cabe pensar que el recocido a alta temperatura produce modificaciones estructurales adicionales que pueden contribuir a una mejora de las propiedades superconductoras, como una mejora de las barreras intergranulares por cristalización, reducción de maclas, de defectos puntuales, etc. Aunque la modificación del contenido de oxígeno en los recocidos a baja temperatura no haya sido determinante para alcanzar valores elevados de T_c , no puede excluirse tampoco, una redistribución de los átomos de oxígeno en los planos, que contribuiría también a una mejora de las propiedades superconductoras, tal y como han puesto han sugerido recientemente Wagner y col.¹²⁶

Muestra	tratamiento	p (%)	T_{c0} (K)
A8	in situ	28	aislante
	800°C (1°)	12	48
	872°C (2°)	6	76
A7	in situ	20	aislante
	872°C	6	64
A10	in situ	20	aislante
	800°C	3	60
B1	in situ	18	40
	860°C	4	68
S24	in situ	40	<30
S26	800°C	39	<30
S27	820°C	38	32
S28	840°C	20	60
S19	850°C	17	60

Tabla 4.3.- Evolución del porcentaje de intercrecimiento y de la T_{c0} en función de los tratamientos térmicos a alta temperatura.

4.2.- Susceptibilidad magnética AC en función de la temperatura

Las medidas de susceptibilidad magnética AC en función de la temperatura se han realizado en la configuración en la que la capa está orientada perpendicularmente al campo (y por tanto $\mathbf{H} \parallel \mathbf{c}$). Esta configuración permite una mayor sensibilidad, necesaria en nuestro caso, dada la pequeña cantidad de material presente (capas de 2 x 3 mm de superficie, por 1000-1500 Å de grosor). Además, para optimizar al máximo la señal se ha utilizado la máxima frecuencia disponible, es decir, 1 kHz. Puesto que, como veremos, en ningún caso se ha obtenido una exclusión completa del campo, no se ha efectuado la corrección de factor de desimanación, por lo que se presenta la susceptibilidad externa, calculada a partir del voltaje medido con el lock-in, la intensidad y frecuencia del campo aplicado y el volumen de la muestra.

Se ha estudiado el comportamiento de las capas crecidas con el sistema ALV, tanto el de las capas *in situ*, como el de las recocidas a alta temperatura, en función de la temperatura de recocido. La figura 4.10-a presenta el comportamiento en función de la temperatura de la componente en fase de la susceptibilidad, para dos capas *in situ* de diferente grosor. A pesar de utilizar campos de excitación muy bajos, los efectos de penetración del campo son muy importantes. En la literatura se ha encontrado una gran dispersión de valores de la longitud de penetración, debido posiblemente a importantes diferencias de unas muestras a otras, aunque también hay que considerar los diferentes métodos de medida. Una buena parte de los valores publicados están entre 2000 y 3000 Å^{133,134}. En la fig. 4.10 vemos que no se llega a una completa exclusión del campo, y además el onset del efecto Meissner aparece desplazado hacia bajas temperaturas, respecto de la T_{c0} obtenida mediante medidas de transporte (fig. 4.10-b). Estos desplazamientos son, de hecho, del mismo orden que los observados por Narita y col.¹³⁵ en capas delgadas del sistema BiSrCaCuO del orden de 1000 Å de grosor. Recientemente, Minhaj y col.¹³⁶, en un completo estudio de la susceptibilidad magnética AC en capas delgadas de Nb, en función del grosor y del campo AC aplicado, ponen de manifiesto la dificultad de medir respuestas diamagnéticas en regiones o muestras

superconductoras de carácter quasi-bidimensional. Estos autores hacen una estimación del campo crítico efectivo en las capas, resultando ser cinco órdenes de magnitud más pequeño que el correspondiente valor en muestras masivas, lo que da lugar a efectos muy importantes de penetración de campo para espesores decrecientes o campos crecientes.

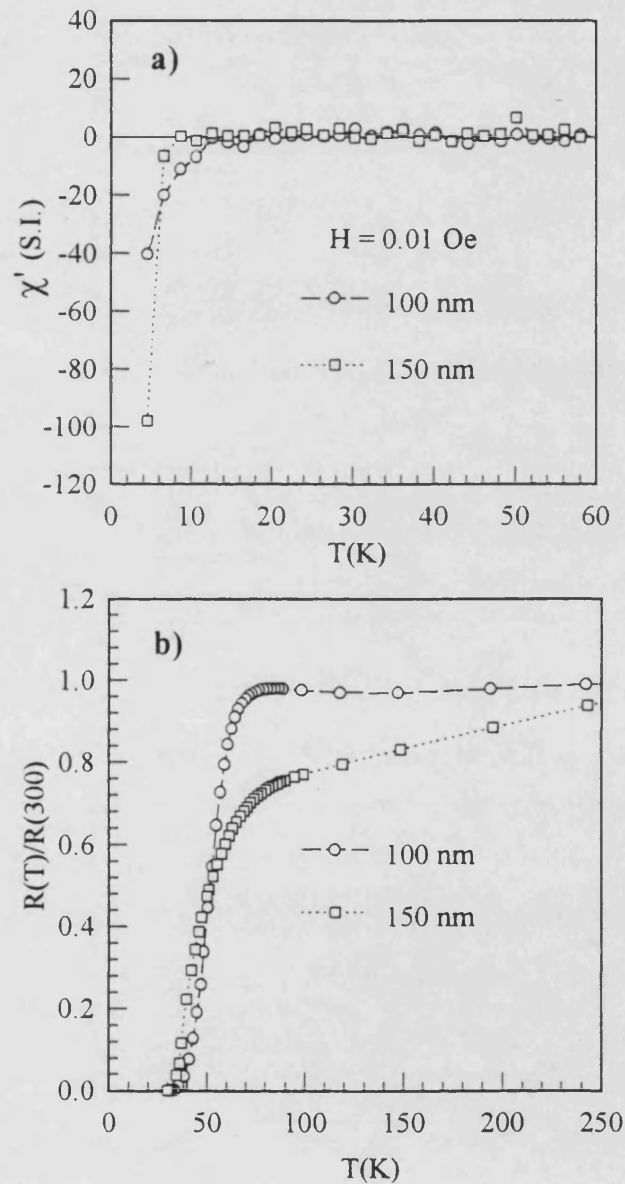


Figura 4.10.- Comportamiento de la componente en fase de la susceptibilidad magnética AC (a) y de la resistencia (b) en función de la temperatura, para dos capas delgadas in situ de diferente grosor.

Para una de las capas recocidas a alta temperatura (840°C, horno B), cuya señal era suficientemente grande, se realizaron medidas en función del campo aplicado, desde el más bajo disponible, 0.002 Oe, hasta 1 Oe. En la figura 4.11 se representa el comportamiento en función de la temperatura de las componentes en fase (χ') y en cuadratura (χ'') de la susceptibilidad en función del campo magnético aplicado. Se observa, además del desplazamiento de la transición diamagnética respecto de la resistiva (gráfica interior), un efecto muy acusado de penetración al aumentar el campo, desapareciendo completamente el comportamiento diamagnético para un campo de 1 Oe.

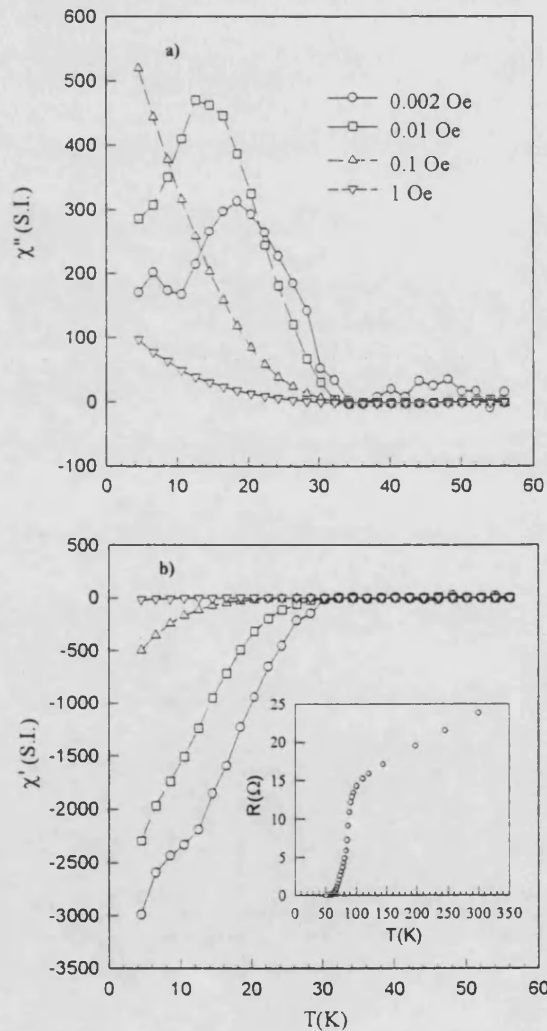


Figura 4.11.- Comportamiento de las componentes en fase (b) y en cuadratura (a) de la susceptibilidad magnética AC de una capa delgada recocida, en función del campo magnético aplicado. La gráfica interior presenta la curva de resistencia en función de la temperatura.

No obstante, a pesar de los efectos de penetración de campo, es posible comparar el comportamiento de las capas *in situ* y las recocidas, en función de la temperatura de recocido. Esta comparación se muestra en la figura 4.12. Se observa que tanto para la muestra *in situ*, como las recocidas hasta 800°C, la transición diamagnética (muy débil) comienza a 10 K. Para la recocida a 820°C esta transición se desplaza a 15 K, y el salto importante se produce a 840°C (cuando la capa recristaliza, como vimos en el capítulo precedente), no sólo por el desplazamiento de la transición hasta 30 K, sino por el considerable aumento de la señal diamagnética. Sin embargo, la capa recocida a 850°C presenta una señal mucho menos intensa y una transición más ancha, que empieza a 20 K. Esto es consistente con el comportamiento de la resistencia en función de la temperatura, así como con los cambios estructurales debidos al recocido a alta temperatura, estudiados en el capítulo precedente.

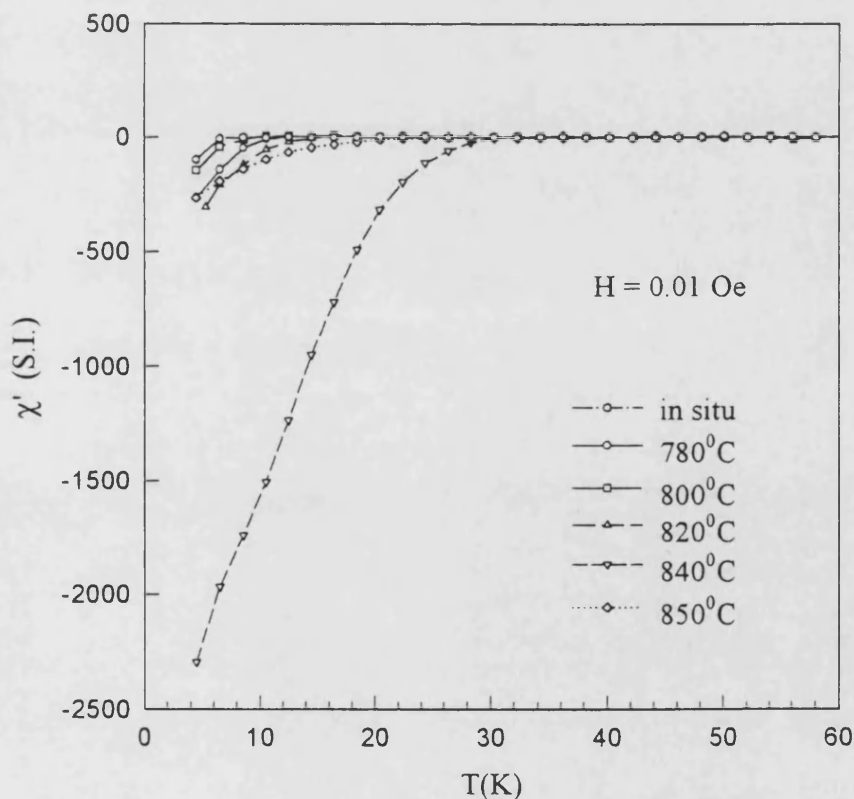


Figura 4.12.- Comportamiento de la componente en fase de la susceptibilidad magnética AC con la temperatura, para capas recocidas a diferentes temperaturas.

Conclusiones y aportaciones

A continuación se enumeran las principales conclusiones y aportaciones que se desprenden del presente trabajo:

1. Se ha diseñado y montado un equipo de ablación láser para el crecimiento y cristalización *in situ* de capas delgadas en el Departamento de Física Aplicada de la Facultad de Física de la Universidad de Valencia.
2. Con dicho equipo, y con el instalado en el G.P.S. de la Universidad París VI-VII, se han preparado capas delgadas superconductoras del BiSrCaCuO, y en concreto de la fase Bi-2212 ($\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$).
3. Se han encontrado las condiciones óptimas para el crecimiento *in situ* de la fase Bi-2212. Las capas crecidas a una temperatura en torno a 700°C y a una presión de oxígeno en el rango 0.1-0.5 mbar presentan una buena cristalización, uniformidad y un estado de superficie óptimo, en comparación con las capas de BiSrCaCuO cristalizadas por un método *ex situ*.
4. La canalización axial y la difracción de rayos X (espectros en geometría θ - 2θ y curvas de dispersión angular del eje c, *Rocking curves*), han puesto de manifiesto la buena textura de las capas, habiéndose obtenido una dispersión angular del eje c de 0.5° , mejorando en un factor 3 la textura obtenida en capas cristalizadas *ex situ*. Se ha obtenido un porcentaje de canalización de un 30%, que es el mejor valor publicado para capas delgadas de Bi-2212 sobre MgO, y que puede compararse al valor encontrado en monocristales (25%).
5. Se ha puesto de manifiesto y se ha analizado el fenómeno de intercrecimiento de fases en las capas mediante un análisis de las posiciones de los picos de difracción de rayos X en geometría θ - 2θ . La simulación teórica de los espectros de difracción de rayos X mediante un modelo de intercrecimiento, nos ha permitido interpretar los resultados experimentales, y además, hemos podido obtener, para cada una de las capas, el porcentaje de fase intercrecida. Estos resultados se han correlacionado de manera

muy satisfactoria con las medidas de composición realizadas por RBS, manifestando el hecho de que las desviaciones de estequiometría de las capas respecto del blanco, se traducen, fundamentalmente, en la aparición de defectos estructurales (defectos de apilamiento), en lugar de la aparición de fases parásitas.

6. Se ha puesto de manifiesto la imposibilidad de trazar diagramas de fase presión-temperatura, separando los dominios de formación de las fases puras. En lugar de ello, se ha estudiado la evolución de los defectos de intercrecimiento con las condiciones de crecimiento, en concreto con la presión de oxígeno durante el depósito, siendo posible pasar de una manera continua de una fase a otra, utilizando un mismo blanco.
7. Se han realizado medidas de canalización planar, constatando, por primera vez (hasta lo que conocemos), la posibilidad de empleo de ésta técnica para el estudio de las relaciones de epitaxia capa-substrato, habiéndose encontrado una relación original, de 13° , entre los ejes a y b de la capa y el substrato de MgO.
8. Las capas cristalizadas *in situ* fueron sometidas a diferentes tratamientos térmicos, habiéndose estudiado el efecto de los mismos en la estructura y morfología de las capas. Se ha observado un efecto de recristalización de la capa por encima de una determinada temperatura (840°C , en el horno B). Esta recristalización hace que la morfología superficial de las capas se acerque a la de las capas preparadas por un método *ex situ*, apareciendo, incluso, mezcla de fases. Sin embargo, el hecho de que la capa esté cristalizada antes del recocido a alta temperatura (a diferencia de las preparadas *ex situ*), da lugar a una superficie más homogénea, y una notable mejora de la textura. Por otra parte, estos tratamientos térmicos modifican los defectos de intercrecimiento, aunque no ha sido posible relacionar la evolución de los mismos con una segregación de fases.
9. Las capas preparadas se han caracterizado eléctricamente, midiendo la resistencia en función de la temperatura. Se ha puesto de manifiesto la importancia de la incorporación de oxígeno en el comportamiento superconductor de las capas cristalizadas *in situ*. Un descenso de temperatura después del depósito en atmósfera

de oxígeno mejora notablemente la transición superconductor, sin llegar a ser óptima.

- 10.El estudio de la resistencia eléctrica de las capas durante los tratamientos térmicos a baja temperatura en atmósfera de oxígeno, ha permitido un control y modificación del contenido de oxígeno de las mismas, y consecuentemente de la temperatura crítica de las capas. Sin embargo, la T_{c0} no supera los 40 K, lo cual implica que el contenido de oxígeno no es la única razón de las bajas T_c 's de las capas *in situ*.
- 11.Los tratamientos térmicos a alta temperatura, por encima de la temperatura de recristalización, producen una mejora sustancial del comportamiento de la resistencia eléctrica en función de la temperatura, obteniéndose capas con T_c 's en el rango 60-80 K.
- 12.Se ha encontrado una correlación entre la evolución de los defectos de intercrecimiento y la T_{c0} , en función de los tratamientos térmicos a alta temperatura. La disminución de intercrecimiento en los granos de fase Bi-2212 presentes en las capas, mejora notablemente la T_c de las mismas. No obstante, no se descarta la contribución de otras modificaciones estructurales (reorganización de planos, mejora de las barreras intergranulares, reordenación de los oxígenos en los planos) en la mejora de las propiedades superconductoras.
- 13.Las medidas de susceptibilidad magnética AC han puesto de manifiesto un importante efecto de penetración de campo. Este efecto de penetración se traduce en el desplazamiento del efecto Meissner a bajas temperaturas, respecto de la transición observada en resistividad. No obstante, ha sido posible comparar el comportamiento de las capas recocidas a diferentes temperaturas. Así, se ha confirmado que al superar la temperatura de recristalización, tanto la temperatura de transición como la señal diamagnética de las capas mejoran sustancialmente, corroborando los resultados de resistencia en función de la temperatura, así como el análisis estructural y morfológico.

Apéndice

El Estado Superconductor

Resistividad nula. Temperatura crítica

El fenómeno más característico de la superconductividad, y que de hecho da nombre al mismo, es la desaparición total de la resistividad eléctrica cuando el material se enfría por debajo de la temperatura crítica (T_c). A este respecto, uno puede preguntarse cómo un experimento puede poner de manifiesto que la resistencia es idénticamente cero. Todos los aparatos de medida tienen un límite de sensibilidad, los errores experimentales siempre están presentes, con lo que experimentalmente sólo es posible establecer un límite superior para la resistencia observada. Sin embargo, este límite es extraordinariamente pequeño. Los últimos datos indican que la resistividad de un superconductor está por debajo de $10^{-27} \Omega \cdot \text{cm}$, que puede compararse con los $10^{-9} \Omega \cdot \text{cm}$ del cobre, que es un excelente conductor. Así pues, no hay ninguna duda de que se trata de conductividad ideal, es decir, de una ausencia total de resistencia eléctrica por debajo de T_c .

Efecto Meissner. Longitud de penetración

En 1933, Meissner y Öchsenfeld descubrieron otra de las propiedades fundamentales de los superconductores: un campo magnético no penetra en una muestra superconductora. A temperaturas por encima de T_c , como en cualquier metal normal en el seno de un campo externo, hay un campo magnético dentro de la muestra. Pero si enfriamos, manteniendo el campo externo, al producirse la transición superconductora, el campo magnético es expulsado de la muestra, teniendo $\mathbf{B} = 0$ en el interior de la misma, efecto denominado diamagnetismo perfecto. Cuando una muestra superconductora se coloca en un campo externo, aparecen corrientes superficiales, que crean un campo

magnético que se opone al campo aplicado, de manera que el campo en el interior es nulo. Este diamagnetismo perfecto implica que las corrientes superficiales tienen que circular sin resistencia, ya que de lo contrario, se produciría un amortiguamiento de las mismas. Sin embargo, el razonamiento en sentido contrario no es cierto, es decir, la conducción perfecta no implica necesariamente el diamagnetismo perfecto. Una resistividad nula implica que el campo eléctrico es nulo, y de acuerdo con las ecuaciones de Maxwell, el flujo del campo magnético debe ser constante. Esto daría lugar a una penetración del campo si éste se aplica antes de enfriar. Por tanto el diamagnetismo perfecto de los superconductores constituye una propiedad intrínseca del estado superconductor.

Como hemos dicho, un campo magnético no penetra en una muestra superconductor. Pero esto no es así para la capa superficial, la cual contiene las corrientes persistentes que apantallan el campo externo. La **longitud de penetración** λ_p , es decir, el grosor de la capa en la que el campo magnético es significativamente diferente de cero, es una de las principales características de un superconductor. La dependencia de λ_p con la temperatura tiene la forma empírica siguiente:

$$\lambda_p(T) = \lambda_p(0) \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^4 \right]^{-1/2} \quad (\text{A.1})$$

El efecto Meissner constituye, por otra parte, uno de los más populares, ya que es directamente observable. En efecto, si se coloca un imán permanente sobre un superconductor, la expulsión del flujo magnético da lugar a una fuerza que puede compensar el peso del imán, y por tanto produce levitación.

Campo crítico y corriente crítica

Si aumentamos la intensidad del campo magnético externo aplicado, cuando se alcanza un cierto valor, denominado campo crítico (H_c), se destruye la superconductividad y la muestra pasa al estado normal. El campo crítico depende de la temperatura, habiéndose encontrado la siguiente relación empírica:

$$H_c(T) = H_{c0} \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (\text{A.2})$$

siendo H_{c0} el campo crítico a $T = 0$.

Así pues, la curva de magnetización en función del campo tendrá la forma de la figura A.1-a. Los superconductores que presentan este tipo de comportamiento se denominan **superconductores de tipo I**. Pero hay materiales cuya curva de magnetización en función del campo tiene la forma presentada en la figura A.1-b. A este tipo de materiales se les denomina **superconductores de tipo II**. En este tipo de materiales se pueden definir dos campos críticos; por una parte, el campo crítico inferior, por encima del cual se produce penetración del flujo de campo magnético, dando lugar a un estado mixto en el que hay zonas normales y zonas superconductoras, y que se denomina estado de vórtices; por otra parte, el campo crítico superior, por encima del cual se destruye completamente la superconductividad. Los SATc pertenecen a éste último grupo.

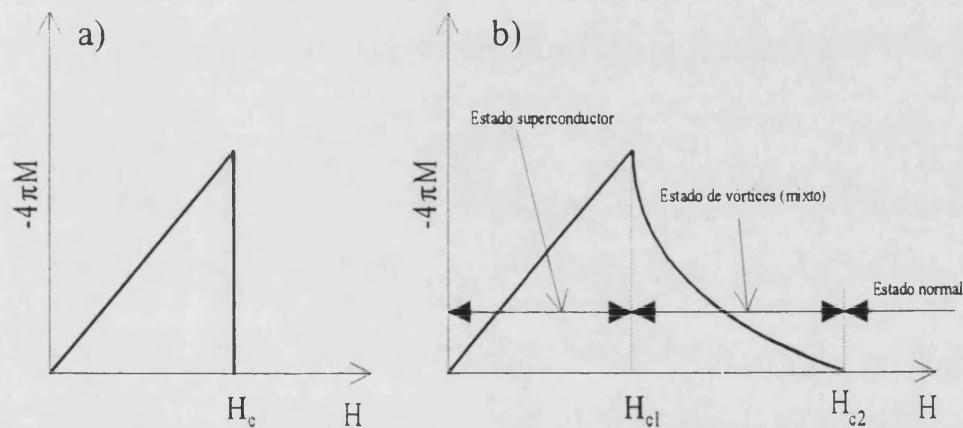


Figura A.1.- Magnetización en función del campo para superconductores de tipo I (a) y de tipo II (b)

La superconductividad no sólo puede ser destruida por un campo magnético, sino también por una corriente eléctrica. Así, la densidad de corriente máxima que puede circular por un superconductor, sin producir el paso al estado normal, se denomina corriente crítica (J_c), que no sólo depende de la temperatura, sino también del campo magnético aplicado.

Gap de energía

La teoría BCS de la superconductividad está basada en la interacción atractiva entre los electrones, mediada por el intercambio de fonones. El estado fundamental de un superconductor está formado por una combinación lineal de configuraciones en las que los electrones están agrupados en pares de espín y momento opuestos, y que se denominan pares de Cooper. La presencia de esta interacción efectiva atractiva entre los electrones da lugar a la aparición de un gap (2Δ) en el espectro de energía, que representa la energía de ligadura del par de Cooper. En la teoría BCS, el gap a bajas temperaturas es proporcional a T_c , en la aproximación de acoplamiento débil:

$$2\Delta(0) = 3.5kT_c \quad (\text{A.3})$$

y al aumentar la temperatura, el gap disminuye y finalmente se anula a $T = T_c$:

$$\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} = 1.74 \left(1 - \frac{T}{T_c} \right)^{1/2} \quad (\text{A.4})$$

Capacidad calorífica

La capacidad calorífica para un metal consta de dos contribuciones: la de los electrones y la de la red cristalina. Al disminuir la temperatura, la contribución electrónica disminuye linealmente, mientras que la contribución de la red lo hace mucho más rápidamente, de manera que no juega un papel importante para $T \rightarrow 0$. Sin embargo, en el caso de un superconductor, la disminución de la capacidad calorífica electrónica no es lineal, sino exponencial:

$$\frac{C_e}{T_c} = a e^{-b(T_c/T)} \quad \text{siendo } a \text{ y } b \text{ constantes} \quad (\text{A.5})$$

A $T = T_c$, hay una transición al estado normal, y la capacidad calorífica empieza a variar linealmente. La transición no es suave, sino que se produce un salto en la capacidad calorífica a $T = T_c$, siendo el valor en el estado superconductor mayor que en el estado normal.

Efecto isotópico

El efecto isotópico, descubierto en 1950 por Maxwell y Reynolds, jugó un papel decisivo para el desarrollo de la teoría microscópica de la superconductividad (BCS), al poner de manifiesto una relación entre la temperatura crítica y la masa isotópica, y por lo tanto, poniendo de relieve la importancia de las vibraciones de la red (fonones). En el mercurio, la T_c varía entre 4.185 y 4.146 K cuando la masa atómica media varía entre 199.5 y 203.4 u.m.a. Los resultados experimentales se pueden expresar a través de la relación:

$$T_c M^\alpha = \text{constante} \quad \text{donde } M \text{ es la masa isotópica} \quad (\text{A.6})$$

En la teoría BCS $\alpha = 1/2$, aunque la inclusión de la interacción coulombiana entre los electrones puede cambiar este valor.

Efecto Josephson

Este efecto, predicho por Josephson en 1962, y observado un año más tarde, aparece en las uniones superconductor-aislante-superconductor (SIS), también llamadas uniones Josephson. Hay dos tipos de efecto: estacionario y no estacionario, o bien **efecto Josephson dc** y **efecto Josephson ac**. El efecto dc consiste en la aparición de una corriente continua en la unión en ausencia de cualquier campo eléctrico o magnético aplicado. El efecto ac, por su parte, consiste en la aparición de una corriente alterna en la unión al aplicar una diferencia de potencial dc, o bien, inversamente, la aparición de una corriente dc al aplicar una diferencia de potencial ac. Este efecto, es en definitiva un efecto cuántico, en el que una magnitud macroscópica como es la densidad de corriente, está directamente determinada por la fase de una función de ondas. En efecto, la

densidad de corriente mecanocuántica, puede ponerse, en definitiva, en función de la variación de fase de la función de ondas. En un metal normal, los electrones tienen fases aleatorias, con lo cual la densidad de corriente es nula, en promedio. Sin embargo, los superconductores se caracterizan por una coherencia de fase, de tal manera que si los superconductores de la unión son diferentes, hay una diferencia de fase, que determina la aparición de una corriente. En el caso de que se aplique una diferencia de potencial a la unión, esa diferencia de fase depende del tiempo, y da lugar a una corriente alterna.

Referencias

- ¹H. Kamerlingh-Onnes, *Leiden Comm.* 120b, 122b, 124c (1911).
- ²V.Z.Kresin, S.A.Wolf, *Fundamentals of Superconductivity*. Plenum Press, New York. 1990.
- ³G.Ascherman, E. Friederich, E. Justi, J. Kramer, *Phys. Zeir.* **42**, 349 (1941).
- ⁴W.S.Corak, B.B.Goodman, C.B. Satterthwaite, A.Wexter, *Phys. Rev.* **96**, 1442 (1954).
- ⁵E.Maxwell, *Phys. Rev.* **78**, 477 (1950); **79**, 173 (1950); Reynolds, Sevin, Wright, Nesbitt, *Phys. Rev.* **78**, 487 (1950).
- ⁶J.Bardeen, L.N.Cooper, J.R.Schrieffer, *Phys. Rev.* **106**, 162 (1957).
- ⁷B.T.Matthias, *Phys. Rev.* **97**, 74 (1955).
- ⁸J.DeLauney, R.Dolecek, *Phys. Rev.* **72**, 141 (1947).
- ⁹H.W.Lewis, *Phys. Rev.* **101**, 939 (1956).
- ¹⁰B.T.Matthias, T.H.Geballe, V.B.Compton, *Rev. Mod. Phys.* **35**, 1 (1963).
- ¹¹B.T.Matthias, T.Geballe, S.Geller, E.Corenzwit, *Phys. Rev.* **95**, 1435 (1954)
- ¹²J.R.Gavaler, *App. Phys. Lett.* **23**, 480 (1973).
- ¹³ R.Chevrel, M.Sergent, J.Prigent, *J. Sol. Stat. Chem.* **3**, 515 (1971).
- ¹⁴B.T.Matthias, M.Marezio, E.Corenzwit, A.S.Cooper, H.E.Barz, *Science* **175**, 1465 (1972).
- ¹⁵F.W.Cope, *Physiol. Chem. and Physics* **3**, 403 (1971).
- ¹⁶D.Jerome, A.Hazaud, M.Ribault, K.Bechgaard, *J. Phys. Lett.* **41**, L195 (1980).
- ¹⁷A.F.Hebard, M.J.Rosseinsky, R.C.Haddon, D.W.Murphy, S.H.Glarum, T.T.M.Palstra, A.P. Ramirez, A.R. Kortan, *Nature* **350**, 600 (1991).
- ¹⁸K.Tanigaki, I.Hirosawa, T.Ebbesen, J.Mizuki, Y.Shimakawa, Y.Kubo, J.S.Tsai, S.Kuroshima, *Nature* **356**, 419 (1992).

- ¹⁹F. Steglicch, J. Aarts, C.D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, *Phys. Rev. Lett.* **43**, 1892 (1979).
- ²⁰C.M. Varma, *Moment Formation in Solids*. Plenum Press, New York, 1984.
- ²¹P.W. Anderson, *Phys. Rev. B* **30**, 1549 (1984).
- ²²C. Bourbonnais, *Novel Superconductivity*. Plenum Press, New York, 1987.
- ²³J.F. Schooley, H.P.R. Frederikse, W.R. Hosler, E.R. Pfeiffer, *Phys. Rev.* **159**, 301 (1967).
- ²⁴D.C. Johnston, H. Prakash, W.H. Zachariasen, R. Viswanathan, *Mat. Res. Bull.* **8**, 777 (1973).
- ²⁵A.W. Sleight, J.L. Gillson, P.E. Biersted, *Sol. Stat. Comm.* **17**, 27 (1975).
- ²⁶C.W. Chu, A.P. Rusakov, S. Huang, S. Early, T.H. Geballe, C.Y. Huang, *Phys. Rev. B* **18**, 2116 (1978).
- ²⁷E. Brown, C.G. Homan, R.K. MacCrone, *Phys. Rev. Lett.* **45**, 478 (1980).
- ²⁸J.G. Bednorz, K.A. Müller, *Z. Phys. B* **64**, 189 (1986).
- ²⁹J.G. Bednorz, K.A. Müller, M. Takashige, *Science* **236**, 73 (1987).
- ³⁰R.J. Cava, R.B. van Dover, B. Batlogg, E.A. Rietman, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 408 (1987).
- ³¹H. Tagaki, S. Uchida, K. Kitazawa, S. Tanaka, *Jpn. J. Appl. Phys.* **26**, L123 (1987).
- ³²C.W. Chu, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 405 (1987).
- ³³M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
- ³⁴S.R. Ovshinsky, R.T. Young, D.D. Allred, G. DeMaggio, G.A. Van der Leeden, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 2579 (1987).
- ³⁵H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi, T. Asano, *Jpn. J. Appl. Phys. Lett.* **4**, L209 (1988).
- ³⁶Z.Z. Sheng, A.M. Hermann, A. El Ali, C. Almasan, J. Estrada, T. Datta, R.J. Matson, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 937 (1988).
- ³⁷S.S. Parkin, V.Y. Lee, E.M. Engler, A.I. Nazzal, T.C. Huang, G. Gorman, R. Savoy, R. Beyers, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2539 (1988).
- ³⁸S.N. Putilin, E.V. Antipov, O. Chmaissem, M. Marezio, *Nature* **362**, 226 (1993).
- ³⁹A. Schilling, M. Cantoni, J.D. Guo, H.R. Ott, *Nature* **363**, 56 (1993).

- ⁴⁰N.Nuñez-Regueiro, J.C.Tholence, E.V.Antipov, J.J.Capponi, M.Marezio, *Science* **262**, 97 (1993).
- ⁴¹A. Bourdillon, N.X. Tan Bourdillon, *High Temperature Superconductors: Processing and Science*. Academic Press, New York, 1994.
- ⁴²D.A.Bonn, P.Dosanjh, R.Liang, W.N.Hardy, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2390 (1992).
- ⁴³J.M.Harris, Y.F.Yan, N.P.Ong, *Phys. Rev. B* **46**, 14293 (1992).
- ⁴⁴D.Estève, J.M.Martinis, C.Urbina, M.H.Devoret, G.Collin, P.Monod, M.Ribault, A.Revcolevschi, *Europhys. Lett.* **3**, 1237 (1987).
- ⁴⁵C.E.Gough, M.S.Colclough, E.M.Forgan, R.G.Jordan, M.Keene, C.M.Muirhead, A.I.M.Rae, N.Thomas, J.S.Abell, S.Sutton, *Nature* **326**, 855 (1987).
- ⁴⁶Z.X.Shen, D.S. Dessan, B.O. Wells, D.M. King, W.E. Spicer, A.J. Arko, D. Marshall, L.W. Lombardo, A. Kapitulnik, P. Dickinson, S. Doniach, J. DiCarlo, A.G. Loeser, C.H. Park, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1553 (1993)
- ⁴⁷H.Ding, J.C. Campuzano, K.Gofron, C. Gu, R. Liu, B.W. Veal, G. Jennings, *Phys. Rev. B* **50**, 1333 (1994)
- ⁴⁸G. Burns, *High-Temperature Superconductivity*.Academic Press, New York. 1992.
- ⁴⁹J.P.Rice, N.Rigakis, D.M.Ginsberg, J.M.Monchol, *Phys. Rev. B* **46**, 11050 (1992).
- ⁵⁰H.Zhang, H. Sato, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1697 (1993).
- ⁵¹P.W.Anderson, *Science* **235**, 1196 (1987).
- ⁵²P. Yam, *Investigación y Ciencia*, Febrero, pag.71, 1994.
- ⁵³C.H. Joshi, R.F. Schiferl, *IEEE Trans. Appl. Superconduct.* **3**, 373 (1993).
- ⁵⁴E. Spooner, B. J. Chalmers, *IEE Proceedings-Electric Power Applications* **141**, 135 (1994).
- ⁵⁵H. Matsuzawa, *J. Appl. Phys.* **74**, R111 (1993).
- ⁵⁶Y. Terashima, M. Yamazaki, Y. Kudo, H. Yoshino, k. Ando, S. Oshima, *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, L1592, (1994).
- ⁵⁷R.C. Black, F.C. Wellstood, E. Dantsker, A.H. Miklich, D.T. Nemeth, D. Koelle, F. Ludwig, J. Clarke, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 99 (1995).
- ⁵⁸A.H. Miklich, D. Koelle, F. Ludwig, N.T. Nemeth, E. Dantsker, J. Clarke, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 230 (1995).
- ⁵⁹M. Nisenoff, S.A. Wolf, J.C. Ritter, G. Price, *Physica C* **209**, 263 (1993).

- ⁶⁰G.L. Carr, M. Quijada, D.B. Tanner, C.J. Hirschmugl, G. P. Williams, S. Etemad, B. Dutta, F. DeRosa, A. Inam, T. Venkatesan, X. Xi, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2725 (1990).
- ⁶¹*Superconducting Devices*, ed. S.T. Ruggiero, D.A. Rudman, Academic Press, San Diego, 1990.
- ⁶²C. Michel, M. Hervieu, M.M. Borel, A. Grandin, F. Deslandes, J. Provost, B. Raveau, *Z. Phys. B* **68**, 421 (1987).
- ⁶³J.M. Tarascon, W.R. MacKinnon, P. Barboux, D.M. Hwang, B.G. Bagley, L.H. Greene, G.W. Hull, Y. LePage, N. Stoffel, M. Giroud, *Phys. Rev. B* **38**, 8885 (1988).
- ⁶⁴Y. Tsukada, K. Uchinokura, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, 1144 (1991).
- ⁶⁵H. Narita, T. Hatano, K. Nakamura, *J. Appl. Phys.* **72**, 5778 (1992).
- ⁶⁶S.M. Green, C. Jiang, Y. Mei, H.L. Luo, C. Politis, *Phys. Rev. B* **38**, 5016 (1988).
- ⁶⁷D. Beltrán, A. Beltrán, R. Ibáñez, F. Sapiña, M.J. Sanchis, V. Primo, H. Miao, J. García, R. Carrasco, P. Amoros, J.V. Folgado, E. Escrivá, E. Martínez, *Superconductividad en España*, ed. F. Ynduráin, pag. 37 (1993).
- ⁶⁸J.L. Tallon, R.G. Buckley, P.W. Gilberd, M.R. Presland, E.W.M. Brown, M.E. Bowden, L.A. Christian, R. Goguel, *Nature* **333**, 153 (1988).
- ⁶⁹S.A. Sunshine, T. Siegrist, L.F. Schneemeyer, D.W. Murphy, R.J. Cava, B. Batlogg, R.B. van Dover, R.M. Fleming, S.H. Glarum, S. Nakahara, R. Farrow, J.J. Krajewski, S.M. Zahurak, J.V. Waszczak, J.H. Marshall, P. Marsh, L.W. Rupp, W.F. Peck, *Phys. Rev. B* **38**, 893 (1988).
- ⁷⁰H.W. Zandbergen, P. Groen, G. Van Tendeloo, J. Van Landuyt, S. Amelinckx, *Sol. Stat. Comm.* **66**, 397 (1988).
- ⁷¹R.M. Hazen, C.T. Prewitt, R.J. Angel, N.L. Ross, L.W. Finger, C.G. Hadjidakos, D.R. Veblen, P.J. Heaney, P.H. Hor, R.L. Meng, Y.Y. Sun, Y. Q. Wang, Y.Y. Xue, Z.J. Huang, L. Gao, J. Bechtold, C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1174 (1988).
- ⁷²Y. Gao, P. Lee, P. Coppens, M.A. Subramanian, A.W. Sleight, *Science* **241**, 954 (1988).
- ⁷³T.M. Shaw, S.A. Shivashankar, S.J. La Placa, J.J. Cuomo, T.R. McGuire, R.A. Roy, K.H. Kelleher, D.S. Yee, *Phys. Rev. B* **37**, 9856 (1988).
- ⁷⁴K. Imai, Y. Nakai, T. Kawashima, S. Sueno, A. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1661 (1988).

- ⁷⁵M. Rateau, R. Suryanarayanan, O. Gorochoy, H. Pankowska, *Phys. Rev. B* **41**, 857 (1990).
- ⁷⁶O. Pena, A. Perrin, M. Sergent, *Physica C* **156**, 489 (1988).
- ⁷⁷D.E. Morris, C.T. Hultgren, A.M. Markelz, J.Y.T. Wei, N.G. Asmar, J.H. Nickel, *Phys. Rev. B* **39**, 6612 (1989).
- ⁷⁸W. Groen, D.M. de Leeuw, G.P.J. Geelen, *Physica C* **165**, 305 (1990).
- ⁷⁹A. Cheenne, Thèse de Doctorat de L'Université Paris VII. 1992.
- ⁸⁰S. Nomura, Y. Yamada, T. Yamashita, H. Yoshino, *J. Appl. Phys.* **67**, 547 (1990).
- ⁸¹M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*. McGraw-Hill, New York, 1980.
- ⁸²M. Kanai, T. Kawai, S. Anai, *Physica C* **185-189**, 1999 (1991).
- ⁸³H.Ding, J.C. Campuzano, K. Gofron, C. Gu, R. Liu, B.W. Veal, G. Jennings, *Phys. Rev. B* **50**, 1333 (1994).
- ⁸⁴Z.X. Shen, D.S. Dessau, B.O. Wells, D.M. King, W.E. Spicer, A.J. Arko, D. Marshall, L.W. Lombardo, A. Kapitulnik, P. Dickinson, S. Doniach, J. DiCarlo, T. Loeser, C.H. Park, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1553 (1993).
- ⁸⁵J.H. Kim, I. Bozovic, D.B. Mitzi, A. Kapitulnik, J.S. Harris, *Phys. Rev. B* **41**, 7251 (1990).
- ⁸⁶J. Bouvier, N. Bontemps, A.C. Boccara, S. Labdi, H. Raffy, *J. Less Comm. Met.* **164-165**, 1092 (1990).
- ⁸⁷J. Bouvier, Thèse de Doctorat de L'Université de Paris 6 (1992).
- ⁸⁸A.M. Rao, P.C. Eklund, G.W. Lehman, D.W. Face, G.L. Doll, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, *Phys. Rev. B* **42**, 193 (1990).
- ⁸⁹J.M. Grace, D.B. McDonald, M.T. Reiten, J. Olson, R.T. Kampwirth, K.E. Gray, *J. Appl. Phys.* **70**, 3867 (1991).
- ⁹⁰R.J. Lin, P.T. Wu, *IEEE Trans. on Mag.* **27**, 1560 (1991).
- ⁹¹K. Wasa, H. Adachi, K. Hirochi, Y. Ichikawa, T. Matsushima, K. Setsune, *J. Mater. Res.* **6**, 1595 (1991).
- ⁹²A. Mogro-Campero, L.G. Turner, M.F. Garbauskas, R.W. Green, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 327 (1989).
- ⁹³T. Yoshitake, J. Fujita, Y. Kubo, H. Igarashi, T. Satoh, *Appl. Phys. Lett.* **54**, 572 (1989).

- ⁹⁴K. Terashima, M. Kondoh, Y. Takamura, H. Komaki, *Appl. Phys. Lett.* **59**, 644 (1991).
- ⁹⁵S. Sakai, Y. Kasai, P. Bodin, *Jpn. J. Appl. Phys.* **31**, L399 (1992).
- ⁹⁶D.G. Schlom, J.N. Eckstein, Y. Bozovic, Z.J. Chen, A.F. Marshall, K.E. von Dessenneck, J.S. Harris, *Proceedings of The SPIE*, vol. **1285**, pag. 234 (1990)
- ⁹⁷Y. Nakayama, Y. Tsukada, K. Uchinokura, *J. Appl. Phys.* **70**, 4371 (1991).
- ⁹⁸T. Kimura, H. Nakao, H. Yamawaki, M. Ihara, M. Ozeki, *IEEE Trans. on Mag.* **27**, 1211 (1991).
- ⁹⁹M. Nemoto, M. Yamanaka, *J. Mater. Res.* **5**, 1 (1990).
- ¹⁰⁰K. Endo, H. Yamasaki, S. Misawa, S. Yoshida, K. Kajimura, *Nature* **355**, 327 (1992).
- ¹⁰¹D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X.D. Wu, S.A. Shaheen, N. Jisrawi, Y.H. Min-Lee, W.L. McLean, M. Croft, *Appl. Phys. Lett.* **51**, 619 (1987).
- ¹⁰²C.R. Guarnieri, R.A. Roy, K.L. Saenger, S.A. Shivashankar, D.S. Yee, J.J. Cuomo, *Appl. Phys. Lett.* **53**, 532 (1988).
- ¹⁰³J. Perrière, E. Fogarassy, G. Hauchecorne, X.Z. Wang, C. Fuchs, F. Rochet, Y. Rosenman, C. Simon, R. M. Defourneau, F. Kerhervé, J. P. Enard, A. Laurent, *Sol. Stat. Comm.* **67**, 354 (1988).
- ¹⁰⁴A. Cheenne, J. Perrière, F. Kerhervé, G. Hauchecorne, E. Fogarassy, C. Fuchs, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **191**, 229 (1990).
- ¹⁰⁵K. Horiuchi, T. Kawai, M. Kanai, S. Kawai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **30**, L1381 (1991)
- ¹⁰⁶J.T. Cheung, H. Sankur, *CRC Critical Review of Sol. Stat. Mat. Sc.* **15**, 63 (1988).
- ¹⁰⁷K.L. Saenger, *Proc. of Adv. Mat.* **3**, 1 (1993).
- ¹⁰⁸H. Sankur, J.T. Cheung, *Appl. Phys. A* **47**, 271 (1988).
- ¹⁰⁹E. Fogarassy, C. Fuchs, F. Kerhervé, G. Hauchecorne, J. Perrière, *J. Appl. Phys.* **66**, 457 (1989).
- ¹¹⁰P.E. Dyer, A. Issa, P.H. Key, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 186 (1990).
- ¹¹¹J. Gonzalo, C.N. Afonso, F. Vega, D. Martínez-García, J. Perrière, *Appl. Surf. Sc.* **86**, 40 (1995).
- ¹¹²C.D. Thurmond, *J. Electrochem. Soc.* **122**, 1133 (1975).
- ¹¹³G. Balestrino, V. Foglietti, M. Marineilli, E. Miilani, A. Paoletti, P. Paroli, *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2359 (1990).

- ¹¹⁴L.M. Rubin, T.P. Orlando, J.B. Vander Sande, G. Gorman, R. Savoy, R. Swope, R. Beyers, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 1977 (1992).
- ¹¹⁵L.R. Doolittle, *Nucl. Instrum. Methods B* **9**, 1224 (1985).
- ¹¹⁶J.F. Ziegler, *New Uses of Ion Accelerator*. Plenum Press, New York, 1975.
- ¹¹⁷E. Rimini, *Analysis of defects by channeling*, p.455. Materials Characterization using ion beams, Ed. por J.P. Thomas y A. Cachard, Plenum Pub. Corp. 1978.
- ¹¹⁸R. Landauer, "Electrical Transport and Optical Properties of Inhomogeneous Media", AIP Conference Proceedings 40, American Institute of Physics, New York, 1978.
- ¹¹⁹K.L. Saenger, *J. Appl. Phys.* **70**, 5629 (1991).
- ¹²⁰W. Kautek, B. Roas, L. Schultz, *Thin Sol. Films* **191**, 317 (1990).
- ¹²¹R. Perez Casero, F. Kerhervé, J.P. Enard, J. Perrière, P. Régner, *Appl. Surf. Sc.* **54**, 147 (1992).
- ¹²²E. Namuri, J. Lee, C. Li, S. Hosakawa, S. Patel, D.T. Shaw, *Appl. Phys. Lett* **59**, 3180 (1991).
- ¹²³P. Majewski, H.-L. Su, B. Hettich, *Advanced Materials* 1992.
- ¹²⁴S. Hendricks, E. Teller, *J. Chem. Phys.* **10**, 147 (1942).
- ¹²⁵W.T. Lin, K.C. Wu, *J. Appl. Phys.* **72**, 4812 (1992).
- ¹²⁶P. Wagner, F. Hillmer, U. Frey, H. Adrian, T. Steinborn, L. Ranno, A. Elschner, Y. Heyvaert, Y. Bruynseraede, *Physica C* **215**, 123 (1993).
- ¹²⁷T. Kobayashi, S. Takekawa, K. Shigematsu, T. Takahashi, M. Iwaki, H. Sakairi, M. Aono, H. Takahara, *Nucl. Instr. Methods B* **45**, 480 (1990).
- ¹²⁸L.E. Rehn, R.P. Sharma, P.M. Baldo, Y.C. Chang, P.Z. Jiang, *Phys. Rev. B* **42**, 4175 (1990).
- ¹²⁹J. Geerk, G. Linker, O. Meyer, F. Ratzel, J. Reiner, J. Remmel, T. Kroner, R. Henn, S. Massing, E. Brecht, B. Strehlau, R. Smithey, R. L. Wang, F. Wang, M. Siegel, C. Ritschel, B. Rauschenbach, *Physica C* **180**, 11 (1991)
- ¹³⁰L. Ranno, J. Perrière, J. Schneck, enviado a *Physica C*.
- ¹³¹L. Ranno, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, Junio de 1994.

¹³²J. Perrière, A. Chéenne, R.M. Défourneau, M. Nanot, F. Queyroux, P. Dupouy, E. Faulques, G. Dufour, H. Roulet, *Mat. Sc. Eng. B* **15**, 138 (1992).

¹³³S. Mitra, J.H. Cho, W. C. Lee, D.C. Johnston, V.G. Kogan, *Phys. Rev. B* **44**, 2815 (1989).

¹³⁴V.G. Grebinnik, V.N. Duginov, V.A. Zhukov, S. Kapusta, A.B. Lazarev, V.G. Olhevsky, V. Yu, Pomjakushin, S.N. Shilov, I.I. Gurevich, B.F. Kirillov, B.A. Nikolsky, A.V. Pirogov, A.N. Ponomarev, V.A. Suetin, S. Safrata, J. Sebek, J. Buriánek, V. Valvodra, *Hyperfine Interact.* **61**, 1081 (1990).

¹³⁵H. Narita, T. Hatano, K. Nakamura, *J. Appl. Phys.* **72**, 5778 (1992).

¹³⁶M.S.M. Minhaj, S. Meepagala, J.T. Chen, L.E. Wenger, *Phys. Rev. B* **49**, 15235 (1994).

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

FACULTAT DE CIÈNCIES FÍSQUES

Reunint el Tribunal que subscriu, en el dia de la data,
acorda d'atorgar, per unanimitat, a aquesta Tesi Doctoral
d'En/Na/N^o Domingo Martínez García
la qualificació de Apto cum Laude per vinculada al
València a 22 de Septiembre del 1995

El Secretari,

El President,



