



cap  
comisión académica  
de posgrado  
universidad de la república



UNIVERSIDAD  
DE LA REPUBLICA  
URUGUAY

Efecto del espesor en películas delgadas  
de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  crecidas sobre  
 $SrLaAlO_4$

Lic. Marcos Mazini

Programa de maestría en Física de PEDECIBA  
Facultad de Ciencias, Facultad de Ingeniería  
Universidad de la República

Montevideo – Uruguay  
Febrero de 2023





cap  
comisión académica  
de posgrado  
universidad de la república



UNIVERSIDAD  
DE LA REPUBLICA  
URUGUAY

# Efecto del espesor en películas delgadas de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ crecidas sobre $SrLaAlO_4$

Marcos Mazini

Tesis de Maestría presentada al Programa de Posgrado en Física de PEDECIBA, Facultad de Ciencias de la Universidad de la República, como parte de los requisitos necesarios para la obtención del título de Magíster en Física.

Directora:

Dra. Sofía Favre

Codirector:

Dr. Daniel Ariosa

Montevideo – Uruguay

Febrero de 2023



Mazini, Marcos

Efecto del espesor en películas delgadas de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  crecidas sobre  $SrLaAlO_4$  / Marcos Mazini. - Montevideo: Universidad de la República, Facultad de Ciencias, Facultad de Ingeniería, 2023.

XXI, 130 p. 29, 7cm.

Directora:

Sofía Favre

Codirector:

Daniel Ariosa

Tesis de Maestría – Universidad de la República, Programa en Física de PEDECIBA, 2023.

Referencias bibliográficas: p. 105 – 114.

1. YBCO, 2. HTSC, 3. Películas delgadas, 4. PLD, 5. Strain epitaxial. I. Favre, Sofía, *et al.* II. Universidad de la República, Programa de Posgrado en Física de PEDECIBA. III. Título.



INTEGRANTES DEL TRIBUNAL DE DEFENSA DE TESIS

---

Dr. Gustavo Sarasua (Presidente)

---

Dra. Sofía Favre (Orientadora)

---

Dra. Luciana Fernández Werner

---

Dr. Pedro Schio

---

Dr. Nicolás Wschebor

Montevideo – Uruguay

Febrero de 2023



# Agradecimientos

Quiero agradecer a mis tutores Sofía y Daniel. Agradezco a Sofía por estar presente en todo momento, por preocuparse por todo, por gestionar todo y por permitirme (casi) todo. A Daniel le doy las gracias por haber estado dispuesto a responder mis preguntas pero sobre todo por mostrarme que la seriedad no siempre es necesaria en el laboratorio. También agradezco a mi compañera de laboratorio Carla, que siempre estuvo dispuesta a ayudarme. Quiero destacar lo bien que me sentí en el laboratorio y no tengo dudas que fue debido a la inmensa calidad humana de Sofía, Daniel, Carla y Lucía.

Agradezco a Ricardo Faccio por su ayuda y colaboración en esta tesis, en particular por las medidas Raman y sus aportes para entenderlas. También agradezco a Antonio Saez por estar siempre dispuesto a ayudar y reparar todo lo que se rompió en el transcurso de esta tesis (que no fue poco).

Le doy las gracias a mis compañeros de sala Renzo, Carlos y Tom por bancarme mientras escribía esta tesis. También agradezco a Lucía y Martín por sus comentarios.

Agradezco a masi, kme, naxo, vale, tom (de nuevo), sofi, joaks y nikolo por ser lo mejor que me ha dado la física y que de una forma u otra, han estado presentes en estos años.

Quiero agradecer a la salita rosa, por ser un hermoso espacio de creación y amistad en donde puedo ser yo y olvidarme de la física por un rato.

Agradezco a mi psicoterapeuta María José y a Cami por cada “quiti vos podes”.

Agradezco al PEDECIBA (y a Jimena!), a la CAP por otorgarme una beca y a CSIC por el financiamiento que permitió realizar este trabajo.



## RESUMEN

En esta tesis se estudia la influencia del espesor y la deformación (strain) en las propiedades superconductoras de películas delgadas de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (YBCO) depositadas sobre los sustratos  $SrLaAlO_4$  (SLAO) y  $SrTiO_3$  (STO). Las películas delgadas fueron crecidas por medio de deposición por láser pulsado, para lo cual se optimizaron los parámetros de deposición (temperatura del sustrato y distancia diana-sustrato) con el fin de obtener muestras con una alta temperatura crítica ( $T_c$ ), una transición estrecha y la fase correcta de YBCO. Para analizar dichas magnitudes se realizaron medidas de susceptibilidad magnética AC en función de la temperatura y difracción de rayos X, encontrando los parámetros de deposición óptimos para el crecimiento en cada sustrato.

Utilizando los parámetros de deposición óptimos, se crecieron muestras variando el tiempo de deposición, obteniendo películas delgadas con diferente espesor. Dichas muestras se caracterizaron mediante difracción de rayos X determinando el parámetro de red  $c$ , el strain ( $\epsilon_c$ ), la longitud de coherencia cristalina ( $L_c$ ) y el microstrain ( $\epsilon_m$ ), mientras que el tamaño de grano ( $L_g$ ) y la morfología de las muestras se estudiaron mediante imágenes topográficas tomadas con microscopía de fuerza atómica. Las propiedades superconductoras se analizaron midiendo la susceptibilidad magnética AC y la resistencia eléctrica en función de la temperatura, determinando la  $T_c$  y el ancho de transición. Los modos de vibración se estudiaron mediante espectroscopia Raman.

Para el caso de YBCO sobre STO no se encontró una dependencia con el espesor, ni del parámetro de red  $c$ , ni de la  $T_c$ . La mayoría de las muestras no presentaron strain, a excepción de la muestra depositada por 15 min que presentó un strain residual. Se determinó que todas las muestras poseen el mismo microstrain, mientras que  $L_c$  y  $L_g$  crecen linealmente con el tiempo de deposición, observándose que  $L_g < L_c$ , indicativo de un crecimiento del tipo Stranski–Krastanov.

Sin embargo, para las muestras crecidas sobre SLAO se encontró que por encima de 12 min la  $T_c$  aumenta lentamente con el tiempo de deposición mientras que el eje  $c$  no tiene un comportamiento monótono. Por debajo de los 12

min y a medida que disminuye el tiempo de deposición, el valor de  $c$  comienza a aumentar monótonamente, con un strain que aumenta y una  $T_c$  que disminuye. Al igual que para las muestras crecidas sobre STO,  $L_c$  y  $L_g$  crecen linealmente con el tiempo de deposición pero a una tasa menor.

No se presentaron corrimientos en frecuencia de los modos de vibración observados mediante los espectros Raman, a excepción de la muestra sobre SLAO depositada por 6 min, donde se presentaron corrimientos a frecuencias menores, asociados a la presencia de strain.

Finalmente, el cambio en la  $T_c$  pudo ser explicado introduciendo un modelo basado en fluctuaciones cuánticas de carga que relaciona el espesor y el strain de las muestras con su  $T_c$ . El modelo presentado considera un Hamiltoniano que se compone únicamente por un término de energía electrostática y un término de fase superconductora. Se encontró que cuando aparece strain, el efecto del mismo domina sobre el efecto del espesor, produciendo una caída brusca de  $T_c$ .

Palabras claves:

YBCO, HTSC, Películas delgadas, PLD, Strain epitaxial.

## ABSTRACT

In this thesis, we studied the influence of thickness and strain on the superconducting properties of  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (YBCO) thin films deposited on  $SrLaAlO_4$  (SLAO) and  $SrTiO_3$  (STO) substrates. The YBCO thin films were grown by pulsed laser deposition, after a previous optimization of the deposition parameters. Substrate temperature and target-substrate distance were adjusted to achieve the highest critical temperature ( $T_c$ ), and the correct YBCO phase. To analyze these quantities, temperature dependent AC magnetic susceptibility and X-ray diffraction were performed, finding the optimal deposition parameters for the growth on each substrate.

Using the optimal set of deposition parameters, samples were grown varying the deposition time, obtaining YBCO thin films with different thicknesses. These samples were characterized by X-ray diffraction determining the lattice parameter  $c$ , the strain ( $\epsilon_c$ ), the crystal coherence length ( $L_c$ ) and the microstrain ( $\epsilon_m$ ). The grain size ( $L_g$ ) and morphology of the samples were studied by topographic images taken with Atomic Force Microscopy. Superconducting properties were analyzed by measuring AC magnetic susceptibility and electrical resistance as a function of temperature, determining the  $T_c$  and the transition width. The vibrational modes were studied by Confocal Raman Microscopy.

For both, lattice parameter  $c$  and critical temperature  $T_c$ , no dependence on thickness was found in the YBCO on STO case. Nevertheless, the sample deposited for 15 min presented a residual strain. All samples have the same microstrain, while  $L_c$  and  $L_g$  increase linearly with the deposition time and  $L_g < L_c$ , indicative of Stranski-Krastanov growth.

However, for samples grown on SLAO, it was found that above 12 min the  $T_c$  increases slowly with deposition time while the  $c$  axis has no clear trend. As deposition time decreases below 12 min, the value of  $c$  increases monotonically, indicating the presence of strain, and  $T_c$  decreases. As in the YBCO on STO case, these samples also present an increase of  $L_c$  and  $L_g$  with deposition time, but at a lower rate.

No shifts in frequency of the vibrational modes measured by Raman spectra

were observed, except for the sample on SLAO deposited for 6 min, where shifts to lower frequencies, associated with the presence of strain, were present.

Finally, the change in  $T_c$  was explained by introducing a model based on quantum charge fluctuations that relates the thickness and strain of the samples with  $T_c$ . The model only considers structural changes in a Hamiltonian consisting of an electrostatic energy term and a superconducting phase term. It was found that when strain appears it dominates over the size effect, producing a sharp drop in  $T_c$ , otherwise the size effect can be observed.

Keywords:

YBCO, HTSC, Thin films, PLD, Epitaxial strain.

# Lista de símbolos

- $T_c$  Temperatura crítica
- $H_c$  Campo magnético crítico
- $I_c$  Corriente eléctrica crítica
- $d$  Distancia de la diana al sustrato
- $T_s$  Temperatura del sustrato
- $\lambda_L$  Longitud de penetración
- $\xi$  Longitud de coherencia de los portadores superconductores
- $L_c$  Longitud de coherencia cristalina
- $L_g$  Tamaño de grano obtenido mediante microscopía de fuerza atómica
- $\epsilon_m$  Microstrain en la dirección del eje c
- $\epsilon_c$  Strain en la dirección c
- $T_{cm}$  Temperatura crítica obtenida como el máximo de la parte imaginaria de la susceptibilidad magnética AC
- $T_{cr}$  Temperatura crítica obtenida como el máximo de la derivada respecto a la temperatura de la resistencia eléctrica
- $\Delta T_{cm}$  Ancho de transición obtenido como el ancho a mitad altura de la parte imaginaria de la susceptibilidad magnética AC
- $\Delta T_{cr}$  Ancho de transición obtenido como el ancho a mitad altura de la derivada respecto a la temperatura de la resistencia eléctrica
- $T^*$  Temperatura de transición a la zona del pseudogap



# Lista de siglas

- AFM** microscopía de fuerza atómica  
**FC** enfriado con campo magnético aplicado  
**FWHM** ancho a mitad de altura  
**HTSC** superconductores de alta temperatura crítica  
**LTSC** superconductores de baja temperatura crítica  
**PLD** deposición por láser pulsado  
**PVD** deposición física por vapor  
**SLAO**  $SrLaAlO_4$   
**STO**  $SrTiO_3$   
**YBCO**  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$   
**ZFC** enfriado a campo magnético nulo



# Tabla de contenidos

<b>Lista de símbolos</b>	<b>XV</b>
<b>Lista de siglas</b>	<b>XVII</b>
<b>1 Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2 Fundamento teórico</b>	<b>7</b>
2.1 Generalidades de la superconductividad . . . . .	7
2.1.1 Historia . . . . .	7
2.1.2 Principales propiedades . . . . .	12
2.1.3 Tipos de superconductores . . . . .	16
2.2 Teorías de la superconductividad . . . . .	19
2.2.1 Teoría de Ginzburg-Landau . . . . .	19
2.2.2 Teoría BCS . . . . .	23
2.3 Superconductores de alta temperatura crítica (HTSC) . . . . .	25
2.3.1 Estructura general de los cupratos . . . . .	25
2.3.2 Diagrama de fase . . . . .	27
2.4 YBCO . . . . .	29
2.4.1 Estructura cristalina . . . . .	29
2.4.2 Efecto del oxígeno . . . . .	30
2.4.3 Películas delgadas de YBCO: efecto del strain y del espesor	32
2.4.4 Fluctuaciones cuánticas de fase: efecto del strain y del espesor . . . . .	34
<b>3 Técnicas experimentales</b>	<b>41</b>
3.1 Deposición por láser pulsado (PLD) . . . . .	41
3.1.1 Efecto de los parámetros de deposición . . . . .	43
3.1.2 Sistema PLD utilizado . . . . .	46

3.2	Difracción de Rayos X . . . . .	49
3.2.1	Determinación del parámetro de red y del strain . . . . .	52
3.2.2	Determinación de la longitud de coherencia cristalina y del microstrain . . . . .	54
3.3	Medidas a bajas temperaturas . . . . .	56
3.3.1	Medidas de resistencia eléctrica . . . . .	58
3.3.2	Medidas de susceptibilidad magnética AC . . . . .	60
3.4	Espectroscopía Raman y Microscopía de Fuerza Atómica . . . . .	62
<b>4</b>	<b>Optimización de parámetros de deposición</b>	<b>65</b>
4.1	Deposición de YBCO sobre STO . . . . .	66
4.2	Deposición de YBCO sobre SLAO . . . . .	70
<b>5</b>	<b>Estudio de muestras YBCO/STO e YBCO/SLAO con diferentes espesores</b>	<b>75</b>
5.1	Caracterización estructural y morfológica . . . . .	76
5.1.1	Estimación del parámetro de red $c$ y el strain $\epsilon_c$ . . . . .	76
5.1.2	Estimación de la longitud de coherencia cristalina y el microstrain . . . . .	81
5.1.3	Microscopía AFM y tamaño de grano . . . . .	83
5.2	Caracterización superconductora . . . . .	85
5.3	Espectroscopia Raman . . . . .	90
5.4	Efecto del strain y del espesor en la superconductividad . . . . .	95
<b>6</b>	<b>Conclusiones y perspectivas</b>	<b>99</b>
	<b>Referencias bibliográficas</b>	<b>105</b>
	<b>Apéndices</b>	<b>115</b>
	Apéndice 1 Resultados complementarios . . . . .	117

# Capítulo 1

## Introducción

La fase superconductor se caracteriza principalmente por dos propiedades, la resistencia nula y el diamagnetismo perfecto por debajo de una cierta temperatura, llamada temperatura crítica ( $T_c$ ). Esta temperatura depende del campo magnético aplicado, existiendo un campo magnético crítico ( $H_c$ ) y una corriente eléctrica crítica ( $I_c$ ) para los cuales el material pierde sus propiedades superconductoras [1].

La superconductividad fue descubierta en 1911 por Kamerlingh Onnes al encontrar una caída abrupta de la resistividad del mercurio cuando estudiaba sus propiedades a bajas temperaturas [2]. Dos décadas después, en 1933, Walter Meissner y Robert Ochsenfeld descubren el diamagnetismo perfecto por debajo de  $T_c$ , dando lugar al llamado efecto Meissner [3]. Durante los años siguientes, surgieron distintas teorías que trataron de explicar el estado superconductor, destacando la teoría fenomenológica de London y London basada en las ecuaciones de Maxwell y la teoría de transiciones de fase de Ginzburg y Landau, basada en las simetrías del sistema [4, 5]. En 1950 Reynolds y Maxwell descubren el efecto isotópico [6], el cual consiste en el cambio de la  $T_c$  (y otras propiedades superconductoras) con la masa de los isótopos estables, al sustituir algún elemento por dichos isótopos. Este descubrimiento fue una evidencia clave al comprenderse el rol crucial de los fonones en la superconductividad y en 1957 se publica una teoría microscópica basada en la mecánica cuántica que logra explicar y predecir la mayoría de las propiedades superconductoras descubiertas hasta ese momento. Esta teoría es conocida como la teoría BCS por quienes la desarrollaron, Bardeen, Cooper y Schrieffer, y establece que el estado superconductor es un condensado de pares de electrones (pares de

Cooper) mediados por un fonón [7]. También en 1957, Abrikosov predice la existencia de los distintos tipos de superconductores, llamados de tipo I o de tipo II, introduciendo el llamado estado mixto y la presencia de vórtices en los superconductores de tipo II [8]. En la década de 1960, Josephson descubre el efecto túnel entre junturas de materiales superconductor-no superconductor-superconductor [9], derivando en una de las aplicaciones más importante de estos materiales, los dispositivos superconductores de interferencia cuántica (SQUID) [10].

Las teorías BCS y de Ginzburg-Landau parecían ser suficientes para explicar a los superconductores, pero a partir de 1986 se descubre superconductividad en nuevos materiales cerámicos del tipo perovskita compleja, con al menos un plano de  $CuO_2$  en su estructura y por ello se los denomina cupratos [11]. Aunque en los cupratos también se da la formación de pares de Cooper, estos materiales no son abarcados por la teoría BCS y el mecanismo de apareamiento aún no se conoce. Distintos modelos y teorías han sido propuestos, siendo los más relevantes las extensiones de la teoría BCS, modelos que utilizan polarones y bipolarones como mecanismo de apareamiento, los modelos magnéticos considerando a un aislante de Mott con excitaciones electrónicas y de espín, o los modelos puramente electrónicos como los que consideran fluctuaciones cuánticas de carga o interacciones electrón-electrón [12-14].

Uno de los cupratos más estudiados es el  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (YBCO), que presenta una  $T_c$  aproximada de 90 K [15], siendo el primer cuprato descubierto en superar la temperatura de licuefacción del nitrógeno, dando origen a lo que se conoce como superconductores de alta temperatura crítica (HTSC), en contraposición a los superconductores de baja temperatura crítica (LTSC). La capacidad de mantener el estado superconductor utilizando nitrógeno líquido disminuye drásticamente los costos y amplía enormemente las aplicaciones.

Las aplicaciones de los superconductores son muy variadas, pero suelen centrarse en la capacidad de generar campos magnéticos fuertes, la transmisión y generación de energía eléctrica sin pérdidas o como componentes en circuitos y detectores. Los campos magnéticos grandes y estables son generados utilizando electroimanes superconductores, aplicándose en equipos médicos de resonancia magnética nuclear, confinamiento magnético en reactores de fusión nuclear o como confinadores y orientadores de haces de partículas cargadas en aceleradores de partículas, entre otros. Respecto a la transmisión de energía eléctrica, se han estudiado, desarrollado e implementado distintos proyectos de transmisión

o generación de energía eléctrica sin pérdidas y se investiga el uso de cintas o conductores recubiertos de HTSC, debido a la imposibilidad de hacer cables por su fragilidad. El uso de superconductores como componentes eléctricos se da principalmente como limitadores de corrientes, filtros de radiofrecuencia o microondas y circuitos digitales rápidos, mientras que el uso como detectores comprende magnetómetros y voltímetros ultrasensibles (SQUIDS), bolómetros, contadores de fotones ópticos e infrarrojos, entre otros [16-19].

Para que algunas de las aplicaciones sean posibles, es necesario generar campos magnéticos grandes soportando densidades de corrientes altas sin disipar energía. Esta característica está limitada en los superconductores debido a la existencia del campo magnético crítico  $H_c$  y de la corriente crítica  $I_c$ , motivo por el cual se investiga profundamente en aumentar los campos y corrientes críticas. La investigación en torno a los HTSC no solo tiene una finalidad práctica, sino que también fundamental, dado que a más de 30 años del descubrimiento de los HTSC, no existe una respuesta clara para el mecanismo de apareamiento de los pares de Cooper, implicando que no exista una teoría microscópica para su completo entendimiento. Desde el descubrimiento de los HTSC se ha trabajado en el desarrollo de teorías y modelos, en la síntesis y en el descubrimiento de nuevos materiales que permitan incrementar los campos y corrientes críticas, junto con la temperatura crítica, además de tener un mejor entendimiento de los HTSC.

Una de las vías de investigación experimental sobre los LTSC ha sido el estudio del efecto isotópico, es decir, sustituir elementos por sus isótopos y ver como esto afecta a sus propiedades superconductoras. En general, este abordaje no es posible en los HTSC, porque no suelen existir isótopos estables de los elementos involucrados, exceptuando el oxígeno, pero el uso de sus isótopos no parece indicar una respuesta clara del efecto isotópico en los HTSC y del rol de los fonones en el apareamiento de los pares de Cooper en estos materiales [20, 21].

Una alternativa a la sustitución por isótopos consiste en modificar el espectro fonónico del material induciendo cambios en su estructura cristalina, por ejemplo, cambiando algún parámetro de red. Esto puede lograrse aplicando un strain <sup>1</sup> mecánico o sintetizando un material que posea un strain intrínseco adquirido en su proceso de síntesis [22]. Los materiales policristalinos suelen tener un strain intrínseco, pero es difícil de controlar la dirección de dicho

---

<sup>1</sup>Anglicismo utilizado para referirse a las deformaciones de la red cristalina.

strain, mientras que en películas delgadas es posible tener una mayor control del strain, por ejemplo, eligiendo un sustrato conveniente. El efecto del strain en las propiedades superconductoras puede ser muy variado, dependiendo de la familia de HTSC considerada. Por ejemplo, se ha visto que películas delgadas de  $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_{4-\delta}$  sometidas a compresión en el plano, duplican su  $T_c$  [23, 24], mientras que el YBCO en conductores recubiertos tiende a disminuir su  $T_c$  y corriente crítica con el strain aplicado [25], siendo esta la tendencia general en la mayoría de los cupratos [22, 26].

El estudio de películas delgadas de HTSC está presente desde prácticamente el descubrimiento de los mismos debido a sus ventajas frente a los policristales y la posibilidad de obtener de manera económica monocristales bien orientados [27]. Los distintos métodos de síntesis de películas delgadas consisten, básicamente, en depositar una capa del material a crecer sobre un sustrato, este sustrato suele tener parámetros de red parecidos al material a crecer, por lo que la película delgada crece con un strain en el plano debido a la diferencia de los parámetros de red y también con strain residual que surge a medida que se aumenta el espesor de la película [28]. El efecto en las propiedades superconductoras del strain y el espesor en películas delgadas de YBCO ha sido estudiado sobre diferentes sustratos, donde, en general, la  $T_c$  disminuye con el espesor y/o strain de la película [29-33].

Continuando en la línea de investigación de los trabajos del grupo donde se llevó a cabo esta tesis [30], se propone crecer películas delgadas de YBCO orientadas según el eje  $c$  y depositadas sobre  $SrLaAlO_4$  (SLAO) también orientado según el eje  $c$ , sustrato que genera una compresión en el plano. El objetivo de este estudio es conocer el efecto del espesor y el strain en las propiedades superconductoras, estructurales y vibracionales de películas delgadas de este compuesto. El crecimiento de las películas delgadas se hizo a través de un sistema de deposición por láser pulsado (PLD), donde primeramente se optimizaron parámetros de deposición para luego crecer películas con distinto espesor. También se depositaron películas delgadas de YBCO sobre  $SrTiO_3$  (STO), ya que este es un sustrato más utilizado para el crecimiento de películas delgadas de HTSC y el mismo genera un strain de tensión en el plano, sirviendo como contralor de las muestras crecidas sobre SLAO.

La estructura cristalina de las muestras fue analizada a través de difracción de rayos X, determinándose el parámetro de red  $c$ , el strain, la longitud de coherencia cristalina y el microstrain, mientras que la morfología de las muestras

fue estudiada mediante microscopía de fuerza atómica (AFM). Para estudiar la transición al estado superconductor de las muestras depositadas, se realizaron medidas de susceptibilidad magnética AC y resistencia eléctrica en función de la temperatura, obteniendo valores de  $T_c$  y anchos de transición, además de extraer información acerca de la homogeneidad y oxigenación de las muestras. Los modos de vibración de la red se estudiaron mediante espectroscopía Raman. Finalmente, se utilizó un modelo basado en fluctuaciones cuánticas de carga para comprender el comportamiento observado en función del strain y el espesor de las películas.

En el siguiente capítulo se presentan aspectos generales de la superconductividad, comenzando por la historia de la misma, sus propiedades y siguiendo por las principales teorías. Luego se introducen los HTSC y en particular el YBCO, comentando su estructura cristalina y su comportamiento superconductor, finalizando este capítulo con el desarrollo de un modelo para describir la  $T_c$  en función del strain y el espesor. En el capítulo 3 se describen los métodos de preparación y caracterización de las películas delgadas, junto con los dispositivos experimentales empleados. El capítulo 4 está dedicado al proceso de optimización de los parámetros de deposición de las películas crecidas sobre STO y SLAO. Los resultados producto de la caracterización estructural, morfológica, superconductora y vibracional se detallan en el capítulo 5. Por último, en el capítulo 6, se resumen las conclusiones y el trabajo a futuro.



# Capítulo 2

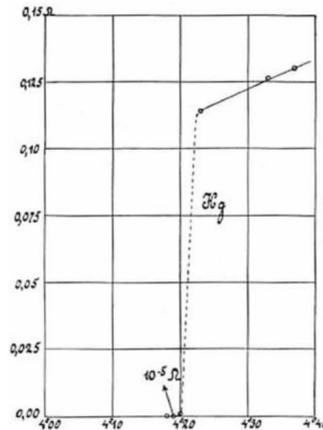
## Fundamento teórico

Este capítulo abarca aspectos teóricos generales necesarios para una mejor comprensión del trabajo experimental realizado. Se comienza con una introducción histórica y contextual de la superconductividad, seguido de la descripción de la resistencia nula y el diamagnetismo perfecto y la clasificación de superconductores. Luego se comentan las dos principales teorías de la superconductividad, para dar paso a los cupratos superconductores y en particular al YBCO. Se finaliza con la descripción de un modelo basado en las fluctuaciones cuánticas de fase como una posible explicación de la variación en la temperatura crítica con el espesor y las deformaciones de la red.

### 2.1. Generalidades de la superconductividad

#### 2.1.1. Historia

La fase superconductor se caracteriza principalmente por dos propiedades, la resistencia nula y el diamagnetismo perfecto por debajo de una cierta temperatura, llamada temperatura crítica ( $T_c$ ). La primer propiedad de los materiales superconductores en ser descubierta, y con ella, la primer evidencia experimental de la superconductividad, fue la resistencia nula. Este fenómeno fue observado en 1911 por el físico holandés Heike Kamerlingh Onnes, luego de que en 1908 lograra licuar Helio, lo que le permitió acceder a bajas temperaturas [2]. Onnes encontró que por debajo de 4.2 K la resistencia eléctrica del mercurio caía abruptamente a cero, comportamiento que se muestra en la gráfica reportada por Onnes en la figura 2.1. En 1913 le fue otorgado el premio Nobel de Física por sus trabajos en bajas temperaturas, incluyendo el



**Figura 2.1:** Gráfica de la resistencia eléctrica del mercurio en función de la temperatura (K) medida por H.K. Onnes el 26 de octubre de 1911. Extraído de [2].

descubrimiento de la superconductividad .

En 1913 el grupo de Onnes descubre que al aplicar un campo magnético se pierde el estado de resistencia nula, y en 1914 realizaron el primer experimento de medición de la corriente eléctrica persistente en un anillo superconductor [2]. Al día de hoy, este tipo de experimentos se siguen realizando, concluyendo que si la fase superconductor posee resistividad eléctrica, la misma es menor aproximadamente a  $10^{-23} \Omega cm$  [1].

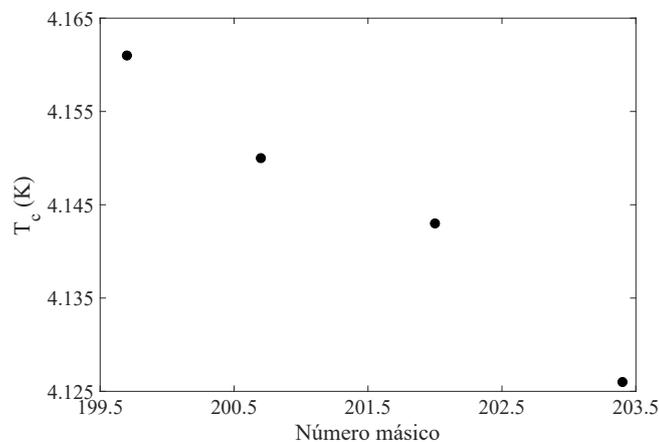
El diamagnetismo perfecto de los materiales superconductores no fue descubierto hasta el año 1933 [3], cuando Walter Meissner y Robert Ochsenfeld midieron la distribución de flujo magnético en el exterior de muestras de plomo y estaño, encontrando que las líneas de campo magnético son expulsadas del interior del superconductor cuando es enfriado por debajo de su  $T_c$ , fenómeno que posteriormente se llamaría efecto Meissner. El efecto Meissner es una propiedad independiente de la conducción perfecta y junto a esta, definen el estado superconductor. Además, el descubrimiento del efecto Meissner permitió concebir la aparición de la superconductividad como una transición de fase a un estado diferente al estado metálico normal.

Desde el descubrimiento de la superconductividad se desarrollaron diferentes teorías para su explicación, pero la mecánica cuántica y los conceptos necesarios para comprender la superconductividad estaban siendo desarrollados a la par que los descubrimientos experimentales en superconductividad. A pesar de ello, en 1935 los hermanos London logran elaborar la primer teoría fenomenológica basada en la electrodinámica que explica el efecto Meissner

contemplando resistividad nula [4]. Llegaron a ecuaciones que establecen que el campo magnético dentro de un superconductor es nulo a menos de una distancia cerca de los bordes, donde circulan corrientes de apantallamiento encargadas de compensar el campo magnético externo. Esta distancia característica se denomina longitud de penetración  $\lambda_L$ , magnitud representativa de cada material superconductor.

Usando la teoría de Landau de las transiciones de fase, en 1950 Ginzburg y Landau establecen una teoría para la transición de fase entre el estado normal y superconductor [5], donde parten de una pseudofunción de onda compleja macroscópica que describe el estado superconductor y que se anula en el estado normal. En sus inicios la teoría no fue muy difundida en occidente debido al carácter macroscópico de la misma y al contexto geopolítico de la época, pero al día de hoy, la teoría Ginzburg-Landau (G-L) sigue siendo ampliamente utilizada ya que es una de las pocas herramientas que se posee para tratar a los superconductores no convencionales, es decir, los que no son explicados por la teoría BCS.

En 1950, Charles A. Reynolds y Emanuel Maxwell descubren de forma independiente el efecto isotópico en muestras de mercurio [6]. El mismo consiste en el cambio de la  $T_c$  (y otras propiedades superconductoras) con la masa de los isótopos estables, al sustituir algún elemento por dichos isótopos. En la figura 2.2 se muestra la gráfica obtenida por C A. Reynolds del cambio en la temperatura crítica del mercurio al usar diferentes isótopos del mismo, siendo este cambio de la forma  $T_c \propto M^{-\alpha}$ , donde M es la masa atómica del isótopo y  $\alpha$



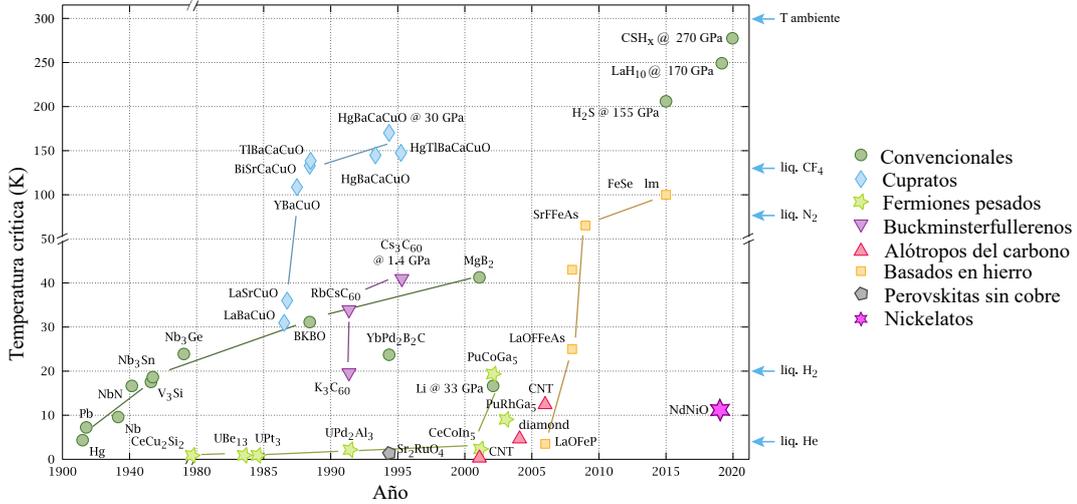
**Figura 2.2:** Temperatura crítica del mercurio en función del número másico del mismo utilizando diferentes isótopos. Gráfica construida en base a [6].

un coeficiente que en el caso del mercurio es igual a 0.5. Este efecto proporcionó la pista que faltaba para entender que la superconductividad no era solamente un fenómeno electrónico, sino que también estaba ligada a las vibraciones de la red, ya que usando isótopos se cambia la masa del elemento y por ende, las vibraciones de la red.

En 1957, John Bardeen, Leon Cooper y John Robert Schrieffer presentaron la teoría BCS [7], una teoría microscópica basada en la mecánica cuántica que permitió explicar a los materiales superconductores descubiertos hasta el momento. En la teoría BCS se predice la formación de pares de electrones mediados por un fonón, donde estos pares condensan para formar estado cuántico colectivo macroscópico. La teoría BCS predice y explica la mayoría de los fenómenos experimentalmente observados, tales como la resistividad nula, el efecto Meissner, el efecto isotópico, la existencia de un gap superconductor y la discontinuidad en el calor específico. En 1959, Lev Gor'kov prueba que cerca de la temperatura de transición, es posible derivar la teoría G-L a partir de la teoría BCS [34], siendo esto el hecho que da a conocer la teoría G-L en occidente. El desarrollo de la teoría BCS les valió el premio Nobel de Física a Bardeen, Cooper y Schrieffer en el año 1972.

Utilizando la teoría G-L, en 1957, Alekséi Abrikósov estableció la definición de superconductores de tipo I y de tipo II al predecir un estado mixto en estos últimos [8]. En los superconductores de tipo II, luego de un cierto valor de campo magnético, el campo comienza a penetrar en algunas zonas del material. Estas zonas se las conocen como vórtices, así llamados por analogía con la física de los fluidos, debido a la estructura de las corrientes de apantallamiento que rodean cada línea de flujo magnético que está cuantizado. La aparición de los vórtices hace que se pierda el diamagnetismo perfecto, y a su vez, la conducción perfecta también puede perderse cuando los vórtices se mueven, debido a que dicho movimiento contribuye como una resistencia eléctrica. En 2003 Abrikósov y Ginzburg fueron galardonados con el premio Nobel de Física por sus contribuciones.

Otra propiedad importante de estos materiales fue descubierta en 1962 por Brian David Josephson. Dicha propiedad se conoce como efecto Josephson, el cual consiste en el efecto tunel de pares de Cooper entre dos superconductores separados por un aislante o metal, incluso sin una diferencia de potencial eléctrico entre ellos [9]. Josephson, junto con Leo Esaki e Ivar Giaever recibieron el premio Nobel de Física en 1973, Josephson por la predicción del efecto,



**Figura 2.3:** Línea de tiempo donde se representan los principales integrantes de los distintos grupos de superconductores y sus temperaturas críticas. Extraída y modificada de [35].

mientras que los dos últimos por sus contribuciones experimentales.

Respecto al descubrimiento y síntesis de los materiales superconductores, desde los inicios de la superconductividad se ha investigado con el fin de encontrar superconductores con temperaturas críticas y campos críticos cada vez más elevados. Un resumen de los distintos superconductores descubiertos junto con sus temperaturas críticas se muestra en la línea de tiempo de la figura 2.3. Entre los años 1960 y 1980, se fueron descubriendo distintos elementos y compuestos superconductores, destacando la labor de Bernd Matthias que descubrió un centenar de elementos, aleaciones y compuestos con esta propiedad [36]. En 1980, se descubre la superconductividad en fermiones pesados, presentando temperaturas críticas mucho menores a las aleaciones superconductoras descubiertas hasta el momento, pero siendo los primeros compuestos superconductores que no pueden ser descritos por la teoría BCS.

Durante 13 años el  $Nb_3Ge$  fue el superconductor con mayor temperatura crítica reportada ( $23.2 K$ ) [37], hasta que en 1986, Georg Bednorz y Alexander Müller descubren el primer cuprato superconductor [11], el  $La_{2-x}Ba_xCuO_4$ , con una temperatura crítica de  $35 K$  aproximadamente. Ambos recibieron el premio Nobel de Física en 1987 por el salto en la temperatura crítica y por sentar las bases para la búsqueda de nuevos materiales superconductores conteniendo planos de óxido de cobre. También en 1987, Paul C. W. Chu descubre el  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (YBCO), un cuprato con temperatura crítica de  $93 K$  apro-

ximadamente [15], dando origen a los superconductores de alta temperatura crítica (HTSC), llamados así ya que su  $T_c$  supera la temperatura de licuefacción del nitrógeno. En los años posteriores se fueron descubriendo otros cupratos superconductores, donde la temperatura crítica más alta alcanzada en los cupratos a presión ambiente es de  $133\text{ K}$  [38].

Luego del año 2000, se descubrieron nuevos sistemas superconductores, tales como algunos alótropos del carbono, los superconductores basados en hierro o más recientemente los basados en nickel. Cabe destacar que el comportamiento de estos materiales tampoco puede ser explicado mediante la teoría BCS, siendo de gran interés los superconductores basados en hierro ya que dicho elemento es altamente ferromagnético y debido al diamagnetismo perfecto del estado superconductor, siempre se creyó que compuestos con hierro no exhibirían superconductividad, tal como sucede al sustituir el cobre por hierro en los cupratos [39].

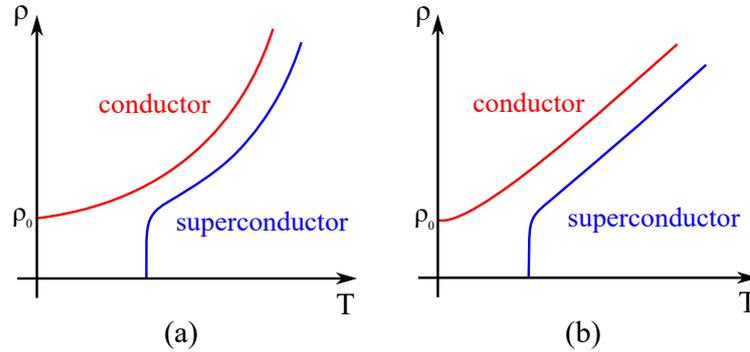
## 2.1.2. Principales propiedades

### 2.1.2.1. Resistencia nula

En general, la resistividad a temperatura ambiente de los materiales superconductores, se asemeja a la de un conductor pobre, tomando valores que se encuentran en el rango de los  $10\ \mu\Omega\text{cm}$  a los  $100\ \mu\Omega\text{cm}$  para los LTSC, mientras que los HTSC poseen resistividad un poco mayores, tomando valores entre  $300\ \mu\Omega\text{cm}$  y  $10000\ \mu\Omega\text{cm}$ . Para un conductor normal, la resistividad a temperaturas por encima de la temperatura de Debye depende linealmente con la temperatura, mientras que a temperatura nula, la resistividad tiene un valor no nulo producto de la presencia de impurezas y defectos. A temperaturas por debajo de la temperatura de Debye, la resistividad decrece con la temperatura siguiendo la ecuación  $\rho = \rho_0 + BT^5$ , dónde el término  $\rho_0$  es la resistividad a temperatura nula, mientras que el término  $BT^5$  proviene de la dispersión de electrones por fonones [1].

En la figura 2.4a se muestra el comportamiento de la resistividad para un conductor normal y para un superconductor cuya  $T_c$  se da en la región en donde predomina el término  $\rho = \rho_0 + BT^5$ , como es el caso de los LTSC, mientras que en la figura 2.4b se muestra la resistividad de un conductor normal y un superconductor con una  $T_c$  en la región lineal, como es el caso de los HTSC.

La curva de la resistividad en función de la temperatura en la transición de



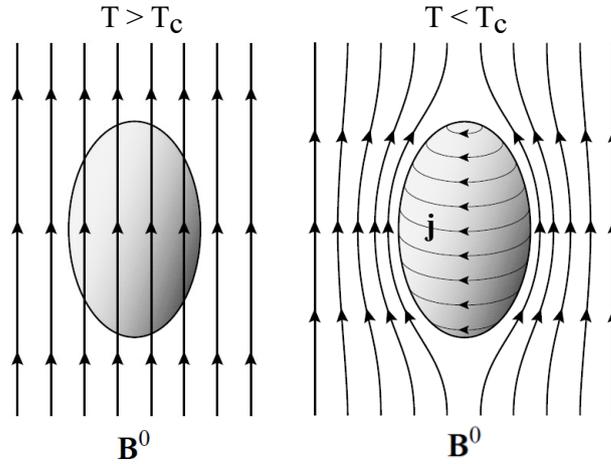
**Figura 2.4:** Resistividad en función de la temperatura para un conductor normal y para un superconductor a muy bajas temperaturas (a) y a temperaturas más altas (b).

estado normal a superconductor puede verse afectada de diversas formas por distintos mecanismos. Por ejemplo, aplicar un campo magnético hace que la  $T_c$  disminuya y que el ancho de transición aumente [40]. Inclusive, si el campo magnético es lo suficientemente intenso alcanzando valor por encima del campo magnético crítico  $H_c$ , el estado superconductor se destruirá. Una corriente eléctrica lo suficientemente grande también puede destruir el estado superconductor, y la misma depende del material y su geometría, denominándose corriente crítica  $I_c$ . La inhomogeneidad de la muestra (producto de defectos, inclusiones, crecimiento de otras fases, etc.) también puede afectar al ancho de transición mientras que en los HTSC la forma de la curva puede variar dependiendo del dopaje.

### 2.1.2.2. Diamagnetismo perfecto

Al aplicar un campo magnético en una muestra superconductor por encima de  $T_c$ , y descender la temperatura por debajo de  $T_c$ , ocurre la expulsión del campo magnético en el interior del superconductor, lo cual se conoce como efecto Meissner [1, 41]. La expulsión del campo magnético en el interior de la muestra se logra estableciendo corrientes de apantallamiento en la superficie de la muestra que generan un campo magnético igual y opuesto al aplicado en el interior de la misma, cancelando así el campo magnético aplicado. La figura 2.5 ilustra este proceso.

El diamagnetismo perfecto no puede ser explicado exclusivamente con la conductividad perfecta ( $\rho = 0$ ). Son fenómenos independientes propios del estado superconductor. Para mostrar esta independencia, se puede considerar

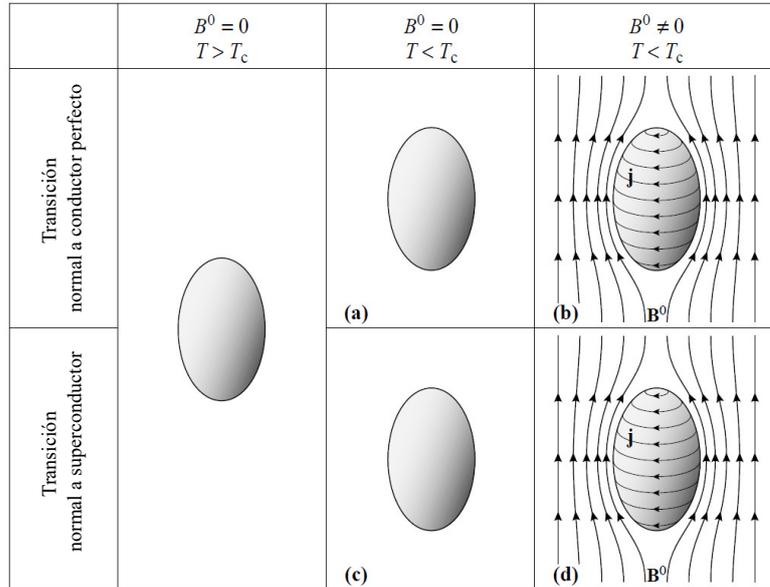


**Figura 2.5:** Diagrama ilustrativo del efecto Meissner, en donde por debajo de la temperatura crítica, el superconductor genera corrientes de apantallamiento  $\mathbf{j}$  que anulan el campo magnético en su interior. Extraída y modificada de [41].

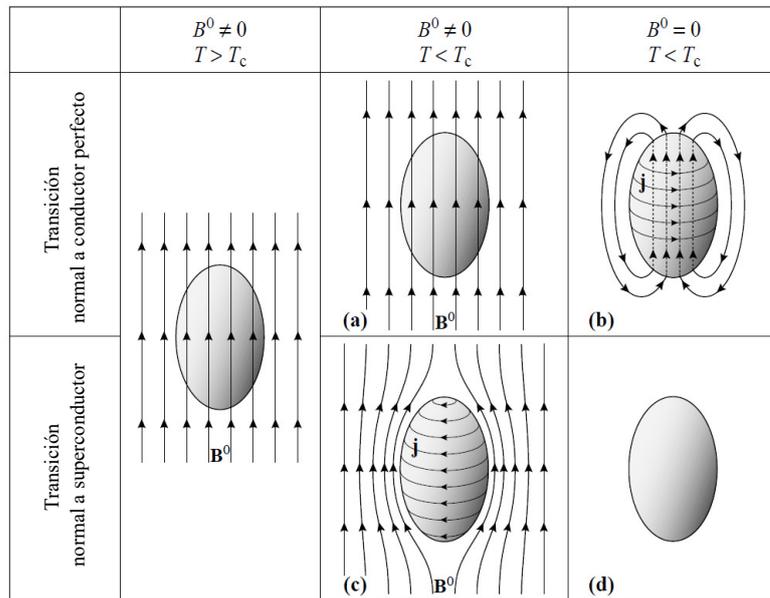
una transición del estado normal al estado superconductor y una transición del estado normal a un estado únicamente de conducción perfecta (resistencia nula) utilizando dos escenarios. El primer escenario se conoce como enfriado a campo magnético nulo (ZFC) y el segundo escenario es el enfriado con campo magnético aplicado (FC).

En un conductor perfecto, el campo eléctrico en su interior es nulo, entonces, por medio de la ley de Faraday se tiene que el campo magnético en su interior no varía en el tiempo. En el caso de un superconductor, el campo magnético en su interior siempre es nulo. Se consideran dos muestras, una que presenta una transición a un estado de conducción perfecta y otra que presenta una transición a un estado superconductor. Las muestras son enfriadas a campo magnético nulo por debajo de su temperatura crítica (ZFC) (figura 2.6a y 2.6c). Luego, si se aplica un campo magnético, tanto el conductor perfecto como el superconductor generarán corrientes de apantallamiento en su superficie que harán que el campo magnético en su interior sea nulo (figura 2.6b y 2.6d), corrientes que desaparecerán cuando el campo magnético externo deje de ser aplicado. Este comportamiento se debe a que en el caso del conductor perfecto el campo magnético en su interior es siempre constante, mientras que en el caso del superconductor es siempre nulo. Por lo que en un escenario de ZFC, el comportamiento de un conductor perfecto y un superconductor es el mismo.

Si se considera el proceso de aplicar un campo magnético y luego bajar la



**Figura 2.6:** Diagrama ilustrativo de un proceso de enfriado a campo magnético nulo (ZFC) de un material con una transición a conductor perfecto (a y b) y otro con una transición superconductora (c y d). El comportamiento en ambos materiales es el mismo. Extraído y modificado de [41].



**Figura 2.7:** Diagrama ilustrativo de un proceso de enfriado con campo magnético aplicado (FC) de un material con una transición a conductor perfecto y otro con una transición superconductora. Por debajo de la  $T_c$ , el conductor perfecto permite el pasaje de campo magnético (a) mientras que el superconductor lo expulsa (c). Al apagar el campo magnético, el conductor perfecto permanece con una magnetización (b) mientras que el superconductor no (d). Extraído y modificado de [41].

temperatura por debajo de la temperatura crítica (FC), el conductor perfecto dejará que penetre el campo magnético en su interior (figura 2.7a), mientras que el superconductor generará corrientes de apantallamiento en su superficie para que el campo magnético en su interior sea nulo (figura 2.7c). Si se deja de aplicar el campo magnético externo, en el conductor perfecto se generarán corrientes en su superficie para generar un campo magnético en el interior igual al aplicado (figura 2.7b), mientras que las corrientes de apantallamiento desaparecerán en el superconductor (figura 2.7d). Por lo que el comportamiento en FC es muy distinto para un conductor perfecto y para un superconductor.

Al comportamiento de un superconductor en ZFC se lo conoce como exclusión del campo magnético, mientras que al comportamiento en FC se lo denomina expulsión del campo magnético o efecto Meissner, y como se vio anteriormente, este último no puede ser explicado por la conducción perfecta, ya que la conducción perfecta impone que  $\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0$  en el interior del material mientras que la superconductividad que  $\vec{B} = 0$  en el interior del material.

En un superconductor, la expulsión del campo magnético no se da en todo el interior del mismo, sino que el campo magnético penetra en una región cercana a la superficie de ancho aproximado  $\lambda_L$ , donde el campo magnético decae exponencialmente desde la superficie hacia el interior. La longitud de penetración  $\lambda_L$  depende de la temperatura, siendo máxima en la temperatura crítica y mínima en el cero absoluto [1].

Como se mencionó anteriormente existe un campo crítico  $H_c(T)$ , tal que para todo campo mayor al campo crítico, el superconductor vuelve al estado normal, haciendo que el campo magnético vuelva a ingresar a la muestra. Esto sucede porque energéticamente es más favorable volver al estado normal que mantener las corrientes de apantallamiento. El valor del campo crítico depende de la temperatura, siendo nulo a la temperatura crítica y máximo en el cero absoluto [1].

### 2.1.3. Tipos de superconductores

Existen diversas formas de clasificar a los materiales superconductores. Los superconductores convencionales son aquellos que pueden ser explicados mediante la teoría BCS a diferencia de los no convencionales. Los superconductores de alta temperatura crítica (HTSC) son los superconductores con una  $T_c$  mayor a la temperatura de licuefacción del nitrógeno, mientras que los super-

conductores de baja temperatura crítica (LTSC) son los que su  $T_c$  se encuentra por debajo. También es posible clasificar a los superconductores según su naturaleza, pudiendo ser, elementos, aleaciones, cupratos, basados en hierro, entre otros.

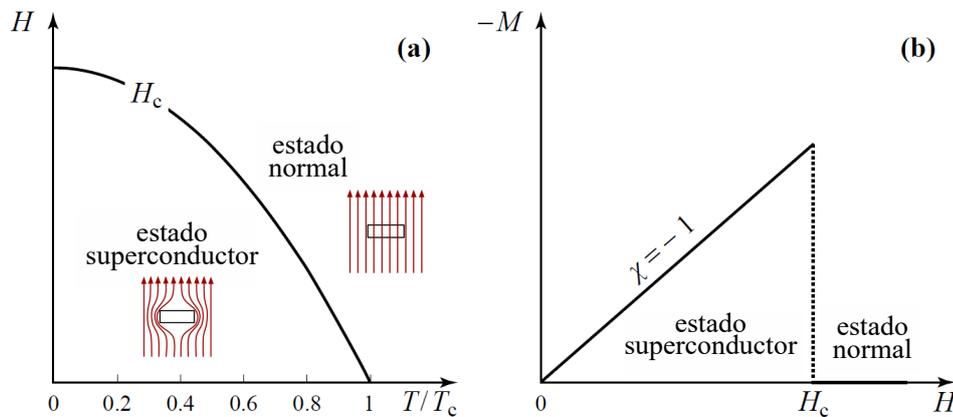
En esta sección se profundizará en los superconductores de tipo I y de tipo II, clasificados así debido a su comportamiento frente a la aplicación de un campo magnético externo.

### 2.1.3.1. Superconductores de tipo I

En los superconductores de tipo I, por debajo del campo crítico  $H_c(T)$ , el material se encuentra en estado Meissner, es decir, expulsa completamente el campo magnético aplicado, exhibiendo un diamagnetismo perfecto. Pero cuando el campo magnético aplicado excede el valor crítico, todo el material recupera su estado normal. En la figura 2.8 se muestra el diagrama de fase  $H - T$ , donde se observa que la curva de  $H_c(T)$  divide al mismo en dos zonas, una superconductor y otra normal [1, 41]. En la misma figura se muestra la gráfica de la magnetización en función del campo magnético aplicado.

La mayoría de superconductores de tipo I son elementos, tales como el aluminio, el mercurio o el plomo, mientras que la única aleación que se conoce de tipo I es  $TaSi_2$  [42]. Poseen temperaturas críticas muy bajas y campos críticos que no superan los 20 Oe. Todos los superconductores de tipo I son superconductores convencionales.

Dependiendo de la geometría de la muestra superconductor, es posible que

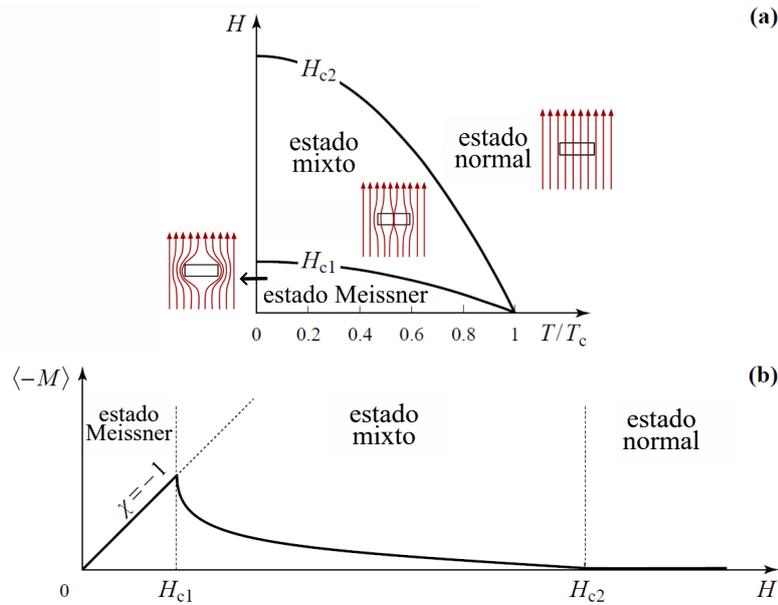


**Figura 2.8:** (a) Diagrama de fase  $H-T$  y (b) curva de magnetización en función del campo  $H$  para un superconductor de tipo I. Extraído y modificado de [41].

exista un estado intermedio, donde el material se divide en zonas macroscópicas de estado normal y estado superconductor [1, 41]. Este estado no refiere al estado mixto presente en los superconductores de tipo II.

### 2.1.3.2. Superconductores de tipo II

Los superconductores de tipo II se caracterizan por poseer dos campos críticos,  $H_{c1}(T)$  y  $H_{c2}(T)$ . Por debajo del campo crítico  $H_{c1}(T)$ , el campo magnético no penetra en el interior del superconductor, al igual que sucede con los superconductores de tipo I por debajo de  $H_c(T)$ . Si el campo magnético se encuentra comprendido entre  $H_{c1}(T)$  y  $H_{c2}(T)$ , el mismo penetra parcialmente en el material, formando lo que se conoce como estado mixto. El campo magnético penetra a través de pequeñas regiones llamadas vórtices, formando una estructura microscópica. Cada vórtice está compuesto por un núcleo en estado normal, rodeado por una corriente apantalladora que genera un flujo magnético en el núcleo del vórtice igual a  $\frac{h}{2e}$ , siendo  $h$  la constante de Planck y  $e$  la carga del electrón [1, 41]. Por encima del campo crítico  $H_{c2}(T)$ , el campo magnético penetra completamente el material y este pasa a su estado normal. Un diagrama de fase  $H - T$  típico para los superconductores de tipo II se muestra en la figura 2.9, junto con la curva de la magnetización en función



**Figura 2.9:** (a) Diagrama de fase H-T y (b) curva de magnetización en función del campo H para un superconductor de tipo II. Extraído y modificado de [41].

del campo magnético aplicado, en donde se ve como en el estado Meissner el superconductor posee un diamagnetismo perfecto mientras que en el estado mixto sigue presentando diamagnetismo pero con susceptibilidad magnética menor a uno en valor absoluto.

La región en donde ocurre el estado mixto puede ser dividida en subregiones en donde el comportamiento de los vórtices es diferente, los mismos se comportan como una materia de vórtices que forman distintas fases. Algunas de las fases que forman son: cristal de vórtices, vidrio de vórtices, líquido de vórtices, entre otras [41].

Todos los HTSC descubiertos hasta el momento son del tipo II. Algunos elementos como el niobio o vanadio y aleaciones formadas con estos son del tipo II convencionales. Las temperaturas críticas pueden variar en un amplio rango dependiendo de la naturaleza del material y los campos críticos son más altos que los de tipo I, teniendo  $H_{c1}$  en torno a las decenas de Oersteds, mientras que los  $H_{c2}$  se encuentran en los miles de Oersteds.

## 2.2. Teorías de la superconductividad

En esta sección se describen brevemente la teoría de Ginzburg-Landau y la teoría BCS con el fin de introducir conceptos importantes contenidos en las mismas y que son de gran utilidad para comprender el comportamiento de los superconductores.

### 2.2.1. Teoría de Ginzburg-Landau

La teoría Ginzburg-Landau (G-L) fue desarrollada por Vitaly Ginzburg y Lev Landau en 1950, basándose en la teoría de Landau de las transiciones de fase de segundo orden entre una fase desordenada y una ordenada [5]. La teoría de Landau establece que la transición de fase puede ser descrita construyendo un funcional de energía libre que respete las simetrías del problema, utilizando una magnitud llamada parámetro de orden, que posee un valor finito en la fase ordenada y nulo en la fase desordenada. Partiendo de estas ideas, Ginzburg y Landau lograron una teoría fenomenológica que describe correctamente las propiedades macroscópicas y termodinámicas del estado superconductor, además de concebir la transición de un estado normal (desordenado) a un estado superconductor (ordenado) a partir de la ruptura de la simetría gauge

electromagnética.

El parámetro de orden complejo considerado en la teoría G-L es una pseudo-función de onda,  $\psi(r)$ , donde  $|\psi(r)|^2$  es igual a la densidad de portadores superconductores ( $n_s$ ) con carga  $q$ . Originalmente, Ginzburg y Landau no conocían la naturaleza de los portadores de carga superconductora, pero años más tarde la teoría BCS estableció que los mismos son pares de Cooper con  $q = 2e$  y  $n_s = n/2$ , siendo  $n$  la densidad de electrones participantes en la superconductividad. El parámetro de orden  $\psi(r)$  es nulo para temperaturas por encima de  $T_c$  y toma un valor finito complejo por debajo de la misma. Como los portadores de carga son pares de fermiones formando un bosón, un único campo clásico  $\psi(r)$  es suficiente para la descripción del sistema.

La energía libre más general invariante gauge que se puede construir debe ser invariante U(1) global utilizando  $\psi(r)$  y sus derivadas covariantes, pudiendo agregar combinaciones del potencial vector magnético ( $\vec{A}$ ). Teniendo en cuenta esto, se puede escribir la energía libre del estado superconductor como la ecuación 2.1, donde  $G_n$  es la energía libre en el estado normal, los primeros dos términos en la integral es el desarrollo más simple (hasta orden 4) invariante U(1) que se puede construir con  $\psi(r)$ , el tercer término son las fluctuaciones de  $\psi(r)$  construido con la derivada covariante, mientras que los dos últimos términos corresponden a la energía magnética con  $\vec{M}$  la magnetización [1, 43].

$$G_s = G_n + \int_V \left[ a|\psi(r)|^2 + b|\psi(r)|^4 + \frac{1}{2m} |(i\hbar\vec{\nabla} + q\vec{A})\psi(r)|^2 + \frac{\vec{B}^2}{2\mu_0} - \mu_0\vec{M} \cdot \vec{H} \right] dV \quad (2.1)$$

El parámetro  $b$  debe ser elegido positivo para asegurar la estabilidad, mientras que el parámetro  $a$  debe cambiar de signo en la temperatura crítica para que ocurra la ruptura de simetría, considerándose al primer orden cerca de la  $T_c$  como  $a = a_0(\frac{T}{T_c} - 1)$ .

En equilibrio, la energía libre es mínima, por lo que derivando funcionalmente la energía libre respecto a  $\psi(r)$  y  $\vec{A}$  e igualando a cero se obtienen las ecuaciones 2.2 y 2.3, conocidas como las ecuaciones de G-L. De la primer ecuación se desprende como varía la densidad de portadores de carga, mientras que la segunda ecuación es una expresión para la densidad de corriente  $\vec{J}$ .

$$a\psi(r) + b|\psi(r)|^2\psi(r) + \frac{1}{2m} |i\hbar\vec{\nabla} + q\vec{A}|^2\psi(r) = 0 \quad (2.2)$$

$$\vec{J} = -\frac{iq\hbar}{2m}(\psi(r)^*\nabla\psi(r) - \psi(r)\nabla\psi(r)^*) - \frac{q^2}{m}|\psi(r)|^2\vec{A} \quad (2.3)$$

Una consecuencia de la ecuación 2.3 es la cuantización de flujo magnético en el interior de un superconductor. Si se considera la circulación de  $\vec{J}$  sobre un circuito cerrado en un superconductor en forma de anillo, se demuestra que el flujo magnético  $\Phi$  obedece la ecuación 2.4, donde  $n$  es un número entero,  $h$  la constante de Planck y  $\Phi_0 = \frac{h}{2e}$  se denomina fluxón y es el cuánta de flujo magnético [1, 43].

$$\Phi = n\frac{h}{2e} = n\Phi_0 \quad (2.4)$$

### 2.2.1.1. Ecuaciones de London y longitud de penetración

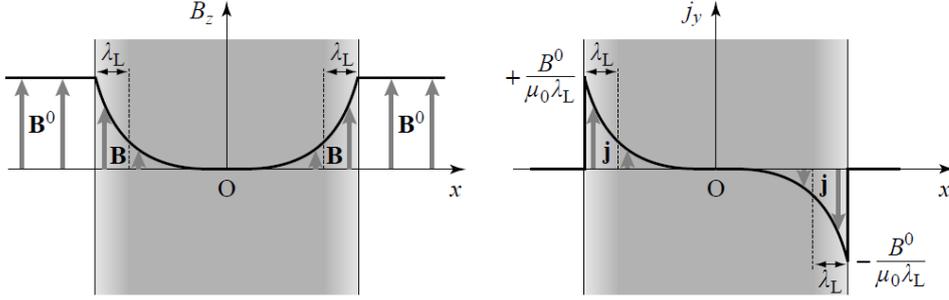
Si se considera la ecuación 2.3 muy en el interior de un superconductor, se tiene que la densidad de portadores de carga es constante y si la fase varía poco, se tiene que  $\psi(r)$  es constante, quedando únicamente el último término de la ecuación 2.3, resultando en la expresión 2.5. Dicha ecuación es conocida como la ecuación de London ya que fue obtenida originalmente en 1935 por los hermanos Fritz y Heinz London al elaborar la primer teoría fenomenológica capaz de explicar el efecto Meissner, basada en las ecuaciones de Maxwell y el modelo de los dos fluidos de Gorter y Casimir [4, 44].

$$\vec{J} = -\frac{q^2n_s}{m}\vec{A} \quad (2.5)$$

Para desacoplar la ecuación 2.5 se puede utilizar la ley de Ampere junto con el gauge de London ( $\nabla \cdot \vec{A} = 0$ ), resultando la misma ecuación diferencial 2.6 para el campo magnético y para la densidad de corriente.

$$\nabla^2\vec{B} = \frac{1}{\lambda_L^2}\vec{B} \quad \nabla^2\vec{J} = \frac{1}{\lambda_L^2}\vec{J} \quad \text{con} \quad \lambda_L = \sqrt{\frac{m}{\mu_0ne^2}} \quad (2.6)$$

A  $\lambda_L$  se la conoce como longitud de penetración y es una longitud característica de los materiales superconductores que representa la penetración superficial de extensión  $\lambda_L$  del campo magnético dentro del material, junto con la distancia en la cual se confinan las corrientes superficiales de apantallamiento. Para mostrar ello se pueden resolver las ecuaciones 2.6 en una lámina superconductora infinita en la dirección  $z$  e  $y$ , de ancho  $d \gg \lambda_L$  en la dirección  $x$  con un campo magnético aplicado en la dirección  $z$ . Resolviendo las



**Figura 2.10:** Campo magnético y corrientes de apantallamiento en superconductor infinito en  $z$  e  $y$  y de ancho  $d \gg \lambda_L$  en la dirección  $x$  con un campo magnético aplicado en la dirección  $z$ . Extraído de [41].

ecuaciones, se obtiene un decaimiento exponencial con longitud característica  $\lambda_L$  tanto para el campo magnético como para el módulo de la densidad de corriente, comportamiento que se ilustran en la figura 2.10.

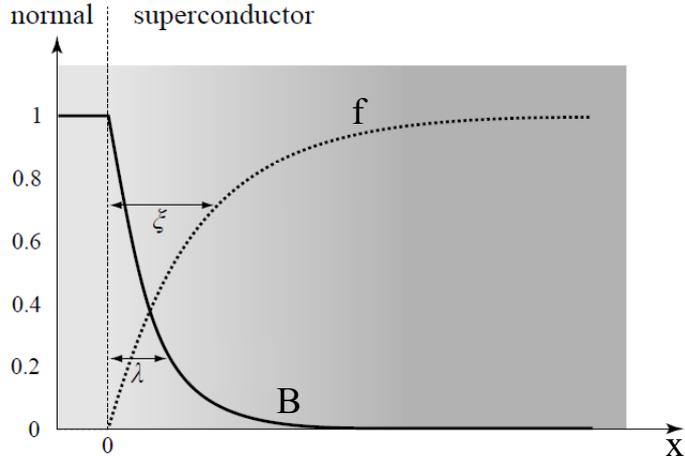
Los valores de  $\lambda_L$  se encuentran típicamente entre 10 a 200  $nm$  para los LTSC y entre 200 a 1000  $nm$  para los HTSC [1, 41].

### 2.2.1.2. Longitud de coherencia

Otra cantidad interesante que puede ser deducida de las ecuaciones de G-L, es la longitud de coherencia  $\xi$ . Considerando un superconductor que ocupa todo el semiespacio positivo de las  $x$  sin campo magnético aplicado, la ecuación 2.2 puede ser reescrita como la ecuación 2.7. Las soluciones a dicha ecuación son de la forma  $\psi = \psi_0 \tanh(\frac{x}{\sqrt{2}\xi})$ , donde  $\xi$  se denomina longitud de coherencia y es una longitud característica de cada material superconductor que indica la variación espacial de la densidad de los portadores superconductores [1].

$$\xi^2 \frac{d^2 f}{dx^2} - f + f^3 = 0 \quad \text{con } f = \frac{\psi}{\psi_0}, \psi_0^2 = \frac{-a}{b}, \xi^2 = \frac{\hbar^2}{2m|a|} \quad (2.7)$$

En la figura 2.11 se muestra la curva obtenida para  $f$ , observándose como la densidad de pares de Cooper crece a medida que nos adentramos en el superconductor hasta saturar en un valor de  $|\psi_0|^2$ . Además se muestra como sería el campo magnético dentro del mismo si se aplicara en la dirección  $z$ , viéndose como decae exponencialmente a medida que nos adentramos en el material. Los valores de  $\xi$  y  $\lambda_L$  determinan el tipo de superconductor, siendo de utilidad definir el parámetro  $\kappa = \frac{\lambda_L}{\xi}$  para la clasificación de los mismos. Se



**Figura 2.11:** Variación del campo magnético  $\mathbf{B}$  y el parámetro de orden  $f = \frac{\psi}{\psi_0}$  en una interfase normal-superconductor tipo I. Extraído de [41].

tiene que si  $\kappa < \frac{1}{\sqrt{2}}$ , el material es un superconductor de tipo I, mientras que si  $\kappa > \frac{1}{\sqrt{2}}$ , es un superconductor de tipo II. En particular, los HTSC cumplen que  $\kappa \gg \frac{1}{\sqrt{2}}$  y se denominan de tipo II extremos [1, 41, 43]. La figura 2.11 corresponde a un superconductor del tipo I, ya que  $\xi > \lambda_L$ .

### 2.2.2. Teoría BCS

Como se ha mencionado en secciones anteriores, en 1957, John Bardeen, Leon Cooper y John Robert Schrieffer resolvieron el problema de la superconductividad convencional al considerar pares de electrones mediados por un fonón, llamados pares de Cooper. En la teoría BCS, el apareamiento entre electrones tiene origen en una interacción atractiva entre electrones originada por las vibraciones de la red cristalina, es decir, el par de Cooper está compuesto por dos electrones con espines opuestos que se atraen intercambiando un fonón. Al tener espines opuestos, el espín total del par de Cooper es cero, por lo que se comportan como bosones escalares, pudiendo estar en un mismo estado cuántico colectivo, es decir, pudiendo formar un condensado. Además, esto explica porque se produce la expulsión del campo magnético, ya que el mismo tendería a alinear los espines y por ende romper los pares de Cooper.

La interacción atractiva entre electrones se da en una región en el espacio de energía  $\epsilon$  y momentos  $k$  del electrón cerca de la superficie de Fermi, pudiéndose modelar como el potencial  $V(k)$  de la expresión 2.8.

$$V(k) = \begin{cases} -V_0 & \text{si } |\epsilon(k) - \epsilon_F| < \hbar\omega_D \\ 0 & \text{si } |\epsilon(k) - \epsilon_F| > \hbar\omega_D \end{cases} \quad (2.8)$$

En la expresión 2.8,  $V_0$  es el potencial atractivo,  $\epsilon_F$  la energía de Fermi y  $\omega_D$  la frecuencia de Debye.  $V_0$  suele ser una interacción muy débil pero mientras exista una superficie de Fermi, será favorable energeticamente la formación de pares de Cooper.

La energía de formación del par de Cooper se manifiesta a través de un gap (región prohibida) de energía en la densidad de estados. Dicho gap de energía se lo conoce como gap superconductor ( $\Delta$ ) y posee un valor nulo por encima de  $T_c$  y un valor finito por debajo de  $T_c$ , por lo que es una magnitud que funciona como parámetro de orden en la teoría BCS. La teoría BCS predice una relación universal para el gap superconductor a temperatura nula ( $\Delta_0$ ) y la temperatura crítica [1, 43]. Dicha relación universal está dada por la ecuación 2.9 y en la tabla 2.1 se muestran valores de  $T_c$ ,  $\Delta_0$  y de la relación universal para distintos superconductores. Se observa que la teoría BCS predice correctamente la relación para la mayoría de los elementos y aleaciones (todos los presentados son convencionales) mientras que falla en los HTSC y en algunos elementos como el mercurio o el plomo.

$$\frac{2\Delta_0}{k_B T_c} \approx 3.53 \quad (2.9)$$

Otra predicción satisfactoria de la teoría BCS es que establece la discontinuidad en el calor específico a la temperatura crítica en 1.43 veces el calor específico en el estado normal. Esto se comprueba experimentalmente en la mayoría de superconductores convencionales con errores menores al 10 % [1, 43].

La teoría BCS resulta muy buena para explicar los superconductores convencionales, que eran los que se conocían al momento de su desarrollo, pero falla en explicar a los superconductores no convencionales. En los cupratos el estado superconductor también es un condensado de pares de Cooper pero se desconoce el mecanismo de su apareamiento. Desde el descubrimiento de los mismos, distintos modelos y teorías han tratado de dilucidar el mecanismo de apareamiento, pero sin resultados concluyentes. Las teorías que más se destacan son los modelos que extienden la teoría BCS, los que utilizan polarones y bipolarones como mecanismo de apareamiento, los modelos magnéticos

Material	$T_c$ , K	$2\Delta_0$ , meV	$2\Delta_0/k_B T_c$
Hf	0.13	0.044	3.9
Cd	0.52	0.14	3.2
Zn	0.85	0.23	3.2
Al	1.2	0.35	3.4
In	3.4	1.05	3.6
Hg	4.2	1.7	4.6
Pb	7.2	2.7	4.3
Nb	9.3	3.0	3.8
V <sub>3</sub> Ge(A15)	11.2	3.1	3.2
V <sub>3</sub> Si(A15)	17.1	5.4	3.7
Nb <sub>3</sub> Sn(A15)	18.1	4.7	3.0
K <sub>3</sub> C <sub>60</sub>	19	5.9	3.6
Rb <sub>3</sub> C <sub>60</sub>	29	7.5	3.0
Ba <sub>0.6</sub> K <sub>0.4</sub> BiO <sub>3</sub>	18.5	5.9	3.7
(Nd <sub>0.925</sub> Ce <sub>0.075</sub> ) <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>	21	7.4	4.4
(La <sub>0.925</sub> Sr <sub>0.075</sub> ) <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>	36	13	4.3
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-<math>\delta</math></sub>	87	30	4.0
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	108	53	5.7
Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	112	44	4.5
Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10</sub>	105	28	3.1
HgBa <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	131	48	4.3

**Tabla 2.1:** Valores de temperatura crítica y gap superconductor a temperatura nula para varios superconductores convencionales y no convencionales. Se observa que la relación universal falla en los HTSC y en elementos como el plomo y el mercurio. Extraída de [1].

considerando a un aislante de Mott con excitaciones electrónicas y de espín, o los modelos puramente electrónicos como los que consideran fluctuaciones cuánticas de carga o interacciones electrón-electrón [12-14].

## 2.3. Superconductores de alta temperatura crítica (HTSC)

En la sección 2.1.1 se dijo que los HTSC eran todos aquellos superconductores con temperatura crítica mayor a la temperatura de licuefacción del nitrógeno. Esta definición no es exhaustiva, porque, en general, se suele usar el término HTSC como sinónimo de los cupratos superconductores, sin importar si su temperatura crítica supera a la temperatura de licuefacción del nitrógeno. En esta sección se describirán las principales propiedades de los cupratos.

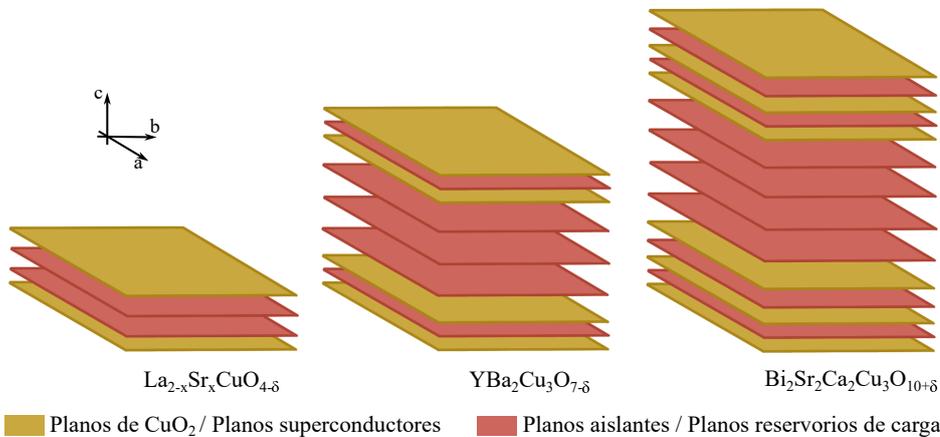
### 2.3.1. Estructura general de los cupratos

La mayoría de los HTSC son cupratos con estructuras de perovskitas complejas. Las perovskitas simples son compuestos con la fórmula  $ABX_3$  que pueden presentarse con estructura cristalina cúbica, tetragonal u ortorrómbica,

siendo  $A$  un catión con número de coordinación 12,  $B$  un catión con menor radio iónico con coordinación 6 y  $X$  un anión, usualmente oxígeno, que enlaza a ambos cationes. Cierta tipo de perovskitas complejas suelen desviarse de dicha fórmula, presentando las fórmulas del tipo  $A_{1-x}^1A_x^2BX_3$  o  $AB_{1-x}^1B_x^2X_3$ , donde el anión  $X$  puede desviarse de la configuración de coordinación ideal a medida de que los iones en los sitios de  $A$  y  $B$  experimentan cambios en su estado de oxidación. Este es el caso de los cupratos superconductores como por ejemplo el YBCO y el  $La_{2-x}Sr_xCu_2O_4$  (LSCO) [1, 45].

Los cupratos superconductores poseen una estructura en capas, estando presente en todos ellos una secuencia de planos atómicos de óxido de cobre ( $CuO_2$ ) paralelos entre sí. Estos planos de óxido de cobre son la característica esencial de los cupratos superconductores ya que son los responsables de las propiedades superconductoras, junto a planos conteniendo átomos como La, Ba, Ca o Sr que funcionan como reservorios de carga, necesarios para la transferencia de huecos a los planos de  $CuO_2$ . La estructura de planos es la responsable de la alta anisotropía en estos compuestos, provocando, por ejemplo, una mayor conductividad eléctrica en el plano que en la dirección perpendicular a este. En la figura 2.12 se esquematiza la estructura de los cupratos conteniendo diferentes planos de óxido de cobre adyacentes, representándose la estructura del LSCO, con un plano de  $CuO_2$  por celda unidad, el YBCO con dos y el  $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10+\delta}$  (BSCCO) con tres.

La estructura cristalina de los cupratos es de gran complejidad por el alto número de átomos en sus celda unidad junto con su alta anisotropía. Por



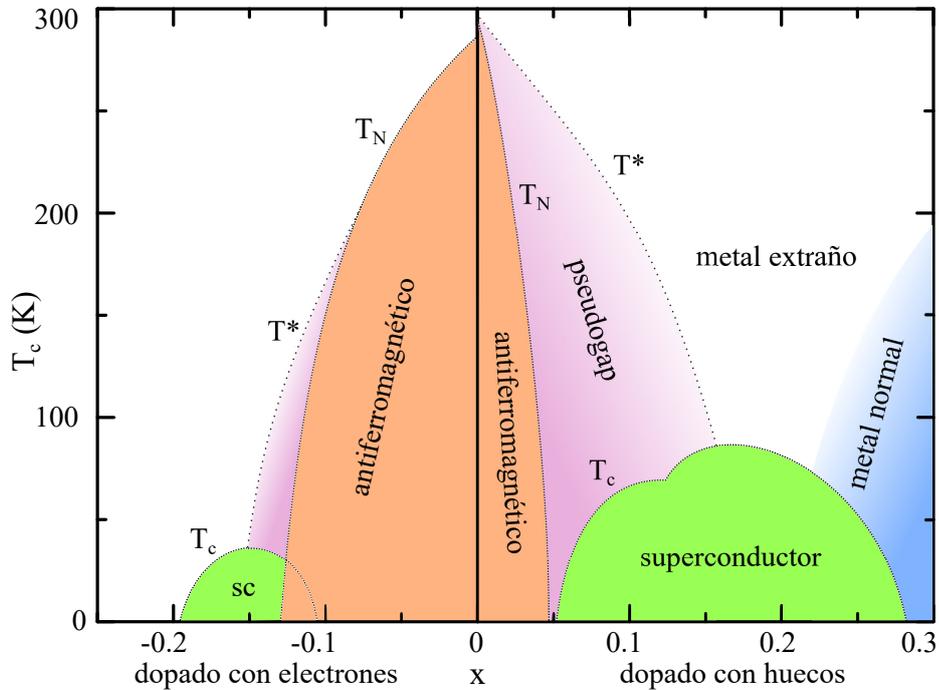
**Figura 2.12:** Diagrama que ilustra la estructura en capas de los HTSC, para un superconductor con uno, dos y tres planos de  $CuO_2$  por celda unidad.

estos motivos, sumado al desorden debido a la posible presencia de defectos, impurezas, twinning, entre otros, hacen que los cupratos superconductores sean difíciles de estudiar y sintetizar.

### 2.3.2. Diagrama de fase

El comportamiento de los cupratos depende altamente de la densidad de portadores libres (dopaje), pudiendo tener comportamientos muy diferentes según la temperatura, donde los valores de estas magnitudes definen diferentes regiones de comportamiento y por ello suele expresarse el diagrama de fase en función del dopaje  $x$  y la temperatura. Todos los cupratos superconductores poseen un diagrama de fase similar, pudiéndose resumir en la figura 2.13. El dopaje  $x$  representa el número de huecos o electrones por átomo de cobre en el plano  $CuO_2$ , habiendo HTSC como el YBCO, el LSCO o el BSCCO que necesitan huecos para superconducir mientras que otros como el  $Nd_{2-x}Ce_xCuO_4$  o el  $LaPr_{1-x}Ce_xCuO_4$  superconducen con pares de Cooper formados por electrones [46].

Para analizar el diagrama de fase genérico mostrado en la figura 2.13, se considerará un cuprato superconductor dopado con huecos, es decir, se estu-



**Figura 2.13:** Diagrama de fase genérico para los cupratos superconductores. Extraído y modificado de [47].

diarán las zonas en el diagrama de fases con  $x$  positivos, pero el comportamiento para superconductores dopados con electrones ( $x$  negativos) es similar. En el diagrama de fase se observan cuatro regiones claramente identificables: una zona antiferromagnética a dopaje bajos y nulo, una zona metálica a dopajes altos y temperaturas altas, una zona de pseudogap y una zona superconductor.

Todos los cupratos superconductores son antiferromagnéticos a dopajes bajos ( $x < 0.05$ ), comportándose como aislantes de Mott a dopaje nulo. En los aislantes de Mott, aunque la estructura de bandas sea la de un conductor, la conducción no es posible debido a la repulsión Coulombiana local entre cargas (que no se tiene en cuenta en la teoría de bandas) por lo que la conducción solo es posible cuando los planos de óxido de cobre se dopan con huecos. Por encima de  $x = 0.05$  y por debajo de  $T_c$  el cuprato se comporta como un superconductor, alcanzando el máximo en la temperatura crítica en  $x \approx 0.15$ , donde se considera que el superconductor está optimamente dopado, mientras que para valores inferiores se dice que el sistema está subdopado y para valores mayores sobredopado. Para valores de  $x > 0.30$  aproximadamente se pierde el estado superconductor convirtiéndose en un metal [43, 46].

A dopajes fijos, menores o iguales que el óptimo y a altas temperaturas el sistema es un metal hasta que por debajo de  $T^*$  ingresa a una zona denominada pseudogap. En los cupratos superconductores además de un gap, existe un pseudogap que depende de la temperatura y el dopaje del material. El pseudogap es un descenso importante en la densidad de estados cerca de la energía de Fermi, no constituyendo un gap total ya que queda una pequeña fracción de estados ocupados hasta la energía de Fermi. El pseudogap se observa por debajo de la temperatura  $T^*$ , donde para materiales subdopados dicha temperatura puede ser mucho mayor que  $T_c$  [46, 48].

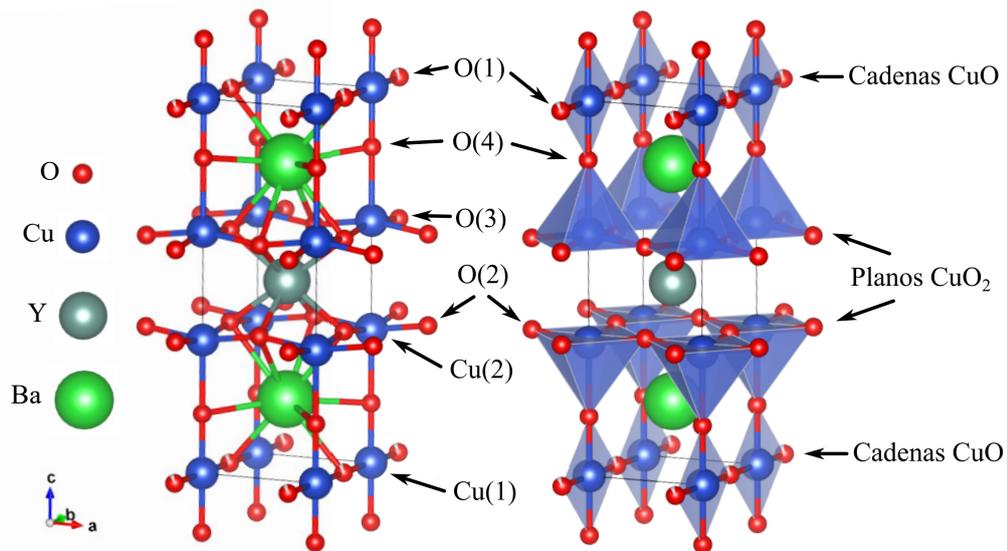
El origen del pseudogap aún no está claro, pero una de las hipótesis asocia la apertura del pseudogap con el comienzo de la formación de pares de Cooper incoherentes. La coherencia de fase es necesaria para la formación del estado cuántico colectivo, es decir, de la superconductividad, lográndose a más bajas temperaturas ( $T_c$ ) que la temperatura ( $T^*$ ) de la formación de los pares de Cooper [49].

## 2.4. YBCO

### 2.4.1. Estructura cristalina

En 1987, un año después del descubrimiento del primer cuprato superconductor, el grupo de Paul C. W. Chu descubre un material cerámico a base de itrio, bario, cobre y oxígeno que posee superconductividad a una temperatura por debajo de los  $92\text{ K}$  aproximadamente [15], siendo el primer HTSC en ser descubierto. El compuesto tiene fórmula química  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (YBCO), siendo un compuesto no estequiométrico ya que el número de oxígenos en la fórmula puede variar entre 6 y 7. La celda unidad del YBCO con  $\delta = 0$  se representa en la figura 2.14, siendo una celda ortorrómbica ( $a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) con una estructura de perovskita compleja con deficiencia de oxígeno, siendo el parámetro de red  $c$  aproximadamente el triple que  $a$  y  $b$ , correspondiendo aproximadamente a tres perovskitas simples cúbicas apiladas. Los parámetros de red del YBCO son  $a = 3.820\text{ \AA}$ ,  $b = 3.885\text{ \AA}$  y  $c = 11.683\text{ \AA}$  para  $\delta = 0.1$  [1, 43, 50, 51].

En los sitios A de la perovskita se ubica el itrio (Y) con valencia +3 y coordinando con ocho oxígenos, o el bario (Ba) con valencia +2 y número de



**Figura 2.14:** A la izquierda, celda unidad del YBCO. A la derecha, celda unidad del YBCO con las cadenas de  $CuO$  en el plano basal y los tetraedros que forman los planos de  $CuO_2$ .

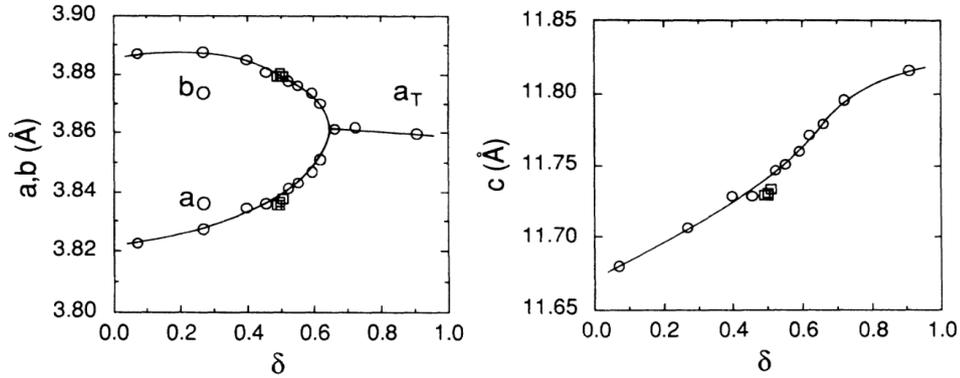
coordinación diez, enlazado también a oxígenos. En los sitios B de la estructura se ubica el cobre (Cu) con valencias +2 o +3.

Al igual que todos los cupratos, el YBCO posee una estructura laminar compuesta por planos perpendiculares al eje  $c$ . En el centro de la celda unidad se encuentra el Y, encerrado entre dos planos de  $CuO_2$ . El conjunto de planos de Y y  $CuO_2$  se encuentra entre dos planos de Ba y los dos planos basales de los extremos, en donde se ubican cadenas de  $CuO$  a lo largo del eje  $b$ . A los cobres en las cadenas se lo denota Cu(1), mientras que Cu(2) se le nombra a los cobres en los planos de  $CuO_2$ . El Cu(2) posee una coordinación de cinco, formando un tetraedro con los oxígenos del plano (O(2) y O(3)) según la dirección  $a$  y  $b$  respectivamente) y con los oxígenos apicales O(4) del plano de Ba. Dicha forma de enlazar le confieren un alto carácter bidimensional, constituyendo bandas electrónica 2D. Al oxígeno en los planos basales se los denota O(1), formando las cadenas de  $CuO$  en la dirección  $b$ , encontrándose lleno cuando  $\delta = 0$  y vacante cuando  $\delta = 1$  [1, 43, 50].

La superconducción ocurre en los planos de  $CuO_2$ , para los cuales las cadenas de  $CuO$  funcionan como un reservorio de carga transfiriendo huecos a los planos de  $CuO_2$ , necesarios para la superconductividad y la formación de pares de Cooper de huecos [1].

## 2.4.2. Efecto del oxígeno

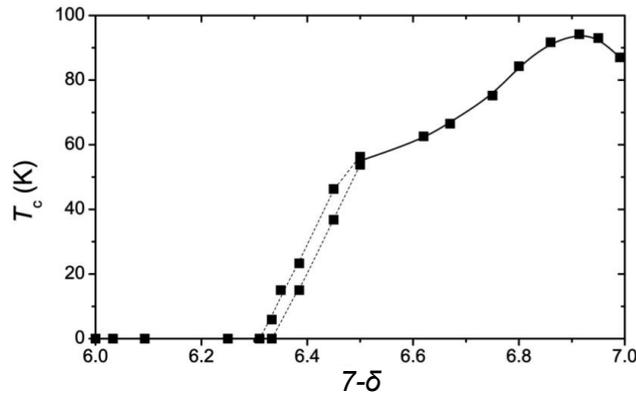
El contenido de oxígeno ( $7 - \delta$ ) en el YBCO puede variar de 6 a 7, donde los sitios O(1) se encuentran vacíos en el primer caso y llenos en el segundo. Cuando el contenido de oxígeno es 6 ( $\delta = 1$ ), el YBCO posee una estructura tetragonal ( $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90$ ) y es un aislante de Mott, tal como se vio en la sección 2.3.2 para todos los cupratos con dopaje nulo. Al aumentar el contenido de oxígeno, el mismo ingresa en los sitios O(1) de las cadenas y el YBCO deja de ser un aislante de Mott al introducirse huecos en el plano de  $CuO_2$ , gracias a la valencia mixta de +2 o +3 del Cu(2). El YBCO sufre una transición estructural de una fase tetragonal antiferromagnética a una fase ortogonal superconductor cuando el contenido de oxígeno se encuentra por encima de  $\approx 6.36$ . La transición estructural ocurre debido a la formación de las cadenas de  $CuO$ , alargando el eje  $b$ . En la figura 2.15 se muestra como varían los parámetros de red  $a$ ,  $b$  y  $c$  en función del la deficiencia de oxígeno  $\delta$ , observándose que para valores altos del  $\delta$ ,  $a = b$ , perdiéndose la tetragonalidad



**Figura 2.15:** Parámetros de red del YBCO en función de la deficiencia de oxígeno. Se observa una transición de una fase tetragonal a una fase ortorrómbica cerca de  $\delta = 0.64$ . Extraído de [52].

al disminuir  $\delta$ , aumentando el parámetro  $b$  y disminuyendo  $a$ . El parámetro  $c$  presenta un aumento monótono con  $\delta$  [52].

El contenido de oxígeno afecta a la temperatura crítica del YBCO, como se muestra en la figura 2.16. Por debajo de  $7 - \delta \approx 6.36$  la temperatura crítica es nula ya que el YBCO es un antiferromagneto, pero por encima de este valor se establece el estado superconductor, con una temperatura crítica que aumenta a medida que el contenido de oxígeno aumenta, alcanzando un máximo para  $7 - \delta \approx 6.93$ , donde se dice que el material se encuentra optimamente dopado. Luego de este valor, la temperatura crítica disminuye debido a que se produce un cambio abrupto en la transferencia de carga entre el plano basal y el plano de  $CuO_2$  [53].



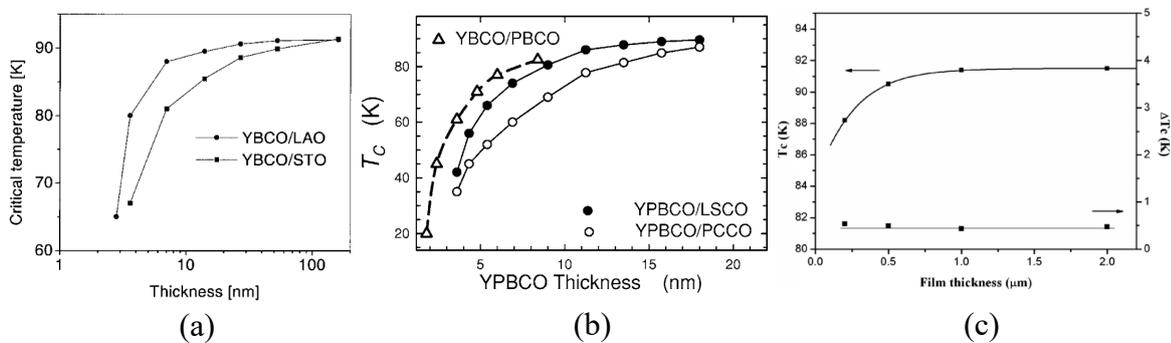
**Figura 2.16:** Temperatura crítica del YBCO en función del contenido de oxígeno. Se observa que el estado superconductor comienza cuando comienza la fase ortorrómbica, a  $7 - \delta \approx 6.36$ . Extraído y modificado de [53].

### 2.4.3. Películas delgadas de YBCO: efecto del strain y del espesor

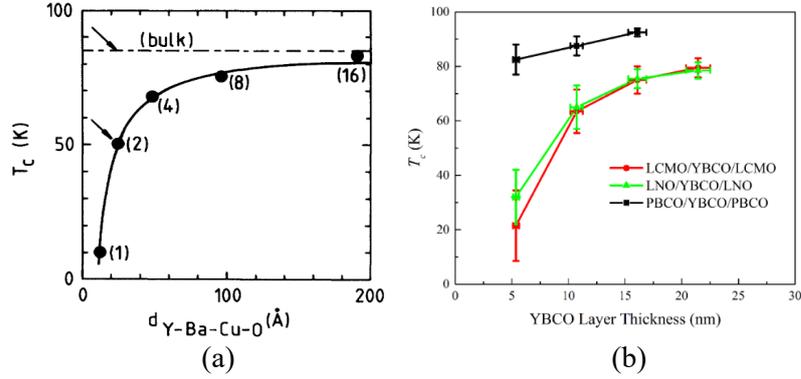
El estudio de películas delgadas de YBCO ha estado presente desde su descubrimiento y presenta ventajas tanto desde el punto de vista fundamental como desde el punto de vista práctico. Por lo tanto, es de importancia estudiar el efecto del espesor y el strain en las propiedades superconductoras. En el crecimiento de películas delgadas, el strain puede tener origen residual o epitaxial. El origen residual refiere a strain provocado por defectos, fronteras de grano que se dan durante el crecimiento de la película, mientras que el strain epitaxial es el inducido por el desajuste (mismatch) entre los parámetros de red del sustrato y la película.

Experimentalmente, tanto el espesor como el strain tienden a disminuir la temperatura crítica del YBCO. Este comportamiento se ha observado en distintas experiencias creciendo películas delgadas con distintos espesores y utilizando diferentes sustratos para inducir distintos valores de strain. A continuación se recopilan algunos de los resultados reportados en la temática.

En el trabajo de Zhai y Chu [54] estudian películas de YBCO crecidas según el eje  $c$ , utilizando como sustratos STO y  $LaAlO_3$  (LAO), donde el primero genera un strain de tensión en el plano mientras que el segundo de compresión. En dicho trabajo observan que la temperatura crítica disminuye con la disminución del espesor independientemente del sustrato utilizado, atribuyendo esta disminución a que el strain epitaxial es mayor (en valor absoluto) a medida que disminuye el espesor de la película. En la figura 2.17a se presentan las curvas de la temperatura crítica en función del espesor para



**Figura 2.17:** Temperatura crítica de películas delgadas de YBCO en función del espesor para varios sustratos. En (a) para LAO y STO [54], en (b) para PBCO, LSCO y PCCO [55] y en (c) para LAO [56].



**Figura 2.18:** Temperatura crítica en función del espesor de YBCO en heteroestructuras del tipo (a) PBCO/YBCO/PBCO [57] (b) PBCO/YBCO/PBCO, LCMO/YBCO/LCMO y LNO/YBCO/LNO [32].

cada sustrato, mientras que en la figura 2.17b se muestran resultados similares obtenidos por Lian et al. [55] para películas delgadas de YBCO pero crecidas sobre  $La_{1.95}Sr_{0.05}CuO_4$  (LSCO),  $Pr_{1.95}Ce_{0.05}CuO_4$  (PCCO) y  $PrBa_2Cu_3O_7$  (PBCO) donde LSCO genera un strain de compresión en el plano mientras que los dos últimos genera un strain de tensión. En el trabajo de Xiong et al. [56] crecen películas de YBCO sobre LAO pero con un espesor mayor, en torno a  $1 \mu m$ , viendo que las muestras por debajo del micrómetro poseen un strain de compresión en el plano junto con una disminución de la temperatura crítica, tal como se muestra en al figura 2.17c.

Se han realizado distintos estudios sobre heteroestructuras del tipo perovskita/YBCO/perovskita con el fin de distinguir el efecto del espesor, el strain y el magnetismo sobre las propiedades superconductoras. En el trabajo de Triscone et al. [58] crecieron heteroestructuras de PBCO/YBCO/PBCO con diferentes espesores de YBCO, observándose una disminución de la temperatura crítica con el espesor del YBCO. Este comportamiento se explica luego en el trabajo de [57] a través de un modelo basado en fluctuaciones cuánticas de carga y el apantallamiento coulombiano, modelo que se retoma en la sección 2.4.4.2 de esta tesis. La figura 2.18a muestra los datos experimentales junto con la curva obtenida del modelo. Zhang et al. [32] crecieron heteroestructuras de YBCO entre dos capas de PBCO,  $La_{2/3}Ca_{1/3}MnO_3$  (LCMO) y  $LaNiO_3$  (LNO), donde estos dos últimos son materiales ferromagnéticos y paramagnéticos respectivamente, donde también observaron una disminución de la temperatura crítica con el espesor para los tres tipos de heteroestructura, tal como lo muestra la figura 2.18b.

Usando como sustratos a materiales piezoeléctricos, es posible cambiar de forma dinámica el strain epitaxial, tal como hicieron Pahlke et al. [33], donde crecieron películas de YBCO sobre  $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})_{0.72}Ti_{0.28}O_3$  concluyendo en una variación lineal de la temperatura crítica con el strain en el plano a una tasa de  $-0.75 \pm 0.25$  K/%.

Favre et al. [30] crecen películas de YBCO sobre STO con diferentes niveles de strain residual, encontrando una relación lineal entre la temperatura crítica y el strain en el eje  $c$  con una tasa aproximada de  $-24$  K/%, explicando dicho fenómeno por medio de un modelo basado en fluctuaciones cuánticas de carga y el apantallamiento coulombiano, modelo que se retoma en la sección siguiente.

#### 2.4.4. Fluctuaciones cuánticas de fase: efecto del strain y del espesor

En la sección 2.3.2 se planteó la existencia una temperatura  $T^*$  donde se da la formación de pares de Cooper incoherentes acompañada de la abertura del pseudogap y luego una temperatura menor  $T_c$  donde los pares de Cooper alcanzan la coherencia de fase y se produce la transición superconductor. El escenario de Emery-Kivelson plantea que la transición del estado normal al estado con pseudogap es del tipo campo medio, mientras que la transición al estado superconductor es del tipo Berezinskii-Kosterlitz-Thouless (BKT), siendo de vital importancia las fluctuaciones cuánticas de fase debido a la baja dimensionalidad y baja densidad de portadores [49, 57].

A partir de la energía libre de G-L se puede derivar el hamiltoniano del modelo XY en dos dimensiones, que presenta una transición BKT [57, 59]. El parámetro de orden complejo de G-L puede escribirse como  $\psi(r) = |\psi(r)|e^{i\theta}$ , donde  $|\psi(r)|^2$  es la densidad de pares de Cooper y  $\theta$  la fase. La aproximación solo fase (phase only) consiste en considerar la densidad de pares de Cooper constante ( $|\psi(r)|^2 = |\psi_0|^2$ ) y trabajar únicamente con la fase. En dicha aproximación, se puede discretizar el funcional de G-L a campo magnético nulo, resultando en el hamiltoniano de la ecuación 2.10, donde la suma se da en los primeros vecinos y  $\theta_i$  y  $\theta_j$  refiere a la fase de los vecinos  $i$  y  $j$ . Dicho hamiltoniano se corresponde con el hamiltoniano del modelo XY en dos dimensiones, con constante de acoplamiento  $J = \frac{\hbar^2 |\psi_0|^2}{m}$ .

$$H_{XY} = \frac{\hbar^2 |\psi_0|^2}{m} \sum_{\langle i,j \rangle} (1 - \cos(\theta_j - \theta_i)) \quad (2.10)$$

La densidad de pares de Cooper en los HTSC suele ser bastante baja, del orden de  $10^{21}/\text{cm}^3$ , por lo que las fluctuaciones cuánticas de la carga y la fase se vuelven relevantes. Para tener en cuenta la energía electrostática asociada a la densidad de carga, se suele agregar un término de energía de Coulomb al hamiltoniano  $H_{XY}$ , resultando en el hamiltoniano de la ecuación 2.11, donde  $C$  es la autocapacitancia y  $n_i$  el número de pares de Cooper en el sitio  $i$  [57, 59-61].

$$H = \sum_i \frac{(2e)^2}{2C} n_i^2 - J \sum_{\langle i,j \rangle} \cos(\theta_j - \theta_i) \quad (2.11)$$

Desde del punto de vista cuántico, el operador de número de pares de Cooper  $\hat{n}$  y el operador de la fase  $\hat{\theta}$  son operadores conjugados que obedecen las relaciones de conmutación 2.12, mismas relaciones de conmutación que obedecen la posición y el momento, por lo que el principio de incertidumbre Heisenberg también se aplica a  $\hat{n}$  y  $\hat{\theta}$ .

$$[\hat{n}_i, \hat{\theta}_i] = \frac{\hbar}{i} \delta_{ij} \quad \text{con } \hat{n}_i = \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \theta_i} \quad (2.12)$$

El principio de incertidumbre de Heisenberg implica que, a bajas temperaturas, para tener una fase definida y uniforme para el parámetro de orden, y por ende, superconductividad, el sistema debe desarrollar las fluctuaciones cuánticas de carga. En el caso de los HTSC, las fluctuaciones se vuelven relevantes debido al confinamiento en dos dimensiones de los pocos portadores de carga. Esto ocurrirá a bajas temperaturas si la constante de la energía de Coulomb,  $E_c = \frac{(2e)^2}{2C}$  es menor a la energía de acoplamiento  $J$ . Entonces la  $T_c$  observada para la cual se da la superconductividad es la temperatura en donde la fase del parámetro de orden es coherente en el material. Dicha temperatura se relaciona con la temperatura de la transición BKT,  $T_{BKT}^0$  según la ecuación 2.13 [57, 59, 62, 63].

$$T_c \approx T_{BKT}^0 - \frac{\pi e^2}{6k_B C} \quad (2.13)$$

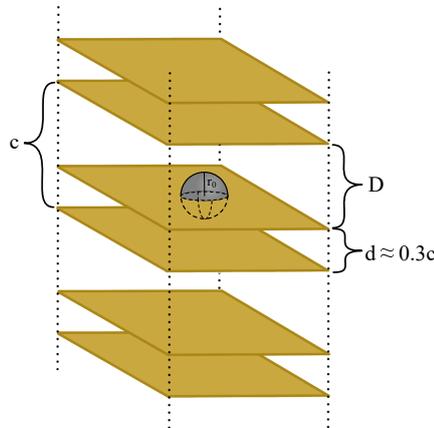
La expresión 2.13 se deriva usando la aproximación armónica autoconsistente del segundo término del hamiltoniano  $H$ . Si se calcula la función de

partición del sistema bajo dicha aproximación, la misma es equivalente a la de un sistema de osciladores cuánticos acoplados y de la ecuación de autoconsistencia resulta la expresión 2.13. Entonces, según la ecuación 2.13 es necesario conocer la autocapacitancia  $C$  para determinar  $T_c$ , donde  $C$  dependerá del entorno electrostático de los planos de  $CuO_2$  y en particular, de la distancia entre los mismos, pudiéndose analizar el efecto en la  $T_c$  debido a cambios estructurales tales como el espesor o el strain.

#### 2.4.4.1. Efecto del strain

Para evaluar el efecto del strain sobre la temperatura crítica, se calcula la capacitancia teniendo en cuenta la estructura en capas del YBCO, donde se tienen planos conductores de  $CuO_2$  entre planos aislantes. Teniendo en cuenta la geometría de la figura 2.19, se considerará una esfera cargada de radio  $r_0$  entre dos planos de  $CuO_2$  conductores uno a distancia  $d$  y otro a distancia  $D$ , tales que  $d + D = c$ , con  $c$  el parámetro de red del YBCO.

Utilizando el método de imágenes electrostáticas, es posible determinar la capacitancia del sistema descrito anteriormente. Dicha capacitancia está dada por la ecuación 2.14, donde  $\epsilon_D$  es la constante dieléctrica del YBCO en la dirección  $c$  y  $S$  es una suma infinita proveniente de sumar las cargas imágenes y puede ser escrita en función del factor de asimetría  $\eta$  mediante la expresión 2.15 [30].



**Figura 2.19:** Diagrama que ilustra los planos de  $CuO_2$  en un cristal de YBCO y la distancias entre ellos.

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_D} \left( \frac{1}{r_0} + S \right) \quad (2.14)$$

$$S = \frac{1}{2(D+d)} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{m-2\eta}{m(m^2+m+\eta)} \quad \text{con } \eta = \frac{dD}{(d+D)^2} \quad (2.15)$$

Sustituyendo la ecuación 2.14 para la capacitancia en la expresión 2.13 de la temperatura crítica, se llega a la ecuación 2.16, por lo que conociendo  $\epsilon_D$ ,  $r_0$  y  $S$  para la geometría y material considerado, es posible determinar la variación de  $T_c$  debido a cambios en la geometría según el eje  $c$ .

$$T_c = T_{BKT}^0 - \frac{e^2}{24k_B\epsilon_0\epsilon_D} \left( \frac{1}{r_0} + S \right) \quad (2.16)$$

Para el YBCO bulk sin deformar,  $d+D=c=11.683 \text{ \AA}$  y  $d \approx 0.3c$ , resultando en un factor de asimetría de  $\eta = 0.21$  y computando la suma  $S^{(\infty)} = -0.1527 \text{ \AA}^{-1}$ . Para el caso de una monocapa con una celda unidad sin deformar, solo se necesita una carga imagen a una distancia  $r = 2d$  al otro lado del plano de  $CuO_2$ , por lo que  $S^{(1)} = -0.1427 \text{ \AA}^{-1}$ . Conociendo estos valores de  $S$  y restando las expresiones de  $T_c$  para el bulk y la monocapa, se puede determinar  $\epsilon_D$  sabiendo que  $T_c^{(\infty)} = 90 \text{ K}$  y  $T_c^{(1)} = 10 \text{ K}$  [58, 64], tal como muestra la ecuación 2.17. El valor de  $\epsilon_D$  obtenido es tres veces menor al valor experimental para el YBCO ( $\approx 30$  [57]) pero es muy cercano al valor calculado utilizando cálculos teóricos por primeros principios (10.8) [30].

$$\begin{aligned} T_c^{(\infty)} - T_c^{(1)} &= \frac{-e^2}{24k_B\epsilon_0\epsilon_D} (S^{(\infty)} - S^{(1)}) = 80 \text{ K} \\ \Rightarrow \frac{e^2}{24k_B\epsilon_0\epsilon_D} &= 16 \times 10^3 \text{ K \AA} \Rightarrow \epsilon_D = 10.94 \end{aligned} \quad (2.17)$$

Si consideramos una pequeña deformación de la red en la dirección del eje  $c$  tal que provoque un strain  $\epsilon_c = \frac{\Delta c}{c} \times 100$  se puede determinar la suma  $S$  desarrollando  $S^{(\infty)}$  a primer orden en  $\frac{\Delta c}{c}$ :  $S \approx S^{(\infty)}(1 - \frac{\epsilon_c}{100})$ . Entonces, utilizando la ecuación 2.13 para la temperatura  $T_c$  de una muestra con strain  $\epsilon_c$  y para la temperatura  $T_c^{(\infty)}$  de una muestra con strain nulo, se llega a la expresión 2.18 que relaciona  $T_c$  con la deformación de la red  $\epsilon_c$  [30].

$$T_c = T_c^{(\infty)} + \frac{e^2}{24k_B\epsilon_0\epsilon_D} S^{(\infty)} \frac{\epsilon_c}{100} \Rightarrow T_c = T_c^{(\infty)} - (24 \text{ K})\epsilon_c \quad (2.18)$$

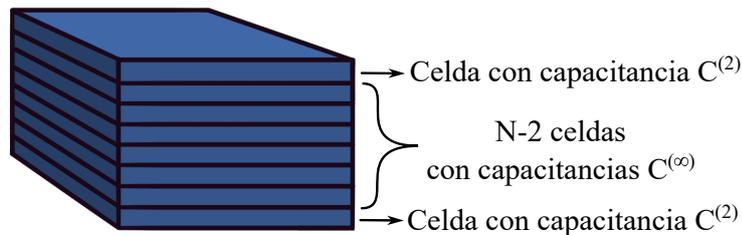
La expresión 2.18 fue desarrollada y probada experimentalmente por Favre et al. [30] en películas delgadas de YBCO con strain residual, midiendo una tasa experimental de cambio de temperatura con el strain de  $-24 K/\%$  y  $-30 K/\%$ , valores cercanos al predicho por la ecuación 2.18.

#### 2.4.4.2. Efecto del espesor

Para cuantificar el efecto del espesor en la  $T_c$  se considerará un cristal de YBCO infinito en el plano  $a - b$  y con  $N$  celdas unidad en la dirección  $c$ . La capacitancia equivalente de dicho sistema puede ser calculada si se considera al cristal compuesto por dos celdas unidad en sus extremos y por un cristal de  $N - 2$  celdas unidad en su interior, tal como muestra el esquema 2.20. Las  $N - 2$  celdas del interior poseen una capacitancia de  $C^{(\infty)}$  mientras que cada celda de los extremos posee una capacitancia igual a la capacitancia de una bicapa,  $C^{(2)}$ , por lo que la capacitancia equivalente del cristal estará dada por la ecuación 2.19 [58].

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{N} \left( \frac{N-2}{C^{(\infty)}} + \frac{2}{C^{(2)}} \right) \quad (2.19)$$

Si se sustituye la expresión 2.19 en la ecuación 2.13 y si se reordena, se llega a la expresión 2.20, donde se tomó que  $A = \frac{-\pi e^2}{6k_B}$ . El término dentro de los primeros paréntesis corresponde a la temperatura crítica del bulk,  $T_c^{(\infty)}$ , mientras que el término restante corresponde a la temperatura crítica de una bicapa  $T_c^{(2)}$ . Entonces, la temperatura crítica de  $N$  celdas unidad ( $T_c^{(N)}$ ) puede verse como un promedio ponderado entre las temperaturas  $T_c^{(\infty)}$  y  $T_c^{(2)}$ , tal como muestra la expresión 2.21.



**Figura 2.20:** Diagrama de las  $N$  celdas unidad consideradas para calcular la capacitancia. Cada celda del extremo tiene capacitancia equivalente a la de una bicapa  $C^{(2)}$ , mientras que las  $N - 2$  celdas interiores tienen la misma capacitancia  $C^{(\infty)}$ .

$$T_c^{(N)} = \frac{N-2}{N} \left( T_{BKT}^0 + \frac{A}{C^{(\infty)}} \right) + \frac{2}{N} \left( T_{BKT}^0 + \frac{A}{C^{(2)}} \right) \quad (2.20)$$

$$T_c^{(N)} = \frac{1}{N} [(N-2)T_c^{(\infty)} + 2T_c^{(2)}] \quad (2.21)$$

La expresión 2.21 fue originalmente desarrollada por Ariosa y Beck [57], donde muestran su validez variando el espesor de YBCO en heteroestructuras de PBCO/YBCO/PBCO. La curva de la gráfica 2.18a corresponde a la expresión 2.21, observándose la buena concordancia con los datos experimentales.



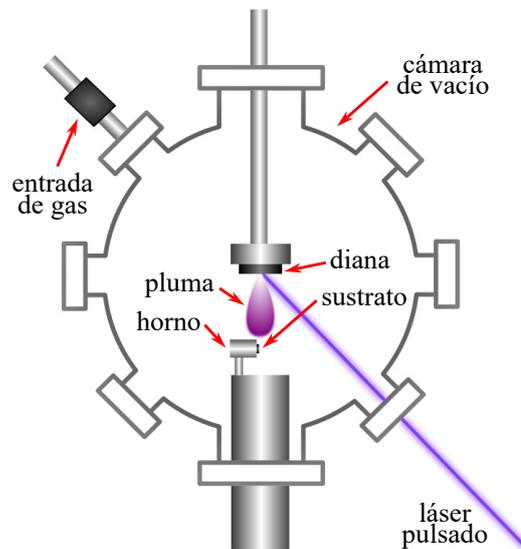
# Capítulo 3

## Técnicas experimentales

En el presente capítulo se detallan las técnicas experimentales que se utilizaron en este trabajo para sintetizar y estudiar películas delgadas de YBCO. En primera instancia se describen la técnica de deposición por láser pulsado (PLD), el procedimiento y el sistema PLD utilizado. Luego, se presentan las técnicas de caracterización, comenzando por la difracción de rayos X y como a partir de la misma se determinan diferentes parámetros estructurales, siguiendo por las medidas superconductoras a bajas temperaturas. Por último se comenta la espectroscopía Raman y la microscopía de fuerza atómica (AFM) que se utilizó para estudiar el espectro fonónico y la topografía de las muestras, respectivamente.

### 3.1. Deposición por láser pulsado (PLD)

La técnica PLD es una técnica de deposición física por vapor (PVD) usada principalmente para el crecimiento de películas delgadas de distintos tipos de materiales. El uso de un láser pulsado como fuente de energía para pulverizar un material fue utilizado por primera vez en 1965 por Smith y Turner con el fin de preparar películas delgadas de semiconductores y dieléctricos [65], pero no fue hasta 1986 que se comenzaron a crecer HTSC (paralelamente a su descubrimiento) cuando se popularizó el método como una técnica rápida, controlable y comercial de crecer películas delgadas. A lo largo de más de 30 años de desarrollo activo de la técnica, se ha utilizado para sintetizar diferentes tipos de materiales, desde películas delgadas de óxidos, HTSC, semiconductores, polímeros, metales, hasta recubrimientos de biomateriales para



**Figura 3.1:** Diagrama representativo de un sistema PLD típico, donde se puede observar como el láser incide en la diana, generando una pluma de plasma de material que se deposita en el sustrato que se ubica sobre un horno para controlar su temperatura.

uso médico. [28]

La técnica PLD consiste en focalizar un láser pulsado de alta potencia sobre una diana formada por un material policristalino con la misma estequiometría del material que se desea depositar. En cada pulso del láser, una cierta cantidad del material que compone la diana es vaporizado y eyectado de la misma, conformando una pluma de plasma altamente localizada y direccionada. Los componentes de la pluma se depositan en un sustrato que se encuentra a una determinada temperatura, donde los mismos se condensan y solidifican formando una película delgada. La figura 3.1 muestra un esquema de una configuración típica de un sistema PLD, donde todo el sistema, menos el láser y la óptica necesaria para focalizarlo, se encuentra dentro de una cámara en la cual es posible mantener ultra alto vacío o un flujo constante de un determinado gas.

La técnica PLD en comparación con otras técnicas de PVD posee diversas ventajas. Entre ellas se encuentran, la capacidad de depositar material tanto en vacío como en atmósferas de gas, la deposición con precisión de capas atómicas, la transferencia estequiométrica de la composición de la diana a la película delgada, entre otras. Existen diferentes parámetros del láser y de deposición que pueden modificarse fácilmente para tener un control de su influencia en el

crecimiento de las muestras.

Algunos de los parámetros que afectan a la deposición son: la densidad de energía del láser sobre la diana, la frecuencia de pulsos del láser, la distancia de la diana al sustrato, la temperatura del sustrato y la presión de gas. A continuación, se describe la influencia de los parámetros más importantes en el crecimiento de las películas delgadas.

### **3.1.1. Efecto de los parámetros de deposición**

#### **3.1.1.1. Láser pulsado y densidad de energía**

En general, la longitud de onda del láser utilizado se encuentra en el espectro ultravioleta y la duración del pulso es del orden de los nanosegundos, ya que estas condiciones permiten que la energía sea absorbida por un pequeño volumen de la diana, haciendo que la pluma se componga principalmente por átomos y moléculas con baja masa. Para una correcta ablación de la diana, es necesario una excitación del material de la diana por fuera del equilibrio, dándose a mayores temperaturas que la temperatura de evaporación del material de la diana.

A baja densidad de energía del láser, pulsos extensos y/o mala absorción de la diana a la longitud de onda del láser, el pulso del láser solo calienta la diana y el material eyectado de la diana se debe a la evaporación térmica de los materiales que la componen, donde el flujo de material expulsado estará dado por las presiones de vapor de los componentes de la diana. A medida que se aumenta la densidad de energía, se llega a un umbral de ablación en donde la energía absorbida por la diana es mayor que la necesaria para su evaporación. Dicho umbral, depende del coeficiente de absorción de la diana a la longitud de onda del láser. Para densidades de energía mayores a la del umbral, se produce una correcta ablación de la diana, con una vaporización del material que no depende de las presiones de vapor de los componentes, lo que da como resultado la formación de plasma en la superficie de esta [28, 66].

Para dianas cerámicas, es recomendable usar longitudes de onda en el rango del ultravioleta. Estas longitudes de onda se consiguen utilizando láseres de alta potencia del tipo excimers o láseres Nd: YAG de estado sólido con espejos dicroicos. Estos espejos poseen diferentes propiedades de transmisión y reflexión dependientes de la longitud de onda, permitiendo seleccionar solo la radiación con longitudes de onda en el ultravioleta.

La densidad superficial de energía del láser puede ser modificada variando la energía de cada pulso del láser o el área de incidencia del láser sobre la diana. Las densidades superficiales de energía típicas de ablación se encuentran entre  $1 J/cm^2$  y  $10 J/cm^2$  [66].

### 3.1.1.2. Diana y transferencia estequiométrica

La elección del tipo de diana influye directamente en el tipo de crecimiento del material sobre el sustrato, afectando propiedades tales como la epitaxia, la densidad de cúmulos de partículas o la formación de fases no deseadas. Para dianas cerámicas, es imprescindible que tengan un alto coeficiente de absorción óptico en la longitud de onda del láser utilizado, ya que, como se dijo anteriormente esto favorece la correcta ablación de la diana debido al rápido calentamiento y enfriamiento de la misma al incidir un pulso del láser sobre esta. Además, para las dianas cerámicas, es recomendable que estas sean suficientemente densas para evitar la formación de cúmulos de partículas durante la ablación de la diana [66].

En general, la fase de la diana no tiene que ser exactamente igual a la fase del material que se desea crecer, sino que es suficiente con que la diana posea la misma estequiometría catiónica que se desea que tenga la película delgada. Esta hipótesis puede considerarse siempre y cuando sea posible la transferencia estequiométrica y sea despreciable la evaporación en la superficie de la película delgada depositada. En las dianas compuestas por cationes con altas presiones de vapor es difícil lograr la transferencia estequiométrica ya que se requeriría una densidad superficial de energía del pulso del láser demasiado alta. Una forma de solucionar el problema es utilizar una diana mosaico, donde una parte de la diana es estequiométricamente igual a la película delgada que se desea depositar y la otra parte es de un material que posee el catión con alta presión de vapor, compensando la deficiencia del elemento eyectado [66].

### 3.1.1.3. Pluma y presión de gas

Usualmente, la deposición se hace en un ambiente gaseoso. En el caso de la deposición de películas delgadas multicatiónicas, es necesario que la deposición se haga en un ambiente gaseoso ya que este aporta parte de la composición de la película delgada. Por ejemplo, para crecer películas delgadas de óxidos, es necesario realizar la deposición en un ambiente con una presión de flujo

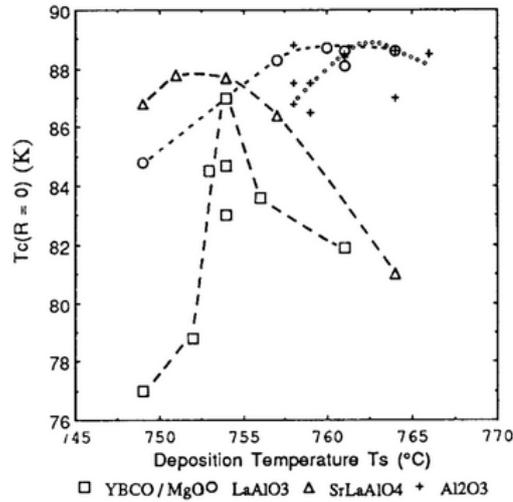
controlada de  $O_2$ . La interacción entre los componentes de la pluma y el gas del ambiente formarán moléculas o agrupamientos de partículas en la pluma que facilitarán la formación y crecimiento de la fase correcta en el sustrato [28, 66].

Otro motivo por el cual a veces es necesario un ambiente gaseoso es para disminuir la energía cinética de los componentes de la pluma. Una disminución en la energía cinética de los constituyentes de la pluma que serán depositados en el sustrato es acompañada con una variación sistemática de la textura y microestructura de la película delgada depositada. Si la energía cinética de los constituyentes de la pluma es mayor a unas decenas de electronvolts, dicha energía es suficiente para modificar el estado de tensión de la película delgada a través de la formación de defectos debido a la introducción superficial en la película delgada de constituyentes muy energéticos de la pluma, generando así tensiones de compresión [28, 66].

#### 3.1.1.4. Sustrato y temperatura del mismo

El sustrato en el cual crecerá la película delgada durante la deposición influye directamente en la calidad de la película. Pueden utilizarse sustratos amorfos o cristalinos, pero suelen usarse sustratos cristalinos si lo que se busca es crecer una película delgada epitaxialmente. Al usar monocristales como sustratos, la elección del mismo tiene que ser tal que los parámetros de red en el plano del sustrato sean cercanos a los parámetros de red en el plano del material a depositar, contribuyendo a que la película delgada crezca correctamente orientada [67].

La dinámica de crecimiento de la película delgada sobre el sustrato suele estar dominada por la topografía de la superficie del sustrato y la temperatura del mismo, donde los átomos a medida que se depositan en el sustrato pueden ser reevaporados, difundir sobre la superficie o nuclearse con otros átomos. Es necesario elegir la temperatura del sustrato de tal modo que se evite la interdifusión entre átomos de la película delgada y del sustrato, favoreciéndose la interdifusión a temperaturas altas. En películas delgadas de óxidos complejos se suelen dar tres tipos de crecimiento: la nucleación y crecimiento tridimensional en islas, el crecimiento bidimensional en capas y el crecimiento del tipo Stranski-Krastinov que consiste primero en un crecimiento bidimensional en capas y luego un crecimiento en islas. El tipo de crecimiento depende, además



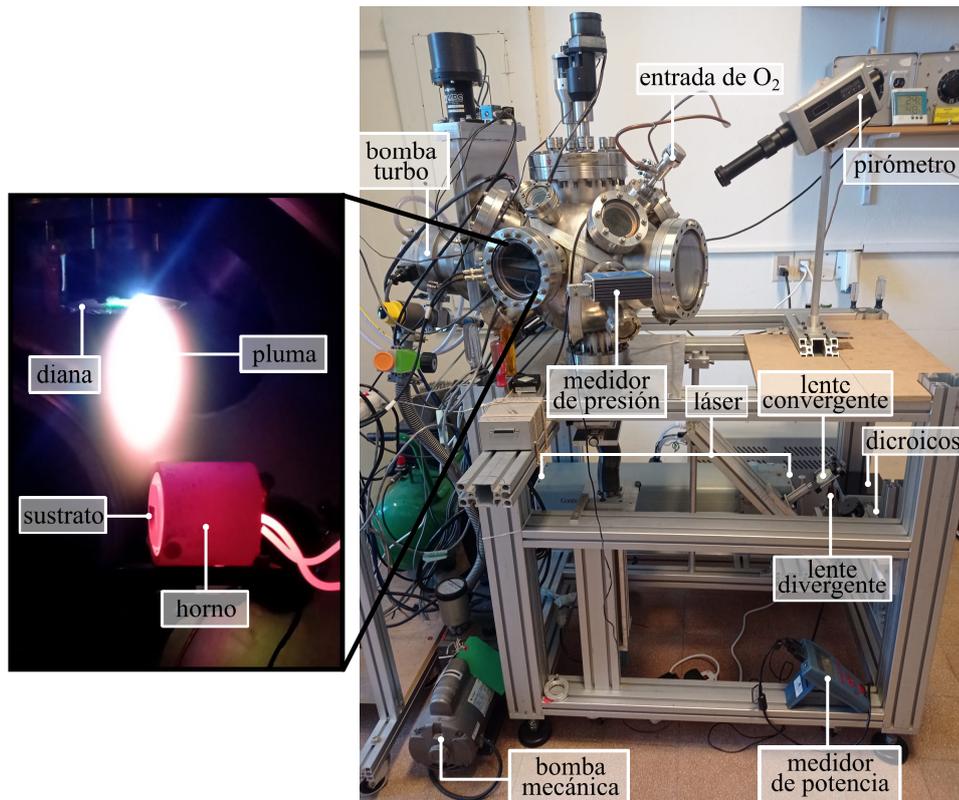
**Figura 3.2:** Temperatura crítica de películas de YBCO en función de la temperatura del sustrato para diferentes sustratos. Extraído de [69].

de la naturaleza del material, de la energía de la interfase entre el sustrato y la película y de la energía térmica [68].

Para el crecimiento de YBCO se han utilizado diferentes sustratos, siendo de los más utilizados  $SrTiO_3$  (STO),  $MgO$ ,  $LaAlO_3$ ,  $SrLaAlO_4$  (SLAO), entre otros. En la figura 3.2 se muestra la dependencia de la temperatura crítica de películas delgadas de YBCO crecidas sobre distintos sustratos a diferentes temperaturas, observándose que la temperatura del sustrato que maximiza la temperatura crítica depende del sustrato [69].

### 3.1.2. Sistema PLD utilizado

El sistema PLD utilizado en esta tesis se muestra en la fotografía de la figura 3.3, donde se puede ver la cámara de vacío, el sistema para el vaciado de la cámara (bombas mecánica y turbo), los sensores de presión y temperatura, junto con el láser y el sistema óptico para enfocar al láser en la diana. El sistema óptico se puede observar en la parte inferior de la fotografía de la figura 3.3 y consiste en un láser pulsado de Nd:YAG (Surelite EX, Amplitude) con un cristal que emite luz de  $1064\text{ nm}$  de longitud de onda y al adaptar el sistema con dos generadores de armónicos denominados segundo y cuarto armónico, permite dividir la longitud de onda en cuatro, obteniendo un haz de  $266\text{ nm}$  (en el rango del ultravioleta como es necesario para estos materiales). El láser pasa por una lente divergente e incide en dos espejos dicróicos que separan la



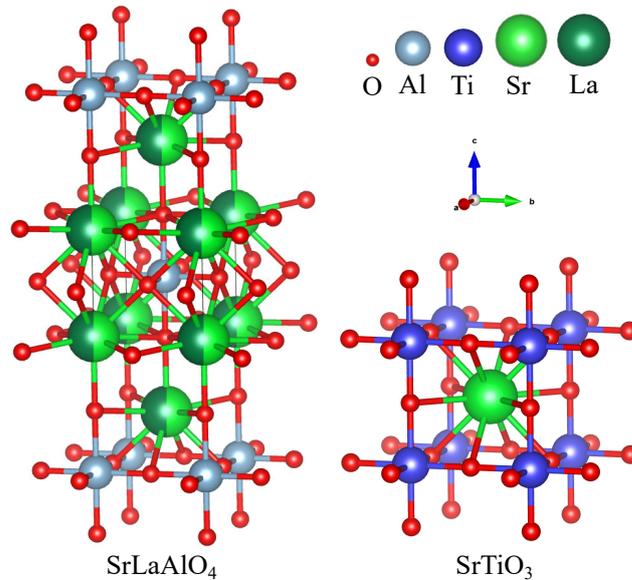
**Figura 3.3:** Fotografía del sistema PLD utilizado, indicándose sus principales componentes.

radiación ultravioleta y sirven para desviar el camino del haz hacia la cámara de vacío, para luego pasar por una lente convergente que focaliza el haz en la diana pasando por una ventana de cuarzo (transparente en el ultravioleta). La energía del láser puede medirse antes de entrar a la cámara de vacío con un medidor de potencia NOVA II OPHIR.

El interior de la cámara es vaciado por medio de una bomba mecánica encargada de hacer el vacío inicial hasta la decenas de  $mTorr$ , y una bomba turbo necesaria para alcanzar un ultravacío de hasta  $10^{-9} Torr$ . Es posible trabajar en una atmósfera de  $O_2$  manteniendo un flujo constante del mismo, pudiéndose medir la presión  $O_2$  en la cámara mediante un sensor de presión MKS 275. Dentro de la cámara se encuentra la diana que gira por medio de un sistema de motores y el sustrato se encuentra en la superficie de un horno en geometría off-axis (superficie del sustrato perpendicular a la superficie de la diana). El horno consiste en una resistencia eléctrica que se calienta por efecto Joule utilizando una fuente de corriente QJE PS3010. La temperatura del horno es monitoreada de dos formas: mediante una termocupla en el interior del

horno y un pirómetro óptico KTL-PA que mide la temperatura en la superficie del sustrato.

Se utilizó una diana policristalina de YBCO de la empresa SurfaceNet con 99.99 % de pureza, con diámetro de 1 pulgada y espesor de 1/8 de pulgada. Se utilizaron dos tipos de sustratos para el crecimiento de YBCO, siendo estos monocristales de  $SrTiO_3$  (STO) y  $SrLaAlO_4$  (SLAO) de la empresa SurfaceNet, crecidos en la dirección [100] y [001] respectivamente, presentando dimensiones de  $5mm \times 5mm \times 0.5mm$  para el STO y  $5mm \times 5mm \times 0.33mm$  para el SLAO. En la figura 3.4 se muestran las estructuras cristalinas del STO y el SLAO. El STO se eligió porque es un sustrato usual en el crecimiento de YBCO mediante PLD, posee un bajo costo y se cuenta con experiencia previa trabajando con dicho sustrato en el sistema PLD utilizado. El SLAO fue elegido porque posee una estructura tetragonal con los parámetros de red  $a = b = 3.754 \text{ \AA}$ , los cuales son menores que los parámetros de red  $a$  y  $b$  del YBCO, siendo un buen candidato para generar un strain epitaxial de compresión en el plano, efecto contrario al provocado por el STO debido a que su parámetro de red es mayor, siendo  $a = 3.905 \text{ \AA}$  [71]. Además, el SLAO fue elegido frente a otros sustratos que generan compresión en el plano ya que el mismo no presenta twinning por ser tetragonal, no posee transiciones de fase estructurales en un amplio rango



**Figura 3.4:** Estructura cristalina de los sustratos utilizados. El  $SrLaAlO_4$  (SLAO) posee una estructura tetragonal con parámetros de red  $a = b = 3.754 \text{ \AA}$  y  $c = 12.63 \text{ \AA}$  [70], mientras que el  $SrTiO_3$  (STO) posee una estructura cúbica con parámetro de red  $a = 3.905 \text{ \AA}$  [71].

de temperaturas y su coeficiente de expansión térmico es comparable con el del YBCO [29].

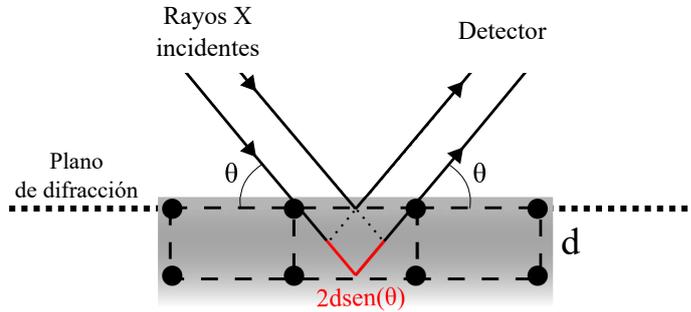
Para cada deposición, la energía del láser fue de aproximadamente  $96 \text{ mJ}$ , con una frecuencia de pulsos de  $3.3 \text{ Hz}$ . Se trabajó en una atmósfera de  $300 \text{ mTorr}$  de presión en flujo de  $O_2$ , habiendo hecho antes un vacío de base de  $\approx 10^{-7} \text{ Torr}$  para limpiar la cámara y eliminar posibles impurezas. La temperatura del sustrato y la distancia de la diana al sustrato se optimizaron para cada tipo de sustrato, variando en un rango de  $670 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $720 \text{ }^\circ\text{C}$  y de  $2 \text{ cm}$  a  $4 \text{ cm}$ . Dentro de la misma cámara y luego de cada deposición, se realizó un recocido (también denominado annealing) por media hora con  $\approx 700 \text{ Torr}$  de  $O_2$  a una temperatura de aproximadamente  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , temperatura cercana y por debajo a la transición estructural tetragonal-ortorrómbica del YBCO. El recocido se realiza con el fin de que se produzca la transición a la estructura ortorrómbica, permitiendo la interdifusión de oxígeno dentro del material e incrementando la homogeneidad en la distribución del oxígeno en la muestra, es decir, para asegurar el nivel óptimo de oxígeno en las cadenas.

## 3.2. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X ha sido ampliamente utilizada como la principal técnica de caracterización estructural de materiales a lo largo de más de un siglo, desde que en 1913, William Henry Bragg y Lawrence Bragg descubrieran que los sólidos cristalinos presentan reflexiones intensas de radiación a ciertos ángulos de incidencia, en contraste al comportamiento que presentan los líquidos [72].

Con la difracción de rayos X es posible estudiar la estructura de redes cristalinas, debido a que la longitud de onda de los rayos X se encuentra en el rango de los  $10 \text{ pm}$  a los  $10 \text{ nm}$ , distancias conmensurables con las distancias interatómicas. Esta técnica no solo permite determinar estructuras cristalinas, también es una técnica con la cual se pueden estudiar propiedades de los materiales tales como el tamaño de grano, las deformaciones de la red, los defectos estructurales, la mezcla de fases, entre otras. La naturaleza no destructiva de la técnica junto con la posibilidad de estudiar diferentes propiedades, hace que la difracción de rayos X sea el principal método de caracterización en Física del Estado Sólido [73].

Existen una variedad de dispositivos de difracción de rayos X con diferentes



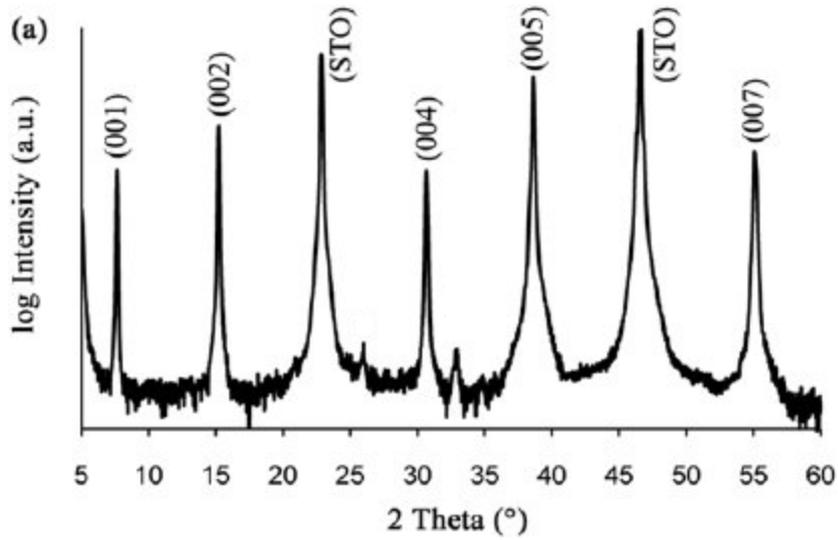
**Figura 3.5:** Diagrama ilustrativo de una difracción de rayos X por una muestra con los planos cristalinos en la geometría de Bragg-Brentano.

geometrías, una de las más utilizadas es la geometría de Bragg-Brentano. La misma se muestra en la figura 3.5 y consiste en hacer incidir un haz de rayos X con una longitud de onda definida formando un ángulo  $\theta$  con la superficie de la muestra, y medir la intensidad de los rayos X dispersados a un ángulo de desviación de  $2\theta$ . Si se considera que la muestra es cristalina, se observará un patrón de difracción que puede ser explicado por la interferencia constructiva y destructiva de los rayos X dispersados por los planos cristalinos que se encuentran en geometría especular, es decir, los planos cristalinos paralelos a la superficie de la muestra.

Si se trabaja en la geometría de Bragg-Brentano, donde el haz incidente de rayos X forma un ángulo  $\theta$  con la familia de planos con índice de Miller  $(hkl)$  [74] y se mide la intensidad de los rayos X dispersados a un ángulo de  $2\theta$ , la diferencia de caminos de los rayos X dispersados por dos planos de átomos contiguos es  $2d_{hkl}\text{sen}(\theta)$ , siendo  $d_{hkl}$  la distancia entre planos de la familia  $(hkl)$ . La interferencia constructiva se dará cuando la diferencia de caminos sea un múltiplo entero de longitudes de onda, por los que los máximos de intensidad en el patrón de difracción estarán en los ángulos  $\theta_{hkl}$  que cumplen la ecuación 3.1, donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X utilizados y  $n$  un número entero llamado orden de difracción.

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}(\theta_{hkl}) \quad (3.1)$$

A la ecuación 3.1 se la conoce como ley de Bragg y se utiliza para determinar la distancia entre familias de planos, ya que cada máximo de intensidad en el patrón de difracción corresponderá a algún orden de difracción de alguna



**Figura 3.6:** Difractograma de rayos X experimental de una película delgada de YBCO crecida sobre STO. El mismo se obtuvo mediante un difractómetro de polvos. Extraído de [75].

familia de planos en particular. Como ejemplo, en la figura 3.6 se muestra un patrón de difracción experimental de una película delgada de YBCO crecida sobre STO, donde solo se observan las reflexiones de la familia de planos  $(00l)$  debido a que la película delgada se creció en la dirección del eje  $c$ , por lo que la distancia entre planos será el parámetro de red  $c$  [76]. Dicho difractograma se obtuvo mediante un difractómetro de polvos, donde la superficie de la película delgada y por ende, los planos  $(00l)$ , se encuentran en geometría especular.

Los espectros de difracción que se obtuvieron en este trabajo fueron barridos  $\theta - 2\theta$  realizados con un difractómetro de polvos Philips PW 1840. La fuente de rayos X que utiliza el difractómetro es la radiación de la línea  $K\alpha$  del Cobre que posee una longitud de onda de  $1.5406 \text{ \AA}$  producida por medio de un tubo de rayos X con un anticátodo de Cobre, al cual se lo excitó con  $30 \text{ kV}$  y  $40 \text{ mA}$ . Todos los espectros fueron realizados variando  $2\theta$  entre  $5^\circ$  y  $105^\circ$ , con un paso de  $0.01^\circ/\text{s}$ , un tiempo de integración de  $5 \text{ s}$  y un slit de  $0.2 \text{ mm}$ .

La técnica de difracción de rayos X para el estudio de películas delgadas orientadas permite determinar el parámetro de red en la dirección de crecimiento, el strain (variaciones del parámetro de red respecto al valor esperado), la longitud de coherencia cristalina y el microstrain. Estas variables y los métodos para determinarlas a partir de los difractogramas de rayos X son explicados

en las siguientes subsecciones.

### 3.2.1. Determinación del parámetro de red y del strain

Los parámetros de red pueden obtenerse utilizando la ley de Bragg para ciertos máximos de difracción, por ejemplo, si se consideran la familia de planos  $(00l)$  y sus ángulos de Bragg  $\theta_{00l}$ , se puede determinar el parámetro de red  $c$ . Conocer la dependencia en  $\theta$  del error en la medición de  $\theta_{00l}$ , permite estudiar la precisión con la que se puede determinar  $c$ . Las fuentes más importantes de errores sistemáticos en el cálculo de  $c$  mediante la ley de Bragg son las siguientes: utilizar una muestra plana, baja absorción de la muestra, divergencia del haz de rayos X incidente, desplazamiento vertical de la muestra respecto al plano de difracción, etc. Las primeras fuentes de error mencionadas son compensadas experimentalmente, pero la última fuente de error mencionada suele tener un impacto mayor a las restantes y se puede demostrar que el error  $\Delta c_l$  en el  $c_l$  determinado por la ley de Bragg para el ángulo  $\theta_{00l}$  sigue la ecuación 3.2, donde  $c_0$  es el valor del parámetro de red sin el error de desplazamiento,  $D$  es el desplazamiento vertical de la muestra respecto al plano de difracción y  $R$  la distancia entre la muestra y el detector [77].

$$\frac{\Delta c_l}{c_0} = \frac{c_l - c_0}{c_0} = -\frac{D \cos^2(\theta_{00l})}{R \operatorname{sen}(\theta_{00l})} \quad (3.2)$$

De la ecuación 3.2 puede verse que el error por desplazamiento es mayor a ángulos pequeños y que no tiene efecto a un ángulo de  $\pi/2$ . Además, existe una dependencia lineal de  $c_l$  con  $\frac{\cos^2(\theta_{00l})}{\operatorname{sen}(\theta_{00l})}$  donde el corte con el eje de las ordenadas es  $c_0$ . Teniendo en cuenta esto, un procedimiento para obtener  $c_0$  de forma precisa es el siguiente: primero se utiliza la ley de Bragg para obtener el valor de  $c_l$  para cada  $\theta_{00l}$  medido, luego se grafica  $c_l$  en función de  $\frac{\cos^2(\theta_{00l})}{\operatorname{sen}(\theta_{00l})}$  y por último se realiza una regresión lineal, donde el término independiente de la regresión será el valor de  $c_0$ .

Se ha estudiado que el procedimiento explicado anteriormente puede alcanzar una precisión del entorno de  $0,001 \text{ \AA}$ , valor significativamente menor a la precisión obtenida calculando el parámetro de red con la ley de Bragg para un ángulo de difracción particular, cuya precisión no suele superar los  $0,01 \text{ \AA}$  [77].

Si se conoce un valor de referencia,  $c_r$ , para el parámetro de red, es posible compararlo con el parámetro de red  $c_0$  que se determinó de la forma anterior-

mente explicada. Estos valores pueden diferir significativamente y una posible causa es que la muestra presente un strain inducido en su proceso de síntesis. El strain ( $\epsilon_c$ ) en el eje principal  $c$  se define con la ecuación 3.3.

$$\epsilon_c = \frac{c_0 - c_r}{c_r} \times 100 \% \quad (3.3)$$

En general, el strain tiene origen en diferentes mecanismos que se dan durante la síntesis de un material. En la deposición de películas delgadas, las mayores fuentes de strain suelen ser el desajuste (mismatch) de la red cristalina del material y la red cristalina del sustrato (strain epitaxial), las tensiones generadas entre los granos en el crecimiento y nucleación de los mismos (strain residual), la diferencia entre el coeficiente de expansión térmica entre la película delgada y el sustrato (strain térmico), etc.

Si se considera un strain isotrópico en el plano, el strain epitaxial máximo en el plano  $\epsilon_{\parallel e}$  puede calcularse mediante la fórmula 3.4, donde  $a_p$  y  $a_s$  son los parámetros de red en el plano de la película y del sustrato respectivamente. Por ejemplo, usando la expresión 3.4 y los parámetros de red correspondientes, se puede ver que en el YBCO sobre STO el strain epitaxial en el plano puede llegar a 2.2 %, mientras que en YBCO sobre SLAO puede ser de hasta  $-4.0$  %.

$$\epsilon_{\parallel e} = \frac{a_s - a_p}{a_p} \times 100 \% \quad (3.4)$$

El strain térmico en el plano  $\epsilon_{\parallel t}$  se obtiene mediante la formula 3.5, donde  $\alpha_p$  y  $\alpha_s$  son los coeficientes de expansión térmica y  $\Delta T$  la diferencia entre la temperatura de deposición y la temperatura ambiente [78]. Por ejemplo, para el YBCO sobre SLAO este strain puede llegar a ser de hasta 0.4 %, donde se supuso una diferencia de temperatura de 670 °C y se utilizaron los valores  $\alpha_p = 7.55 \times 10^{-6} K^{-1}$  y  $\alpha_s = 13.5 \times 10^{-6} K^{-1}$  [30].

$$\epsilon_{\parallel t} = (\alpha_p - \alpha_s)\Delta T \times 100 \% \quad (3.5)$$

A través la teoría de la elasticidad lineal y considerando un strain isotrópico en el plano junto con que no se aplica un strain mecánico en la dirección perpendicular al plano, el strain en la dirección de crecimiento de la película  $\epsilon_{\perp}$ , se relaciona con el strain en el plano  $\epsilon_{\parallel}$  según la fórmula 3.6, donde  $\nu$  es el coeficiente de Poisson de la película delgada.

$$\epsilon_{\perp} = \frac{-2\nu}{1-\nu}\epsilon_{\parallel} \quad (3.6)$$

Conociendo los valores máximos antes calculados para el strain epitaxial en el plano para YBCO sobre STO y SLAO, y que el coeficiente de Poisson del YBCO es  $\nu = 0.3$  [30], por medio de la ecuación 3.6 puede verse que el strain epitaxial perpendicular a la superficie del sustrato es, como máximo,  $-1.7\%$  en el caso del STO y  $2.9\%$  en el caso del SLAO.

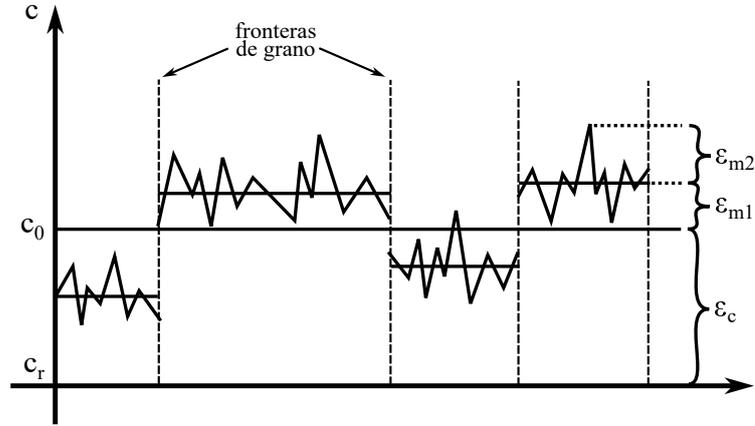
### 3.2.2. Determinación de la longitud de coherencia cristalina y del microstrain

Como se observa en el difractograma de la figura 3.6 los picos de las reflexiones poseen un determinado ancho. Este ancho se debe principalmente a tres contribuciones: ancho instrumental, longitud de coherencia cristalina y microstrain de la muestra.

El ancho instrumental ( $FWHM_i$ ) refiere a la contribución al ancho de diferentes factores asociadas al instrumento de medida. Suele tener componentes debidas a la divergencia de los haces incidentes y difractados, al tamaño finito de la fuente de radiación, a que la radiación no es perfectamente monocromática, entre otros. En general los equipos poseen una calibración del ancho instrumental, sin embargo este ancho puede determinarse utilizando un monocristal macroscópico y sin defectos, de modo que el ancho de sus picos de difracción se corresponda con el ancho instrumental.

La longitud de coherencia cristalina ( $L_c$ ) se define como la distancia a la cual la función de correlación espacial entre dos planos cristalinos posee un ancho comparable al parámetro de red, es decir, cuando la incertidumbre de la posición relativa entre planos es tan grande que es comparable con el parámetro de red, perdiéndose la periodicidad. A distancias mutuas cada vez mayores, los planos están cada vez menos correlacionados y esta pérdida de correlación puede deberse a defectos aleatorios, dislocaciones, fronteras de grano, entre otros, por lo que bajo ciertas condiciones,  $L_c$  se suele identificar como el tamaño de grano.

La ley de Scherrer establece que el ancho a mitad de altura de un pico de difracción debido a la coherencia cristalina ( $FWHM_l$ ) se relaciona con  $L_c$  según la ecuación 3.7, donde  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X utilizados y



**Figura 3.7:** Representación gráfica para diferenciar el strain ( $\epsilon_c$ ) y el microstrain ( $\epsilon_m$ ).  $\epsilon_c$  es el strain promedio de toda la muestra, mientras que  $\epsilon_{m1}$  es el strain promedio en un grano y  $\epsilon_{m2}$  la fluctuación del strain dentro de ese grano. A  $\epsilon_m$  lo componen  $\epsilon_{m1}$  y  $\epsilon_{m2}$ . Extraído y modificado de [79].

$\theta_{hkl}$  el ángulo al cual se da el pico de difracción, observándose que el  $FWHM_l$  aumenta a medida que aumenta el ángulo. Entonces, la ley de Scherrer permite calcular un valor para  $L_c$  conociendo el ancho a mitad altura de por lo menos un pico, pero como se dijo antes, el microstrain también afecta al perfil del pico [77].

$$FWHM_l = \frac{0.9\lambda}{L_c \cos(\theta_{hkl})} \quad (3.7)$$

El strain calculado con la ecuación 3.3 es un strain promedio de toda la muestra, ya que que el parámetro de red  $c_0$  obtenido con el procedimiento descrito en la sección 3.2.1 es un promedio del valor del parámetro de red  $c$  que poseen distintas regiones o granos de la muestra. En la muestra pueden haber regiones con distintos valores de parámetro de red  $c$ , es decir, granos con distintos valores de strain y se conoce como microstrain  $\epsilon_m$  a la fluctuación del valor de strain respecto al strain  $\epsilon_c$  [79]. En general, el microstrain posee dos componentes, el strain promedio dentro de toda una región o grano y las fluctuaciones de strain a lo largo de esa región. La figura 3.7 representa gráficamente la diferencia entre strain y microstrain. Puede demostrarse que la contribución del microstrain al ancho a mitad de altura ( $FWHM_m$ ) de los picos de difracción sigue la ecuación 3.8 [80].

$$FWHM_m = 4\epsilon_m \tan(\theta_{hkl}) \quad (3.8)$$

La forma de los picos medidos estará dada por la convolución de las funciones que definen el perfil del pico para cada una de las tres contribuciones. En general, la función del aporte instrumental y del microstrain al perfil del pico es una función Gaussiana, mientras que el aporte de la longitud de coherencia cristalina sigue una función Lorentziana. Esto dificulta el estudio de los perfiles de los picos de difracción, ya que se debe hacer una deconvolución adecuada para determinar el peso de cada contribución. Si solo se considera el ancho a mitad de altura, se ve que cada una de las contribuciones al mismo, puede modelarse como el ancho a mitad altura de una función Lorentziana [80].

Si se considera que los tres aportes son de forma Lorentziana, el FWHM medido de cada pico de difracción estará dado por la ecuación 3.9, donde  $FWHM_i$  es el aporte instrumental,  $FWHM_l$  la contribución debida a la longitud de coherencia cristalina y  $FWHM_m$  el aporte del microstrain.

$$FWHM = FWHM_i + FWHM_l + FWHM_m \quad (3.9)$$

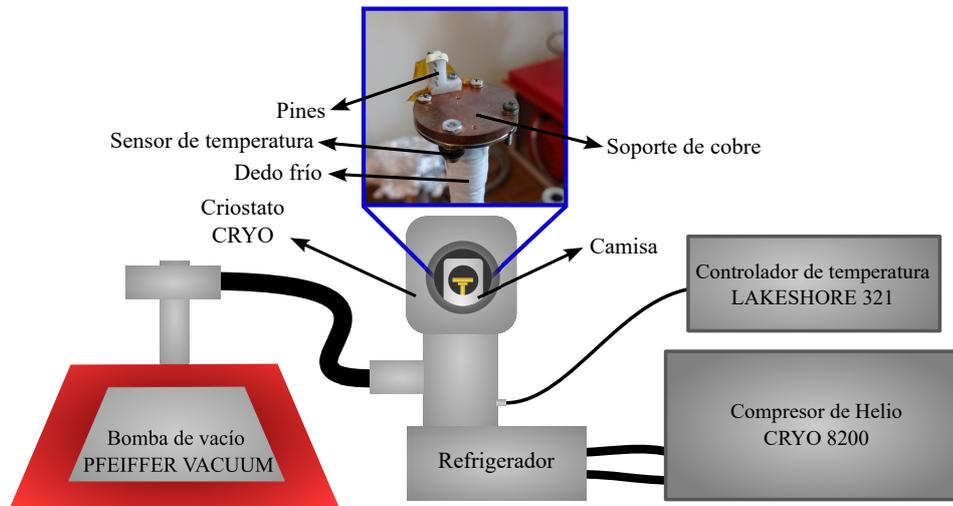
Si la expresión 3.9 se combina con la ley de Scherrer y la ecuación 3.8, se obtiene la ecuación 3.10, que relaciona linealmente  $(FWHM - FWHM_i)\cos(\theta_{hkl})$  con  $\text{sen}(\theta_{hkl})$  y cuya pendiente es proporcional al microstrain de la muestra y el término independiente permite obtener la longitud de coherencia cristalina.

$$(FWHM - FWHM_i)\cos(\theta_{hkl}) = 4\epsilon_m \text{sen}(\theta_{hkl}) + \frac{0.9\lambda}{L_c} \quad (3.10)$$

En este trabajo, la determinación de la longitud de coherencia cristalina y del microstrain en la dirección de crecimiento de las películas delgadas se hizo empleado la ecuación 3.10 y utilizando las reflexiones  $(00l)$  de cada muestra. Este método se lo conoce como gráficos de Williamson-Hall [81]. Para hallar el ancho instrumental  $FWHM_i$  se usaron los anchos de los picos de difracción de los dos sustratos STO y SLAO, obteniéndose una relación de  $FWHM_i$  con  $\theta$ . Se usaron los sustratos ya que los mismos son monocristales de un espesor suficiente tal que pueden ser considerados infinitos y porque presentan una buena calidad cristalina.

### 3.3. Medidas a bajas temperaturas

Como se vio anteriormente, el YBCO posee una  $T_c$  de aproximadamente 90 K, por lo que para estudiar las propiedades superconductoras del mismo,



**Figura 3.8:** Diagrama ilustrativo del sistema criogénico utilizado en este trabajo, junto con una fotografía del interior del mismo.

es necesario poder alcanzar temperaturas por debajo de dicho valor. Esto se logra utilizando un sistema criogénico que sea capaz de mantener y regular la temperatura de forma controlada desde temperatura ambiente hasta una temperatura por debajo de  $T_c$ .

En este trabajo se utilizó el sistema criogénico que se ilustra en la figura 3.8. El mismo consta de un criostato de ciclo cerrado de helio de la marca CRYO y un compresor de helio modelo 8200 CRYO. A través del ciclo termodinámico Gifford-McMahon se enfría el helio, el cual intercambia calor con un dedo frío que se encuentra en el interior del criostato. La muestra se coloca encima del dedo frío, próxima a un diodo de silicio que actúa como sensor de temperatura. Para que el intercambio de calor entre el dedo frío y la muestra sea eficiente es necesario que el interior del criostato se encuentre en alto vacío y para ello se utiliza una bomba de vacío HI-CUBE (PFEIFFER VACUUM) capaz de alcanzar presiones de  $10^{-7}$  mbar.

Para que el cambio de temperatura dentro del criostato pueda ser controlado y medido, el sistema cuenta con un controlador de temperatura LAKESHORE 321, el cual se encuentra conectado a una resistencia eléctrica enrollada en el dedo frío. La resistencia funciona como un calefactor que entrega calor al dedo frío, la cantidad de calor se regula mediante un sistema PID utilizando la información que lee el sensor de temperatura. Esto permite regular la tasa de variación de temperatura del sistema e incluso mantener el sistema a una temperatura fija. Para asegurarse de que la muestra se encuentre en estado

de equilibrio térmico y que la temperatura medida por el sensor represente la temperatura real de la muestra, se trabajó con una tasa de variación de temperatura de  $1\text{ K}/\text{min}$ .

En la figura 3.8 también se muestra una fotografía del interior del criostato donde se observa el soporte de cobre que se encuentra en contacto con el dedo frío y los pines de conexión eléctrica con el exterior del criostato. Sobre este soporte se coloca la muestra a medir, junto con lo necesario según el tipo de medida a realizar. A continuación, se detalla el procedimiento seguido y el instrumental utilizado para las medidas de resistencia eléctrica y susceptibilidad magnética AC en función de la temperatura.

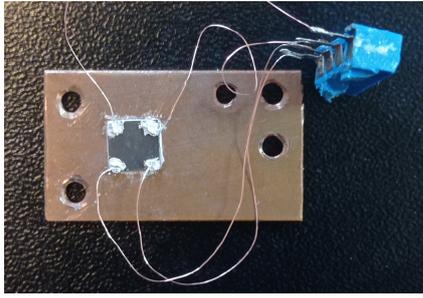
### 3.3.1. Medidas de resistencia eléctrica

Para la medición de resistencias pequeñas de forma precisa se suele utilizar el método de cuatro puntas o método de Kelvin [82]. Dicho método permite medir la resistencia de una muestra eliminando las contribuciones de la resistencia del cableado y los potenciales de contacto, por lo que se vuelve útil a la hora de medir resistencias pequeñas.

El método de las cuatro puntas consiste en hacer cuatro contactos sobre la muestra a medir, dos contactos exteriores por los cuales se hace circular una corriente eléctrica y dos contactos interiores entre los cuales se mide la diferencia de potencial eléctrico generado por dicha corriente. Si se hace la experiencia imponiendo una corriente en un sentido y luego en sentido contrario (modo delta), el promedio de las diferencias de potencial eléctrico no tendrá las contribuciones debidas a las resistencia de los cables y contactos, y tampoco la contribución debido a un gradiente de temperatura en la muestra y en los cables utilizados [82].

En la figura 3.9 se muestra una fotografía de una de las muestras de YBCO/SLAO con contactos realizados para medirle la resistencia eléctrica. A su vez, las muestras fueron adheridas con pintura de plata (Electroquímica DELTA) a un soporte de cobre para mejorar el contacto térmico con el dedo frío del criostato. Los contactos eléctricos en la muestra fueron realizados con la misma pintura de plata y cables de cobre de  $0.25\text{ mm}$  de diámetro que se soldaron a un conector que se conecta a los pines eléctricos (señalados en la figura 3.8) que se comunican con el exterior del criostato.

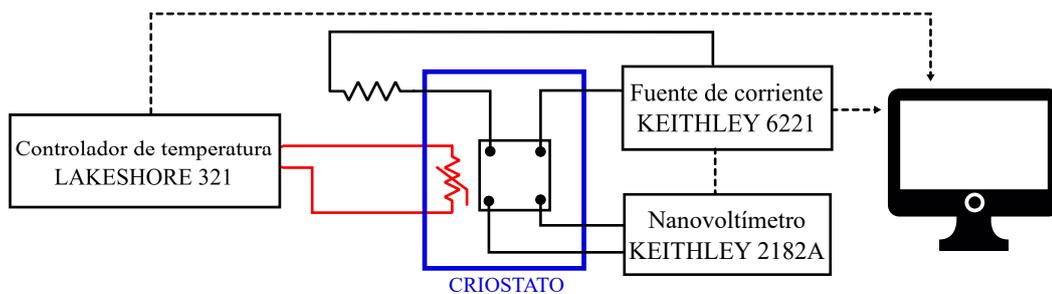
La fuente de corriente utilizada fue una fuente Keithley 6221 y la medición



**Figura 3.9:** Muestra de YBCO sobre SLAO con los contactos realizados para medir la resistencia eléctrica con el método de las cuatro puntas.

de la diferencia de potencial eléctrico se hizo con un nanovoltímetro Keithley 2182. La fuente y el nanovoltímetro operan de forma conjunta en el modo delta. La fuente de corriente se conectó en serie a una resistencia de  $470 \Omega$  y a la muestra, mientras que el nanovoltímetro se conectó directamente a los otros dos contactos de la muestra. Se trabajó imponiendo una corriente de  $1 \text{ mA}$  y la precisión del nanovoltímetro es de  $10 \text{ nV}$ . Un esquema de bloques del dispositivo experimental se muestra en la figura 3.10.

El procedimiento general de toma de datos consistió en descender la temperatura hasta  $100 \text{ K}$  a una tasa de no más de  $3 \text{ K/min}$ , esperar un mínimo de  $20 \text{ min}$  para estabilizar la temperatura y luego bajar la temperatura a una tasa de  $1 \text{ K/min}$  hasta  $70 \text{ K}$ , para nuevamente estabilizar por  $20 \text{ min}$  y subir la temperatura a una tasa de  $1 \text{ K/min}$ . Se registró la temperatura y el voltaje medido por el nanovoltímetro en todo momento mediante un programa diseñado en LabView que permite registrar el voltaje en función de la temperatura. De esta manera se obtuvieron curvas de resistencia eléctrica en función de la temperatura para las bajadas y subidas de temperatura, presentando en esta tesis las medidas registradas durante la subida.



**Figura 3.10:** Diagrama de bloques mostrando el dispositivo experimental para la medición de la resistencia eléctrica en función de la temperatura.

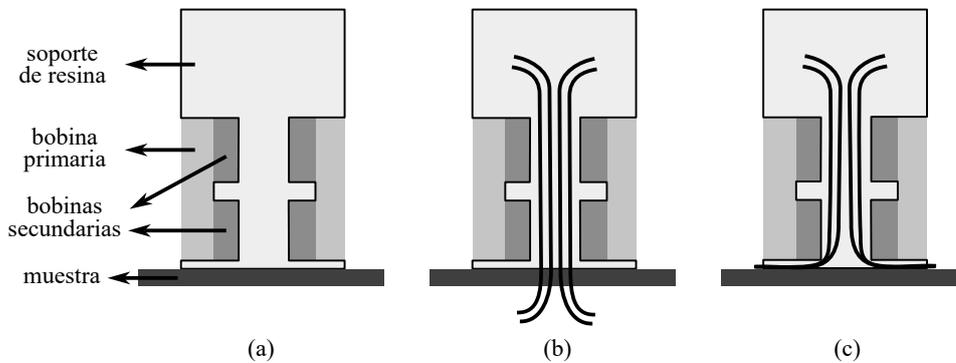
### 3.3.2. Medidas de susceptibilidad magnética AC

Como se vio anteriormente, los superconductores son diamagnetos, por lo que es de gran utilidad medir el comportamiento de la susceptibilidad magnética AC en función de la temperatura. Para ello, se utilizó un susceptómetro que consiste en una bobina primaria y dos bobinas secundarias iguales conectadas en serie y enrolladas en oposición, dispuestas como se muestra en el diagrama de la figura 3.11a, donde la bobina primaria se enrolla sobre las dos secundarias. El mismo está diseñado para ser usado apoyándolo sobre la muestra a medir y para ser colocado en el interior del criostato antes presentado.

Por la bobina primaria del susceptómetro se hace circular una corriente AC, generando así un campo magnético AC que inducirá una diferencia de potencial eléctrico en las bobinas secundarias. Según la ley de Faraday, el voltaje inducido en los extremos de las dos bobinas está dado por la ecuación 3.11, siendo  $M_{P1}$  y  $M_{P2}$  la inductancia mutua entre la bobina primaria y cada una de las bobinas secundarias,  $\Phi_M$  el flujo magnético y donde se consideró que la corriente en la bobina primaria es de la forma  $I(t) = I_0 \text{sen}(\omega t + \psi)$ .

$$V_s(t) = -\frac{d\Phi_M}{dt} = -M_{P1}I_0\cos(\omega t + \psi) + M_{P2}I_0\cos(\omega t + \psi) \quad (3.11)$$

Si las bobinas secundarias son iguales y la muestra a medir no es magnética, el flujo de campo magnético que atraviesa cada bobina secundaria es el mismo por lo que  $M_{P1} = M_{P2}$  y entonces  $V_s(t)$  es nulo (figura 3.11b). Pero si la muestra posee diamagnetismo (figura 3.11c) o algún otro comportamiento



**Figura 3.11:** En (a) se presenta un diagrama ilustrativo del susceptómetro utilizado. Se representa el comportamiento de las líneas de campo magnético para una muestra no magnética (b) y para una muestra diamagnética (c).

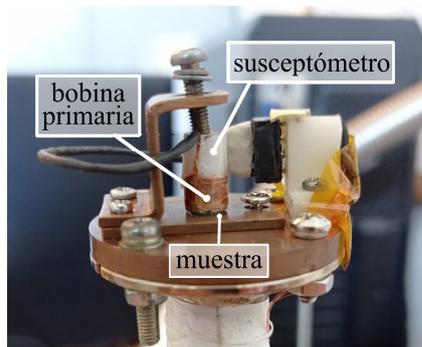
magnético, la inductancia mutua de la bobina secundaria más próxima a la muestra ( $M_{P2}$ ) será diferente a  $M_{P1}$ . En el caso del diamagnetismo,  $M_{P2}$  estará dada por la ecuación 3.12, donde  $\chi$  es la susceptibilidad magnética de la muestra y  $C$  un factor geométrico.

$$M_{P2} = (1 + C\chi)M_{P1} \quad (3.12)$$

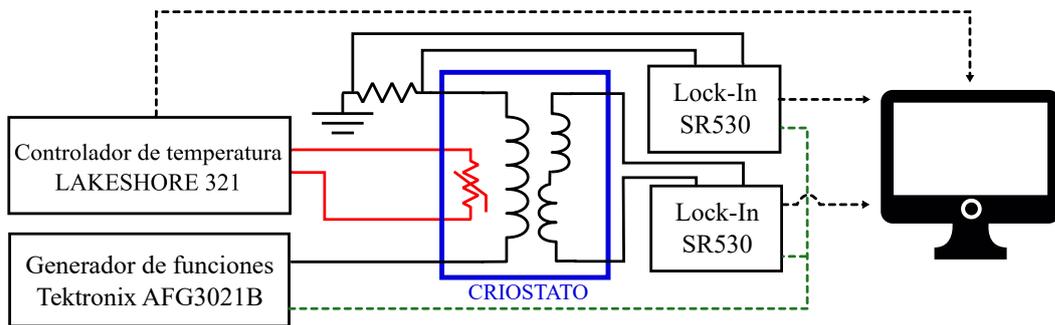
Sustituyendo la ecuación 3.12 en la ecuación 3.11, se obtiene que  $V_s(t)$  es proporcional a  $\chi$ , tal como muestra la ecuación 3.13. Por lo que si se mide la componente de  $V_s(t)$  en fase con el voltaje en el bobinado primario, se estará midiendo un voltaje proporcional a la parte real de  $\chi$ , mientras que la componente a  $90^\circ$  del voltaje será proporcional a la parte imaginaria de  $\chi$ . Se denomina susceptibilidad magnética AC efectiva a  $V_s(t)/I_0$  ya que dicha cantidad es proporcional a  $\chi$ .

$$V_s(t) = \chi C M_{P1} I_0 \cos(\omega t + \psi) \quad (3.13)$$

En la figura 3.12 se muestra el susceptómetro empleado en este trabajo, en el interior del criostato y con una muestra para ser medida. La bobina primaria se conectó en serie con una resistencia de referencia de  $470 \Omega$  y se excitó con una señal sinusoidal de amplitud  $400 \text{ mV}_{pp}$  y frecuencia  $1007 \text{ Hz}$  proveniente de un generador de funciones Tektronix AFG3021B. Para conocer la corriente que circula en la bobina primaria se midió el voltaje en la resistencia de referencia utilizando un Lock-In SR530. Como se dijo anteriormente, se debe poder separar la parte en fase y en cuadratura del voltaje inducido en las bobinas secundarias, es por ello que se utilizó un segundo Lock-In para medirlo, que toma como referencia la señal TTL del generador de funciones



**Figura 3.12:** Fotografía del susceptómetro utilizado en el interior del criostato.



**Figura 3.13:** Diagrama de bloques mostrando el dispositivo experimental para la medición de la susceptibilidad magnética AC en función de la temperatura.

utilizado, para deducir la fase correctamente. Un diagrama de bloques del circuito utilizado se muestra en la figura 3.13.

El procedimiento general de toma de datos implementado fue el mismo que el seguido para la toma de medidas resistivas. Se registró la temperatura y el voltaje en la resistencia y en las bobinas secundarias en todo momento mediante un programa diseñado en LabView que permite registrar el voltaje en las bobinas secundarias en fase y en cuadratura en función de la temperatura, magnitudes proporcionales a la parte real e imaginaria de la susceptibilidad magnética.

### 3.4. Espectroscopía Raman y Microscopía de Fuerza Atómica

Las propiedades vibracionales de un material pueden ser estudiadas mediante espectroscopía Raman. Este tipo de espectroscopía se basa en el efecto Raman, el cual es la dispersión inelástica de fotones por moléculas o redes cristalinas. Cuando un haz de luz visible incide sobre un material, la mayoría de la luz es dispersada elásticamente, fenómeno que se conoce como dispersión Rayleigh. Pero una pequeña fracción de la luz es dispersada inelásticamente, es decir, con frecuencias diferentes a la frecuencia de la luz incidente.

Si se usa una luz monocromática, los fotones dispersados inelásticamente tendrán ciertas frecuencias definidas, estas frecuencias están dadas por la diferencia de energía entre los distintos modos vibracionales de la red cristalina (fonones) y la energía del fotón incidente. No todos los fonones son Raman activos, sino que solo aquellos modos de vibración que generan un cambio en

la polarizabilidad, en contraste a los modos activos en espectroscopía infrarroja que demandan un cambio en el momento dipolar. Es por esto que la espectroscopía Raman e infrarroja se complementan permitiendo un estudio más completo de los modos vibracionales [83].

Si se conoce el grupo de simetría espacial al cual pertenece la estructura cristalina que posee el material a estudiar, se pueden identificar los modos de simetría que son Raman activos. Entonces sabiendo los modos de vibración que son Raman activos, se conoce cuantos modos aparecerán en un espectro Raman, es decir, en una curva de intensidad de luz dispersada en función de la frecuencia de la misma. El estudio de los modos de vibración Raman activos por medio del grupo de simetría no permite determinar la energía de los fonones Raman activos, por lo tanto no permite indexar los picos de intensidad en un espectro Raman. Para ello debe recurrirse a experimentos de espectroscopía Raman con geometrías particulares donde se sepa que solo se exciten determinados modos de vibración o también recurrir a simulaciones numéricas a través de primeros principios [83].

El espectrómetro Raman empleado en este trabajo fue un WITec Alpha 300-RA, el cual permite realizar experimentos de microscopía Raman confocal, es decir, tomar una imagen Raman junto a una imagen óptica. Los espectros se midieron a temperatura ambiente usando como excitación un láser de 532 *nm* de longitud de onda cuya potencia fue ajustada para prevenir la descomposición de las muestras. El espectrómetro se usó con una red de difracción de 600 *lineas/mm* alcanzando una resolución de 4  $cm^{-1}$  y cada espectro se tomó con un tiempo de integración de 0.2 *s*. Cada imagen Raman constó de 75 x 75 espectros y se tomó como espectro final de cada muestra el promedio de todos estos espectros.

El espectrómetro utilizado posee un microscopio de fuerza atómica (AFM) incorporado, por lo que se tomaron imágenes topográficas de cada muestra operando en el modo sin contacto con un cantilever recubierto con silicio reflector con una constante de elasticidad de 42 *N/m*, cuya frecuencia de resonancia es de 285 *Hz*. Las imágenes topográficas poseen un tamaño de 5 × 5  $\mu m$  y 20 × 20  $\mu m$ . La rugosidad de las muestras se calculó como la desviación estándar de las alturas, luego de substrair el fondo previamente.



# Capítulo 4

## Optimización de parámetros de deposición

En el crecimiento de películas delgadas por PLD, como se vio en el capítulo 3, la calidad de la película delgada dependerá de los parámetros de deposición con la que fue sintetizada. Por este motivo, es importante encontrar el conjunto de parámetros de deposición que se consideren adecuados para el estudio a realizar (por ejemplo, que produzca la fase y  $T_c$  deseada), antes de realizar la serie de muestras a estudiar.

En este trabajo, se buscaron los valores óptimos de los parámetros de deposición para la temperatura del sustrato y la distancia de la diana al sustrato, tomando como variables a optimizar la temperatura crítica ( $T_{cm}$ ) y el ancho de transición ( $\Delta T_{cm}$ ) extraídos de la susceptibilidad magnética AC, junto con la presencia de la fase correcta de YBCO controlada por difracción de rayos X. La frecuencia de pulsos del láser, la presión de  $O_2$  y la energía del láser se dejaron fijas, utilizando valores de 3.3 Hz, 300 mTorr y 96 mJ respectivamente. El tiempo de deposición de todas las muestras fue de 30 minutos. El sistema PLD ya había sido utilizado para crecer YBCO sobre STO, brindando una noción de los parámetros iniciales a utilizar.

El proceso de recocido posterior al crecimiento se hizo en la misma cámara de deposición durante 30 minutos, en una atmósfera rica en  $O_2$  (700 Torr aproximadamente) y a una temperatura de 500 °C, ligeramente por debajo de la temperatura de la transición tetragonal-ortorrómbica para asegurar la correcta oxigenación de las muestras. En oportunidades anteriores a la realización de este trabajo, se evaluó el efecto de la temperatura y el tiempo de recocido,

encontrándose que temperaturas menores a 500 °C y tiempos mayores a 60 minutos empeoran la fase de YBCO.

Se comenzó optimizando la deposición de YBCO sobre STO ya que existe amplia bibliografía al respecto y el grupo ya ha trabajado con dicho sustrato. Luego, se realizó una optimización más exhaustiva sobre SLAO.

## 4.1. Deposición de YBCO sobre STO

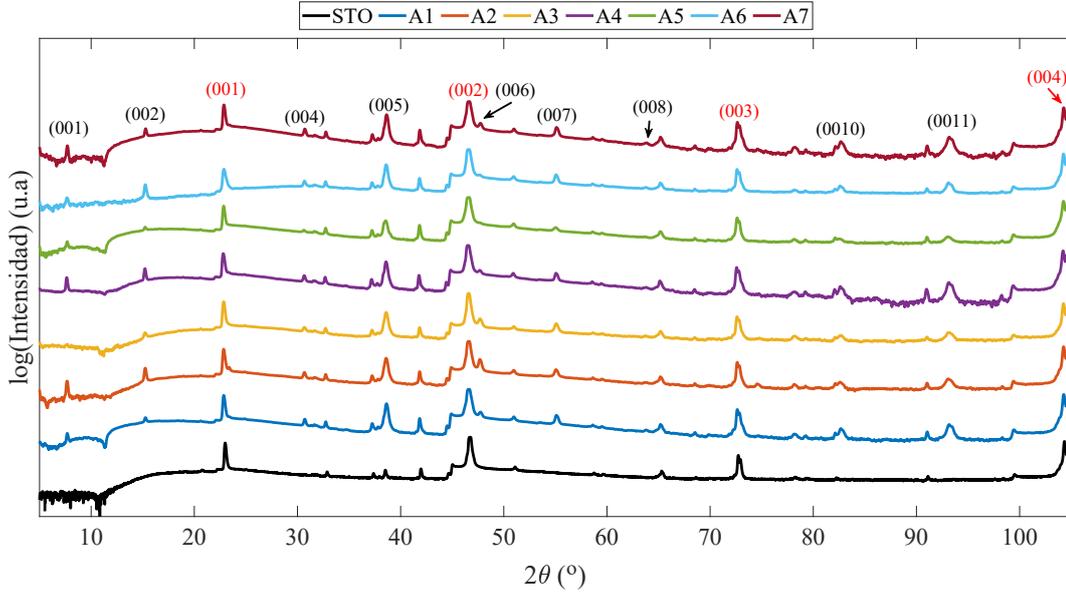
Para la deposición de YBCO sobre STO, se comenzó con un valor de temperatura de sustrato y distancia entre la diana y el sustrato basado en la experiencia previa [30]. Luego, en función de la calidad de la muestra obtenidas estos parámetros se fueron modificando.

En la tabla 4.1 se detalla el nombre de cada muestra y sus parámetros de deposición, mientras que en la figura 4.1 se presentan los difractogramas de rayos X de cada muestra en escala logarítmica, junto con el difractograma del STO. A través de la ley de Bragg se identificaron los picos presentes en los difractogramas, viéndose que en todas las muestras solo se observan reflexiones del tipo  $(00l)$ , lo que indica que las películas crecieron mayoritariamente con el eje  $c$  orientado perpendicularmente a la superficie del sustrato.

Los parámetros de red  $c$  de las muestras se determinaron con el procedimiento descrito en la sección 3.2.1, utilizando las reflexiones tales que  $l \geq 3$  ya que estas cumplen que  $\theta_{00l} > 15^\circ$ , lo que asegura la aplicabilidad del método. En la tabla 4.1 se informa el valor de  $c$  obtenido para cada muestra y en la figura 4.2 se muestra como ejemplo la gráfica de  $c_l$  en función de  $\frac{\cos^2(\theta_{00l})}{\sin(\theta_{00l})}$  para la muestra A4, observándose un buen ajuste lineal con un factor de correlación

Muestra	$T_s$ (°C)	$d$ (cm)	$c$ (Å)	$T_{cm}$ (K)	$\Delta T_{cm}$ (K)
A1	690	4.5	11.676 (1)	88.0 (1)	0.5 (1)
A2	700	4.5	11.681 (5)	81.8 / 87.1 (1)	2.0 / 0.9 (1)
A3	680	4.5	11.679 (1)	86.5 / 82.5 (1)	1.1 / 3.3 (1)
A4	690	4.0	11.675 (1)	87.9 (1)	0.5 (1)
A5	690	5.0	11.684 (4)	67.4 (1)	24.4 (1)
A6	690	4.5	11.682 (2)	87.7 (1)	0.3 (2)
A7	690	3.5	11.676 (1)	87.5 (1)	0.2 (1)

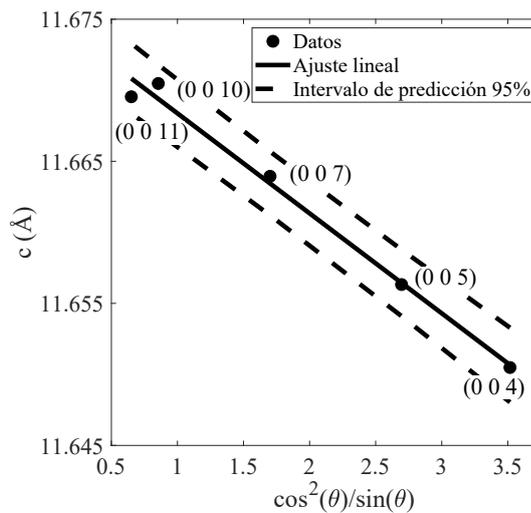
**Tabla 4.1:** Muestras de YBCO sobre STO consideradas para encontrar la temperatura del sustrato ( $T_s$ ) y la distancia de la diana al sustrato ( $d$ ) que optimizan la temperatura crítica  $T_{cm}$ , el ancho de transición  $\Delta T_{cm}$  y el parámetro de red  $c$ .



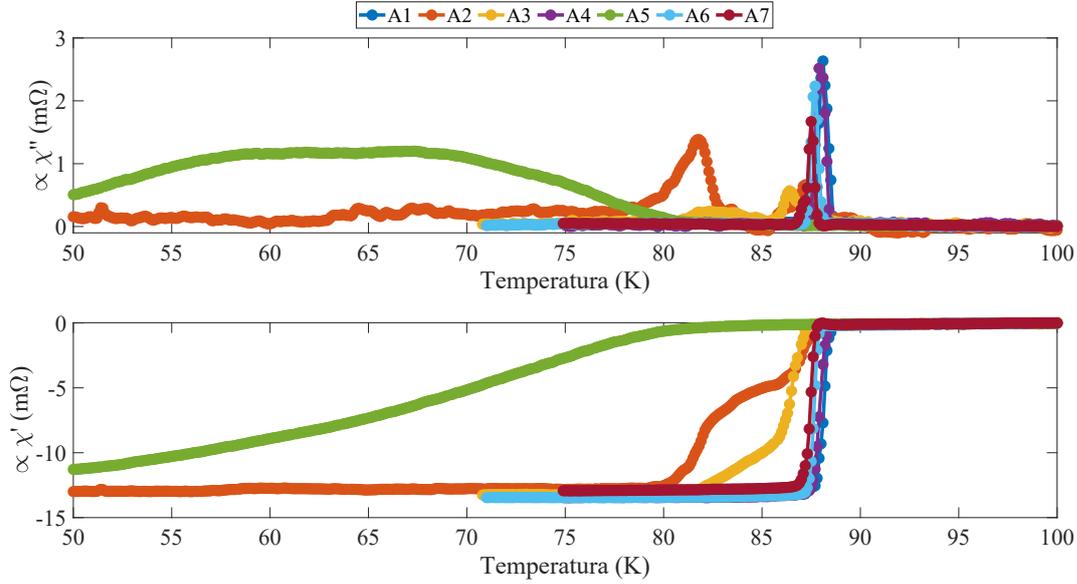
**Figura 4.1:** Difractogramas de rayos X en escala logarítmica obtenidos para todas las muestras de YBCO sobre STO consideradas para la optimización de los parámetros de deposición. En negro se indican las reflexiones (001) del YBCO y en rojo las del STO.

de  $R = 0.9895$ . Todas las muestras presentaron dicho comportamiento y las gráficas obtenidas para las restantes muestras se encuentran en el apéndice 1.

Para evaluar el desempeño superconductor de las muestras se midió la susceptibilidad magnética AC, a menos de un factor geométrico, denominada



**Figura 4.2:**  $c_l$  en función de  $\frac{\cos^2(\theta_{00l})}{\sin(\theta_{00l})}$  de la muestra A4 superpuesto a la regresión lineal que permite obtener el parámetro de red  $c$  como el corte con el eje de las ordenadas. En este caso  $c = 11.675 \text{ \AA}$ .

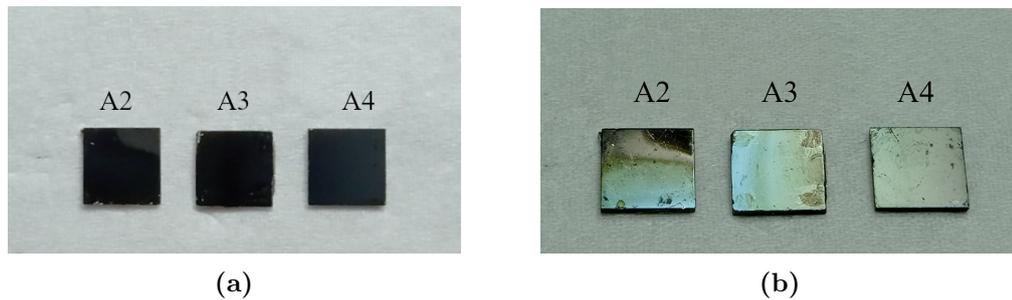


**Figura 4.3:** Parte real (abajo) y parte imaginaria (arriba) de la susceptibilidad magnética AC efectiva en función de la temperatura para todas las muestras de YBCO sobre STO consideradas durante el proceso de optimización.

en el capítulo anterior como susceptibilidad magnética AC efectiva. En la figura 4.3 se muestran las curvas de la parte real e imaginaria de la susceptibilidad magnética efectiva en función de la temperatura para cada muestra. Se tomó como temperatura de transición  $T_{cm}$  al máximo del pico de la parte imaginaria de la susceptibilidad magnética y se consideró como ancho de la transición  $\Delta T_{cm}$  al ancho a mitad de altura del pico. Estos valores se informan en la tabla 4.1.

Todas las muestras presentaron transición superconductor, siendo las muestras A1, A4, A6 y A7 las que presentan excelentes transiciones superconductoras, con  $T_{cm}$  mayores a  $87.5 K$  y  $\Delta T_{cm}$  menores a  $0.5 K$ , indicando que son muestras homogéneas y con buena oxigenación.

Las muestras A2 y A3 presentan dos transiciones superconductoras, evidenciadas por dos picos en la parte imaginaria de la susceptibilidad magnética efectiva y dos caídas en la parte real. La aparición de dos caídas o una caída muy ancha en la parte real de la susceptibilidad magnética, se puede deber a variaciones en la composición de la muestra, tales como el contenido de oxígeno en las cadenas de  $CuO$ , diferentes niveles de strain o la presencia de un intergrano con propiedades superconductoras deterioradas. La heterogeneidad de dichas muestras, es evidenciada a simple vista, tal como se ve en la figura 4.4a donde se presenta una fotografía de las muestras A2, A3 y A4 y en la



**Figura 4.4:** (a) Fotografía de las muestras A2, A3 y A4. (b) Fotografía de las mismas muestras pero reflejando una luz blanca.

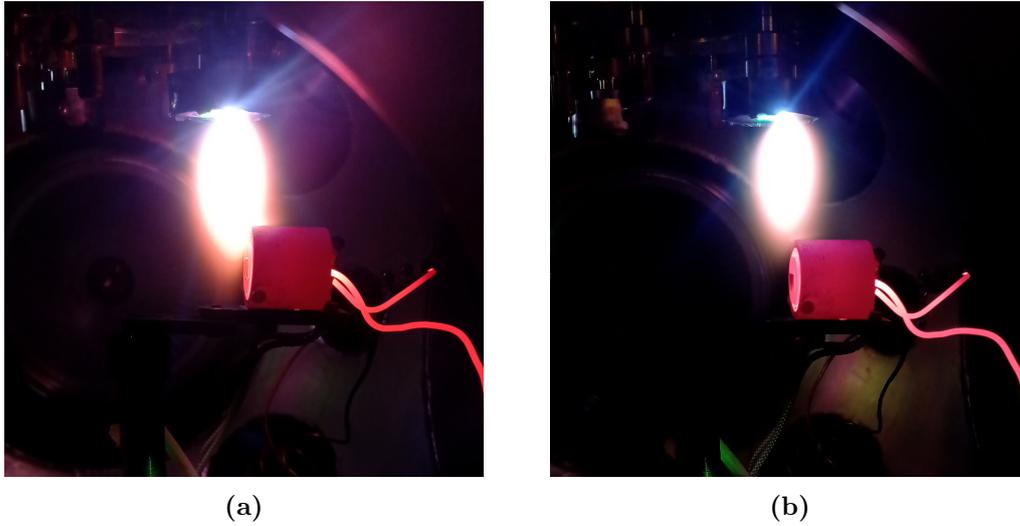
figura 4.4b una fotografía de las muestras reflejando una luz blanca. En dichas fotografías, se ve que las muestras A2 y A3 presentan regiones de distintas reflectividad y color, en comparación con la muestra A4 que presenta un color uniforme. Esto pudo deberse a que la pintura de plata utilizada para el pegado del sustrato al horno no quedó distribuida de forma homogénea, provocando que existan diferentes regiones de la muestra con diferentes temperaturas de deposición. Sin embargo, los difractogramas de rayos X de las muestras A2 y A3 no presentan indicios de que haya fases con diferentes parámetro de red.

Con respecto a la muestra A5 se observa que tiene una transición muy ancha, pudiendo ser producto de lo alejado que se encontraba el sustrato de la diana, haciendo que la heterogeneidad de la muestra sea muy alta.

La muestra A1 fue la que presentó  $T_{cm}$  más alta, pero al depositar la muestra A6 bajo las mismas condiciones, esta contó con una  $T_{cm}$  más baja, junto con un parámetro de red  $c$  diferente. Esto se puede deber a que dichas muestras se depositaron a una distancia de 4.5 cm, donde el sustrato se encontraba cercano al extremo de la pluma y la variabilidad en el tamaño de la misma afecta en mayor medida a la deposición. Sin embargo, cuando el sustrato se encuentra más próximo a la pluma esta variabilidad afecta menos, como es el caso de A4 a 4.0 cm. En la figura 4.5 se muestran dos fotografías de la pluma en la deposición de A4 y A6.

Las muestras A4 y A7 poseen parámetros de red  $c$  iguales y cercanos al parámetro del YBCO relajado, pero la  $T_{cm}$  de A4 es mayor, por lo que se eligieron como condiciones óptimas de deposición las condiciones de deposición de A4, ya que estas aseguran una buena temperatura crítica, un bajo ancho de transición y la fase correcta, junto con una mayor reproducibilidad.

Con los parámetros optimizados se procedió a depositar películas delgadas



**Figura 4.5:** (a) Depósito a 4.0 *cm* y (b) a 4.5 *cm*, mostrando que las variaciones del tamaño de la pluma puede afectar el depósito cuanto más cerca del extremo de la misma se encuentre el sustrato.

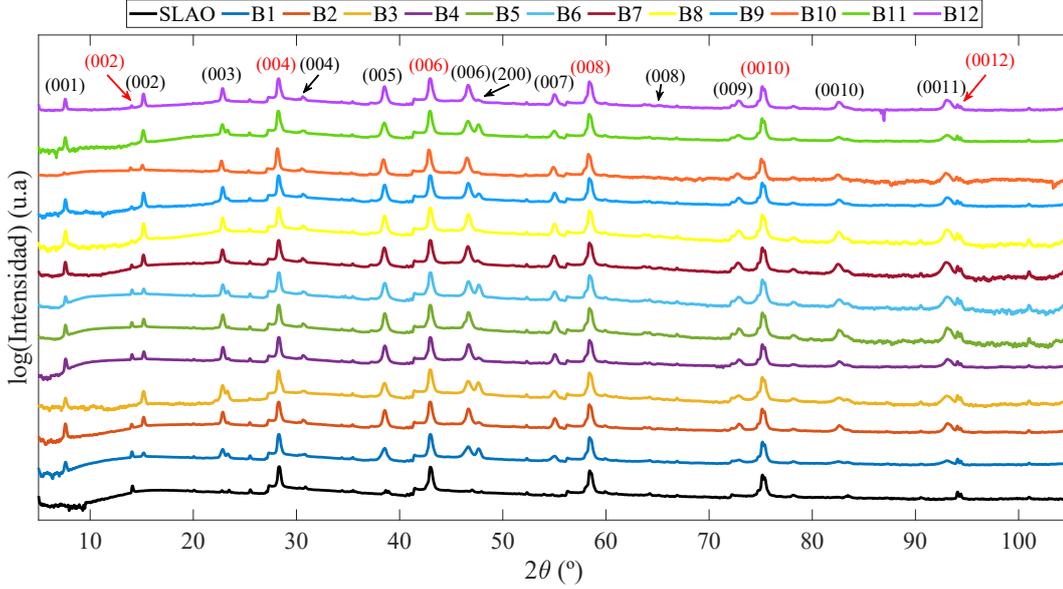
de YBCO sobre STO con diferentes tiempos de deposición. A su vez, estos parámetros fueron los parámetros de partida para la optimización de YBCO sobre SLAO.

## 4.2. Deposición de YBCO sobre SLAO

Para la optimización de la deposición de YBCO sobre SLAO se comenzó con los valores óptimos encontrados para el crecimiento sobre STO, para luego realizar un barrido en temperatura de sustrato y distancia de la diana al sustrato.

Al igual que a las muestras depositadas sobre STO, se las estudió por difracción de rayos X y medidas de susceptibilidad magnética AC efectiva. En la figura 4.6 se muestra el difractograma obtenido para cada muestra mientras que en la figura 4.7 se muestran las medidas de la parte real e imaginaria de la susceptibilidad magnética AC efectiva. En la tabla 4.2 se detallan los parámetros de deposición de cada muestra, el parámetro de red  $c$ , la temperatura crítica  $T_{cm}$  y el ancho de transición  $\Delta T_{cm}$  obtenidos de igual manera que se obtuvieron para las muestras de YBCO sobre STO.

A través de la ley de Bragg se pudieron identificar todos los picos observados en los difractogramas. En todas las muestras se indexaron picos correspondientes a reflexiones del tipo  $(00l)$ , por lo que mayoritariamente el crecimiento

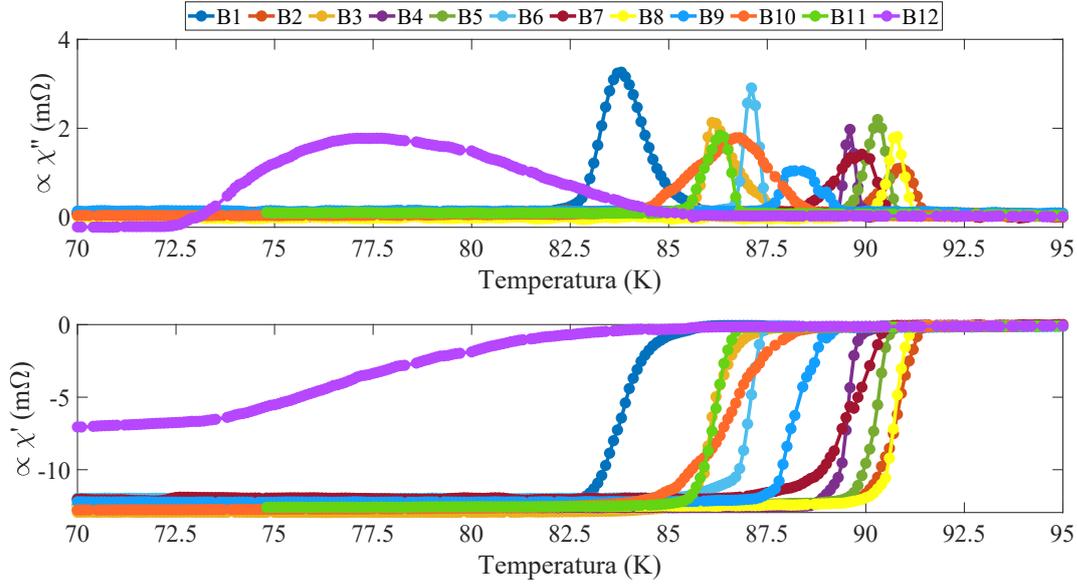


**Figura 4.6:** Difractogramas de rayos X en escala logarítmica obtenidas para todas las muestras de YBCO sobre SLAO consideradas para la optimización de los parámetros de deposición. En negro se indican las reflexiones (001) del YBCO mientras que en rojo las del SLAO.

de las películas delgadas es con el eje  $c$  perpendicular a la superficie del sustrato. Sin embargo, algunas muestras presentaron reflexiones del tipo  $(h00)$ , correspondiente a un crecimiento en la dirección del eje  $a$  perpendicular a la superficie del sustrato. Esto es posible ya que la constante de red en el plano

Muestra	$T_s$ (°C)	$d$ (cm)	$c$ (Å)	$T_{cm}$ (K)	$\Delta T_{cm}$ (K)
<b>B1</b>	690	4.00	11.688 (6)	83.8 (1)	1.3 (1)
<b>B2</b>	690	3.25	11.679 (2)	90.9 (1)	1.0 (1)
<b>B3</b>	670	3.25	11.687 (4)	86.1 (1)	0.8 (1)
<b>B4</b>	680	3.25	11.682 (2)	89.6 (1)	0.2 (1)
<b>B5</b>	700	3.25	11.682 (3)	90.3 (1)	0.5 (1)
<b>B6</b>	685	3.25	11.685 (2)	87.1 (1)	0.4 (1)
<b>B7</b>	710	3.25	11.687 (2)	89.9 (1)	1.2 (1)
<b>B8</b>	695	3.25	11.687 (1)	90.8 (1)	0.4 (1)
<b>B9</b>	685	3.25	11.685 (2)	88.2 (1)	1.0 (1)
<b>B10</b>	720	3.25	11.688 (2)	86.8 (1)	2.3 (1)
<b>B11</b>	695	4.00	11.685 (2)	86.3 (1)	0.8 (1)
<b>B12</b>	695	2.00	11.686 (1)	77.7 (1)	7.5 (1)

**Tabla 4.2:** Muestras de YBCO sobre SLAO consideradas para encontrar la temperatura del sustrato ( $T_s$ ) y la distancia de la diana al sustrato ( $d$ ) que optimizan la temperatura crítica  $T_{cm}$ , el ancho de transición  $\Delta T_{cm}$  y el parámetro de red  $c$ .

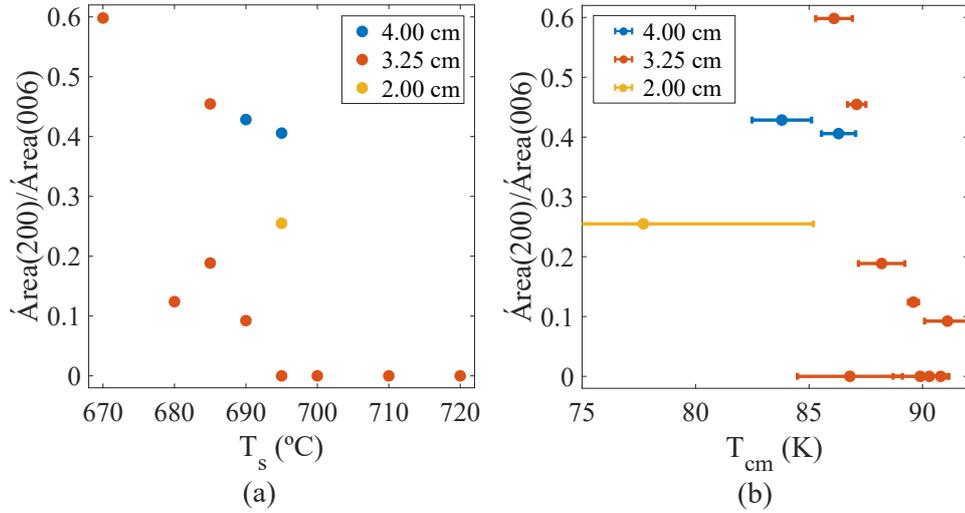


**Figura 4.7:** Parte real (abajo) y parte imaginaria (arriba) de la susceptibilidad magnética AC efectiva en función de la temperatura para todas las muestras de YBCO sobre SLAO consideradas para la optimización.

de la superficie del SLAO cumple que es aproximadamente igual a tres veces el parámetro de red  $c$ , permitiendo el crecimiento en la dirección del eje  $a$ .

Para intentar cuantificar el crecimiento en el eje  $a$  en comparación al eje  $c$ , se calculó el área debajo del pico (200) y se comparó con el área del pico más cercano (006), ya que el área debajo del pico es proporcional a la cantidad de muestra que difracta. En las figuras 4.8a y 4.8b se grafica el cociente entre las diferentes áreas en función de  $T_s$  y  $T_{cm}$  respectivamente. De la figura 4.8a se desprende que el crecimiento en el eje  $a$  se ve favorecido a bajas temperaturas de sustrato y a mayores distancias de la diana al sustrato, mientras que de la figura 4.8b se concluye que la presencia de regiones con crecimiento según el eje  $a$  debilita la superconductividad disminuyendo su temperatura crítica. Este comportamiento ha sido anteriormente observado por Chai [29].

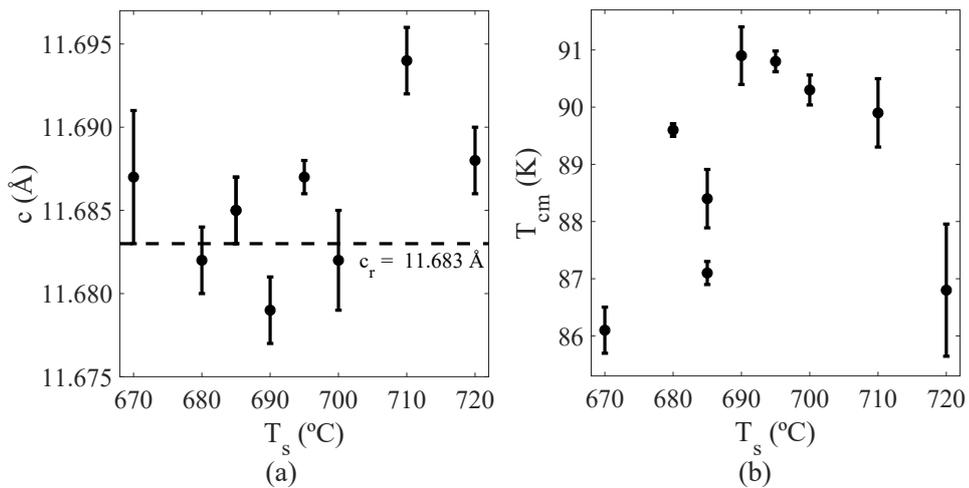
Si se analiza la influencia de  $T_s$  (con  $d$  fijo), por ejemplo, al observar el comportamiento de las muestras B2 a B10, no se puede concluir una dependencia clara del parámetro de red  $c$  con  $T_s$ , como se observa en la figura 4.9a. Si el crecimiento es epitaxial, se espera que el SLAO genere compresión en el plano y con ello un incremento del eje  $c$  en las primeras capas de deposición. Pero al ser muestras con un tiempo de deposición de 30 min, se puede considerar que no presentan strain epitaxial por ser lo suficientemente anchas, pero si pueden poseer strain residual debido al ser sintetizadas con parámetros que se



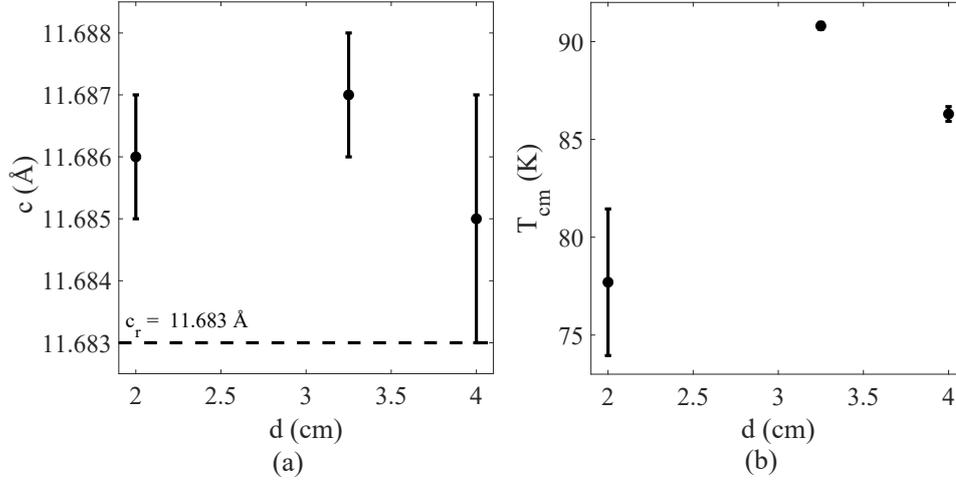
**Figura 4.8:** En (a) cociente entre las áreas de los picos (200) y (006) en función de la temperatura del sustrato con el fin de cuantificar el crecimiento en el eje  $c$ . En (b) el mismo cociente pero en función de la temperatura crítica de cada muestra, usando los anchos de transición como barras de error.

encuentran lejos de los parámetros óptimos de deposición.

Observando la susceptibilidad magnética AC efectiva en el subconjunto de muestras de B2 a B10, se ve que todas las muestras presentaron una muy buena transición superconductor, con temperaturas críticas mayores a  $86.1 K$  y anchos de transición menores a  $2.3 K$ . La figura 4.9b muestra la relación de  $T_{cm}$  con  $T_s$  para las muestras mencionadas. En ella se observa que las muestras



**Figura 4.9:** En (a) se grafica el parámetro de red  $c$  en función de la temperatura del sustrato (con  $d = 3.25 cm$ ), indicando en línea punteada el  $c_r$  del YBCO relajado. En (b) se muestra la temperatura crítica en función temperatura del sustrato, usando el ancho de transición como barras de error.



**Figura 4.10:** En (a) se grafica el parámetro de red  $c$  en función de la distancia diana-sustrato (con  $T_s = 695$  °C), indicando en línea punteada el  $c_r$  del YBCO relajado. En (b) se muestra la temperatura crítica en función la distancia diana-sustrato, usando el ancho de transición como barras de error.

con mayor  $T_{cm}$  son las depositadas con  $T_s$  entre  $690$  °C y  $700$  °C, por lo que se eligió como valor óptimo de la temperatura del sustrato a  $695$  °C.

Las muestras B8, B11, B12, corresponden a un barrido en distancias con  $T_s = 695$  °C. Al igual que con  $T_s$ , no se puede establecer una relación del parámetro de red  $c$  con la distancia  $d$ . Las figuras 4.10a y 4.10b muestran la dependencia de  $c$  y  $T_{cm}$  con  $d$ , respectivamente. En ellas, se ve que la muestra con mayor  $T_{cm}$  es la depositada a una distancia de  $3.25$  cm.

Teniendo en cuenta el análisis anterior, se eligieron como valores óptimos de deposición de YBCO sobre SLAO a  $T_s = 695$  °C y a  $d = 3.25$  cm, valores correspondientes a la muestra B8, que presentó una temperatura crítica de  $90.8$  K y un ancho de transición de  $0.4$  K. Con este conjunto de parámetros se procedió a depositar películas delgadas con diferentes tiempos de deposición, para analizar el efecto del espesor de las mismas en las propiedades superconductoras, estructurales y vibracionales, estudio que se realiza en el siguiente capítulo.

# Capítulo 5

## Estudio de muestras YBCO/STO e YBCO/SLAO con diferentes espesores

En este capítulo se presenta el análisis de las películas delgadas crecidas con los valores óptimos de los parámetros de deposición hallados en el capítulo anterior. En el caso de YBCO sobre STO, se depositaron seis muestras con tiempos de deposición de 30 min, 20 min, 15 min, 12 min, 6 min y 3 min, mientras que en el caso de YBCO sobre SLAO se crecieron nueve muestras correspondientes a tiempos de deposición de 30 min, 25 min, 20 min, 15 min, 12 min, 9 min, 6 min, 4 min y 2 min.

En la primera sección se analizan los difractogramas de rayos X de cada muestra, estimando el parámetro de red  $c$ , el strain  $\epsilon_c$ , la longitud de coherencia cristalina  $L_c$  y el microstrain  $\epsilon_m$ . Luego, se estudian las imágenes AFM de una selección de muestras para estimar el tamaño de grano  $L_g$ . En la segunda sección se analizan las medidas de susceptibilidad magnética AC efectiva y resistencia eléctrica en función de la temperatura en la región de la transición superconductor, correlacionando estas medidas con resultados estructurales de cada muestra. En la tercer sección se presentan espectros Raman de una selección de las muestras, con el objetivo de estudiar el corrimiento en frecuencia de los modos de vibración debido a las variaciones en el contenido de oxígeno y al strain.

Finalmente, en la última sección de este capítulo se aplican los modelos desarrollados en las secciones [2.4.4.1](#) y [2.4.4.2](#) que permiten comprender los

efectos observados para el cambio de la temperatura crítica con el eje  $c$  y el espesor en las muestras crecidas sobre SLAO. Los resultados presentes en este capítulo han sido reportados en [84].

## 5.1. Caracterización estructural y morfológica

### 5.1.1. Estimación del parámetro de red $c$ y el strain $\epsilon_c$

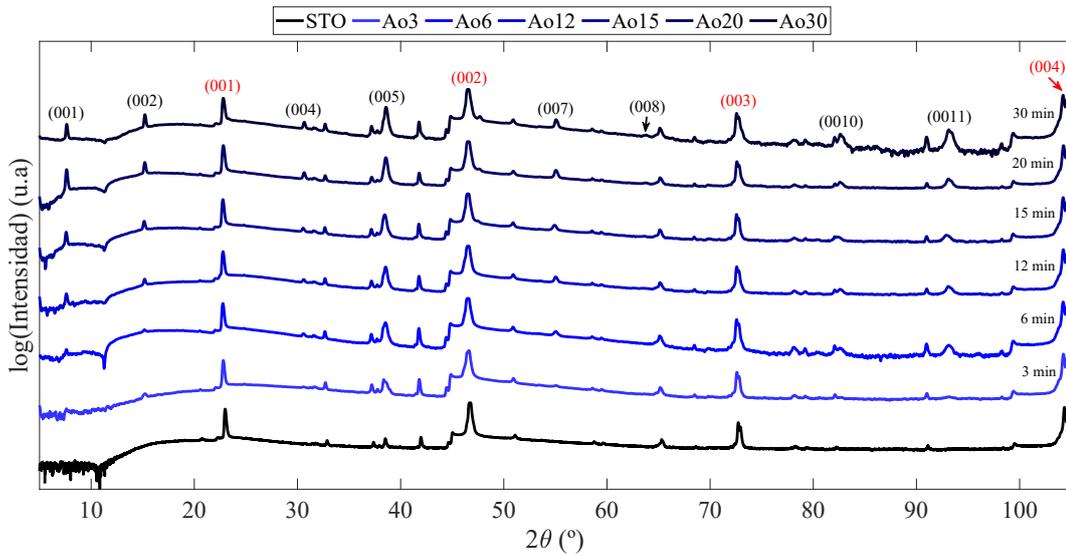
En las tablas 5.1 y 5.2 se presentan las muestras Ao y Bo crecidas sobre STO y SLAO respectivamente, junto con su tiempo de deposición  $t_d$  y los parámetros estructurales determinados por difracción de rayos X y AFM. En la figura 5.1 se grafican los difractogramas de rayos X de las muestras Ao,

Muestra	$t_d$ (min)	$c$ (Å)	$\epsilon_c$ (%)	$\epsilon_m$ (%)	$L_c$ (nm)	$L_g$ (nm)
<b>Ao30</b>	30	11.674 (1)	-0.08 (1)	0.08 (1)	112 (11)	83 (25)
<b>Ao20</b>	20	11.678 (1)	-0.04 (1)	0.08 (1)	87 (3)	
<b>Ao15</b>	15	11.697 (5)	0.12 (4)	0.14 (1)	82 (9)	57 (8)
<b>Ao12</b>	12	11.676 (2)	-0.06 (2)	0.06 (1)	67 (6)	
<b>Ao6</b>	6	11.674 (3)	-0.08 (3)	0.13 (6)	66 (22)	43 (11)
<b>Ao3</b>	3	11.680 (2)	-0.03 (2)	0.11 (13)	38 (21)	

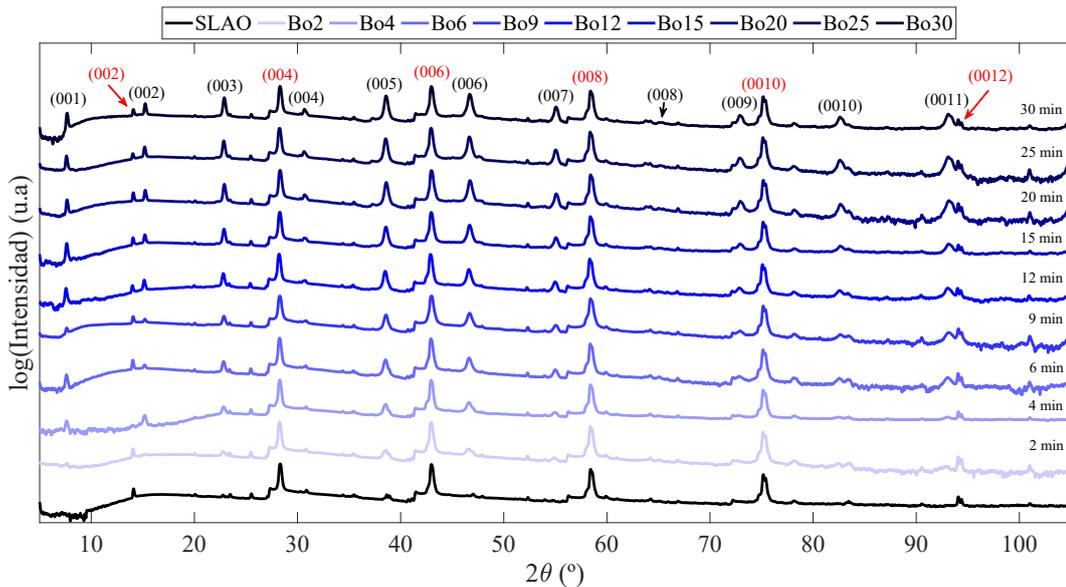
**Tabla 5.1:** Muestras crecidas sobre STO.  $t_d$ : tiempo de deposición,  $c$ : parámetro de red,  $\epsilon_c$ : strain en el eje  $c$ ,  $\epsilon_m$ : microstrain obtenido por Williamson-Hall,  $L_c$ : longitud de coherencia obtenida por Williamson-Hall,  $L_g$ : tamaño de grano obtenido por AFM.

Muestra	$t_d$ (min)	$c$ (Å)	$\epsilon_c$ (%)	$\epsilon_m$ (%)	$L_c$ (nm)	$L_g$ (nm)
<b>Bo30</b>	30	11.681 (1)	-0.02 (1)	0.11 (1)	175 (29)	
<b>Bo25</b>	25	11.679 (1)	-0.03 (1)	0.11 (1)	164 (31)	
<b>Bo20</b>	20	11.675 (1)	-0.07 (1)	0.10 (1)	130 (17)	116 (35)
<b>Bo15</b>	15	11.677 (1)	-0.05 (1)	0.12 (1)	110 (12)	
<b>Bo12</b>	12	11.681 (1)	-0.02 (1)	0.12 (1)	83 (8)	86 (19)
<b>Bo9</b>	9	11.685 (2)	0.02 (2)	0.12 (1)	77 (5)	
<b>Bo6</b>	6	11.689 (3)	0.05 (2)	0.13 (1)	57 (3)	50 (7)
<b>Bo4</b>	4	11.711 (4)	0.24 (3)	0.23 (3)	50 (11)	
<b>Bo2</b>	2	11.77 (2)	0.7 (2)	0.14 (6)	37 (8)	

**Tabla 5.2:** Muestras crecidas sobre SLAO.  $t_d$ : tiempo de deposición,  $c$ : parámetro de red,  $\epsilon_c$ : strain en el eje  $c$ ,  $\epsilon_m$ : microstrain obtenido por Williamson-Hall,  $L_c$ : longitud de coherencia obtenida por Williamson-Hall,  $L_g$ : tamaño de grano obtenido por AFM.



**Figura 5.1:** Difractogramas de rayos X en escala logarítmica para todas las muestras de YBCO sobre STO (muestras Ao). En negro se indican las reflexiones del tipo (001) del YBCO y en rojo las del STO.



**Figura 5.2:** Difractogramas de rayos X en escala logarítmica para todas las muestras de YBCO sobre SLAO (muestras Bo). En negro se indican las reflexiones del tipo (001) del YBCO y en rojo las del SLAO.

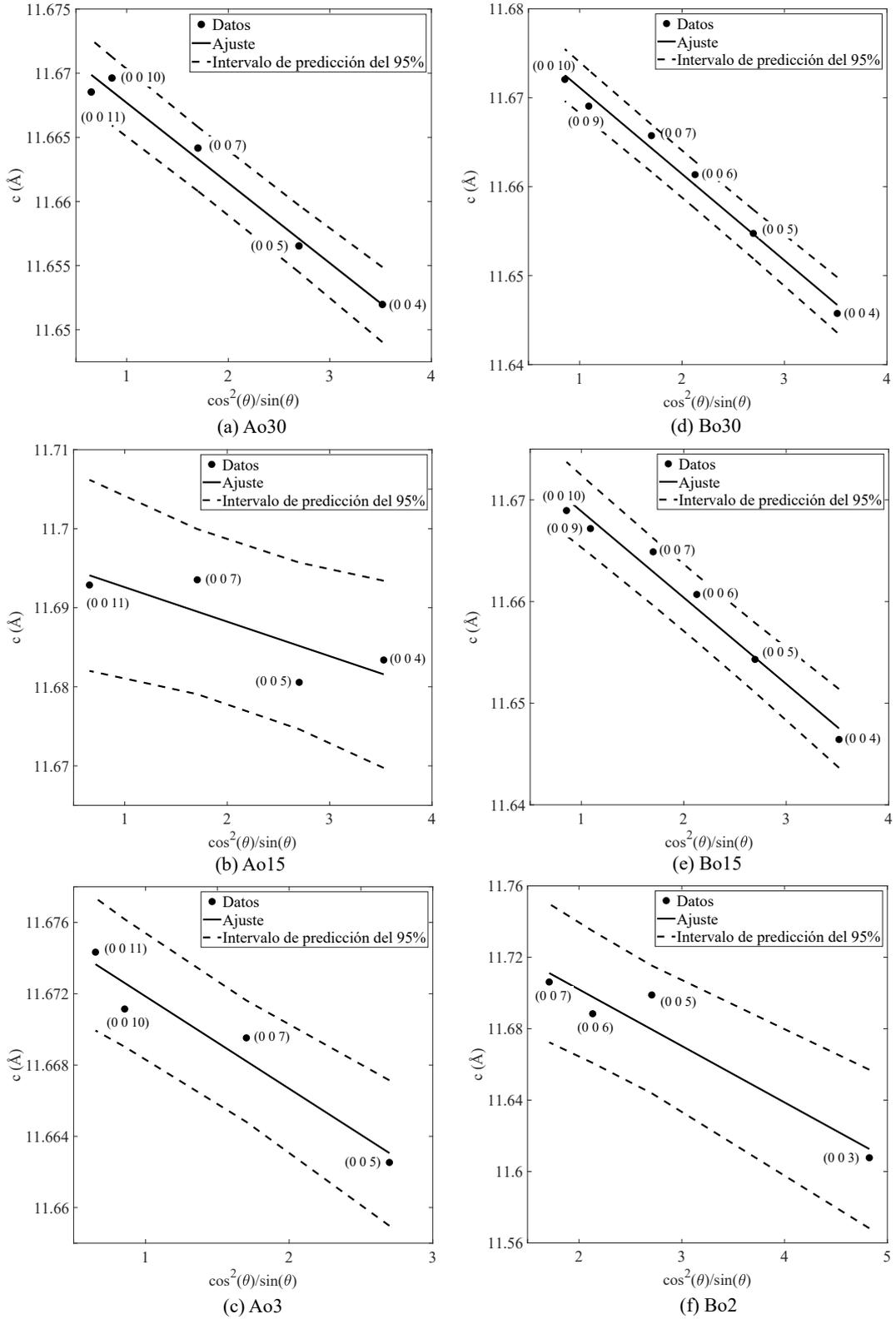
junto con el espectro del STO, mientras que en la figura 5.2 se muestran los difractogramas de rayos X correspondientes a las muestras Bo y al sustrato correspondiente, SLAO. Los difractogramas se presentan en escala logarítmica para poder identificar las reflexiones asociadas a la película delgada sin que las reflexiones intensas del sustrato dificulten su visualización.

A través de la ley de Bragg (ecuación 3.1) se indexaron todos los picos de los difractogramas, correspondientes a reflexiones del tipo  $(00l)$ , por lo que todas las muestras presentan mayoritariamente la fase correcta de YBCO crecida en la dirección del eje  $c$ . Se descartó la presencia de impurezas y de YBCO crecido con el eje  $a$  perpendicular a la superficie del sustrato, fenómeno que se analizó en el capítulo anterior y se observó su aparición únicamente cuando el sustrato es SLAO con una temperatura de deposición inferior a  $690\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

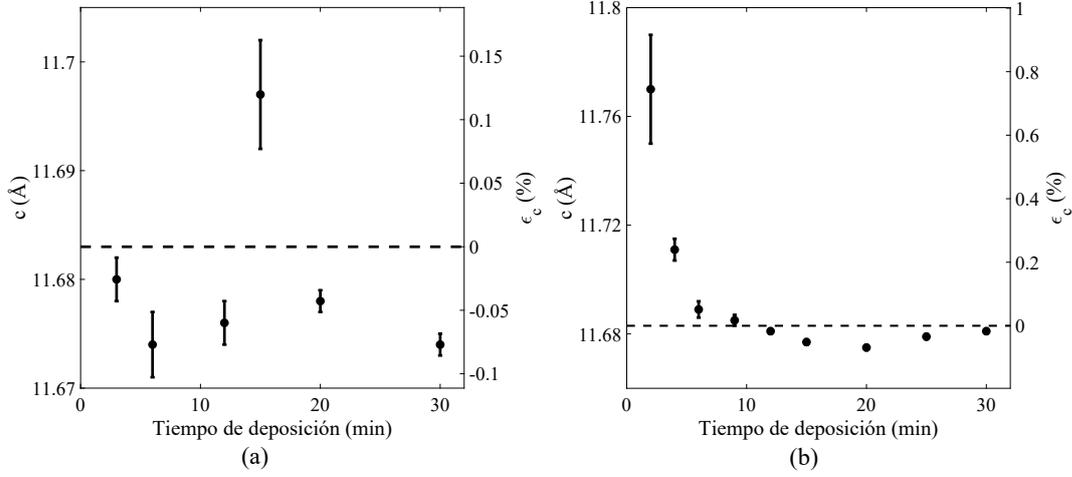
Al igual que con las muestras A y B, se determinó el parámetro de red  $c$  de cada muestra con el procedimiento descrito en la sección 3.2.1, utilizando únicamente las reflexiones con  $l \geq 3$  y picos no superpuestos con reflexiones del sustrato. De esta forma se evitan problemas en la correcta determinación de la posición del pico. Los parámetros de red obtenidos se muestran en las tablas 5.1 y 5.2, mientras que en la figura 5.3 se muestran ejemplos de la regresión de  $c_l$  en función de  $\frac{\cos^2(\theta_{00l})}{\sin(\theta_{00l})}$  para una selección de muestras Ao y Bo, representando distintos espesores. Los gráficos para las muestras restantes, se encuentran en el apéndice 1 y se observa que todas las muestras presentaron un comportamiento lineal similar al presentado en la figura 5.3, disminuyendo su factor de correlación con la disminución del espesor de la película debido a que la intensidad de las reflexiones también disminuyen al disminuir el mismo, provocando una mayor dificultad en la resolución de los picos.

Con respecto a las muestras Ao, se observa que todas las muestras presentan un parámetro de red  $c$  por debajo del valor de referencia  $c_r = 11.683\text{ \AA}$  [51], a excepción de la muestra Ao15, teniendo un  $c$  mayor, lo que se traduce en un strain  $\epsilon_c$  positivo de  $0.12\%$ . Esto se observa en la figura 5.4a, donde se grafica el eje  $c$  y el strain  $\epsilon_c$  en función del tiempo de deposición para las muestras Ao. Se puede observar como la muestra Ao15 se aparta notoriamente del valor de referencia, marcado con una línea punteada. El strain se determinó con la formula 3.3 presentada en la sección 3.2.1 y se observa que las restantes muestras presentan un valor negativo del mismo, no superando  $-0.08\%$  de strain y que no representan una desviación importante del valor  $c_r$ .

El strain de la muestra Ao15, no se corresponde con un strain de origen epitaxial o térmico, ya que el efecto debería ser en sentido contrario, es decir, de disminuir el parámetro  $c$  y no aumentarlo [30]. Este efecto puede tener origen en diferentes mecanismos inducidos por la formación de dislocaciones, las fronteras de grano, la morfología columnar de los granos y la coalescencia de granos [85-87]. Una posible explicación para ver este efecto solo en la muestra de 15



**Figura 5.3:** Regresiones lineales de  $c_l$  en función de  $\cos^2(\theta_{00l})/\sin(\theta_{00l})$ , donde el corte con las abscisas es el parámetro de red  $c$  de cada muestra. Las figura (a),(b) y (c) corresponden a las muestras de 30, 15 y 3 minutos sobre STO mientras que las figuras (d), (e) y (f) corresponden a las muestras de 30, 15 y 2 minutos sobre SLAO.



**Figura 5.4:** Parámetro de red  $c$  y strain según el eje  $c$   $\epsilon_c$  en función del tiempo de deposición para muestras crecidas sobre (a) STO y (b) SLAO. La línea punteada refiere al parámetro de red del YBCO relajado, 11.683 Å [51].

minutos puede ser que, durante la deposición, no se controló algún parámetro de deposición adecuadamente, haciendo que esta muestra en particular no haya crecido en las mismas condiciones que las restantes muestras.

En el caso de las muestras Bo, las crecidas con tiempo de deposición mayor a 9 minutos presentan un valor de  $c$  muy cercano al valor  $c_r$ , con un pequeño strain negativo. Sin embargo, las muestras crecidas con menor tiempo de deposición, presentan un strain positivo que aumenta con la reducción del tiempo de deposición, donde la muestra más fina alcanza un strain de 0.7%. Este comportamiento se observa en la figura 5.4b, donde se muestra la dependencia de  $c$  con el tiempo de deposición.

El strain positivo de las muestras de 9, 6, 4 y 2 min, no puede deberse en su totalidad a un strain térmico ya que el mismo es de signo negativo y toma como valor máximo  $-0.34$  %. Dicho valor se calculó con las ecuaciones 3.5 y 3.6, usando los valores del coeficiente de expansión térmica de  $7.55 \times 10^{-6} K^{-1}$  y  $13.5 \times 10^{-6} K^{-1}$  para el SLAO y el YBCO respectivamente y un coeficiente de Poisson de 0.3 para el YBCO [30]. Sin embargo, sí puede deberse a un strain epitaxial inducido por el mismatch entre la red del YBCO y la del SLAO, ya que éste puede llegar a tener un valor positivo máximo de 2.9 %, según las ecuaciones 3.4 y 3.6, utilizando el parámetro de red  $b = 3.885$  Å del YBCO y el parámetro de red  $b = 3.754$  Å para el SLAO [51, 70].

No se descarta que haya aportes de strain residual al strain de las muestras, pero no parece ser el efecto principal ya que si se considera que el crecimiento

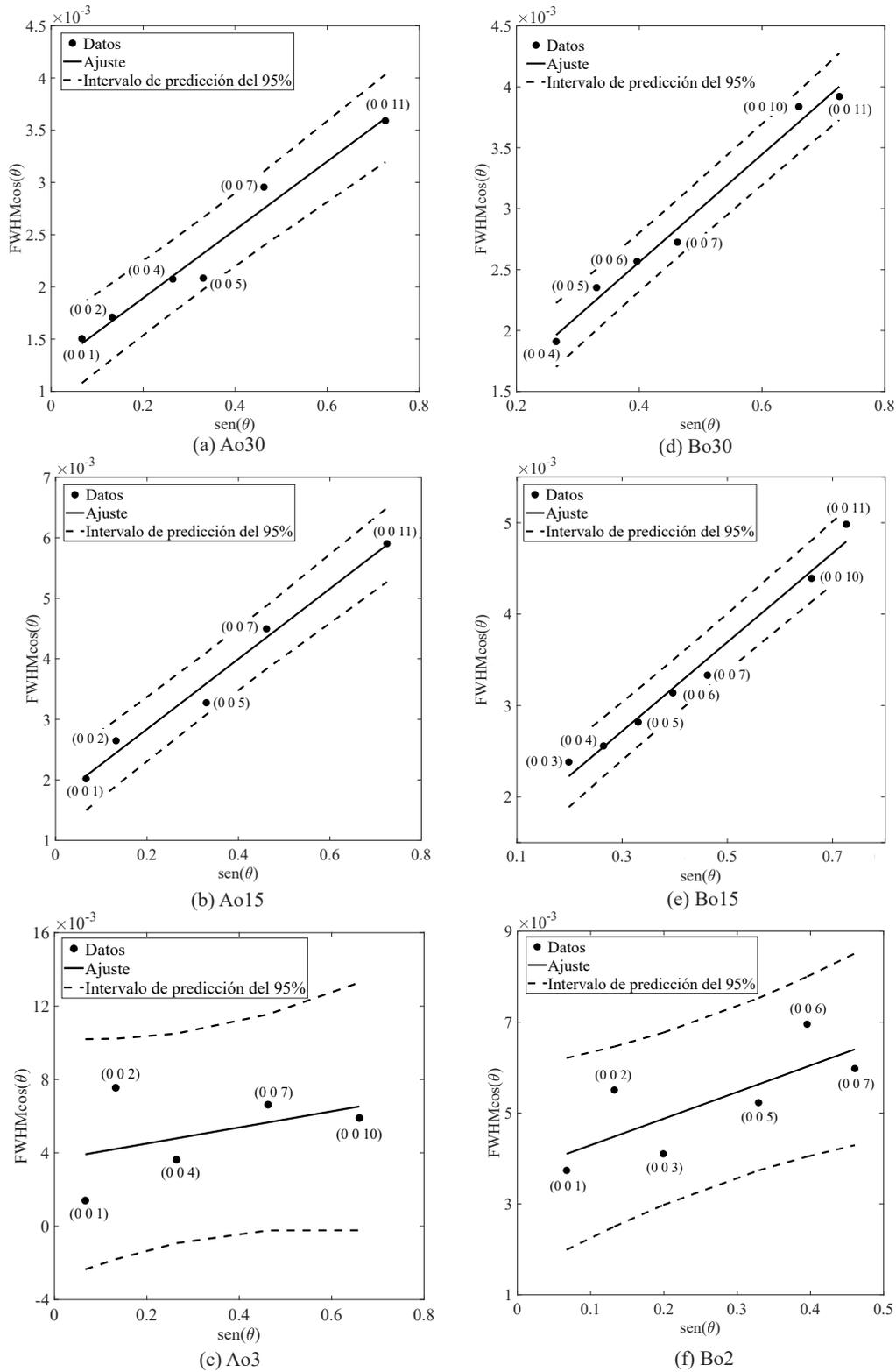
de las películas es del modo Stranski - Krastanov (capa por capa y luego crecimiento en islas) [88], el strain debería aumentar con el tiempo de deposición y se observa lo contrario. Por lo que se puede decir que las muestras de 9, 6, 4 y 2 minutos poseen principalmente un strain de origen epitaxial.

### 5.1.2. Estimación de la longitud de coherencia cristalina y el microstrain

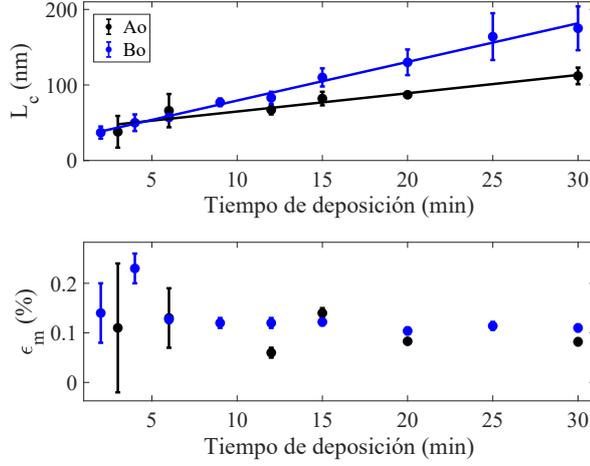
Con el fin de establecer una cota inferior para el espesor de las películas, se estimó la longitud de coherencia cristalina ( $L_c$ ) y el microstrain ( $\epsilon_m$ ) a través de los gráficos de Williamson-Hall para cada muestra, metodología introducida en 3.2.2. En la figura 5.5 se muestran los gráficos de Williamson-Hall ( $FWHM\cos(\theta)$  vs.  $\sin(\theta)$ ) obtenidos para una selección de muestras con diferentes tiempos de deposición, mientras que en el apéndice 1 se encuentran los gráficos de Williamson-Hall de las restantes muestras. Como se mencionó anteriormente, los valores obtenidos se enlistan en las tablas 5.1 y 5.2 para las muestras Ao y Bo respectivamente.

Para los gráficos de Williamson-Hall se consideraron todas las reflexiones posibles no superpuestas con algún pico del sustrato, tal que esta no permita una correcta determinación de la posición y ancho a mitad de altura. Todas las muestras presentaron un comportamiento lineal similar a los mostrados en la figura 5.5, disminuyendo su linealidad a medida que el espesor se reduce. Esto se debe a que, al ser muestras cada vez más finas, la intensidad de las reflexiones es cada vez menor, dificultando la correcta determinación del ancho a mitad altura de cada pico y provocando que las muestras más finas posean mayor incertidumbre en la determinación de  $L_c$  y  $\epsilon_m$ .

Observando la gráfica de la longitud de coherencia cristalina en función del tiempo de deposición, presentada en la figura 5.6, se ve que  $L_c$  crece linealmente con el tiempo de deposición, tanto para las muestras depositadas sobre STO, como para las depositadas sobre SLAO. Ajustando por una función lineal, se encuentra que la tasa de deposición de las muestras Ao es de 2.42  $nm/min$  mientras que la de las muestras Bo es de 5.11  $nm/min$ . La diferencia en las tasas de deposición radica, principalmente, en que la distancia diana-sustrato es diferente para cada conjunto de muestras. A mayor distancia diana-sustrato, menor es la tasa de deposición. La distancia diana-sustrato es de 4.0  $cm$  para las muestras Ao y de 3.25  $cm$  para las muestras Bo, por lo que esta diferencia



**Figura 5.5:** Gráficos de Williamson-Hall para estimar la longitud de coherencia cristalina  $L_c$  y el microstrain  $\epsilon_m$ . Las figura (a),(b) y (c) corresponden a las muestras de 30, 15 y 3 minutos sobre STO mientras que las figuras (d), (e) y (f) corresponden a las muestras de 30, 15 y 2 minutos sobre SLAO.



**Figura 5.6:** Longitud de coherencia cristalina ( $L_c$ ) y microstrain ( $\epsilon_m$ ) en función del tiempo de deposición, obtenidos mediante el método de Williamson-Hall.

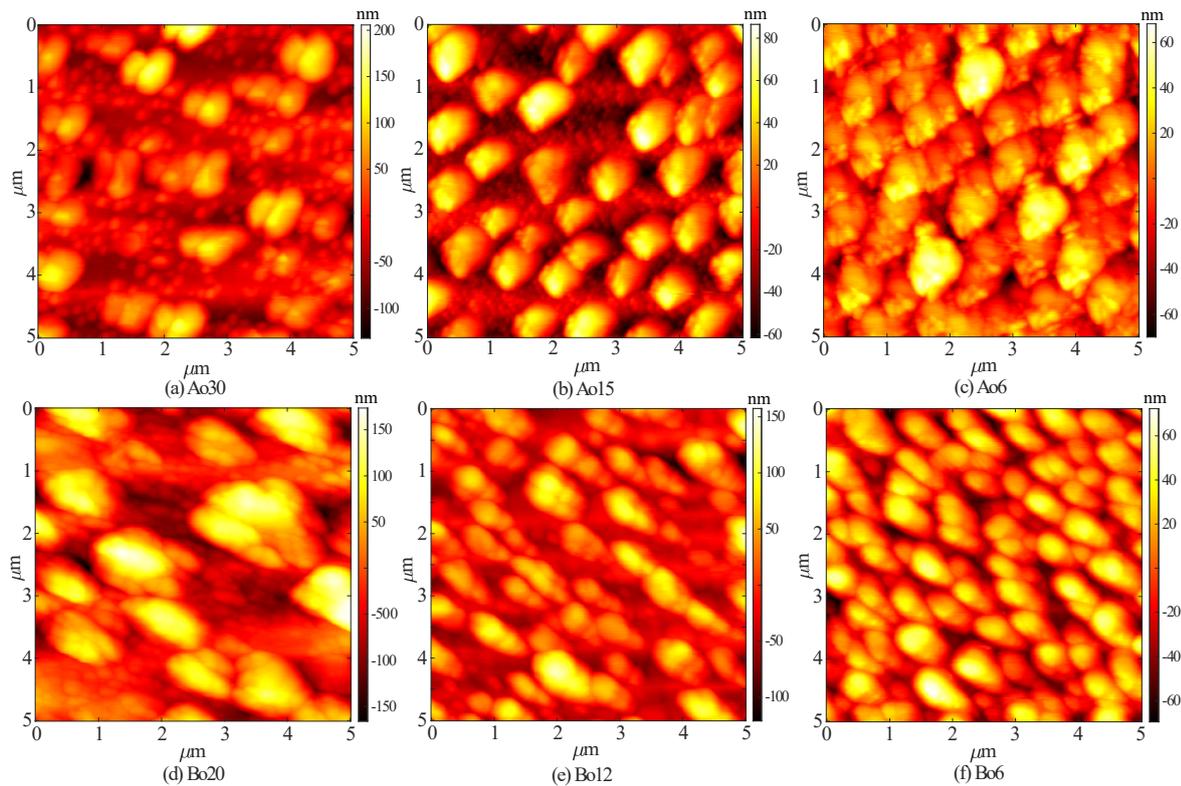
explica la diferente tasa de deposición.

En ambas series de muestras se observa que  $L_c$  aumenta en función del tiempo de deposición, esto quiere decir que la acumulación de defectos a medida que crece la película, aún no es suficiente para romper la coherencia cristalina, ya que sino debería observarse un estancamiento de  $L_c$  por encima de determinado tiempo de deposición. Si se considera a las fronteras de grano como causantes de la ruptura de la coherencia cristalina, el tamaño de los mismos debería poseer un comportamiento del mismo tipo que la longitud de coherencia cristalina, es decir, que el tamaño de los mismos aumente con el tiempo de deposición. En la siguiente subsección se analizará esto a partir de las imágenes AFM, observándose que efectivamente es así.

Respecto al microstrain, se tiene que todas las muestras presentaron valores de microstrain pequeños, en el rango de 0.06 % a 0.14 %, a excepción de la muestra Bo4 cuyo valor de  $\epsilon_m$  es de 0.24 %. Todos los valores se consideran pequeños y están dentro del rango de aplicabilidad del método (menor a 2 % de microstrain) [81].

### 5.1.3. Microscopía AFM y tamaño de grano

Para estudiar el crecimiento de las películas y tener otra estimación del espesor de las mismas, se tomaron imágenes AFM de un subconjunto de las muestras. Las muestras seleccionadas fueron las depositadas por 30 min, 15 min y 6 min para las crecidas en STO y las depositadas por 20 min, 12 min



**Figura 5.7:** Imágenes topográficas AFM de una selección de las muestras estudiadas. Las figura (a),(b) y (c) corresponden a las muestras de 30, 15 y 6 minutos de depósito sobre STO mientras que las figuras (d), (e) y (f) corresponden a las muestras de 20, 12 y 6 minutos de depósito sobre SLAO.

y 6 min en el caso de las muestras crecidas sobre SLAO. En la figura 5.7 se muestran las imágenes topográficas en una región de  $5 \times 5 \mu m$  obtenidas para dicho conjunto de muestras, luego de la sustracción del fondo.

En las imágenes AFM de todas las muestras se observa una distribución regularmente espaciada de granos, lo que correspondería a un crecimiento en islas. En el depósito de películas delgadas de YBCO sobre STO, se ha observado que el crecimiento de las mismas se da mediante el modo Stranski - Krastanov, donde la película primero crece capa por capa y luego mediante la formación de islas. Se ha reportado que el espesor en el cual se pasa de un crecimiento capa por capa a una nucleación en islas, se encuentra entre  $9 \text{ nm}$  y  $20 \text{ nm}$  aproximadamente [30, 88]. Teniendo en cuenta esto, las imagenes AFM son consistentes con un crecimiento del tipo Stranski - Krastanov en donde se superó el espesor crítico de crecimiento capa por capa y la película crece formando islas.

Se calculó la rugosidad lineal de cada muestra como la desviación estándar

de la altura y se estimó el tamaño de grano en la dirección de crecimiento ( $L_g$ ) como el doble de la rugosidad. La rugosidad fue calculada para varias líneas de la imagen topográfica y se tomó como valor el promedio y como error la desviación estándar. Los valores de  $L_g$  obtenidos para cada muestra se enlistan en las tablas 5.1 y 5.2.

Para las muestras Ao, se observa que el tamaño de grano crece con el tiempo de deposición, pero que siempre es menor a la longitud de coherencia cristalina ( $L_c$ ) determinada en la sección anterior, esto es consistente con que haya una capa por debajo de los granos, indicando un crecimiento del tipo Stranski - Krastanov. Promediando la diferencia entre  $L_c$  y  $L_g$ , se obtiene un valor de 26 nm, valor que correspondería al espesor de la capa por debajo de los granos.

En el caso de las muestras crecidas sobre SLAO, el tamaño de grano es similar a la longitud de coherencia cristalina, por lo que, en caso de que el crecimiento sea del tipo Stranski - Krastanov, el espesor donde la película comienza a crecer en islas, es menor en comparación a dicho espesor para el STO. Zheng et al. [88] han reportado que el tamaño de dicho espesor se ve afectado por el strain epitaxial, siendo menor cuanto mayor es el desajuste con el sustrato. Considerando que el SLAO posee un mismatch en el plano de  $\sim -4.0$  % mientras que el STO de  $\sim 2.2$  % (calculados con la ecuación 3.4), puede suceder que el espesor de la capa sea demasiado fina y que rápidamente se pase a un crecimiento en islas. Esto sucede, por ejemplo, al usar como sustrato al MgO (mismatch de  $\sim 9$  %) en el cual se detecta un crecimiento por islas incluso por debajo de 9 nm [88].

La morfología de las muestras observada en las imágenes AFM fue corroborada por microscopía electrónica de barrido y por imágenes topográficas AFM en un área mayor de  $20 \times 20 \mu m$  (ver apéndice 1), obteniéndose valores de  $L_g$  similares en ambas áreas.

## 5.2. Caracterización superconductora

Con el objetivo de estudiar la dependencia de la temperatura de transición superconductora con el tiempo de deposición, se midió la curva de susceptibilidad magnética AC efectiva (definida como  $V_s(t)/I_0 \propto \chi$ ) en función de la temperatura para las muestras Ao y Bo, y la curva de resistencia eléctrica en función de la temperatura para las muestras Bo.

Las curvas de la parte real e imaginaria de la susceptibilidad magnética AC

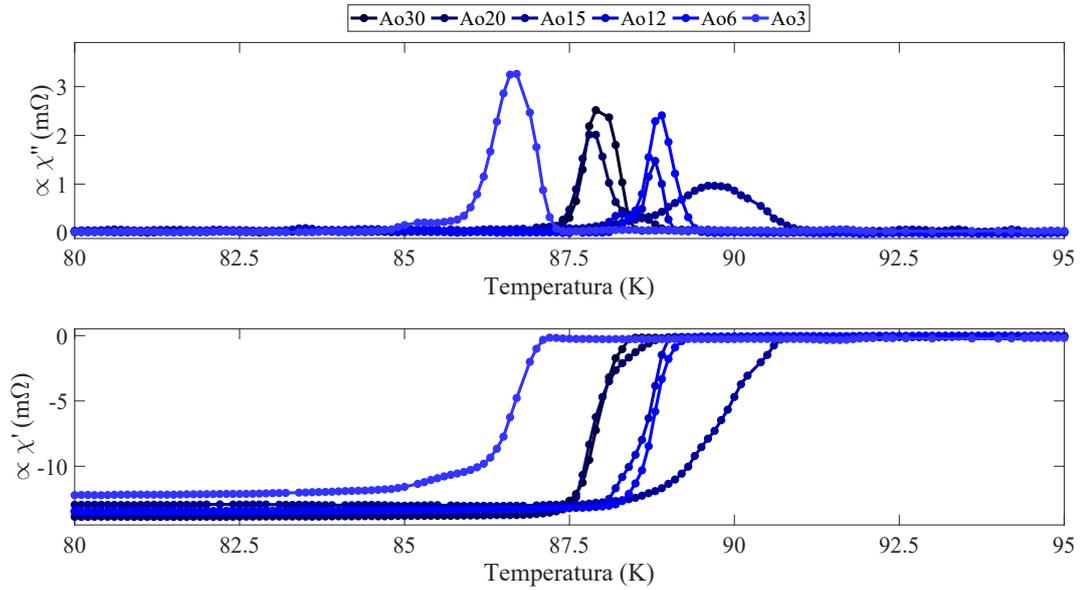
Muestra	$t_d$ (min)	$T_{cm}$ (K)	$\Delta T_{cm}$ (K)	$T_{cr}$ (K)	$\Delta T_{cr}$ (K)	$R_{290K}/R_{100K}$
<b>Ao30</b>	30	87.9	0.5	-	-	-
<b>Ao20</b>	20	87.8	0.3	-	-	-
<b>Ao15</b>	15	89.7	1.5	-	-	-
<b>Ao12</b>	12	88.8	0.2	-	-	-
<b>Ao6</b>	6	88.8	0.3	-	-	-
<b>Ao3</b>	3	86.7	0.6	-	-	-
<b>Bo30</b>	30	89.9	0.7	89.7	0.7	3.0
<b>Bo25</b>	25	89.5	0.4	89.9	1.0	3.4
<b>Bo20</b>	20	88.8	0.3	89.1	0.7	3.0
<b>Bo15</b>	15	88.2	0.5	88.5	0.7	2.7
<b>Bo12</b>	12	87.6	0.3	88.9	0.7	3.4
<b>Bo9</b>	9	87.0	0.5	88.1	1.0	3.0
<b>Bo6</b>	6	86.8	0.6	87.7	1.1	2.8
<b>Bo4</b>	4	86.7	0.6	87.1	1.4	2.6
<b>Bo2</b>	2	79.3	3.4	84.5	3.8	2.8

**Tabla 5.3:** Temperaturas críticas y anchos de transición para las muestras crecidas sobre STO y SLAO. Se informan la temperatura del máximo ( $T_{cm}$ ) y el FWHM ( $\Delta T_{cm}$ ) de la parte imaginaria de la susceptibilidad magnética efectiva, junto con la temperatura ( $T_{cr}$ ) del máximo y el FWHM ( $\Delta T_{cr}$ ) de  $\frac{dR(T)}{dT}$ . Tanto las temperaturas como anchos de transición poseen incertidumbres de 0.1 K.

efectiva para las muestras Ao se muestran en la figura 5.8, y en la tabla 5.3 se resumen la temperatura crítica,  $T_{cm}$ , obtenida como el máximo de la parte imaginaria y el ancho de transición,  $\Delta T_{cm}$ , definido como el ancho a mitad altura de la parte imaginaria.

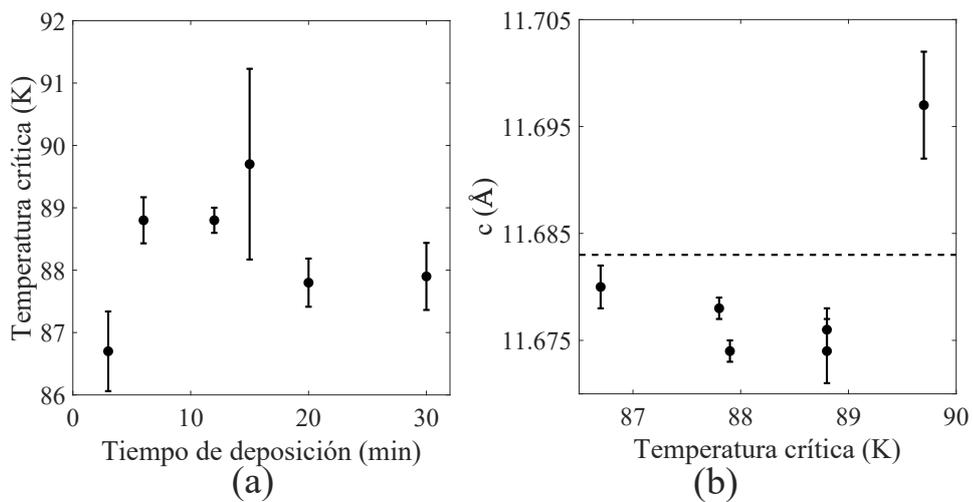
Todas las muestras Ao presentaron un comportamiento diamagnético, comportamiento esperado por el efecto Meissner. Al igual que con el parámetro de red  $c$ , no se observa una tendencia de  $T_{cm}$  o  $\Delta T_{cm}$  con el tiempo de deposición o con parámetros estructurales, evidenciado en las figuras 5.9a y 5.9b, donde se grafican la temperatura crítica en función del tiempo de deposición y el parámetro de red  $c$  en función de la temperatura crítica, respectivamente. Sin tener en cuenta la muestra Ao15, todas las muestras poseen valores de  $T_{cm}$  similares en el entorno de lo esperado para películas delgadas de YBCO [30, 54, 56], con valores de  $\Delta T_{cm}$  por debajo de 0.6 K, indicando una buena respuesta superconductor y una alta homogeneidad comparable entre las muestras.

Observando la respuesta magnética de la muestra Ao15, se puede ver que posee una temperatura crítica mayor y un ancho de transición que triplica al



**Figura 5.8:** Medidas de la parte imaginaria (arriba) y la parte real (abajo) de la susceptibilidad magnética AC efectiva en función de la temperatura para las muestras crecidas sobre STO.

de las otras muestras. Se vio anteriormente que dicha muestra posee un strain residual y se asoció la aparición del mismo con un mal control de la deposición. Esto también puede haber ocasionado que el contenido de oxígeno de Ao15 sea diferente al de las restantes muestras, provocando que  $T_{cm}$  se aparte del valor medio encontrado en las restantes muestras ya que la misma depende del

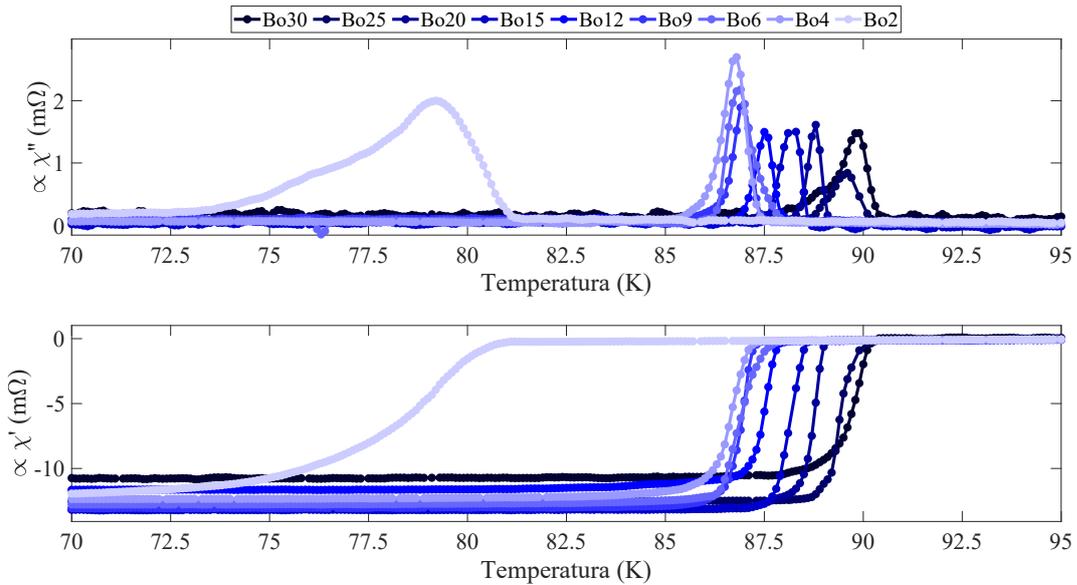


**Figura 5.9:** En (a) se grafica la temperatura crítica  $T_{cm}$  en función del tiempo de deposición, utilizando el ancho de transición  $\Delta T_{cm}$  como barras de error. En (b) se presenta el parámetro de red  $c$  en función de  $T_{cm}$ .

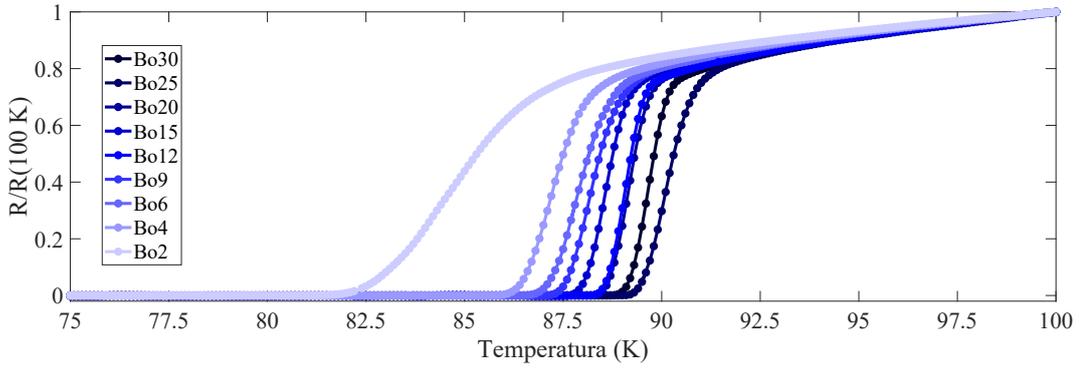
contenido de oxígeno. Respecto al  $\Delta T_{cm}$  mayor que las otras muestras, puede ser indicador de una heterogeneidad mayor en la distribución de oxígeno en comparación a las otras muestras.

Para el caso de las muestras crecidas sobre SLAO (Bo), también se midieron las curvas de la parte real e imaginaria de la susceptibilidad magnética AC efectiva, mostradas en la figura 5.10, mientras que las curvas de resistencia eléctrica en función de la temperatura se presentan en la figura 5.11. En la tabla 5.3 se presentan los valores  $T_{cm}$  y  $\Delta T_{cm}$  obtenidos de igual forma que para las muestras Ao, junto con la temperatura crítica  $T_{cr}$  y el ancho de transición  $\Delta T_{cr}$ , calculados como el máximo y el ancho a mitad de altura de  $\frac{dR}{dT}$ , respectivamente. La incertidumbre de todas las magnitudes mencionadas es de 0.1 K, correspondientes a la resolución instrumental.

De las medidas magnéticas se comprueba que todas las muestras Bo presentaron una transición a un estado diamagnético. Mientras que para las medidas resistivas, se observa que todas las muestras, por encima de  $\sim 95$  K, presentaron un comportamiento lineal con la temperatura como se espera en un metal, para luego transitar a un estado con resistencia nula, como se espera en un superconductor. El comportamiento metálico también se evidencia en el cociente entre la resistencia a temperatura ambiente y a 100 K, informado en la tabla 5.3. Estos valores se encuentran en el rango de 2.6 a 3.4 y son similares a los



**Figura 5.10:** Medidas de la parte imaginaria (arriba) y la parte real (abajo) de la susceptibilidad magnética AC efectiva en función de la temperatura para las muestras crecidas sobre SLAO.

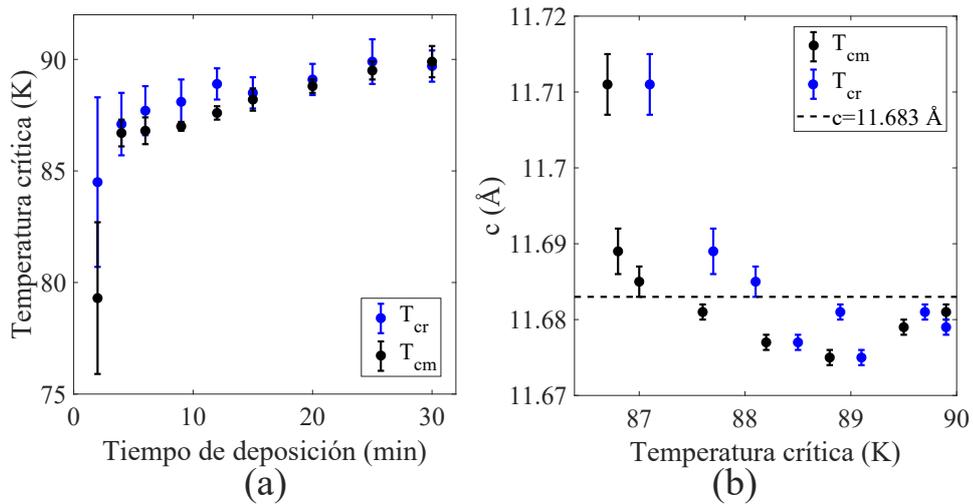


**Figura 5.11:** Medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura para las muestras crecidas sobre SLAO.

valores reportados para el YBCO [30].

En la figura 5.12a se grafican las temperaturas críticas  $T_{cm}$  y  $T_{cr}$  en función del tiempo de deposición para las muestras Bo y en ambos casos, se observa que la temperatura crítica disminuye lentamente con la disminución del tiempo de deposición (o del espesor), existiendo una disminución brusca de la misma en la muestra de 2 min. Respecto al ancho de transición, el mismo no presenta una tendencia con el tiempo de deposición, siendo aproximadamente constante para tiempos de deposición mayores a 4 min. En el caso de la muestra Bo2 el ancho de transición aumenta a más del doble, ya sea que se considere  $\Delta T_{cm}$  o  $\Delta T_{cr}$ .

Sin contar la muestra Bo2, todas las muestras poseen buenas transiciones



**Figura 5.12:** En (a) se grafican las temperaturas críticas  $T_{cm}$  y  $T_{cr}$  en función del tiempo de deposición, utilizando los anchos de transición  $\Delta T_{cm}$  y  $\Delta T_{cr}$  como barras de error. En (b) se presenta el parámetro de red  $c$  en función de  $T_{cm}$  y  $T_{cr}$ .

superconductoras con anchos de transición menores a  $0.7 K$  en el caso de las medidas magnéticas y menores a  $1.4 K$  en el caso de las medidas resistivas. Los valores pequeños de anchos de transición evidencian la buena homogeneidad de las muestras, teniendo niveles comparables entre sí. Un hecho adicional que indica la buena homogeneidad de las muestras es la cercanía entre los valores de  $T_{cm}$  y  $T_{cr}$  de cada muestra, cuando, en general,  $T_{cr}$  es mayor a  $T_{cm}$ .

Como se mencionó en la subsección anterior, la longitud de coherencia cristalina y el tamaño de grano crecen linealmente con el tiempo de deposición para ambos tipos de muestras. Este comportamiento permite establecer que las diferentes magnitudes dependen del tiempo de deposición de la misma forma que dependen del espesor, es decir, se tiene una relación lineal entre el espesor y el tiempo de deposición, fenómeno que ha sido observado en el crecimiento de películas delgadas con PLD.

A modo de resumen, se tiene que los valores de  $c$ ,  $T_{cm}$  y  $\Delta T_{cm}$  de las muestras Ao no parecen tener una relación con el tiempo de deposición, manteniendo valores aproximadamente constantes, con excepción de la muestra Ao15 que posee una strain residual y posiblemente una diferente oxigenación, aumentando su  $T_{cm}$  y  $\Delta T_{cm}$ . De la misma manera, de la figura 5.9b no se puede desprender una relación entre  $c$  y  $T_{cm}$  para las muestras Ao. En el caso de las muestras Bo, por encima de 12 min se observa que  $T_{cm}$  y  $T_{cr}$  disminuyen lentamente con la disminución del tiempo de deposición (figura 5.12a) mientras que el eje  $c$  no tiene un comportamiento definido (figura 5.4b). Por debajo de los 12 min, el valor de  $c$  comienza a aumentar monótonamente, comenzando a presentar strain y los valores de  $T_{cm}$  y  $T_{cr}$  disminuyen al disminuir el tiempo de deposición, como se aprecia en las figuras 5.12a y 5.12b. La muestra Bo2 parece no seguir la tendencia general, ya que, en relación a las otras muestras, exhibe valores de  $T_{cm}$  y  $T_{cr}$  menores junto a anchos de transición  $\Delta T_{cm}$  y  $\Delta T_{cr}$  mayores.

### 5.3. Espectroscopia Raman

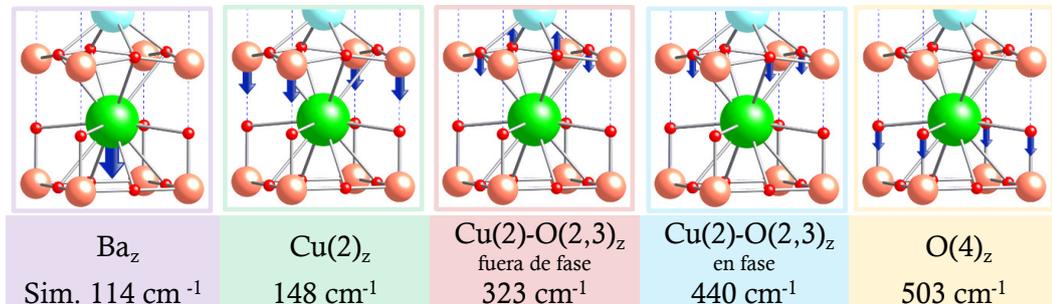
Como se vio en la sección 2.4.2, el contenido de oxígeno en las cadenas de  $CuO$  influye en la temperatura crítica, por ello, es importante verificar que el contenido de oxígeno de las muestras sea el mismo. Para estudiar la oxigenación de las muestras y el efecto del strain en la frecuencia de los modos vibracionales de la red, se tomaron medidas del espectro Raman en un subconjunto de las

muestras Ao y Bo.

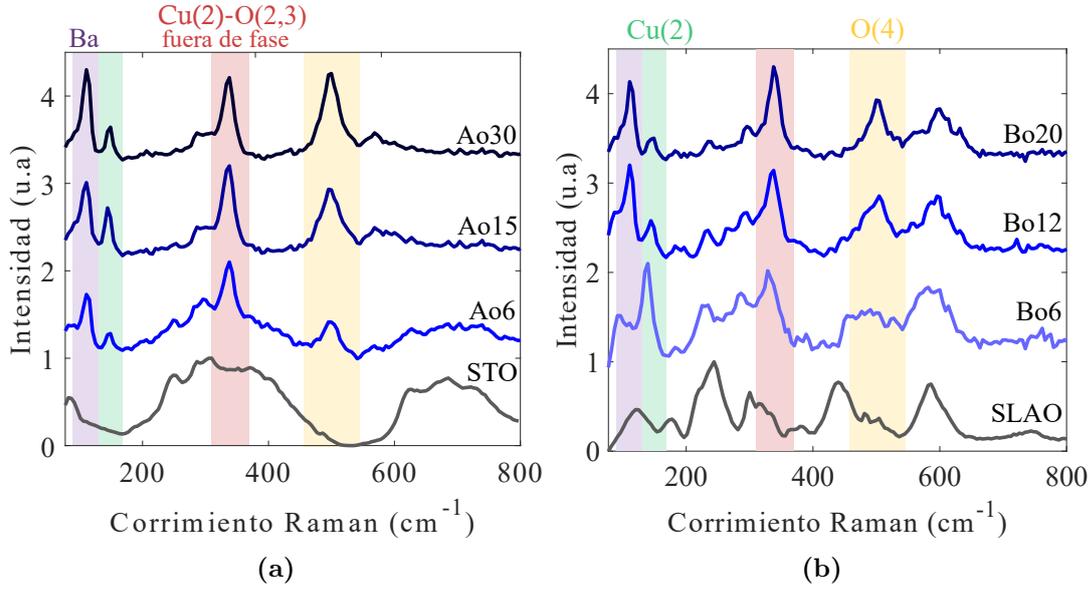
Teniendo en cuenta la estructura ortorrómbica  $D_{2h}^1$  del YBCO y un análisis mediante teoría de grupos de dicha estructura, se esperan encontrar 15 modos Raman activos [89]:  $5A_g + 5B_{2g} + 5B_{3g}$ . Pero son los modos  $A_g$  los que poseen mayor sección eficaz, siendo este el motivo por el cual son los modos que en general se observan. En la figura 5.13 se representan en media celda unidad los movimientos de los átomos correspondiente a cada uno de los modos  $A_g$ , junto con sus valores de frecuencia calculados mediante una simulación de primeros principios de  $YBa_2Cu_3O_7$  ( $\delta = 0$ ), extraído de [90]. Los modos de menor frecuencia corresponden a desplazamientos en el eje c de los átomos de Ba y Cu(2), seguidos por los modos correspondientes a la flexión fuera de fase y en fase del enlace de los oxígenos O(2,3) con el Cu(2) y por último el desplazamiento en el eje c de los oxígenos apicales O(4).

Los espectros Raman fueron obtenidos como el promedio de los espectros en la imagen Raman de cada muestra analizada. Las muestras seleccionadas fueron las muestras Ao30, Ao15 y Ao6, mostrándose los espectros en la figura 5.14a junto con el espectro del STO, mientras que en la figura 5.14b se presentan los espectros Raman de las muestras Bo20, Bo12 y Bo6, además del espectro del SLAO.

Todas las muestras estudiadas por esta técnica presentan un espectro Raman similar, donde la intensidad de la señal disminuye con el espesor. En todas las muestras fue posible identificar los modos anteriormente descritos, a excepción de la vibración  $Cu(2) - O(2,3)_z$  en fase, debido a que los dos sustratos poseen una gran contribución en el rango de  $400\text{ cm}^{-1}$  a  $450\text{ cm}^{-1}$



**Figura 5.13:** Modos de vibración  $A_g$  Raman activos para el YBCO y sus frecuencias extraídas de [90]. Las flechas representan el desplazamiento relativo de los átomos, mostrándose en media celda unidad ya que el átomo de itrio actúa como centro de inversión.



**Figura 5.14:** En (a) los espectros Raman para las muestras Ao30, Ao15 y Ao6. En (b) los espectros Raman para las muestras Bo20, Bo11 y Bo6.

y la señal de la película pudo haber sido eliminada junto con el fondo, luego de la sustracción del mismo. Con el objetivo de determinar la posición de los picos correspondiente a cada modo, cada uno de los espectros se ajustó por una suma de funciones lorentzianas, lográndose reconstruir la señal satisfactoriamente en todos los casos. Los ajustes de cada espectro se encuentran en el apéndice 1 y los valores obtenidos para la posición de cada modo se enlistan en la tabla 5.4.

Muestra	Ba <sub>z</sub> (cm <sup>-1</sup> )	Cu(2) <sub>z</sub> (cm <sup>-1</sup> )	Cu(2) – O(2, 3) <sub>z</sub> fuera de fase (cm <sup>-1</sup> )	Cu(2) – O(2, 3) <sub>z</sub> en fase (cm <sup>-1</sup> )	O(4) <sub>z</sub> (cm <sup>-1</sup> )
<b>Ao30</b>	110 (1)	147 (1)	337 (1)	-	499 (1)
<b>Ao15</b>	110 (1)	146 (1)	336 (1)	-	498 (1)
<b>Ao6</b>	111 (1)	147 (1)	337 (1)	-	498 (1)
<b>Bo20</b>	110 (1)	147 (1)	339 (1)	-	501 (1)
<b>Bo12</b>	111 (1)	145 (1)	336 (1)	-	498 (1)
<b>Bo6<sub>1</sub></b>	111 (1)	138 (1)	332 (1)	-	487 (3)
<b>Bo6<sub>2</sub></b>	111 (1)	146 (1)	338 (1)	-	502 (1)

**Tabla 5.4:** Frecuencia de los modos de vibración obtenidos de los espectros Raman para las muestras seleccionadas. La posición de los picos fue obtenida mediante un ajuste del espectro total y el error del ajuste se presenta entre paréntesis. La resolución del instrumento es de 4 cm<sup>-1</sup>.

El corrimiento de la posición de los modos debido a la oxigenación ha sido previamente estudiado y reportado en la literatura, se conoce que la frecuencia de los modos  $O(4)_z$  y  $Cu(2)_z$  decrece linealmente a una tasa aproximada de  $26 \text{ cm}^{-1}$  y  $10 \text{ cm}^{-1}$  por cada átomo de oxígeno en la formula química, respectivamente [91]. Para el modo  $Cu(2) - O(2, 3)_z$  fuera de fase existen trabajos en los cuales no se encuentra una dependencia de la frecuencia del modo con el contenido de oxígeno en las cadenas de  $CuO$  [91] y otros en los cuales su frecuencia crece con el mismo [89]. Debido a la linealidad de la frecuencia del modo  $O(4)_z$  ( $f_{O_z}$ ), con el contenido de oxígeno ( $x = 7 - \delta$ ), algunos reportes plantean a la espectroscopía Raman como una herramienta para determinar el contenido de oxígeno, proponiendo formulas tales como  $x = 0.037f_{O_z} - 11.555$  o  $x = 0.027f_{O_z} - 6.58$  [92, 93], pero debe utilizarse con cuidado ya que existen otros factores que influyen en la frecuencia del modo.

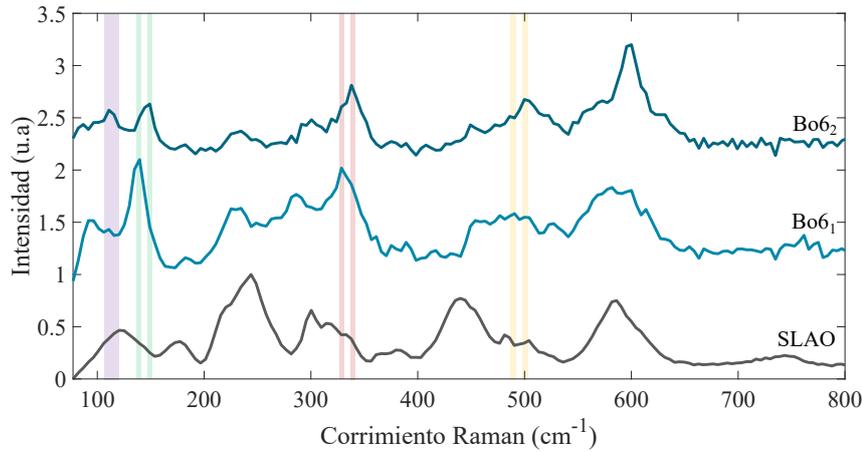
Otro factor que influye en la frecuencia de los modos es el strain. Según varios trabajos [31, 94, 95], el modo  $Cu(2) - O(2, 3)_z$  fuera de fase posee un corrimiento a frecuencias mayores cuando el strain en el plano  $\epsilon_{ab}$  es positivo, reportándose que el corrimiento del mismo es de  $9.93 \text{ cm}^{-1}/\%_{\epsilon_{ab}}$  para valores de strain en el plano menores a  $0.2 \%$  [94]. Si se convierte de strain en el plano  $\epsilon_{ab}$ , a strain en el eje c  $\epsilon_c$  mediante la formula 3.6, se tiene que la tasa de cambio es de aproximadamente  $-8.83 \text{ cm}^{-1}/\%_{\epsilon_c}$ . También se ha reportado que en películas de YBCO crecidas sobre STO con un strain residual de  $0.72 \%$  a lo largo del eje c, el modo  $O(4)_z$  decrece  $19 \text{ cm}^{-1}$ , mientras que para YBCO crecido sobre  $LaAlO_3$  con un strain de  $0.41 \%$  [96], la frecuencia del modo  $O(4)_z$  decrece  $7 \text{ cm}^{-1}$ , por lo que se puede estimar que la tasa de cambio del modo es de  $-20 \text{ cm}^{-1}/\%_{\epsilon_c}$ .

Como se aprecia en la tabla 5.4 y en la figura 5.14a, los modos de las muestras Ao están presentes a las mismas frecuencias, no existiendo corrimientos apreciables en la frecuencia de los modos entre las diferentes muestras, lo que es consistente con que las muestras poseen un contenido de oxígeno comparable entre sí, junto con una ausencia de strain. Si se supone un strain nulo, el contenido de oxígeno se puede estimar mediante la ecuación empírica vista anteriormente, obteniendo valores de  $6.91 \pm 0.04$  para la muestra Ao30 y de  $6.87 \pm 0.04$  para las muestras Ao15 y Ao6, valores solapados entre si.

En la sección 5.1.1 se determinó que las muestras Ao30 y Ao6 no presentan strain, pero que la muestra Ao15 presenta un strain residual de  $0.12 \%$ . Es posible que este nivel de strain sea demasiado bajo para producir un corrimiento

apreciable de los modos. Según lo comentado anteriormente, el modo  $O(4)_z$  debería correrse a una tasa de  $-20 \text{ cm}^{-1}/\%_{\epsilon_c}$  lo que equivale a un corrimiento de  $-2.4 \text{ cm}^{-1}$ , valor comparable a la incertidumbre si se tiene en cuenta la resolución del instrumento ( $4 \text{ cm}^{-1}$ ) y el error asociado al ajuste. Otro factor que se debe tener en cuenta es que la medida Raman se efectúa en un área localizada de la muestra, mientras que la difracción de rayos X es una medida promedio de toda la película, por lo que es posible que el strain residual de la muestra Ao15 se de en alguna zona de la película en la cual no se midió. Esto es consistente con la menor homogeneidad de la muestra Ao15 respecto a las otras muestras, observada en la sección anterior por medio del ancho de la transición superconductora.

Con respecto a las muestras crecidas sobre SLAO, los modos de vibración de las muestras Bo20 y Bo12 se dan a frecuencias similares entre sí y a las de las muestras Ao, pero para la muestra Bo6, diferentes resultados son obtenidos dependiendo de la zona donde se toma la imagen Raman. La figura 5.15 muestra dos espectros Raman de la muestra Bo6, cada uno obtenido como el promedio de una imagen Raman en diferentes zonas de la película, donde se observa que los modos  $Cu(2)_z$ ,  $O(4)_z$  y  $Cu(2) - O(2,3)_z$  fuera de fase se corren a frecuencias menores en el espectro  $Bo6_1$  respecto al espectro  $Bo6_2$ . Probablemente, sucede que existen regiones en la muestra con diferentes niveles de strain, que provocan un corrimiento de algunos modos a frecuencias menores, tal como se ha reportado en la literatura. Se descarta que el movimiento de los



**Figura 5.15:** Espectros Raman promedios de la muestra Bo6 obtenidos en dos regiones diferentes de la misma. Las áreas destacadas en color corresponden a los modos  $A_g$ .

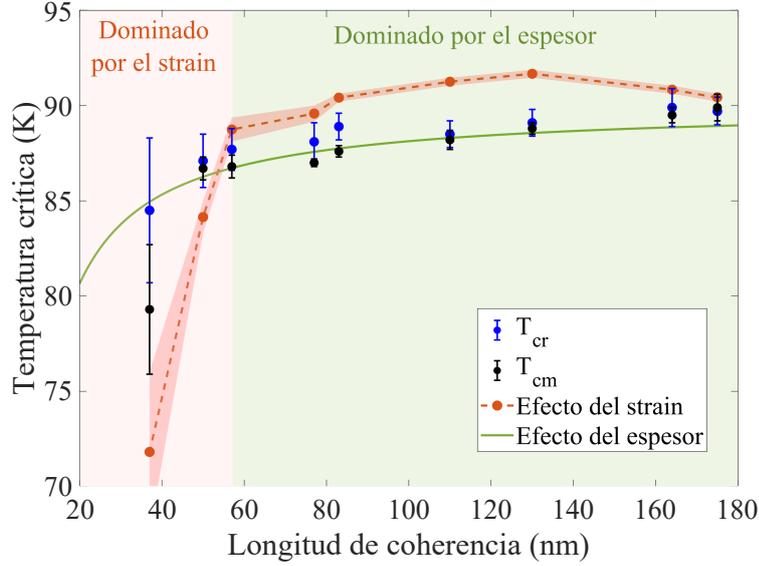
picos en la muestra Bo6 sea debido a la oxigenación ya que si este fuera el caso, los modos  $Cu(2)_z$  y  $O(4)_z$  deberían disminuir su frecuencia (tal como sucede) pero el modo  $Cu(2) - O(2, 3)_z$  fuera de fase debería aumentar su frecuencia o permanecer en el mismo lugar y sucede que disminuye. También se descarta un corrimiento debido al instrumental ya que hay picos que se dan a las mismas frecuencias para todos los espectros Raman, tal como es el pico asociado al modo  $Ba_z$ .

Teniendo en cuenta los espectros Raman, no es posible establecer una clara correlación entre el movimiento de los modos y la temperatura crítica de cada muestra. Sin embargo en la muestra Bo6, se observó un corrimiento en las frecuencias de los modos, asociados a la presencia de strain. Por lo tanto, es probable que lo que se encuentra por detrás del cambio en la frecuencia de los modos es lo mismo que domina el cambio de la temperatura crítica, es decir, los cambios en la estructura cristalina. Por este motivo, en la sección siguiente se utiliza el modelo introducido en la sección 2.4.4 para comprender el cambio en la temperatura crítica con el strain y espesor de la película.

## 5.4. Efecto del strain y del espesor en la superconductividad

Para las muestras crecidas sobre SLAO, existe una clara tendencia en el comportamiento de la temperatura crítica en función del espesor. Esto es evidenciado en la figura 5.12a donde se grafica  $T_{cm}$  y  $T_{cr}$  en función del tiempo de deposición, junto con la dependencia lineal entre la longitud de coherencia cristalina y el tiempo de deposición que se muestra en la figura 5.6. En la subsección anterior, por medio de espectroscopia Raman, se descartaron variaciones en el contenido de oxígeno, por lo que el cambio en la temperatura crítica de las muestras Bo puede deberse al espesor y strain presente en las películas. Para evaluar el efecto del espesor y el strain en la temperatura crítica, se considerarán los modelos descritos en las subsecciones 2.4.4.1 y 2.4.4.2, ambos basados en el apantallamiento coulombiano de las fluctuaciones cuánticas de la fase del parámetro de orden.

En la sección 2.4.4.1 se llegó a una dependencia lineal de la forma  $T_c = T_c^{(\infty)} - (24 K)\epsilon_c$  entre la temperatura crítica  $T_c$  y el strain según el eje  $c$ ,  $\epsilon_c$ , donde la pendiente se determinó teniendo en cuenta la diferencia entre la tem-



**Figura 5.16:** Temperatura crítica en función de la longitud de coherencia cristalina para las muestras de YBCO sobre SLAO. Además se superponen las curvas del efecto del strain y el espesor en la temperatura crítica (ecuaciones 2.18 y 2.21 respectivamente), observándose dos regiones, una dominada por el strain a bajas longitudes de coherencia cristalina y otra región dominada por el espesor.

temperatura crítica de la monocapa y la temperatura crítica del bulk. Para evaluar el efecto del espesor en la  $T_c$ , en la sección 2.4.4.2 se calculó que el mismo puede ser determinado mediante la ecuación  $T_c^{(N)} = \frac{1}{N} \left[ (N-2)T_c^{(\infty)} + 2T_c^{(2)} \right]$ , donde  $N$  es el número de celdas unidad en la dirección de crecimiento y  $T_c^{(\infty)}$  y  $T_c^{(2)}$  la temperatura crítica del bulk y la bicapa respectivamente.

En la figura 5.16 se grafican los datos experimentales de  $T_{cm}$  y  $T_{cr}$  en función de  $L_c$  para las muestras Bo, utilizando los anchos de transición como barras de error. Además se superpone la curva del efecto del strain, calculada con los valores de  $\epsilon_c$  medidos para cada muestra y tomando  $T_c^{(\infty)} = 90 \text{ K}$  [57]. También se grafica la curva del efecto del espesor, tomando  $T_c^{(\infty)} = 90 \text{ K}$  y  $T_c^{(2)} = 50 \text{ K}$  [57] y habiendo estimado  $N$  como el cociente entre  $L_c$  y el parámetro de red  $c_r = 11.683 \text{ \AA}$  correspondiente al YBCO bulk. Los resultados no se modifican si se utiliza el valor del parámetro de red  $c$  obtenido para cada muestra.

En los modelos para determinar el efecto del espesor y el strain en  $T_c$ , se supuso que ambos efectos son independientes, pero en realidad esto no es así, ya que ambos son concomitantes y causados por la reducción del espesor. De todos modos, en la figura 5.16 pueden distinguirse dos regiones por encima y por debajo de  $57 \text{ nm}$ , donde la  $T_c$  está mayormente dominada por el efecto del

espesor o por el efecto en el strain, respectivamente. Este comportamiento es el esperado si se considera que las muestras con longitud de coherencia cristalina mayor a  $57 \text{ nm}$  (tiempo de deposición mayor a 6 minutos) no presentan strain.



# Capítulo 6

## Conclusiones y perspectivas

En este trabajo se sintetizaron películas delgadas de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (YBCO) por medio de deposición por láser pulsado, siendo depositadas en dos sustratos diferentes. Los sustratos utilizados fueron  $SrLaAlO_4$  (SLAO) y  $SrTiO_3$  (STO), donde el primero fue elegido porque impone un strain de compresión en el plano, mientras que el segundo fue utilizado como contralor ya que existe mayor bibliografía y posee el efecto contrario al SLAO (expansión en el plano).

Primeramente se optimizaron los parámetros de deposición para cada sustrato, en particular la temperatura del sustrato y la distancia del mismo a la diana. Con los parámetros optimizados, se procedió a crecer películas con diferentes tiempos de deposición para estudiarlas mediante difracción de rayos X, microscopía de fuerza atómica, susceptibilidad magnética AC, resistencia eléctrica y espectroscopia Raman. Finalmente, se interpretó el efecto del espesor y el strain sobre la temperatura crítica de las películas de SLAO por medio de un modelo basado en fluctuaciones de carga.

### Optimización de los parámetros de deposición

Para caracterizar las películas delgadas en el proceso de optimización, se utilizó difracción de rayos X y medidas de susceptibilidad magnética AC en función de la temperatura, encontrándose valores de la distancia diana-sustrato y de la temperatura del sustrato que maximizan la temperatura crítica de las películas de YBCO crecidas con su eje  $c$  orientado perpendicular a la superficie del sustrato, tanto para las muestras crecidas sobre SLAO como para las crecidas sobre STO.

En el caso de las muestras sobre SLAO, se constató que para temperaturas del sustrato menores a la óptima, las muestras crecen mayoritariamente con su eje  $c$  perpendicular a la superficie del sustrato, pero existen regiones de la película que crecen según el eje  $a$ , fenómeno reportado en la literatura [29].

Para las películas crecidas sobre STO se llegaron a resultados aceptables depositando nueve muestras, mientras que se necesitaron doce muestras en el caso del SLAO. La cantidad de muestras para lograr la optimización fue acotada y se siguió una metodología consistente en variar un parámetro a la vez, basada en optimizaciones previas de YBCO sobre STO realizadas en el mismo sistema PLD que se utilizó en esta tesis. Sin embargo, si se quiere tener información acerca de como los parámetros de deposición interactúan, es necesario utilizar algoritmos de optimización como experimento factorial o optimización bayesiana [97, 98].

### Caracterización estructural y morfológica

Se crecieron películas delgadas con distintos tiempos de deposición sobre ambos sustratos. Para todas las muestras se constató el crecimiento a lo largo del eje  $c$ , determinándose el parámetro de red  $c$  y el strain de cada película mediante difracción de rayos X. Para las muestras crecidas sobre STO, se vio que las mismas prácticamente no poseen strain en el eje  $c$ , donde solo la muestra de 15 min posee un strain positivo de origen residual, probablemente asociado a un posible problema durante la deposición. En el caso de las muestras crecidas sobre SLAO, se encontró que para los tiempos de deposición mayores a 12 min, las películas no presentan un strain significativo, mientras que para las muestras con tiempo de deposición menor a 12 min, se encontró que el strain es positivo y que aumenta con la disminución del espesor, indicando que es mayoritariamente de origen epitaxial.

La longitud de coherencia cristalina y el microstrain fueron determinados mediante los gráficos de Williamson-Hall, resultando en que todas las muestras poseen aproximadamente el mismo microstrain. Además, se encontró que la longitud de coherencia crece linealmente con el tiempo de deposición, a una tasa mayor en las muestras crecidas sobre SLAO que sobre STO ( $5.11 \text{ nm/min}$  y  $2.42 \text{ nm/min}$  respectivamente), debido a la menor distancia sustrato-sustrato ( $3.25 \text{ cm}$  y  $4.00 \text{ cm}$  respectivamente). Mediante microscopía AFM se observó que el tamaño de grano también aumenta con el tiempo de deposición, siendo

comparable con la longitud de coherencia cristalina en el caso de las muestras crecidas sobre SLAO, pero de menor magnitud en el caso de las películas sobre STO. Esto es consistente con un crecimiento del tipo Stranski-Krastanov, donde el espesor crítico de las muestras crecidas sobre SLAO es menor que para las crecidas sobre STO, siendo este último aproximadamente  $26 \text{ nm}$ , valor cercano a lo reportado [30, 88].

Se obtuvo que la longitud de coherencia cristalina es una buena estimación del espesor en el caso de las muestras crecidas sobre SLAO, pero si se quisiera determinar el espesor y no solo establecer una cota mínima, sería necesario determinarla de otro modo. Utilizando microscopía AFM, se podría determinar el espesor de las películas midiendo un escalón sustrato a sustrato con película, pero para ello es necesario modificar el sistema de deposición para que haya una zona del sustrato donde no se deposite película. En este trabajo se intentó determinar el espesor mediante reflectometría de rayos X y fluorescencia de rayos X, fracasando en ambos métodos debido a que las muestras son muy rugosas en el primer caso y a que el equipo que se usó no es específico para películas delgadas, en el segundo caso. La reflectometría de rayos X es una vía de determinación del espesor a continuar explorando, tratando de sintetizar películas delgadas con menor rugosidad. Un cuarto método podría ser emplear un perfilómetro, el cual sería capaz de medir el espesor a través de un escalón sustrato a sustrato con película, junto con el strain midiendo la curvatura del sustrato antes y después del depósito [99].

### **Caracterización superconductora**

Se pudo estudiar el desempeño superconductor de las muestras mediante medidas de susceptibilidad magnética AC y resistencia eléctrica en función de la temperatura, obteniendo satisfactoriamente sus temperaturas críticas y anchos de transición.

La susceptibilidad magnética AC efectiva en función de la temperatura fue medida para todas las muestras, encontrándose una transición a un estado diamagnético en todos los casos. Para las muestras crecidas sobre STO, no se encontró una relación entre la temperatura de transición magnética y el tiempo de deposición o con los parámetros estructurales. De todos modos, todas las películas crecidas sobre STO poseen un buen desempeño superconductor, con temperaturas críticas mayores a  $86.7 \text{ K}$  y anchos de transición similares de

$\sim 0.4 K$ , exceptuando la muestra de 15 min que posee un ancho que triplica al del resto, asociado a la heterogeneidad de la muestra.

En el caso de las muestras crecidas sobre SLAO, las películas poseen temperaturas de transición magnéticas que decrecen monótonamente a medida que decrece el tiempo de deposición, teniendo anchos de transición similares de  $\sim 0.5 K$ , sin contar la muestra de 2 min, cuya temperatura crítica disminuye drásticamente respecto a la muestra de 4 min y su ancho de transición aumenta siete veces. Se observó que para las muestras con tiempo de deposición mayor a 9 min el cambio en la temperatura crítica es leve, mientras que para muestras con tiempo de deposición menor a 9 min el decrecimiento en la temperatura es mayor, coincidiendo con la aparición de strain epitaxial.

Medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura fueron tomadas para las muestras crecidas sobre SLAO. Todas las muestras exhibieron una transición a un estado de resistencia nula. La tendencia general de la temperatura de transición eléctrica fue la misma que para la temperatura de transición magnética, con anchos de transición que no superan los  $1.4 K$  y con una disminución abrupta de la temperatura crítica de la muestra de 2 min, conjuntamente con un aumento del ancho de transición.

Los anchos de transición de las medidas magnéticas y resistivas de todas las muestras (a excepción de la muestra de 15 minutos sobre STO y la de 2 minutos sobre SLAO) presentaron valores similares, indicando una homogeneidad y distribución del oxígeno comparable.

Puede resultar de particular interés, conocer el comportamiento de la densidad de corriente crítica y la dinámica de vórtices en función del espesor. Dichos fenómenos pueden ser medidos adaptando los dispositivos experimentales utilizados en esta tesis y puede ser tomado como trabajo a futuro. Para determinar la densidad de corriente crítica, se puede medir la susceptibilidad magnética AC variando la amplitud de excitación, mientras que la dinámica de vórtices puede ser estudiada realizando curvas de corriente-voltaje a temperaturas fijas [50].

## **Espectroscopía Raman**

Se tomaron imágenes Raman para una selección de muestras y en el espectro promedio de cada imagen se pudieron identificar picos de intensidad que fueron asociados a cuatro de los cinco modos principales de vibración Raman

activos según la estructura cristalina del YBCO. Los modos de vibración identificados fueron  $Ba_z$ ,  $Cu(2)_z$ ,  $Cu(2) - O(2,3)_z$  fuera de fase y  $O(4)_z$ , mientras que el modo  $Cu(2) - O(2,3)_z$  en fase no pudo ser identificado correctamente debido a la mezcla con modos de los sustratos.

En las muestras crecidas sobre STO, se encontró que los modos de vibración están presentes a las mismas frecuencias, sin observarse un corrimiento apreciable entre ellas, concluyéndose que poseen contenido de oxígeno comparables y strain indetectable con la resolución utilizada. Esto es así, en la zona donde fueron tomadas las imágenes Raman, ya que, por ejemplo, la muestra de 15 min posee un strain de 0.12 % según el análisis realizado con difracción de rayos X.

Las muestras depositadas por 20 y 12 min sobre SLAO presentaron frecuencias de modos de vibración similares a las muestras crecidas sobre STO, pero para la muestra depositada por 6 min se obtuvieron diferentes resultados dependiendo de la región donde la imagen Raman fue adquirida. En el espectro promedio de una de las imágenes Raman se constató un corrimiento a menor frecuencias de los modos de vibración  $Cu(2)_z$ ,  $Cu(2) - O(2,3)_z$  fuera de fase y  $O(4)_z$ , lo que es concordante con un strain positivo según el eje  $c$ .

No se encontró una clara correlación entre la frecuencia de los modos de vibración y la temperatura crítica de las muestras, pero se pudo constatar que la espectroscopia Raman es una técnica que permite comparar niveles de contenido de oxígeno y strain en películas delgadas.

Hubiera sido de interés medir el espectro Raman de la muestra de 4 y 2 min sobre SLAO, ya que, según rayos X, esta posee un strain según el eje  $c$  de 0.7 %. Cabe destacar que en las muestras de 6 min la señal del sustrato ya era lo suficientemente intensa como para cubrir la señal de la película, así que en la muestra de 2 min este problema puede ser mayor.

### **Efecto del espesor y el strain en la temperatura crítica**

Al descartar por espectroscopia Raman que el contenido de oxígeno sea el responsable de los cambios en la temperatura crítica, se utilizó un modelo basado en fluctuaciones cuánticas de carga (y fase) para explicar dichos cambios en función del strain y del espesor de las muestras. Con estos modelos se establece que la temperatura crítica disminuye linealmente con el strain y que aumenta con el espesor, alcanzando asintóticamente la temperatura crítica del

bulk. Para las muestras más gruesas crecidas sobre SLAO se observó que el cambio en la temperatura crítica es leve y está mayormente dominado por el efecto del espesor. Sin embargo, para las muestras con espesor menor a  $57\text{ nm}$  (correspondientes a tiempos de deposición menores a 6 minutos), en donde comienza a aparecer strain epitaxial, el cambio en la temperatura crítica es mayor y pasa a dominar el efecto del strain por sobre el efecto del espesor. Es necesario aclarar que ambos efectos se derivan del mismo modelo de forma independiente, pero que en realidad el strain epitaxial está relacionado con el espesor y no son independientes.

### **Conclusión general**

En este trabajo se logró dar una explicación plausible el efecto del strain y del espesor en la temperatura crítica de películas delgadas de YBCO. La comprensión de dicho efecto es importante para el desarrollo de aplicaciones pero también desde un punto de vista fundamental, ya que, conocer el efecto del strain sobre las propiedades superconductoras permite identificar que cambios se deben a la presencia de strain y que cambios a otros efectos, como por ejemplo, efectos provenientes del mecanismo de apareamiento aún desconocido. El efecto del espesor y strain en la temperatura crítica se asoció a cambios en el apantallamiento coulombiano debido a los cambios estructurales, no teniendo relación, en primera instancia, con el origen del mecanismo de apareamiento. Los cambios en el espectro fonónico se asociaron al strain debido a los cambios en la estructura cristalina, no pudiéndose discernir el rol de los fonones en el apareamiento.

Estudios de películas delgadas de superconductores como el realizado en esta tesis permiten continuar avanzando en la comprensión de como los cambios estructurales afectan a la superconductividad, arrojando información sobre como los fonones intervienen en la misma, en particular, si poseen o no algún rol en el mecanismo de apareamiento de los pares de Cooper. Además, es de interés estudiar películas delgadas de YBCO comprimido en el eje  $c$ , con el objetivo de estudiar la competencia energética entre el apantallamiento coulombiano y otros efectos, tal como se hizo en este trabajo pero con YBCO tensionado en el eje  $c$ .

# Referencias bibliográficas

- [1] Poole C et al. *Superconductivity*. Elsevier Science, 2010. ISBN: 9780080550480. URL: <https://books.google.com.uy/books?id=HWnDpQPpM3kC>.
- [2] Van Delft D y Kes P. “The discovery of superconductivity”. En: *Physics Today* 63.9 (2010), págs. 38-43. DOI: [10.1063/1.3490499](https://doi.org/10.1063/1.3490499).
- [3] Meissner W y Ochsenfeld R. “Ein neuer effekt bei eintritt der supra-leitfähigkeit”. En: *Naturwissenschaften* 21.44 (1933), págs. 787-788. DOI: [10.1007/BF01504252](https://doi.org/10.1007/BF01504252).
- [4] London F y London H. “The electromagnetic equations of the supra-conductor”. En: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences* 149.866 (1935), págs. 71-88. DOI: [10.1098/rspa.1935.0048](https://doi.org/10.1098/rspa.1935.0048).
- [5] Ginzburg VL y Landau LD. “On the theory of superconductivity”. En: *On superconductivity and superfluidity*. Springer, 2009, págs. 113-137. DOI: [10.1007/978-3-540-68008-6\\_4](https://doi.org/10.1007/978-3-540-68008-6_4).
- [6] Reynolds C et al. “Superconductivity of isotopes of mercury”. En: *Physical Review* 78.4 (1950), pág. 487. DOI: [10.1103/PhysRev.78.487](https://doi.org/10.1103/PhysRev.78.487).
- [7] Bardeen J, Cooper LN y Schrieffer JR. “Theory of superconductivity”. En: *Physical review* 108.5 (1957), pág. 1175. DOI: [10.1103/PhysRev.108.1175](https://doi.org/10.1103/PhysRev.108.1175).
- [8] Abrikosov AA. “The magnetic properties of superconducting alloys”. En: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2.3 (1957), págs. 199-208. DOI: [10.1016/0022-3697\(57\)90083-5](https://doi.org/10.1016/0022-3697(57)90083-5).
- [9] Josephson BD. “Possible new effects in superconductive tunnelling”. En: *Physics letters* 1.7 (1962), págs. 251-253. DOI: [10.1016/0031-9163\(62\)91369-0](https://doi.org/10.1016/0031-9163(62)91369-0).

- [10] Drung D et al. “Highly Sensitive and Easy-to-Use SQUID Sensors”. En: *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* 17.2 (2007), págs. 699-704. DOI: [10.1109/TASC.2007.897403](https://doi.org/10.1109/TASC.2007.897403).
- [11] Bednorz JG y Müller KA. “Possible highT c superconductivity in the Ba- La- Cu- O system”. En: *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter* 64.2 (1986), págs. 189-193. DOI: [10.1007/BF01303701](https://doi.org/10.1007/BF01303701).
- [12] Plakida NM. “Theoretical Models of High-Temperature Superconductivity”. En: *High-Temperature Superconductivity*. Springer, 1995, págs. 163-206. DOI: [10.1007/978-3-642-78406-4\\_7](https://doi.org/10.1007/978-3-642-78406-4_7).
- [13] Božović I et al. “Can high-Tc superconductivity in cuprates be explained by the conventional BCS theory?” En: *Low Temperature Physics* 44.6 (2018), págs. 519-527. DOI: [10.1063/1.5037554](https://doi.org/10.1063/1.5037554).
- [14] Singh N. “Leading theories of the cuprate superconductivity: A critique”. En: *Physica C: Superconductivity and its Applications* 580 (2021), pág. 1353782. DOI: [10.1016/j.physc.2020.1353782](https://doi.org/10.1016/j.physc.2020.1353782).
- [15] Wu MK et al. “Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure”. En: *Physical review letters* 58.9 (1987), pág. 908. DOI: [10.1103/PhysRevLett.58.908](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.58.908).
- [16] Mamalis A. “Manufacturing of bulk high-Tc superconductors”. En: *International Journal of Inorganic Materials* 2.6 (2000), págs. 623-633. DOI: [10.1016/S1466-6049\(00\)00094-5](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(00)00094-5).
- [17] Hassenzahl WV et al. “Electric power applications of superconductivity”. En: *Proceedings of the IEEE* 92.10 (2004), págs. 1655-1674. DOI: [10.1109/JPROC.2004.833674](https://doi.org/10.1109/JPROC.2004.833674).
- [18] Scanlan RM, Malozemoff AP y Larbalestier DC. “Superconducting materials for large scale applications”. En: *Proceedings of the IEEE* 92.10 (2004), págs. 1639-1654. DOI: [10.1109/JPROC.2004.833673](https://doi.org/10.1109/JPROC.2004.833673).
- [19] Durrell JH et al. “Bulk superconductors: a roadmap to applications”. En: *Superconductor science and technology* 31.10 (2018), pág. 103501. DOI: [10.1088/1361-6668/aad7ce](https://doi.org/10.1088/1361-6668/aad7ce).
- [20] Pringle D, Williams G y Tallon J. “Effect of doping and impurities on the oxygen isotope effect in high-temperature superconducting cuprates”. En: *Physical Review B* 62.18 (2000), pág. 12527. DOI: [10.1103/PhysRevB.62.12527](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.12527).

- [21] Keller H. “Unconventional isotope effects in cuprate high-temperature superconductors”. En: *Physica B: Condensed Matter* 326.1-4 (2003), págs. 283-288. DOI: [10.1016/S0921-4526\(02\)01632-0](https://doi.org/10.1016/S0921-4526(02)01632-0).
- [22] Zhang J et al. “A Review on Strain Study of Cuprate Superconductors”. En: *Nanomaterials* 12.19 (2022), pág. 3340. DOI: [10.3390/nano12193340](https://doi.org/10.3390/nano12193340).
- [23] Sato H y Naito M. “Increase in the superconducting transition temperature by anisotropic strain effect in (001) La<sub>1.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub> thin films on LaSrAlO<sub>4</sub> substrates”. En: *Physica C: Superconductivity* 274.3-4 (1997), págs. 221-226. DOI: [10.1016/S0921-4534\(96\)00675-2](https://doi.org/10.1016/S0921-4534(96)00675-2).
- [24] Locquet JP et al. “Doubling the critical temperature of La<sub>1.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CuO<sub>4</sub> using epitaxial strain”. En: *Nature* 394.6692 (1998), págs. 453-456. DOI: [10.1038/28810](https://doi.org/10.1038/28810).
- [25] Sugano M et al. “The reversible strain effect on critical current over a wide range of temperatures and magnetic fields for YBCO coated conductors”. En: *Superconductor Science and Technology* 23.8 (2010), pág. 085013. DOI: [10.1088/0953-2048/23/8/085013](https://doi.org/10.1088/0953-2048/23/8/085013).
- [26] Chaluvadi SK et al. “Epitaxial strain and thickness dependent structural, electrical and magnetic properties of La<sub>0.67</sub>Sr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> films”. En: *Journal of Physics D: Applied Physics* 53.37 (2020), pág. 375005. DOI: [10.1088/1361-6463/ab8e7b](https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab8e7b).
- [27] Lathrop D, Russek S y Buhrman R. “Production of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  superconducting thin films insitu by high-pressure reactive evaporation and rapid thermal annealing”. En: *Applied physics letters* 51.19 (1987), págs. 1554-1556. DOI: [10.1063/1.98633](https://doi.org/10.1063/1.98633).
- [28] Krebs HU et al. “Pulsed laser deposition (PLD)—a versatile thin film technique”. En: *Advances in Solid State Physics* (2003), págs. 505-518. DOI: [10.1007/978-3-540-44838-9\\_36](https://doi.org/10.1007/978-3-540-44838-9_36).
- [29] Chai KHY. “High-Quality YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  Thin Films Grown on SrLaAlO<sub>4</sub> (001) and (1118) Substrates”. En: *Japanese journal of applied physics* 31.4A (1992), pág. L402. DOI: [10.1143/jjap.31.l402](https://doi.org/10.1143/jjap.31.l402).
- [30] Favre S et al. “Depression of critical temperature due to residual strain induced by PLD deposition on YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  thin films”. En: *Materials Chemistry and Physics* 266 (2021), pág. 124507. DOI: [10.1016/j.matchemphys.2021.124507](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.124507).

- [31] Zeng L et al. “Surface texture and interior residual stress variation induced by thickness of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> thin films”. En: *Journal of Applied Physics* 112.5 (2012), pág. 053903. DOI: [10.1063/1.4750037](https://doi.org/10.1063/1.4750037).
- [32] Zhang H et al. “Strain-driven attenuation of superconductivity in heteroepitaxial perovskite/YBCO/perovskite thin films”. En: *arXiv preprint arXiv:1710.10668* (2017). DOI: [10.48550/arXiv.1710.10668](https://doi.org/10.48550/arXiv.1710.10668).
- [33] Pahlke P et al. “Dynamic variation of biaxial strain in optimally doped and underdoped YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> thin films”. En: *Journal of Applied Physics* 113.12 (2013), pág. 123907. DOI: [10.1063/1.4797493](https://doi.org/10.1063/1.4797493).
- [34] Gor’kov LP. “Microscopic derivation of the Ginzburg-Landau equations in the theory of superconductivity”. En: *Sov. Phys. JETP* 9.6 (1959), págs. 1364-1367.
- [35] Gingras O. “La supraconductivité non-conventionnelle du ruthénate de strontium: corrélations électroniques et couplage spin-orbite”. En: (2022). URL: <http://hdl.handle.net/1866/26832>.
- [36] Sciences NA of. *Biographical Memoirs: Volume 70*. Washington, DC: The National Academies Press, 1996. ISBN: 978-0-309-05541-3. DOI: [10.17226/5406](https://doi.org/10.17226/5406). URL: <https://nap.nationalacademies.org/catalog/5406/biographical-memoirs-volume-70>.
- [37] Cohn RJ. “Record superconductor at 22.3 K”. En: *Physics Today* 26.10 (1973), pág. 17. DOI: [10.1063/1.3128271](https://doi.org/10.1063/1.3128271).
- [38] Schilling A et al. “Superconductivity above 130 k in the hg–ba–ca–cu–o system”. En: *Nature* 363.6424 (1993), págs. 56-58. DOI: [10.1038/363056a0](https://doi.org/10.1038/363056a0).
- [39] Mirebeau I et al. *Crystal and magnetic structure of YBaCuFeO 5*. Inf. téc. Laboratoire Leon Brillouin (LLB)-Centre d’Etudes de Saclay, 1994.
- [40] Chrobak M et al. “Magnetoresistance study of c-axis oriented YBCO thin film”. En: *Acta Physica Polonica A* 131.4 (2017), págs. 1018-1020. DOI: [10.12693/APhysPolA.131.1018](https://doi.org/10.12693/APhysPolA.131.1018).
- [41] Mangin P y Kahn R. *Superconductivity: An introduction*. Springer International Publishing, 2016. ISBN: 9783319505275. URL: <https://books.google.com.uy/books?id=ogDGDQAAQBAJ>.

- [42] Gottlieb U et al. “Superconductivity in TaSi 2 single crystals”. En: *Physical Review B* 45.9 (1992), pág. 4803. DOI: [10.1103/PhysRevB.45.4803](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.4803).
- [43] Tinkham M. *Introduction to Superconductivity*. Dover Books on Physics Series. Dover Publications, 2004. ISBN: 9780486134727. URL: <https://books.google.com.uy/books?id=VpUk3NfwDIkC>.
- [44] Gorter CJ y Casimir H. “On supraconductivity I”. En: *Physica* 1.1-6 (1934), págs. 306-320. DOI: [10.1016/S0031-8914\(34\)90037-9](https://doi.org/10.1016/S0031-8914(34)90037-9).
- [45] Orlovskaya N y Browning N. *Mixed ionic electronic conducting perovskites for advanced energy systems*. Vol. 173. Springer Science & Business Media, 2004. DOI: [10.1007/978-1-4020-2349-1](https://doi.org/10.1007/978-1-4020-2349-1).
- [46] Lee PA, Nagaosa N y Wen XG. “Doping a Mott insulator: Physics of high-temperature superconductivity”. En: *Reviews of modern physics* 78.1 (2006), pág. 17. DOI: [10.1103/RevModPhys.78.17](https://doi.org/10.1103/RevModPhys.78.17).
- [47] Motzkau H. *Cuprates phasedigagram*. Ago. de 2013. URL: [https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cuprates\\_phasedigagram\\_en.svg](https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Cuprates_phasedigagram_en.svg).
- [48] Mitsen KV e Ivanenko OM. “Superconducting phase diagrams of cuprates and pnictides as a key to understanding the HTSC mechanism”. En: *Physics-Uspekhi* 60.4 (2017), pág. 402. DOI: [10.3367/UFNe.2016.12.038000](https://doi.org/10.3367/UFNe.2016.12.038000).
- [49] Emery V y Kivelson S. “Importance of phase fluctuations in superconductors with small superfluid density”. En: *Nature* 374.6521 (1995), págs. 434-437. DOI: [10.1038/374434a0](https://doi.org/10.1038/374434a0).
- [50] Favre Samarra S. “Superconductores de alta temperatura critica: fabricación y estudio de cerámicas de PrY-123”. Tesis doct. UR. FC, 2015. URL: <https://hdl.handle.net/20.500.12008/6462>.
- [51] Williams A et al. “Joint X-ray and neutron refinement of the structure of superconducting YBa 2 Cu 3 O 7- x: precision structure, anisotropic thermal parameters, strain, and cation disorder”. En: *Physical Review B* 37.13 (1988), pág. 7960. DOI: [10.1103/PhysRevB.37.7960](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.37.7960).
- [52] Jorgensen J et al. “Structural properties of oxygen-deficient YBa 2 Cu 3 O 7-  $\delta$ ”. En: *Physical Review B* 41.4 (1990), pág. 1863. DOI: [10.1103/PhysRevB.41.1863](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.1863).

- [53] Liang R, Bonn D y Hardy W. “Evaluation of CuO 2 plane hole doping in YBa 2 Cu 3 O 6+ x single crystals”. En: *Physical Review B* 73.18 (2006), pág. 180505. DOI: [10.1103/PhysRevB.73.180505](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.180505).
- [54] Zhai H y Chu W. “Effect of interfacial strain on critical temperature of YBa 2 Cu 3 O 7-  $\delta$  thin films”. En: *Applied Physics Letters* 76.23 (2000), págs. 3469-3471. DOI: [10.1063/1.126680](https://doi.org/10.1063/1.126680).
- [55] Lian G et al. “Variation of the transition temperature in strained epitaxial Y 1- x Pr x Ba 2 Cu 3 O 7 ultrathin layers”. En: *Physical Review B* 72.2 (2005), pág. 024503. DOI: [10.1103/PhysRevB.72.024503](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.024503).
- [56] Xiong J et al. “Thickness-induced residual stresses in textured YBCO thin films determined by crystalline group method”. En: *Physica C: Superconductivity and its applications* 455.1-2 (2007), págs. 52-57. DOI: [10.1016/j.physc.2007.02.006](https://doi.org/10.1016/j.physc.2007.02.006).
- [57] Ariosa D y Beck H. “Charge-fluctuation effect on the critical temperature of layered high-T c superconductors”. En: *Physical Review B* 43.1 (1991), pág. 344. DOI: [10.1103/PhysRevB.43.344](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.344).
- [58] Triscone JM et al. “YBa 2 Cu 3 O 7/PrBa 2 Cu 3 O 7 superlattices: Properties of Ultrathin superconducting layers separated by insulating layers”. En: *Physical review letters* 64.7 (1990), pág. 804. DOI: [10.1103/PhysRevLett.64.804](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.64.804).
- [59] Ariosa D y Beck H. “Quantum fluctuations in the two-dimensional XY model: variational approach”. En: *Physical Review B* 45.2 (1992), pág. 819. DOI: [10.1103/PhysRevB.45.819](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.819).
- [60] Aji V y Varma C. “Theory of the quantum critical fluctuations in cuprate superconductors”. En: *Physical review letters* 99.6 (2007), pág. 067003. DOI: [10.1103/PhysRevLett.99.067003](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.067003).
- [61] Kwon HJ, Dorsey AT e Hirschfeld P. “Observability of quantum phase fluctuations in cuprate superconductors”. En: *Physical review letters* 86.17 (2001), pág. 3875. DOI: [10.1103/PhysRevLett.86.3875](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.86.3875).
- [62] Ariosa D et al. “Superconductivity and quantum fluctuations in high Tc alloys and multilayers”. En: *Physica B: Condensed Matter* 194 (1994), págs. 2371-2372. DOI: [10.1016/0921-4526\(94\)91685-3](https://doi.org/10.1016/0921-4526(94)91685-3).

- [63] Ariosa D, Beck H y Capezzali M. “Pseudogap, Quantum Phase Fluctuations and Spectroscopy of HTCS Cuprates”. En: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 59.10-12 (1998), págs. 1783-1787. DOI: [10.1016/S0022-3697\(98\)00100-0](https://doi.org/10.1016/S0022-3697(98)00100-0).
- [64] Fischer Ø et al. “Thin Films and Superlattices of High-T<sub>c</sub> Superconductors”. En: *Physics of High-Temperature Superconductors* (1992), págs. 353-366. DOI: [10.1007/978-3-642-84718-9\\_34](https://doi.org/10.1007/978-3-642-84718-9_34).
- [65] Smith HM y Turner A. “Vacuum deposited thin films using a ruby laser”. En: *Applied Optics* 4.1 (1965), págs. 147-148. DOI: [10.1364/AO.4.000147](https://doi.org/10.1364/AO.4.000147).
- [66] Eason R. *Pulsed laser deposition of thin films: applications-led growth of functional materials*. John Wiley & Sons, 2007.
- [67] Christen HM y Eres G. “Recent advances in pulsed-laser deposition of complex oxides”. En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 20.26 (2008), pág. 264005. DOI: [10.1088/0953-8984/20/26/264005](https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/26/264005).
- [68] Popovici N. “Oxide thin films for spintronics application growth and characterization”. En: (2009). URL: [https://repositorio.ul.pt/bitstream/10451/1635/12/19492\\_ulsd\\_re481\\_CHAPTER\\_3.pdf](https://repositorio.ul.pt/bitstream/10451/1635/12/19492_ulsd_re481_CHAPTER_3.pdf).
- [69] Le Paven-Thivet C et al. “YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> films epitaxially grown on MgO, LaAlO<sub>3</sub>, SrLaAlO<sub>4</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates structural and superconducting properties in correlation with the microwave surface resistance and the far-infrared transmittance”. En: *Physica C: Superconductivity* 244.3-4 (1995), págs. 231-242. DOI: [10.1016/0921-4534\(95\)00070-4](https://doi.org/10.1016/0921-4534(95)00070-4).
- [70] Magrez A et al. “Using CBED and crystallographic image processing to evidence a structural distortion in a new family of ionic conductor Sr<sub>1-x</sub>La<sub>1+x</sub>Al<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O<sub>4</sub> (0 < x < 0.7)”. En: *Journal of Solid State Chemistry* 172.2 (2003), págs. 243-251. DOI: [10.1016/S0022-4596\(03\)00049-5](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00049-5).
- [71] Al-Shakarchi EK y Mahmood NB. “Three techniques used to produce BaTiO<sub>3</sub> fine powder”. En: *Journal of Modern Physics* 2011 (2011). DOI: [10.4236/jmp.2011.211175](https://doi.org/10.4236/jmp.2011.211175).
- [72] “The reflection of X-rays by crystals”. En: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character* 88 (605 jul. de 1913), págs. 428-438. ISSN: 0950-1207. DOI: [10.1098/rspa.1913.0040](https://doi.org/10.1098/rspa.1913.0040).

- [73] Borisov S y Podberezskaya N. “X-ray diffraction analysis: A brief history and achievements of the first century.” En: *Journal of Structural Chemistry* 53.1 (2012). DOI: [10.1134/S0022476612070013](https://doi.org/10.1134/S0022476612070013).
- [74] Kittel C, Peris J y De La Rubia Pacheco J. *Introducción a la física del estado sólido*. Reverte, 2012. ISBN: 9788429190731.
- [75] Vermeir P et al. “Fluorine-free water-based sol–gel deposition of highly epitaxial YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> films”. En: *Superconductor Science and Technology* 22.7 (2009), pág. 075009. DOI: [10.1088/0953-2048/22/7/075009](https://doi.org/10.1088/0953-2048/22/7/075009).
- [76] Thuy TT et al. “Complexation behavior in aqueous edta sol-gel systems for the synthesis of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> high-temperature superconductors”. En: *Journal of the Brazilian Chemical Society* 23 (2012), págs. 1289-1297. DOI: [10.1590/S0103-50532012000700013](https://doi.org/10.1590/S0103-50532012000700013).
- [77] Cullity B y Stock S. *Elements of X-ray Diffraction, Third Edition*. English (US). Prentice-Hall, 2001.
- [78] Burgreen David I. *Elements of thermal stress analysis*. eng. C. P. Press - Jamaica, 1971.
- [79] Cappuccio G y Terranova ML. *Thin film characterisation by advanced X-ray diffraction techniques*. 1996.
- [80] Kisi E y Howard C. *Applications of Neutron Powder Diffraction*. Oxford Neutron Scattering in C. OUP Oxford, 2012. ISBN: 9780199657421.
- [81] Nath D, Singh F y Das R. “X-ray diffraction analysis by Williamson-Hall, Halder-Wagner and size-strain plot methods of CdSe nanoparticles-a comparative study”. En: *Materials Chemistry and Physics* 239 (2020), pág. 122021. DOI: [10.1016/j.matchemphys.2019.122021](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122021).
- [82] Gil S. *Low Cost Physics Experiments using ITC*. Ene. de 2022. URL: <https://www.fisicarecreativa.com/>.
- [83] Smith E y Dent G. *Modern Raman spectroscopy: a practical approach*. John Wiley & Sons, 2019.
- [84] Mazini M et al. “Substrate and thickness influence on YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> thin films grown by PLD deposition”. En: *Applied Physics A* 128.12 (2022), pág. 1111. DOI: [10.1007/s00339-022-06202-8](https://doi.org/10.1007/s00339-022-06202-8).

- [85] Norton D et al. “Plume-induced stress in pulsed-laser deposited CeO<sub>2</sub> films”. En: *Applied physics letters* 74.15 (1999), págs. 2134-2136. DOI: [10.1063/1.123780](https://doi.org/10.1063/1.123780).
- [86] Budai JD et al. “X-ray microdiffraction study of growth modes and crystallographic tilts in oxide films on metal substrates”. En: *Nature Materials* 2.7 (2003), págs. 487-492. DOI: [10.1038/nmat916](https://doi.org/10.1038/nmat916).
- [87] Chason E et al. “Kinetic model for dependence of thin film stress on growth rate, temperature, and microstructure”. En: *Journal of Applied Physics* 111.8 (2012), págs. 083520. DOI: [10.1063/1.4704683](https://doi.org/10.1063/1.4704683).
- [88] Zheng XY et al. “Early stages of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> epitaxial growth on MgO and SrTiO<sub>3</sub>”. En: *Physical Review B* 45.13 (1992), págs. 7584. DOI: [10.1103/PhysRevB.45.7584](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.45.7584).
- [89] Thomsen C y Kaczmarczyk G. *Vibrational Raman spectroscopy of high-temperature superconductors*. 2002.
- [90] Favre S et al. “Experimental and theoretical Raman study on the HTSC Pr<sub>x</sub>Y<sub>1-x</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> family for different Pr concentrations and synthesis methods”. En: *Materials Chemistry and Physics* 256 (2020), págs. 123737. DOI: [10.1016/j.matchemphys.2020.123737](https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123737).
- [91] Hangyo M et al. “Effect of oxygen content on phonon Raman spectra of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>”. En: *Solid state communications* 65.8 (1988), págs. 835-839. DOI: [10.1103/PhysRevB.65.064501](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.064501).
- [92] Cohen L et al. “Investigation of Cation Disorder In ‘C’ Axis Ybco 123 Thin Films Using Raman Microscopy”. En: *MRS Online Proceedings Library (OPL)* 401 (1995). DOI: [10.1557/PROC-401-351](https://doi.org/10.1557/PROC-401-351).
- [93] Huong PV et al. “Structure and orientation of a superconducting Y-Ba-Cu-O thin film on zirconia substrate. A study by micro-Raman spectroscopy”. En: *Solid state communications* 72.2 (1989), págs. 191-194. DOI: [10.1016/0038-1098\(89\)90521-8](https://doi.org/10.1016/0038-1098(89)90521-8).
- [94] Amer MS et al. “Local grain orientation and strain in polycrystalline YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> superconductor thin films measured by Raman spectroscopy”. En: *Journal of Applied Physics* 89.12 (2001), págs. 8030-8034. DOI: [10.1063/1.1371946](https://doi.org/10.1063/1.1371946).

- [95] Ito W et al. “Effects of film thickness and substrate on superconductivity of epitaxially grown a-axis YBCO films”. En: *Physica C: Superconductivity* 227.3-4 (1994), págs. 313-320. DOI: [10.1016/0921-4534\(94\)90087-6](https://doi.org/10.1016/0921-4534(94)90087-6).
- [96] Zhao P et al. “Measurement of Residual Stress in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> Thin Films by Raman Spectroscopy”. En: *Journal of Low Temperature Physics* 202.3 (2021), págs. 382-396. DOI: [10.1007/s10909-020-02549-5](https://doi.org/10.1007/s10909-020-02549-5).
- [97] Eulenburg A, Romans E y Pegrum C. “Pulsed laser deposition of YBCO and NBCO using experimental design”. En: *IEEE transactions on applied superconductivity* 9.2 (1999), págs. 2402-2405. DOI: [10.1109/77.784956](https://doi.org/10.1109/77.784956).
- [98] Wakabayashi YK et al. “Machine-learning-assisted thin-film growth: Bayesian optimization in molecular beam epitaxy of SrRuO<sub>3</sub> thin films”. En: *APL Materials* 7.10 (2019), págs. 101114. DOI: [10.1063/1.5123019](https://doi.org/10.1063/1.5123019).
- [99] Freund L et al. “Film stress and substrate curvature”. En: *Thin Film Materials: Stress, Defect Formation and Surface Evolution* (2003), págs. 86-153. DOI: [10.1017/CBO9780511754715.003](https://doi.org/10.1017/CBO9780511754715.003).

# APÉNDICES



# Apéndice 1

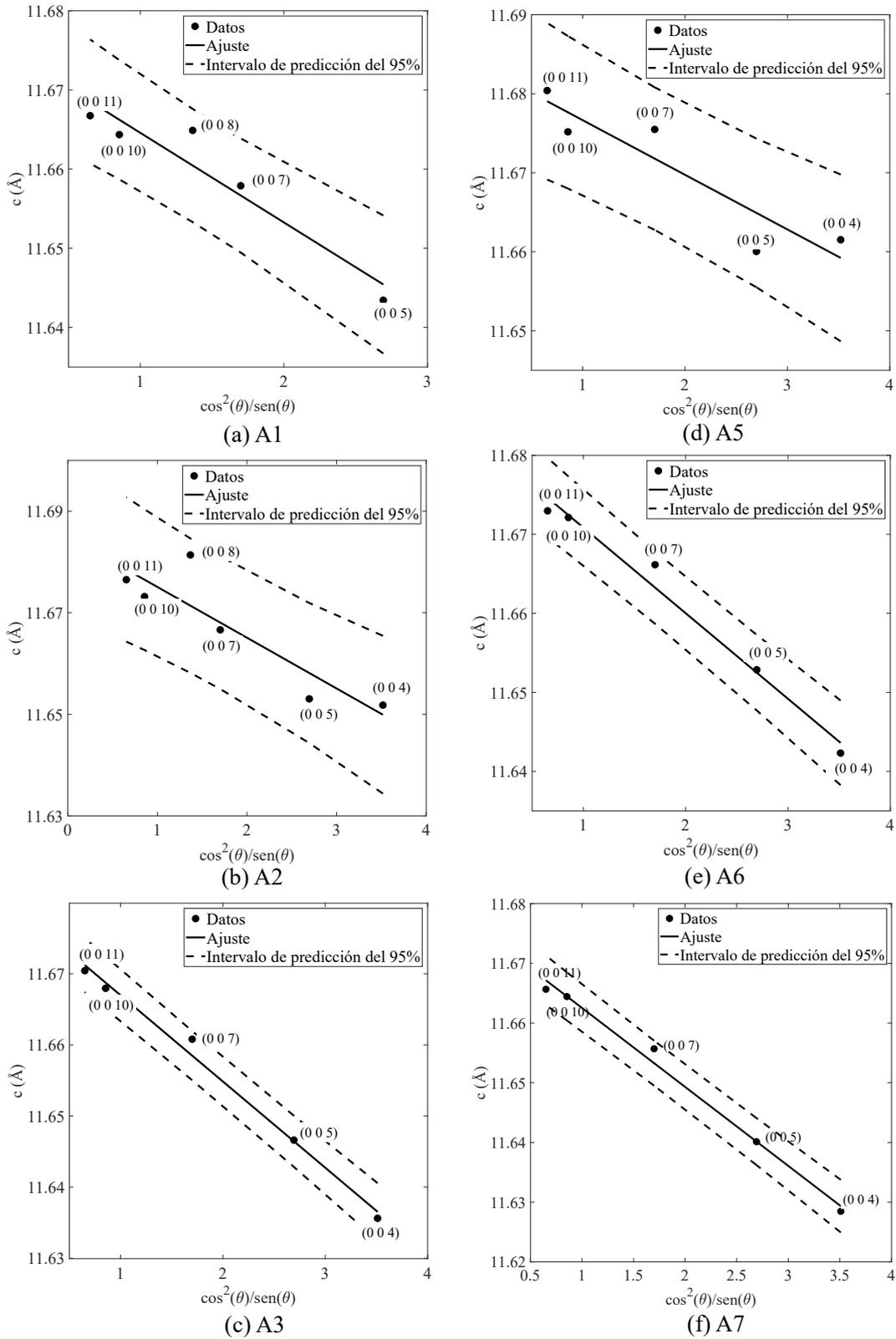
## Resultados complementarios

En este apéndice se presentan resultados intermedios y complementarios a los presentados en los capítulos 4 y 5.

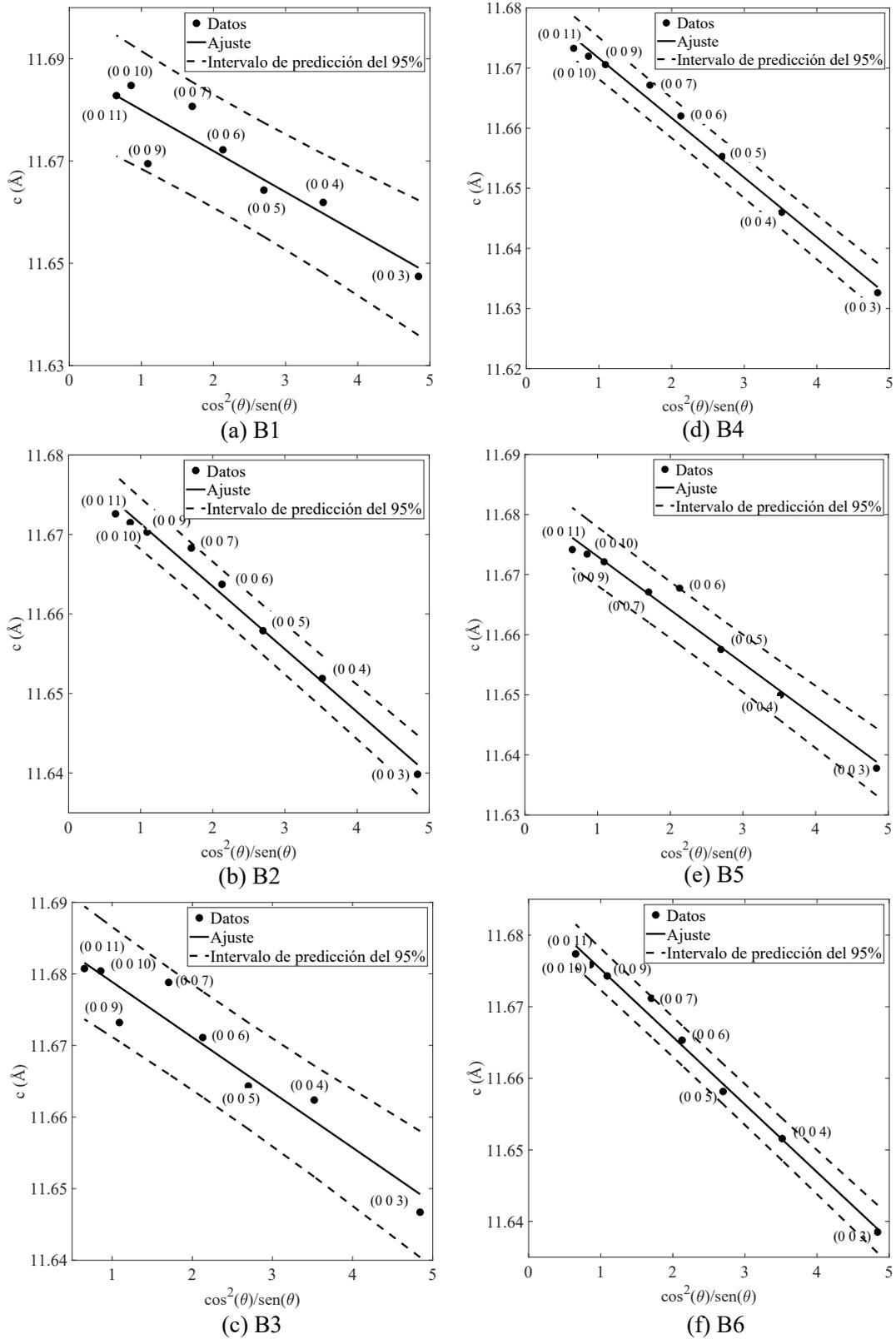
Las regresiones lineales para obtener el parámetro de red  $c$  de las muestras A y B se presentan en las figuras 1.1, 1.2 y 1.3, mientras que en las figuras 1.4, 1.5 y 1.6 se muestran las regresiones lineales para obtener el parámetro de red  $c$  y los gráficos de Williamson-Hall para las muestras Ao y Bo.

En la figura 1.7 se muestran las imágenes AFM topográficas obtenidas para las muestras Ao30, Ao15, Ao6, Bo20, Bo12 y Bo6 en una región de  $20\mu m \times 20\mu m$ , mientras que en las figuras 1.8 y 1.9 se presentan imágenes SEM con un aumento de 1000 y 2000 respectivamente para las muestras Ao30, Ao20, Ao12, Ao6, Bo30 y Bo6. Las imágenes SEM fueron obtenidas con un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM/5900 LV con un voltaje de aceleración de 20 kV. A grandes rasgos, tanto en las imágenes AFM como en las imágenes SEM, se observa el mismo tipo de crecimiento en islas. Además de las imágenes SEM se observa que las muestras crecidas sobre STO son más inhomogéneas.

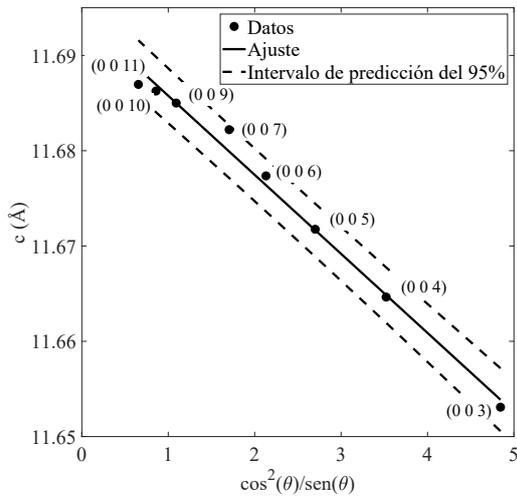
Los espectros Raman presentados en el capítulo 5 fueron ajustados por una suma de funciones lorentzianas con el fin de determinar la posición de los picos. En las figuras 1.10, 1.11 y 1.12 se presentan el ajuste del espectro y los residuos para las muestras Ao30, Ao15 y Ao6. En las figuras 1.13 y 1.14 se muestran el ajuste del espectro y los residuos para las muestras Bo20 y Bo12, mientras que las figuras 1.15 y 1.16 son los ajustes y residuos para los espectros promedio obtenidos de dos imágenes Raman distintas de la muestra Bo6. Los residuos de todas las muestras analizadas se consideran aceptables.



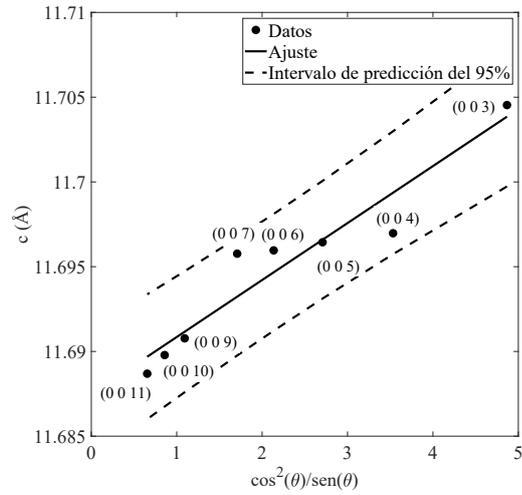
**Figura 1.1:** Regresiones lineales de  $c_i$  en función de  $\cos^2(\theta)/\sin(\theta)$  para las muestras sobre STO usadas en la optimización. El corte con las abscisas es el parámetro de red  $c$  de cada muestra.



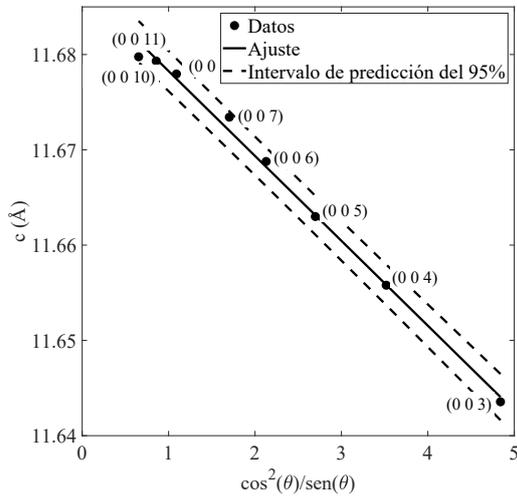
**Figura 1.2:** Regresiones lineales de  $c_l$  en función de  $\cos^2(\theta)/\sin(\theta)$  para las muestras sobre SLAO usadas en la optimización. El corte con las abscisas es el parámetro de red  $c$  de cada muestra.



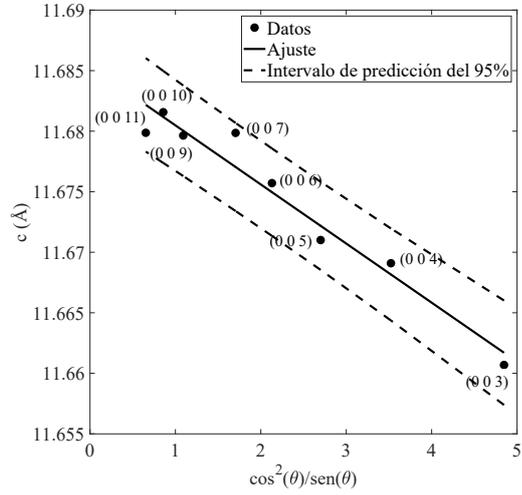
(a) B7



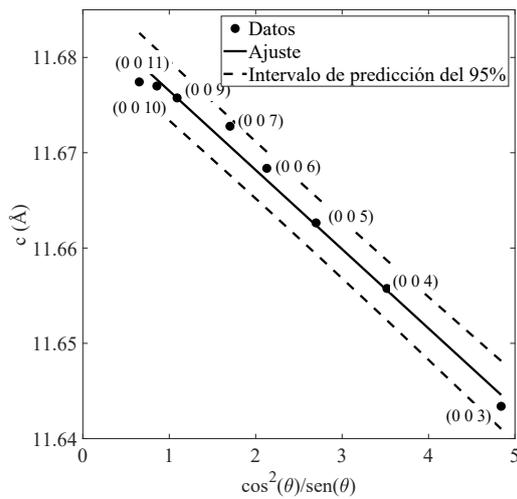
(d) B10



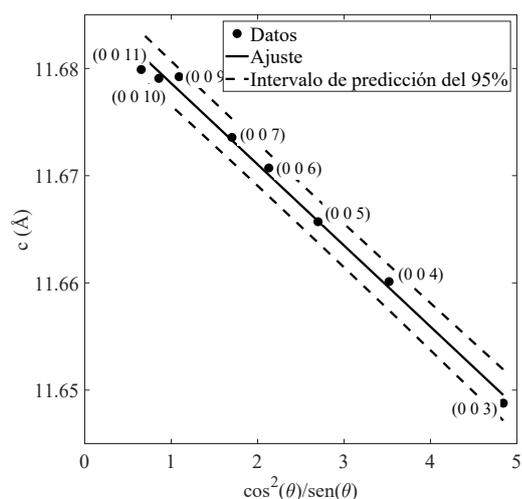
(b) B8



(e) B11

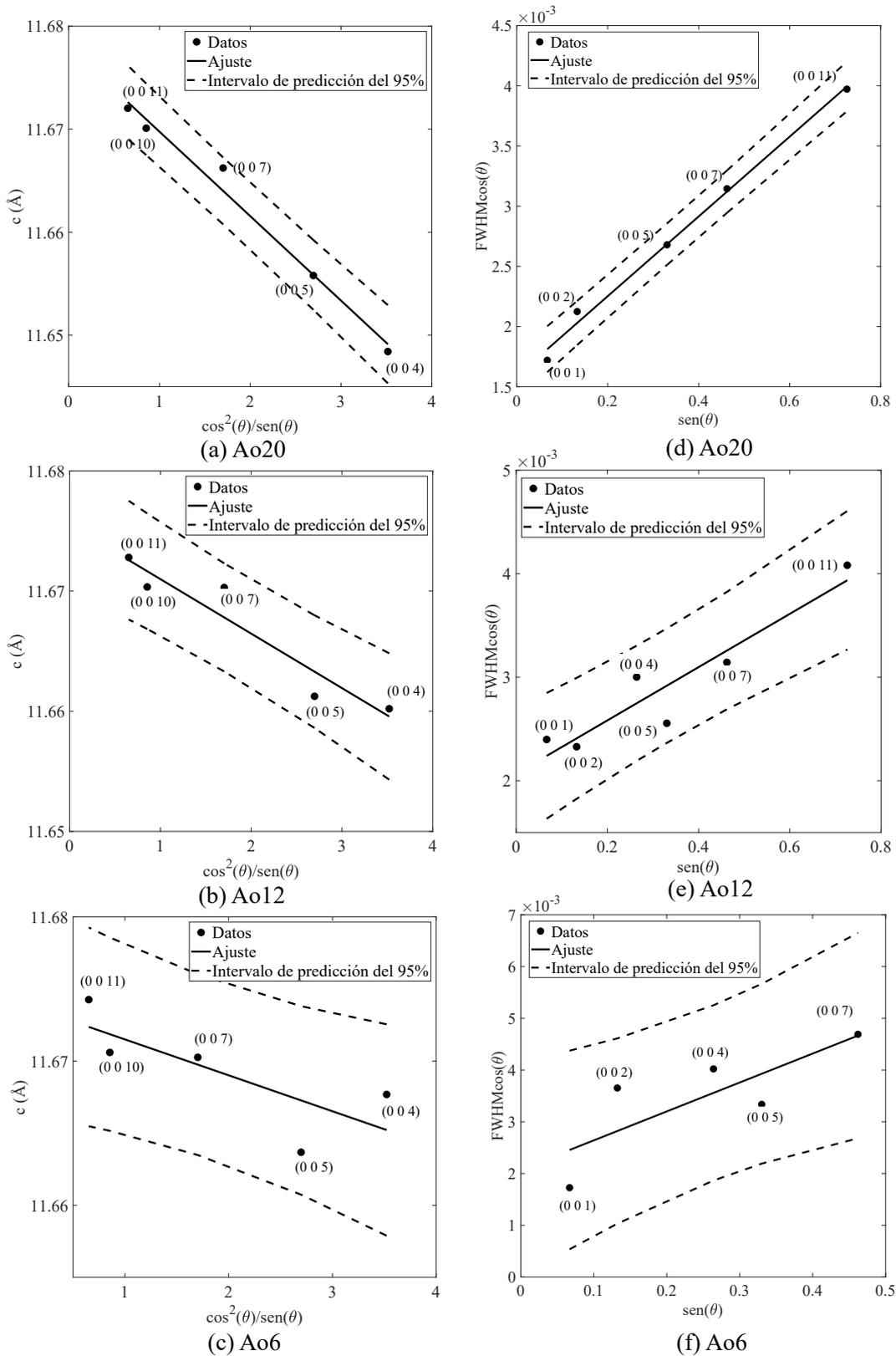


(c) B9

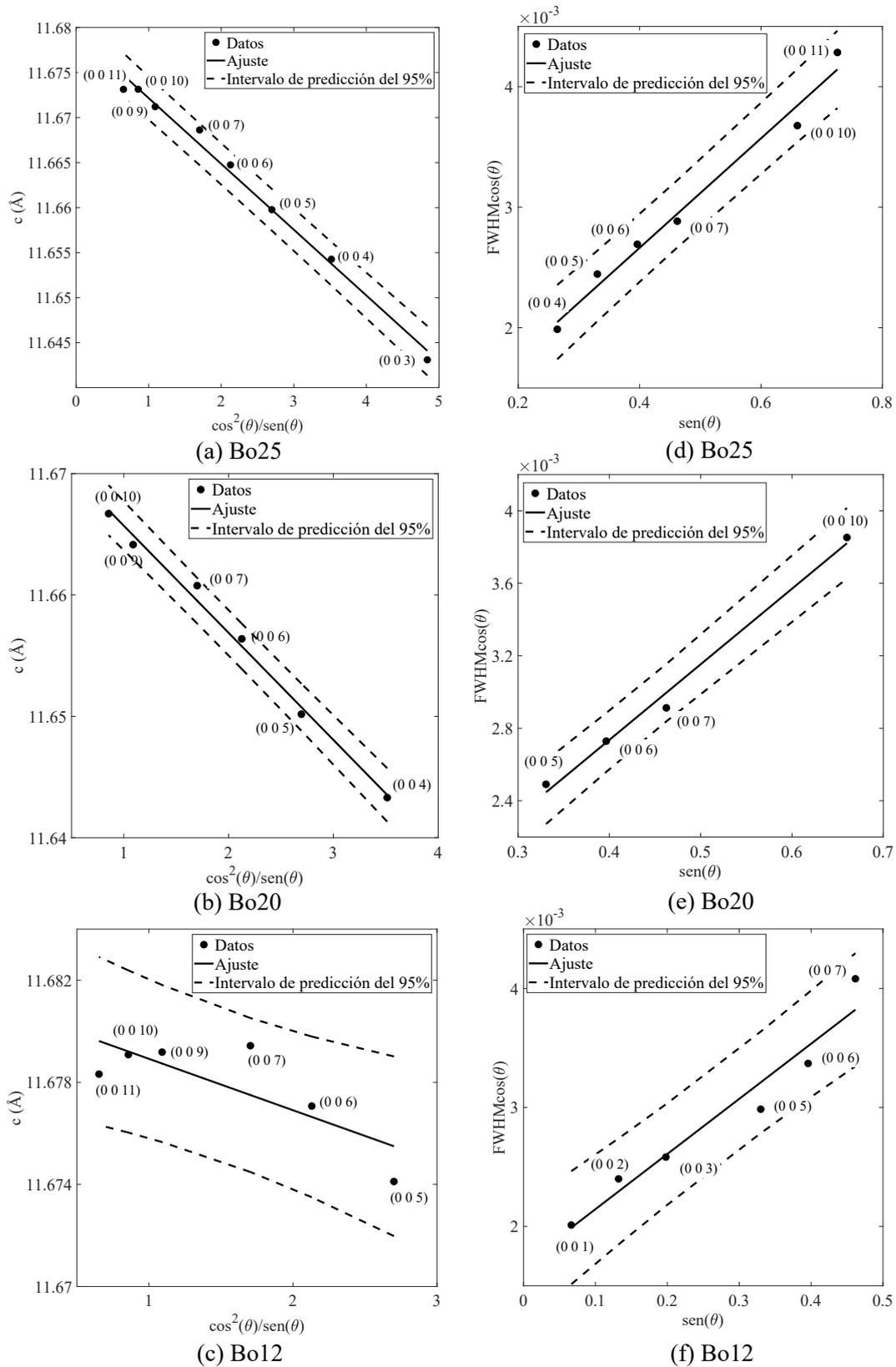


(f) B12

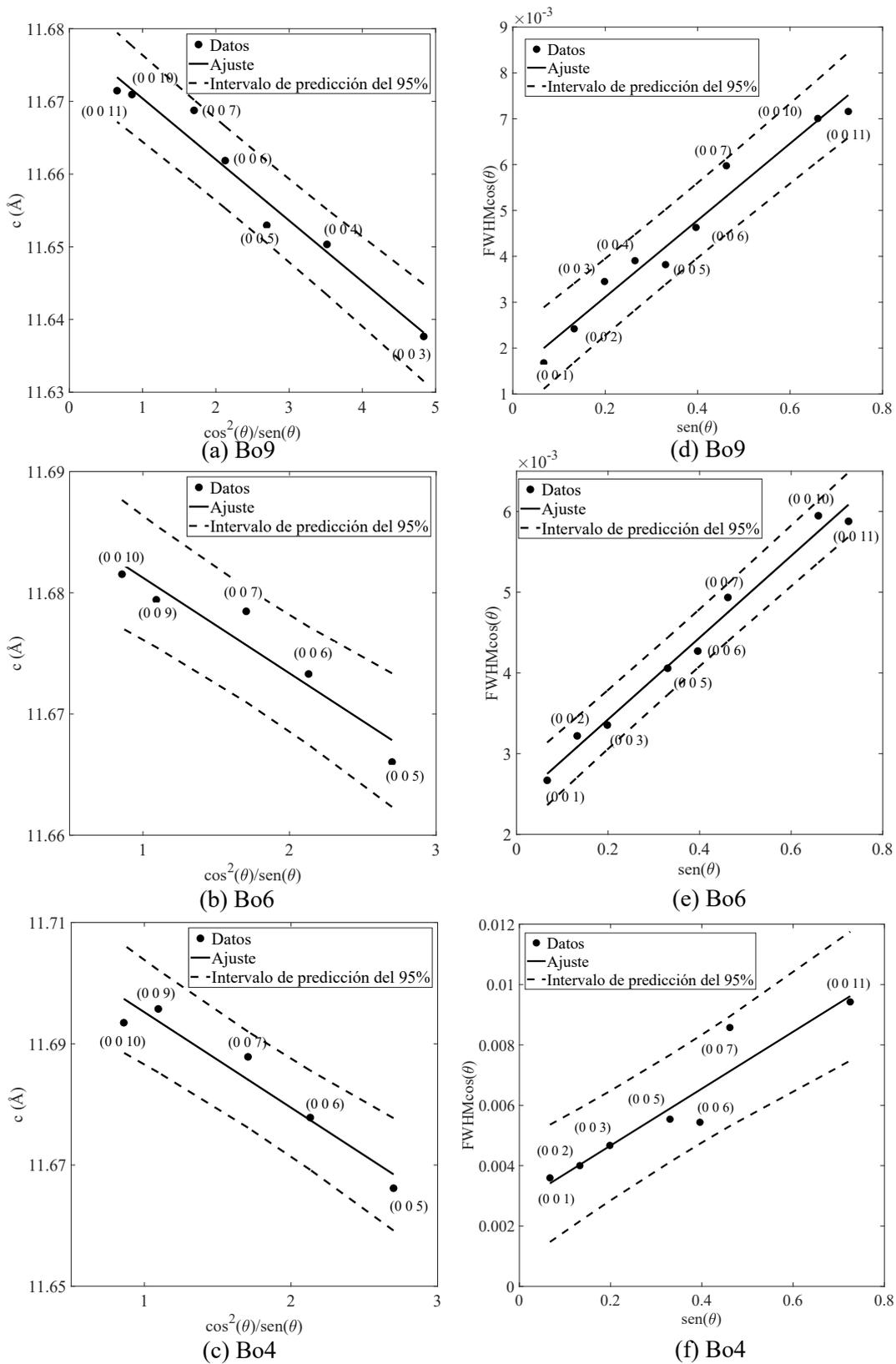
**Figura 1.3:** Regresiones lineales de  $c_i$  en función de  $\cos^2(\theta)/\sin(\theta)$  para las muestras sobre SLAO usadas en la optimización. El corte con las abscisas es el parámetro de red  $c$  de cada muestra.



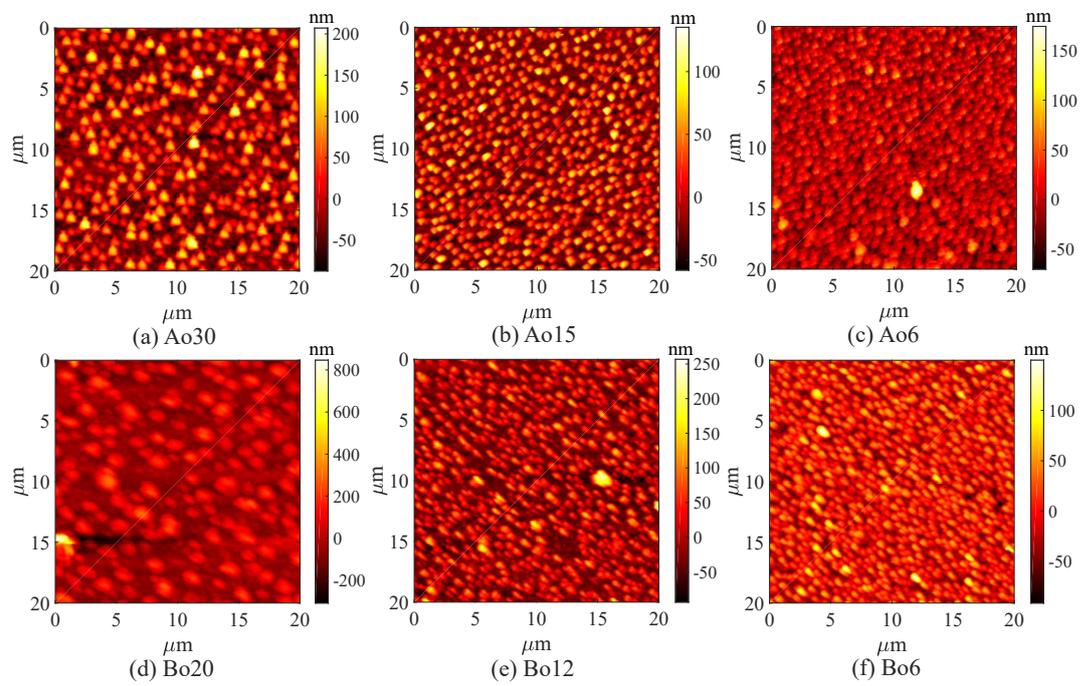
**Figura 1.4:** Regresiones lineales de  $c_l$  en función de  $\cos^2(\theta)/\sin(\theta)$  (izquierda) y gráficos de Williamson-hall (derecha) para las muestras con diferente espesor crecidas en STO.



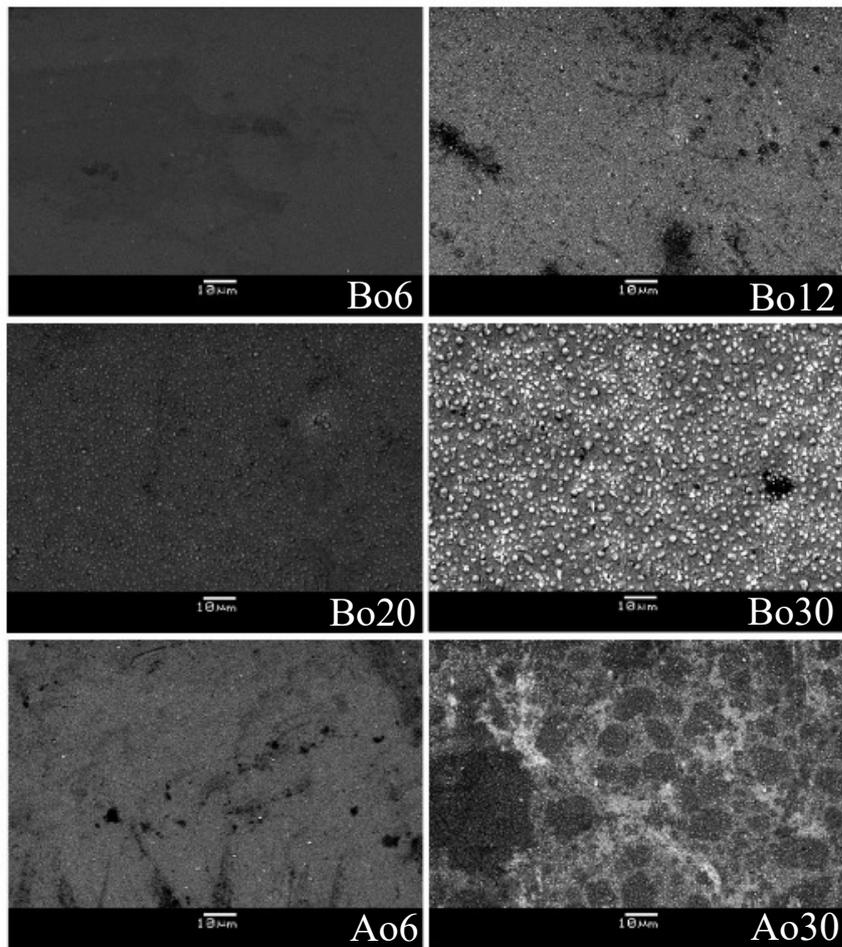
**Figura 1.5:** Regresiones lineales de  $c_l$  en función de  $\cos^2(\theta)/\sin(\theta)$  (izquierda) y gráficos de Williamson-hall (derecha) para las muestras con diferente espesor crecidas en SLAO.



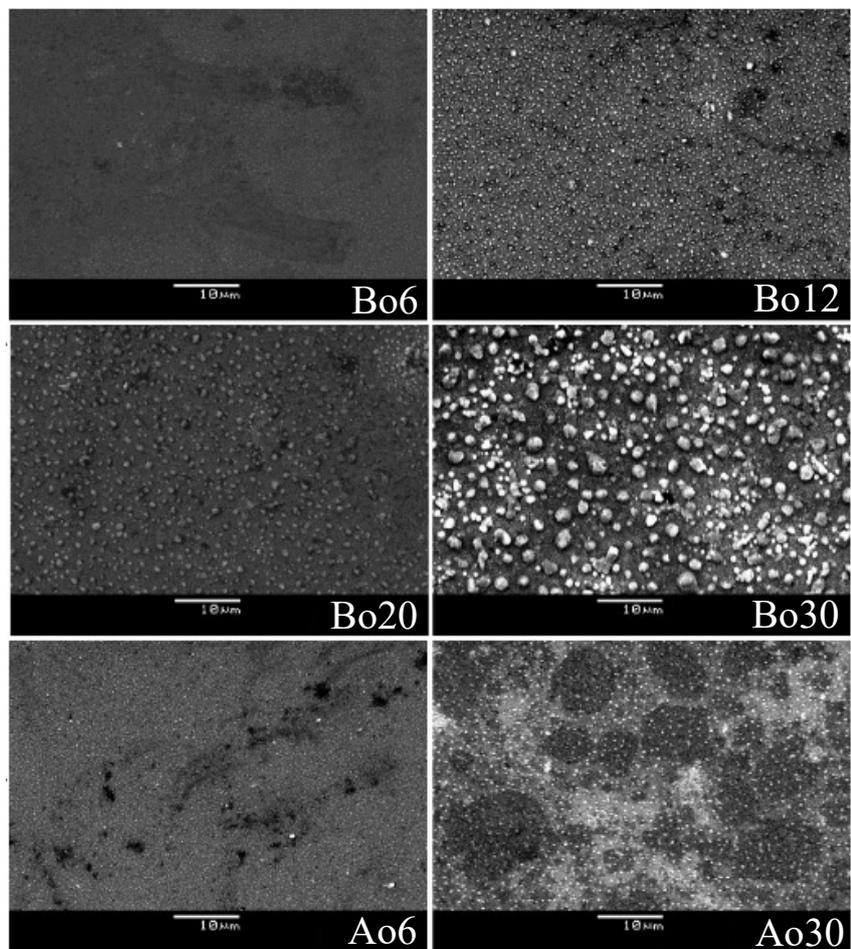
**Figura 1.6:** Regresiones lineales de  $c_l$  en función de  $\cos^2(\theta)/\sin(\theta)$  (izquierda) y gráficos de Williamson-hall (derecha) para las muestras con diferente espesor crecidas en SLAO.



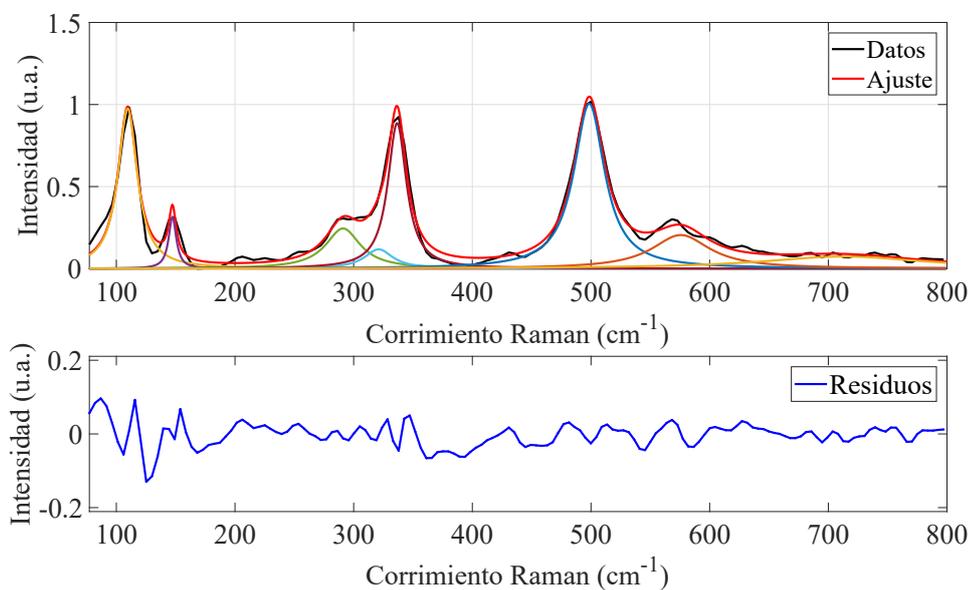
**Figura 1.7:** Imágenes topográficas AFM para una selección de las muestras crecidas sobre STO y sobre SLAO.



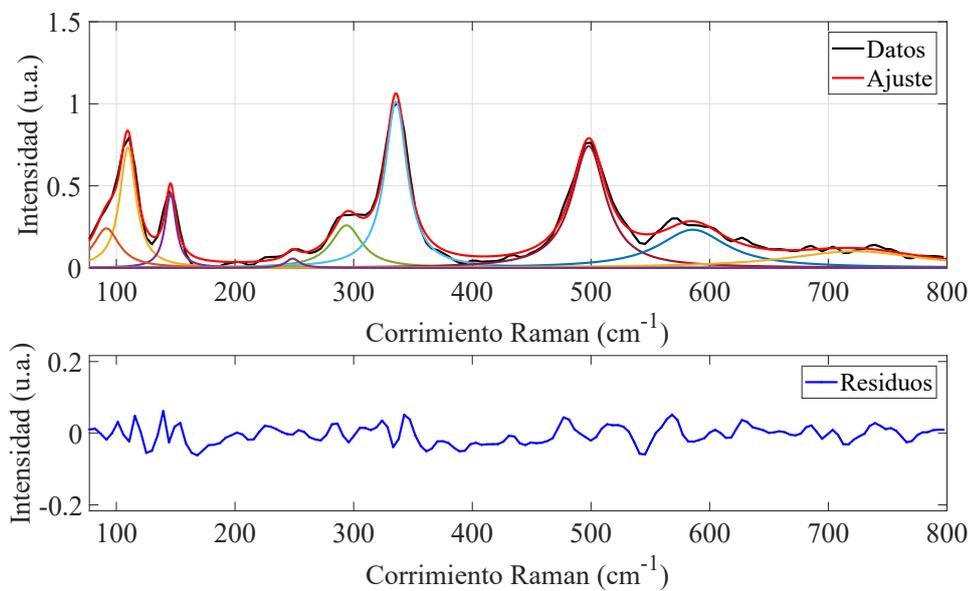
**Figura 1.8:** Imágenes SEM con un aumento de 1000 para una selección de las muestras crecidas sobre STO y sobre SLAO.



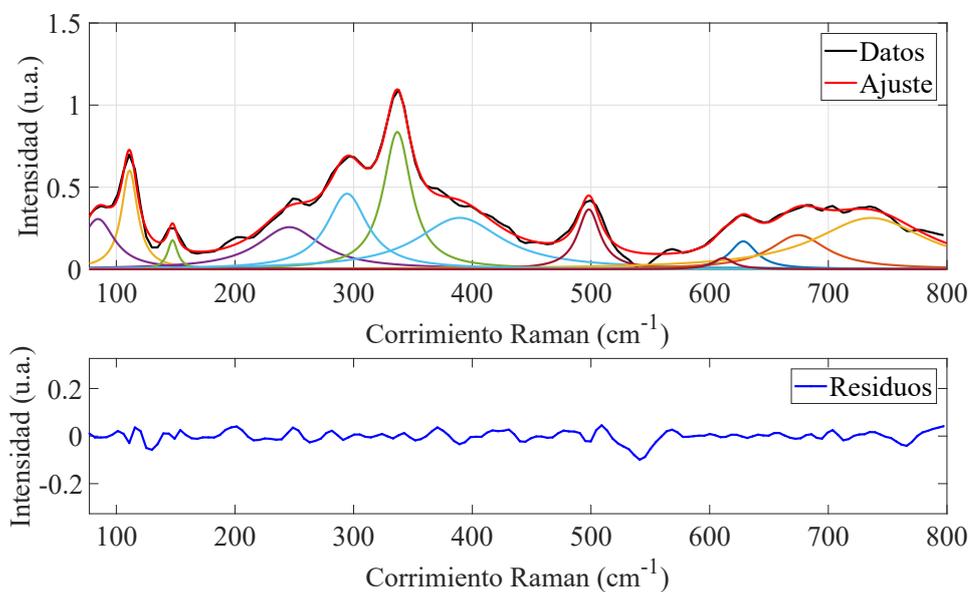
**Figura 1.9:** Imágenes SEM con un aumento de 2000 para una selección de las muestras crecidas sobre STO y sobre SLAO.



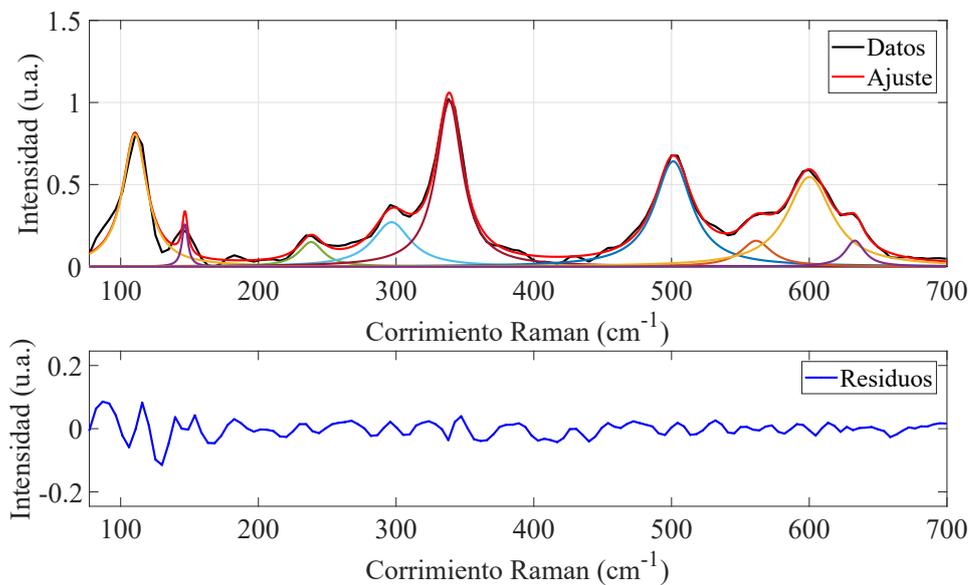
**Figura 1.10:** Arriba se muestra el ajuste del espectro Raman de la muestra Ao30 realizado para determinar la frecuencia de los modos de vibración de la muestra. Abajo se presentan los residuos asociados al ajuste.



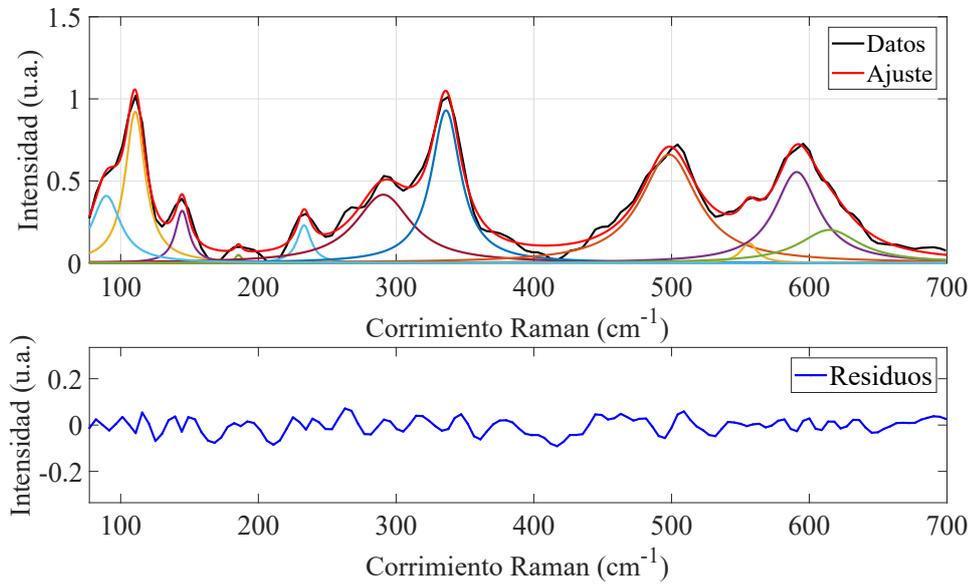
**Figura 1.11:** Arriba se muestra el ajuste del espectro Raman de la muestra Ao15 realizado para determinar la frecuencia de los modos de vibración de la muestra. Abajo se presentan los residuos asociados al ajuste.



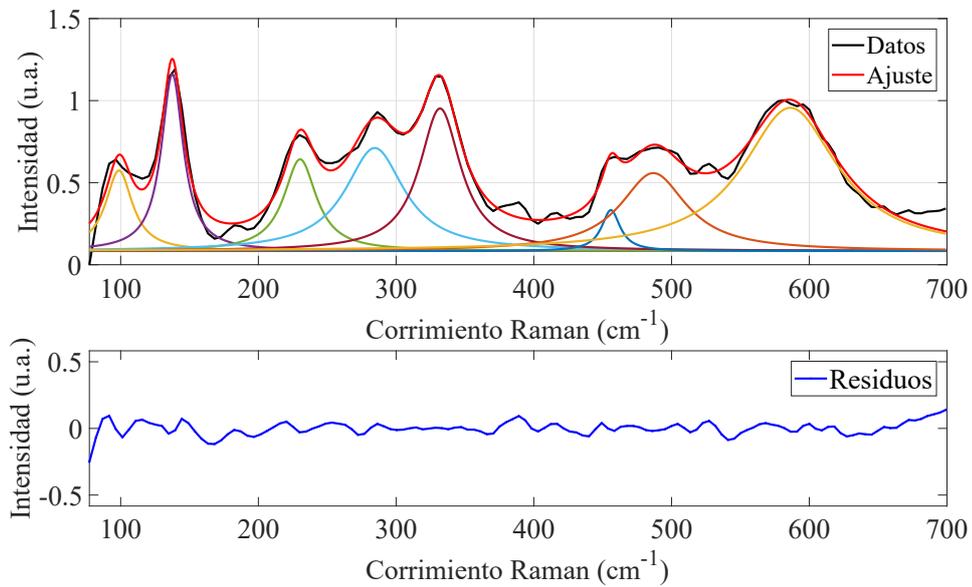
**Figura 1.12:** Arriba se muestra el ajuste del espectro Raman de la muestra Ao6 realizado para determinar la frecuencia de los modos de vibración de la muestra. Abajo se presentan los residuos asociados al ajuste.



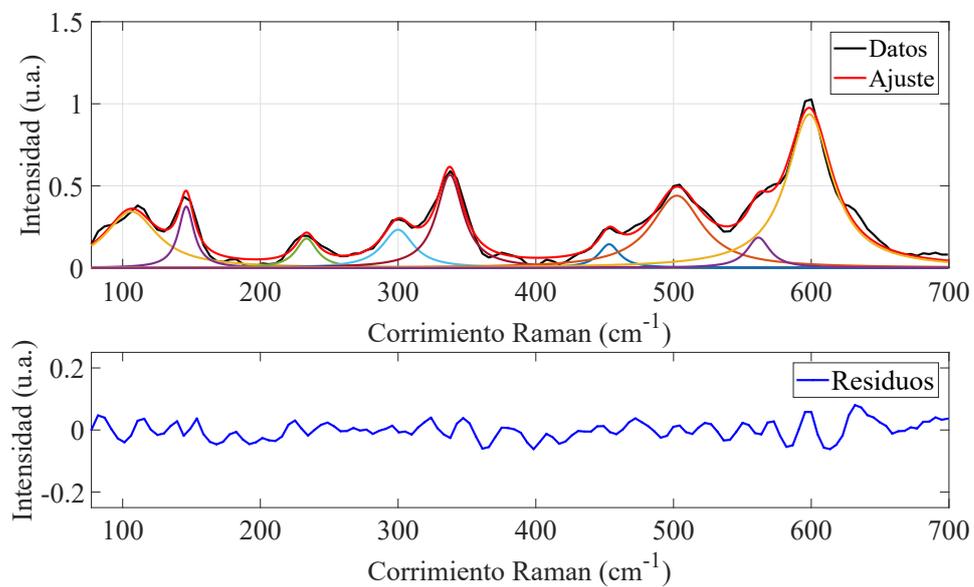
**Figura 1.13:** Arriba se muestra el ajuste del espectro Raman de la muestra Bo20 realizado para determinar la frecuencia de los modos de vibración de la muestra. Abajo se presentan los residuos asociados al ajuste.



**Figura 1.14:** Arriba se muestra el ajuste del espectro Raman de la muestra  $Bo_{12}$  realizado para determinar la frecuencia de los modos de vibración de la muestra. Abajo se presentan los residuos asociados al ajuste.



**Figura 1.15:** Arriba se muestra el ajuste del espectro Raman de la muestra  $Bo_{6_1}$  realizado para determinar la frecuencia de los modos de vibración de la muestra. Abajo se presentan los residuos asociados al ajuste.



**Figura 1.16:** Arriba se muestra el ajuste del espectro Raman de la muestra  $Bo_6_2$  realizado para determinar la frecuencia de los modos de vibración de la muestra. Abajo se presentan los residuos asociados al ajuste.

