

**Centro de Investigación y de Estudios Avanzados  
del  
Instituto Politécnico Nacional**

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**Estudio de la nucleación de la fase  $\text{SmFeAsO}$   
 $[1-x]\text{F}[x]$  en películas delgadas crecidas por  
MOCVD y procesos de difusión y sus  
propiedades superconductoras”**

**Tesis que presenta**

**Kevin Martínez Tena**

para obtener el Grado de

Maestro en Ciencias

en la Especialidad de

Física

Director de tesis: **Dr. Agustín Conde Gallardo**

CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS  
AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO  
NACIONAL



UNIDAD ZACATENCO DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Estudio de la nucleación de la fase  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  en películas  
delgadas crecidas por MOCVD y procesos de difusión y sus  
propiedades superconductoras

Tesis que presenta

Kevin Martinez Tena

para obtener el Grado de  
Maestro en Ciencias en la especialidad de Física

Director de Tesis: Dr. Agustín Conde Gallardo

Ciudad de México, noviembre 2022

*Dedicado a mis padres, por siempre amarme y apoyarme. No existe un libro de crianza que los hubiera preparado para mi excentricidad.*

## AGRADECIMIENTOS

Primeramente al Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (CINVESTAV), en especial al departamento de Física, por darme la oportunidad de realizar mis estudios de posgrado.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por otorgarme el apoyo económico que facilitó y solventó los gastos durante mis estudios.

Al Dr. Agustín Conde Gallardo, por compartirme sus conocimientos que con su experiencia y motivación fue posible el desarrollo y realización de esta tesis.

A mis sinodales, el Dr. Sergio A. Tomás Velázquez y el Dr. Jaime Santoyo Salazar, por prestar su tiempo para la revisión de este trabajo.

A la M. en C. Karen Cinthya Aguilar Mendoza, por su compromiso y apoyo en la elaboración de este trabajo.

Al Dr. Ángel Guillén y la Ing. Marcela Guerrero por su valiosa ayuda y compromiso en la caracterización de EDS, SEM y DRX.

A toda mi familia, que gracias a su cariño y soporte incondicional, fue posible lograr este trabajo.

A todos mis amigos, por todo su apoyo y afecto a lo largo de esta etapa, incluso en la distancia.

Y a todas aquellas personas que me acompañaron y brindaron su apoyo, ya que de alguna manera han contribuido a que este trabajo se llevara a cabo.

## Resumen

Desde el descubrimiento de los superconductores basados en hierro en 2008 se han sintetizado y estudiado una gran variedad de compuestos de esta familia de superconductores no convencionales de altas temperaturas críticas. La sintetización de muestras de alta calidad y la detección de propiedades superconductoras básicas son esenciales para llegar a un mejor entendimiento de las propiedades físicas de esta familia de superconductores. En este marco, el grupo de superconductividad del Departamento de Física del CINVESTAV se ha dedicado al crecimiento de películas delgadas de este tipo de materiales. En este trabajo de tesis se reporta la investigación de las primeras etapas que dan lugar a la formación de la estructura cristalina del compuesto  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  cuando son crecidas sobre sustratos de  $\text{LaAlO}_3$  y  $\text{CaF}_2$ . Debido al método que se está empleando y que consiste en una combinación de síntesis de películas precursoras de  $\text{SmFeO}_x$  y un proceso de difusión a altas temperaturas, para integrar As y F, se observa que cuando las películas son muy delgadas aunque se logre obtener la estructura cristalina asociada a la fase  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  no se logra observar conectividad de los diferentes cristales nucleados sobre la superficie del sustrato, y por tanto no se observa señal superconductor. Más aún, mismo en el estado normal, la resistencia tiene un comportamiento aislante, lo que indica que no es un problema del contenido de flúor. Esto indica que para crear una película de calidad suficiente por este método será necesario un espesor crítico el cual debe de estar por arriba de los 200 nm. Cuando el espesor está ligeramente por arriba de este grosor, se puede observar señal de la fase superconductor solo si se logra conectar los granos a través de un proceso de percolación en cuyo caso la  $T_c$  tiende a ser muy baja (15K). De acuerdo a los resultados de las imágenes topográficas, nosotros proponemos que el crecimiento inicial de las películas ocurre mediante un proceso de Volmer-Weber. Las propiedades eléctricas observadas en las películas se explican a través del fenómeno de percolación.

## ABSTRACT

Since the discovery of iron-based superconductors in 2008, there have been made a wide variety of compositions of this family of unconventional superconductors of high critical temperatures. Fabrication of high quality sample and the detection of basic superconducting properties are essential to gain a better understanding of the physical properties of this family of superconductors. Within this framework, the superconductivity group of the CINVESTAV Physics Department has been dedicated to the growth of thin films of this type of material. In this thesis work, the investigation of the first stages that give rise to the formation of the crystal structure of the compound  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  when grown on  $\text{LaAlO}_3$  and  $\text{CaF}_2$  substrates is reported. Due to the method being used, which consists of a combination of the synthesis of precursor films of  $\text{SmFeO}_x$  by MOCVD and a diffusion process at high temperatures, to integrate As and F, it is observed that when the films are very thin, although we obtain the crystalline structure associated with the  $\text{SmFeAsO}-1-x\text{F}_x$  phase, it is not possible to observe connectivity of the different nucleated crystals on the surface of the substrate, and therefore no superconducting signal is observed. Furthermore, even in the normal state, the resistance has an insulating behavior, which indicates that it is not a problem of the fluorine content. This indicates that to create a film of sufficient quality by this method, a critical thickness will be necessary, which must be around 200 nm. When the thickness is slightly above this thickness, a signal from the superconducting phase can only be observed if the grains are connected through a percolation process, in which case the  $T_c$  tends to be very low (15K). According to the results of the topographic images, we propose that the initial growth of the films through this technique occurs through a Volmer-Weber process. The electronic properties observed in the thin films can be explained by percolation theory.

**Key Words**— Superconductors, MOCVD, Volmer-Weber

# Índice

<b>AGRADECIMIENTOS</b>	<b>II</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>IV</b>
<b>Lista de Cuadros</b>	<b>VII</b>
<b>Lista de Figuras</b>	<b>IX</b>
<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Superconductividad . . . . .	1
1.1.1. Efecto Meissner y sus consecuencias . . . . .	2
1.1.2. Tipos de superconductores . . . . .	4
1.1.3. Teoría BCS . . . . .	5
1.2. Superconductores basados en Hierro . . . . .	6
1.2.1. Sistemas basados en hierro . . . . .	8
1.2.2. Sistemas 11 . . . . .	9
1.2.3. Sistemas 111 . . . . .	10
1.2.4. Sistemas 122 . . . . .	11
1.2.5. Sistemas 1111 . . . . .	12
1.3. Superconductividad en el sistema 1111 . . . . .	12
<b>2. Crecimiento y Caracterización de Películas</b>	<b>15</b>
2.1. Resumen de los métodos de crecimiento . . . . .	15
2.1.1. Crecimiento por CVD . . . . .	18
2.1.2. MO-CVD . . . . .	20
2.2. Proceso de Difusión . . . . .	21
2.3. Caracterización de películas . . . . .	24
2.3.1. Caracterización por Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersada (EDS) . . . . .	24
2.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) . . . . .	26
2.3.3. Difracción de Rayos-X (XRD) . . . . .	27
2.3.4. Caracterización de resistencia eléctrica . . . . .	29
<b>3. Procedimiento Experimental</b>	<b>33</b>
3.1. Crecimiento de películas precursoras . . . . .	33
3.1.1. Equipo utilizado para crecer películas precursoras . . . . .	33
3.1.2. Elaboración de películas precursoras . . . . .	34
3.1.3. Mediciones EDS y Tratamiento de Reducción . . . . .	35
3.2. Proceso de Difusión de películas . . . . .	36

<b>4. Análisis y Discusión de Resultados</b>	<b>40</b>
4.1. Análisis y discusión de las películas precursoras . . . . .	40
4.1.1. Precursoras sobre sustratos de $\text{LaAlO}_3$ . . . . .	40
4.1.2. Películas precursoras sobre sustratos de $\text{CaF}_2$ . . . . .	44
4.2. Sintetización y caracterización de películas $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ . . . . .	49
4.2.1. Resultados de los procesos de difusión y formación de fase 1111	49
4.2.2. Análisis de composición de las películas sobre sustratos de $\text{LaAlO}_3$ . . . . .	49
4.2.3. Análisis de composición de películas sobre sustratos de $\text{CaF}_2$	53
4.2.4. Análisis de XRD de películas $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ . . . . .	55
4.2.5. Análisis por SEM de películas $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ . . . . .	58
4.2.6. Caracterización eléctrica . . . . .	62
<b>5. Conclusiones y Perspectivas</b>	<b>66</b>
<b>REFERENCES</b>	<b>67</b>
<b>APPENDIX A</b>	<b>71</b>

## Índice de cuadros

1.	Distintos métodos de crecimientos de películas delgadas aplicados para Fe-pnictidos y Fe-calcogenuros ( $\mathbf{x}$ ) y una combinación con un tratamiento térmico post-depósito, definiendo un proceso de dos etapas(o y $\mathbf{x}$ )[23] . . . . .	16
2.	Resumen de los resultados y parámetros utilizados para el crecimiento del primer conjunto de películas delgadas precursoras sobre sustratos de $\text{LaAlO}_3$ a una presión constante de 50 Torr y una temperatura constante del sustrato $T_s$ de 415 °C. . . . .	40
3.	Resumen de los resultados y parámetros utilizados para el crecimiento del segundo conjunto de películas delgadas precursoras sobre sustratos de $\text{LaAlO}_3$ a una presión constante de 50 Torr y una temperatura constante del sustrato $T_s$ de 415 °C. . . . .	42
4.	Resumen de los resultados y parámetros utilizados para un segundo depósito del segundo conjunto de películas delgadas precursoras sobre sustratos de $\text{LaAlO}_3$ a una presión constante de 50 Torr y una temperatura constante del sustrato $T_s$ de 415 °C. . . . .	42
5.	Resumen de los resultados y parámetros utilizados para el primer depósito de películas delgadas precursoras sobre sustratos de $\text{CaF}_2$ a una presión constante de 50 Torr, una temperatura constante del sustrato $T_s$ de 415°C y un tiempo de depósito de $t_d$ de 180min. . . . .	45
6.	Resumen de los resultados y parámetros utilizados para el segundo conjunto de crecimiento de películas delgadas precursoras sobre sustratos de $\text{CaF}_2$ a una presión constante de 50 Torr, una temperatura constante del sustrato $T_s$ de 415°C y un tiempo de depósito de $t_d$ de 180min. . . . .	45
7.	Resumen de la estequiometría obtenida al hacer un doble depósito en las películas precursoras sobre sustratos de $\text{CaF}_2$ . . . . .	46
8.	Proceso de difusión sobre sustratos de $\text{LaAlO}_3$ . . . . .	49
9.	Resultados de la composición química sobre sustratos de $\text{LaAlO}_3$ . . . . .	51
10.	Procesos de difusión de las muestras sobre sustratos de $\text{CaF}_2$ , ordenadas de acuerdo a las temperaturas de las mesetas. . . . .	53
11.	Resultados de la composición química sobre sustratos de $\text{CaF}_2$ . . . . .	55
	Tables will be there once they used in document	

## Índice de figuras

1.	Comparación del comportamiento de un conductor perfecto y un superconductor cuando un campo magnético es aplicado y son enfriados por debajo de su temperatura crítica $T_c$ . Podemos ver que el campo magnético dentro del conductor perfecto no cambia, mientras que el campo magnético dentro del superconductor es expulsado (efecto Meissner).	3
2.	Diagrama de fases para los dos tipos de superconductores.	5
3.	a) La superconductividad en los materiales basados en Fe toma lugar en una capa acanalada hecha de Fe y dos pnictidos o dos calcogenuros. b) Ilustración de los cuatro sistemas principales, los cuales se diferencian por una capa intermedia distinta[7].	8
4.	Estructura cristalina para los sistemas 11[23].	10
5.	Estructura cristalina para los sistemas 111[23].	11
6.	Estructura cristalina para los sistemas 112[23].	11
7.	Estructura cristalina para los sistemas 1111[23].	12
8.	Diagrama de fase de la dependencia de dopaje para obtener superconductividad en el compuesto $\text{NdFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ [21].	13
9.	Diagrama de fase de un compuesto con el sistema 1111[22].	14
10.	Esquema de las zonas de reacción en un proceso CVD[44].	19
11.	Imagen del MOCVD utilizado en este trabajo de tesis.	21
12.	Ilustración del mecanismo de vacancia.	23
13.	Ilustración del mecanismo intersticial.	23
14.	Esquema de los microscopios electrónicos TEM y SEM[50].	25
15.	Espectro dado por EDS aplicado a una muestra que contiene Sm y Fe.	26
16.	Imagen de granos de polen tomada en un SEM que muestra la profundidad de campo característica de las micrografías SEM [55].	27
17.	Ilustración esquemática de la condición de Bragg y la ley de Bragg.	28
18.	Ilustración esquemática de las componentes básicas de un difractor.	29
19.	Ilustración sobre el método de 2 puntas y el circuito equivalente.	30
20.	Ilustración sobre el método de 4 puntas y el circuito equivalente.	31
21.	Equipo <i>PPMS-Dynacool Quantum Desing</i> utilizado para la caracterización eléctrica de las películas obtenidas.	32
22.	Ilustración del sistema CVD para el depósito de las películas precursoras.	33
23.	Esquema ejemplar del tratamiento térmico aplicado a las películas delgadas precursoras para reducir la cantidad de carbono y oxígeno.	36
24.	Programa hecho en Python para resolver el sistema de ecuaciones de la cantidad necesaria de los materiales precursores para la elaboración de la pastilla para difusión.	37
25.	Ilustración del arreglo cilíndrico utilizado para el proceso de difusión.	38
26.	Esquema de tratamiento térmico aplicado en el proceso de difusión.	39

27.	EDS para las películas precursoras sobre sustratos de $\text{LaAlO}_3$ donde los picos en 0.277KeV, 0.525KeV, 1.486KeV y 4.65KeV corresponden al carbono, oxígeno, aluminio y lantano respectivamente. . . . .	41
28.	EDS para las películas precursoras sobre sustratos de $\text{LaAlO}_3$ con doble depósitos donde los picos en 0.277KeV, 0.525KeV, 1.486KeV y 4.65KeV corresponden al carbono, oxígeno, aluminio y lantano respectivamente. . . . .	43
29.	Espectros de mediciones EDS para las películas precursoras antes y después de un tratamiento térmico. . . . .	44
30.	EDS de las muestras precursoras sintetizadas sobre sustratos de $\text{CaF}_2$ donde los picos en 0.277KeV, 0.677KeV, 3.69KeV y 4.05KeV corresponden al carbono, flúor y calcio para los últimos dos respectivamente. . . . .	47
31.	Espectros de mediciones EDS para las películas precursoras antes y después de un tratamiento térmico. . . . .	48
32.	Resultados de la composición atómica sobre sustratos de $\text{LaAlO}_3$ después del proceso de difusión. . . . .	52
33.	Resultados de la composición atómica sobre sustratos de $\text{LaAlO}_3$ después del proceso de difusión. . . . .	52
34.	Resultados de la composición atómica sobre sustratos de $\text{CaF}_2$ . . . . .	54
35.	Resultados DRX para las muestras sobre sustratos de $\text{LaAlO}_3$ . . . . .	56
36.	Resultados DRX para las muestras sobre sustratos de $\text{CaF}_2$ . . . . .	57
37.	DRX muestra SF204B donde se puede apreciar la orientación preferencial y los picos no identificados corresponden al sustrato. . . . .	57
38.	El crecimiento de películas delgadas epitaxiales sobre una superficie cristalina depende críticamente de la fuerza de interacción entre los adátomos y la superficie. En el crecimiento por VM, son más fuertes las interacciones adátomos-adátomos que las interacciones de los adátomos con la superficie, llevando a la formación de trozos o islas tridimensionales. El crecimiento de estos trozos, junto con engrosamiento, hará que crezcan películas rugosas de múltiples capas en la superficie del sustrato. . . . .	58
39.	Micrografías realizadas a muestras sobre sustratos de $\text{LaAlO}_3$ para estudiar el crecimiento de las películas. . . . .	59
40.	Micrografías realizada a la muestra SF185A. . . . .	59
41.	Micrografías realizadas a muestras sobre sustratos de $\text{LaAlO}_3$ con mejor estructura cristalina. . . . .	60
42.	Micrografías realizadas a las muestras sobre muestras $\text{CaF}_2$ . . . . .	61
43.	Curva de resistencia contra temperatura para las muestras realizadas sobre sustratos de $\text{CaF}_2$ . . . . .	63
44.	Curva de resistencia contra temperatura para las muestras realizadas sobre sustratos de $\text{LaAlO}_3$ . . . . .	64
45.	Curva de resistencia contra temperatura para la muestra SF185A y SF220A. . . . .	65

# 1. Introducción

La superconductividad es un fenómeno extraordinario de carácter cuántico macroscópico, el cual fue descubierto por Kamerlingh Onnes en 1911 en mercurio. La superconductividad convencional es explicada por la teoría de Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS), establecida en 1957. En el estado superconductor, dos electrones con momento  $\vec{k}$  y espines opuesto se atraen uno al otro para formar un par, conocido como par de Cooper. El mecanismo de formar pares en un superconductor convencionales es dado por el acoplamiento mediante electrones y fonones[1]. Por casi 75 años el fenómeno sólo fue observado para temperaturas inferiores a los 26 K en metales elementales o compuestos intermetálicos, entre los que destacan los compuestos llamados A15[2]. La baja temperatura de transición ha limitado aplicaciones prácticas de superconductores. Una búsqueda extensa de superconductores nuevos, en particular materiales con temperaturas críticas más altas se ha hecho desde el descubrimiento de la superconductividad. En 1986 Bednorz y Muller reportaron temperaturas de transición en el rango de 30 K para compuestos de óxidos metálicos, deficientes en oxígeno en sistemas que contienen itrio, bario, lantano, y óxido de cobre[3]. A estos materiales hoy en día los conocemos como cupratos, y son el inicio de una nueva era, la superconductividad de altas temperaturas. En 2008 se reportó por Hosono y colegas el descubrimiento de una nueva familia de superconductores, los superconductores basados en hierro. El descubrimiento de tales materiales hizo que grupos de investigación en todo el mundo se pusieran a indagar sobre estos nuevos materiales para conocer sus propiedades físicas. A continuación se dará un breve resumen acerca de los logros hechos desde el descubrimiento de la superconductividad y acerca de los superconductores basados en hierro, donde destacan grupos denominados 11, 111, 122 y 1111 recibiendo su nombre por su composición química.

## 1.1. Superconductividad

En 1911 Kamerlingh Onnes midió la resistencia de un pequeño hilo de mercurio el cual al llegar a una temperatura por debajo de 4 K su resistencia decayó a cero, este comportamiento que se presenta en ciertos materiales se conoce como superconductividad. Un material superconductor muestra una caída abrupta de su resistencia al llegar por debajo de una cierta temperatura, conocida como la temperatura de transición o temperatura crítica  $T_c$ . Esta temperatura es característica de cada material. Las temperaturas de transición son, generalmente, muy bajas. En consecuencia del gran descubrimiento de Onnes los científicos experimentales se pusieron a trabajar y en los siguientes años la superconductividad fue descubierta en varios metales. Hoy en día, gracias a los esfuerzos continuos de los científicos hemos logrado tener un gran número de materiales superconductores y un gran entendimiento de las propiedades y principios físicos de los superconductores.

### 1.1.1. Efecto Meissner y sus consecuencias

Además de la pérdida de resistencia, los superconductores muestran otros fenómenos interesantes. En 1933 los experimentos de Meissner y Ochsenfeld mostraron un fenómeno importante; cuando un material superconductor es enfriado por debajo de su temperatura crítica bajo un campo magnético aplicado, el flujo del campo aplicado es expulsado. Hoy en día es un hecho experimental que un material superconductor al estar en un campo magnético débil se comportará como un diamagnético perfecto, con inducción magnética nula en su interior. Es decir, cuando el material superconductor en su estado normal es expuesto a un campo magnético y después enfriado a través de la temperatura de transición, el flujo magnético originalmente presente es expulsado del material. Este fenómeno es conocido como el efecto Meissner. Cabe notar que es indiferente si primero se aplica un campo magnético externo al material y luego se enfría o si se procede al revés, se seguirá presentando dicho fenómeno. El efecto Meissner muestra que un material superconductor es tal que  $B = 0$  en el interior del material.

La expulsión del campo magnético en el interior de un superconductor no puede ser predicha de aplicar las ecuaciones de Maxwell a un conductor perfecto, los cuales presentan cero resistencia por debajo de una cierta temperatura crítica  $T_c$ . Esto se puede ver de aplicar la ley de Ohm y las ecuaciones de Maxwell:

$$\vec{E} = \rho \vec{j} \quad (1)$$

tenemos que si la resistencia  $\rho$  tiende a cero mientras  $\vec{j}$  es sostenida finita entonces  $\vec{E}$  debe ser cero y de la siguiente ecuación de Maxwell

$$\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = -\nabla \times \vec{E} \quad (2)$$

implica que si la resistencia es cero entonces  $\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = 0$ , lo cual nos dice que el campo  $\vec{B}$  permanece constante, pero no implica que  $\vec{B} = 0$ . En otras palabras, este resultado nos predice que el flujo inicial a través del metal no puede cambiar al enfriarse por debajo de la temperatura crítica  $T_c$ . Sin embargo, los experimentos demuestran que para un superconductor  $\vec{B}$  siempre es cero. Por lo tanto, el efecto Meissner es una propiedad exclusiva que distingue a un superconductor de un conductor perfecto[5]. Todo lo anterior se ilustra en la figura 1.

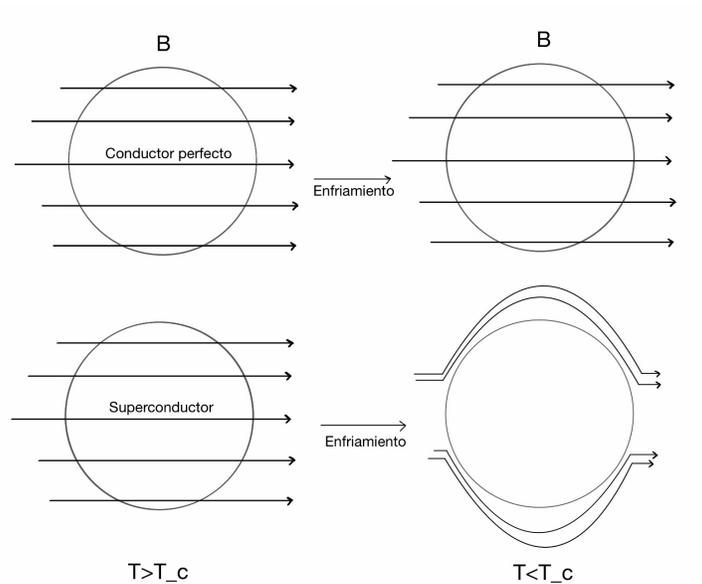


Figura 1: Comparación del comportamiento de un conductor perfecto y un superconductor cuando un campo magnético es aplicado y son enfriados por debajo de su temperatura crítica  $T_c$ . Podemos ver que el campo magnético dentro del conductor perfecto no cambia, mientras que el campo magnético dentro del superconductor es expulsado (efecto Meissner).

¿Podemos modificar una ecuación constitutiva de la electrodinámica (tal como la ley de Ohm) de alguna forma para explicar el efecto Meissner?. Los hermanos Fritz y Heinz London fueron los primeros en hacer este paso importante. Propusieron que en el estado superconductor la densidad de corriente es proporcional al vector potencial  $\vec{A}$  del campo magnético local (en lugar del rotacional del campo magnético), donde  $\vec{A}$  obedece a la norma de London, en el cual  $\mathbf{div} \vec{A} = 0$ , y en cualquier superficie externa donde no fluye alguna corriente externa  $\vec{A}_n = 0$ . En CGS la relación propuesta (conocida como la ecuación de London) queda de la siguiente manera:

$$\vec{j} = -\frac{c}{4\pi\Lambda_L^2}\vec{A} \quad (3)$$

donde  $c$  es la velocidad de la luz y  $\Lambda_L$  es una constante con unidades de longitud, conocida como la longitud de penetración de London. Esta ecuación puede transformarse de la siguiente manera al considerar  $\vec{B} = \mathit{curl}\vec{A}$ .

$$\nabla \times \vec{j} = -\frac{c}{4\pi\Lambda_L^2}\vec{B} \quad (4)$$

y tomando la ley de Ampere en su forma diferencial y combinando con la ecuación 4 podemos llegar al siguiente resultado

$$\nabla^2 \vec{B} = \vec{B}/\Lambda_L^2 \quad (5)$$

Esta última ecuación es responsable de explicar el efecto Meissner ya que su solución no es una solución uniforme en el espacio, es decir  $B(\vec{r})$  no puede ser una constante al menos que sea cero. En caso de tener un superconductor en el plano semi-infinito  $x > 0$  con un campo magnético  $\vec{B} = B_0 \vec{z}$ , la solución de la ecuación 5 es

$$B_z(x) = B_0 e^{-x/\Lambda_L} \quad (6)$$

Lo cual explica el efecto Meissner, el campo magnético decae conforme penetra al superconductor. Sin embargo, como se observa el campo no es expulsado completamente sino que el campo penetra al superconductor una pequeña distancia  $\Lambda_L$ . Es importante notar que estas ecuaciones no explican la superconductividad, sino que fueron introducidas como una restricción de las ecuaciones de Maxwell para que el comportamiento presentado en los superconductores deducido de estas ecuaciones fuera consistente con los experimentos observados, y en particular el efecto Meissner.

### 1.1.2. Tipos de superconductores

Consideremos un superconductor a una temperatura  $T$  por debajo de la temperatura crítica  $T_c$ . Si le aplicamos un campo magnético  $H$  suficientemente intenso se encontrará un valor que causará que se rompa el estado superconductor, causando que la muestra regrese a su estado normal y permitiendo que el campo penetre aún cuando el superconductor se encuentre por debajo de  $T_c$ . A este segundo parámetro se le conoce como el campo crítico  $H_c$ . Generalmente este campo no depende de la temperatura. No obstante, de acuerdo al comportamiento de un superconductor bajo un campo magnético cuando se hace transitar del estado superconductor al estado normal, se suelen distinguir dos tipos de superconductores: superconductores tipo-I y tipo-II.

#### 1) Superconductores tipo I:

Para los materiales superconductores tipo-I tenemos que si se aplica un campo magnético por debajo del campo crítico  $H_c$ , el material permanece en el estado superconductor puro (estado Meissner), pero en cuanto el campo magnético aplicado es mayor a  $H_c$  este pierde su estado superconductor abruptamente y regresa a su estado normal (figura 2a).

#### 2) Superconductores tipo II:

Para los materiales superconductores tipo-II existen dos campos críticos, el campo crítico inferior  $H_{c1}$  y el campo crítico superior  $H_{c2}$ . El material superconductor se encuentra en un estado superconductor puro mientras el campo aplicado se encuentre por debajo de  $H_{c1}$ , al igual que los superconductores tipo-I. Pero cuando

el campo aplicado se encuentra entre  $H_{c1}$  y  $H_{c2}$  el campo magnético no es expulsado completamente y el material se encuentra en un estado mixto. En este estado mixto se pierde la superconductividad gradualmente pero no repentinamente como los superconductores tipo I. El estado entre el campo magnético inferior  $H_{c1}$  y el superior  $H_{c2}$  es conocido como el estado vórtice o estado intermedio. Por encima de  $H_{c2}$  la superconductividad se destruye completamente y el superconductor se convierte en conductor normal (figura 2b).

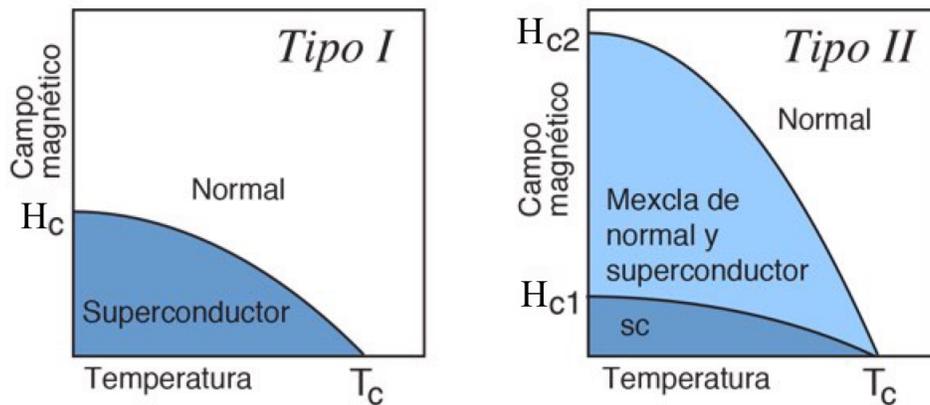


Figura 2: Diagrama de fases para los dos tipos de superconductores.

### 1.1.3. Teoría BCS

El descubrimiento de la superconductividad marcó el comienzo de una nueva era en física, y no es de sorprenderse que las mentes más brillantes en física se esforzaron para entender y revelar su naturaleza y mecánica subyacente: dos teorías son consideradas como los máximos logros científicos de la segunda mitad del siglo XX. La primera de estas fue la teoría de Ginzburg-Landau en 1950, la cual se convirtió en una base para la descripción fenomenológica de la superconductividad bajo campos magnéticos. La segunda, vino siete años después en 1957, la cual fue la teoría microscópica de John Bardeen, Leon Cooper, y Robert Schrieffer.

La teoría BCS se basa en el acoplamiento de dos electrones cerca del nivel de Fermi formando las cuasi-partículas conocidas como pares de Cooper, acoplamiento que se da bajo la interacción con red cristalina (la interacción electrón-fonón). Los electrones en un conductor normal no solo se repelen entre si, sino también son atraídos a los iones cargados positivamente en el conductor. Al suceder esto un electrón distorsionará los iones a su alrededor al atraerlos lentamente hacia él. Esta distorsión en la red es en esencia una pequeña región con carga positiva que puede atraer a un segundo electrón a su alrededor, con momento y espín opuesto. Esto se puede interpretar como que un electrón atrajo a otro electrón por medio de las vibraciones de la red. Los pares de Cooper se comportan de manera muy distinta

a los electrones singulares los cuales son fermiones que obedecen el principio de exclusión de Pauli. Los pares de Cooper se comportan más como bosones las cuales se pueden condensar en un mismo nivel de energía.

La teoría BCS predice varias de las propiedades de los superconductores tal como el efecto isotópico, que ha sido observado en varios superconductores y que fue lo que indicó que la formación de pares de Cooper estaría relacionado con las vibraciones de la red. La teoría nos dice que las temperaturas de transición  $T_c$  son inversamente proporcionales a la raíz cuadrada de la masa de los átomos  $M$ ; y dos de sus predicciones más importantes son la determinación de la temperatura de transición superconductor  $T_c$  (7) y la energía de acoplamiento del par de Cooper o banda superconductor  $\Delta_0$ (8). La teoría demuestra que en el límite de acoplamiento débil  $\hbar\omega_D/\Delta_0 \gg 1$ :

$$k_B T_c = 1,14 \hbar \omega_D e^{-1/VN(0)} \quad (7)$$

$$2\Delta_0 = \hbar \omega_D e^{-1/vN(0)} \quad (8)$$

donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $\omega_D$  es la frecuencia de Debye,  $N(0)$  es la densidad electrónica de los estados en el nivel de Fermi y  $V$  el potencial de interacción. Y si tomamos la razón de la banda de temperatura cero a la temperatura crítica obtenemos [6]:

$$2\Delta_0 = 3,53 k_B T_c \quad (9)$$

Es decir, la temperatura crítica está directamente determinada por la energía de acoplamiento. Esta teoría BCS es extraordinaria y exitosa, pero aún hay resultados experimentales que no puede explicar, en particular los superconductores de altas temperaturas, como son los cupratos y los superconductores basados en hierro. Hoy en día los materiales que se pueden describir mediante la teoría BCS son denominados superconductores convencionales y los restantes son conocidos como superconductores no convencionales.

## 1.2. Superconductores basados en Hierro

Desde el descubrimiento de la superconductividad en 1911 por Kamerlingh Onnes hasta la década de 1980 parecía que en el campo de la superconductividad ya no había mucho más por hacer. Ya había teorías establecidas que explican todo lo que se había descubierto hasta ese entonces. El récord de la temperatura de transición era de 23.2K por Gavalier[8], y la teoría BCS daba pocas esperanzas de que se encontraran superconductores muy por encima de 20K. Tal pesimismo no detuvo por completo el entusiasmo de todos los que trabajaban en superconductividad, por ejemplo Klaus Bechgaard trabajaba en la síntesis de algunos materiales orgánicos inusuales que resultaron ser superconductores cuando los sometes a presiones altas[9]. Sin embargo, el siguiente hallazgo más relevante fue hecho en 1986 por dos científicos trabajando en IBM, Georg Bednorz y Alex Müller. Reportaron una temperatura de transición  $T_c$  al estado superconductor de aproximadamente 30K en el

compuesto LaBaCuO[10], marcando el comienzo de la historia de los denominados superconductores de alta  $T_c$ .

Los proximos años fueron un periodo de mucho entusiasmo, superconductores eran descubiertos cada semana. No tomó mucho para que se rompiera la barrera del nitrógeno líquido (77K) con el descubrimiento de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  [11], con una temperatura de transición  $T_c$  de 93K. Constantemente aparecían nuevos compuestos que iban imponiendo cada vez un nuevo récord de temperatura de transición. Se descubrió un compuesto de óxido de cobre conteniendo mercurio que eran superconductores alrededor de los 135K [12, 13] a presión ambiental y si los sometemos a presiones más elevadas podemos obtener  $T_c$  superiores a los 150K[14]. Todos estos superconductores mencionados tienen una propiedad fundamental en común, todos tienen capas de óxido y de cobre, separadas por otros átomos (itrio y bario por ejemplo), es por eso que a estos superconductores de altas temperaturas de transición se les conoce como "cupratos". La superconductividad parece estar asociado a que los electrones andan saltando en los planos de cobre-oxígeno. Una de las propiedades más intrigantes es que los compuestos originales que establecen la estructura cristalina conocidos como la fase madre (sin aplicación de algún dopaje a la estequiometría de origen) son generalmente antiferromagnéticos y no presentan superconductividad. Es solo al aplicar un dopaje químico entre los planos de cobre-oxígeno que se logra la superconductividad. Por ejemplo el compuesto estequiométrico  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , no es superconductor, la superconductividad aparece solo si se extrae una fracción de oxígeno para generar el compuesto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . Este dopaje parece destruir el antiferromagnetismo y permitir la superconductividad. Pareciera que entre más dopaje, más elevada la temperatura de transición  $T_c$  pero esto es solo cierto hasta un punto. Después de un porcentaje de dopaje la temperatura de transición vuelve a bajar. Por lo tanto, la temperatura de transición más elevada se obtiene al aplicar el "dopaje óptimo".

Hubo mucha emoción y trabajo en los superconductores de altas temperaturas. Desde el punto de vista teórico se pensó explicar estos materiales como se había hecho en superconductores convencionales, pero los resultados eran confusos y/o contradictorios. Hasta hoy en día aún no hay una teoría que explique satisfactoriamente el mecanismo del porqué se dan las temperaturas de transición  $T_c$  elevadas en estos materiales.

A mediados del 2006 ocurrió algo similar que en 1986, Hideo Hosono del Instituto de Tecnología de Tokyo y sus colegas anunciaron el descubrimiento de un nuevo tipo de superconductores, los superconductores basados en hierro. Este nuevo tipo de superconductor está compuesto de capas de hierro y pnictides. Un pnictógeno es un compuesto que contiene, uno de los átomos en la columna del grupo 15 de la tabla periódica de los elementos (arsénico, fósforo, etc). El primer superconductor de esta familia tenía la fórmula química  $\text{LaOFeP}$  y presentaba una temperatura de transición de aproximadamente 3K[15]. Lo asombroso es si era la presencia de hierro, un átomo bastante magnético y es comunmente aceptado que el magnetismo no puede coexistir con la superconductividad. Al siguiente año se volvió a preparar un pnictide análogo, pero esta vez sustituyendo fósforo por arsénico y dopando el oxígeno con flúor. Los resultados fueron óptimos, se reportó una temperatura de

transición de 26K[4]. De nuevo se alzó el entusiasmo en el mundo de la superconductividad y muchos grupos de investigación se dedicaron a explorar este nuevo tipo de superconductores. Ese mismo año se reportó una temperatura de transición de 55K con el compuesto hermano  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ [16], este siendo el récord hasta ahora en estos nuevos superconductores.

### 1.2.1. Sistemas basados en hierro

Hierro, el ferromagneto arquetípico, no debería ser compatible con la superconductividad. Los espines localmente polarizados del hierro, todos apuntando a la misma dirección, crean un campo magnético que haría retorcer cualquier par de Cooper que intentara formarse. Es por esto que fue una gran sorpresa el descubrimiento de superconductores basados en hierro en 2008 hecho por Hosono y co-trabajadores, quienes reportaron temperaturas de  $T = 26 \text{ K}$  en  $\text{LaOFeAs}$ , donde para observar superconductividad, se hace un dopaje, haciendo una sustitución parcial reemplazando oxígeno por flúor, formando  $\text{LaFeAsO}_{x-1}\text{F}_x$  [4].

La lista de superconductores basados en hierro (FeSC) incluye varios pnictidos de Fe y calcogenuros de Fe. Los pnictidos son elementos en el grupo 15 de la tabla periódica de los elementos, mientras que los calcogenuros son elementos del grupo 16, un ejemplo es el selenio.

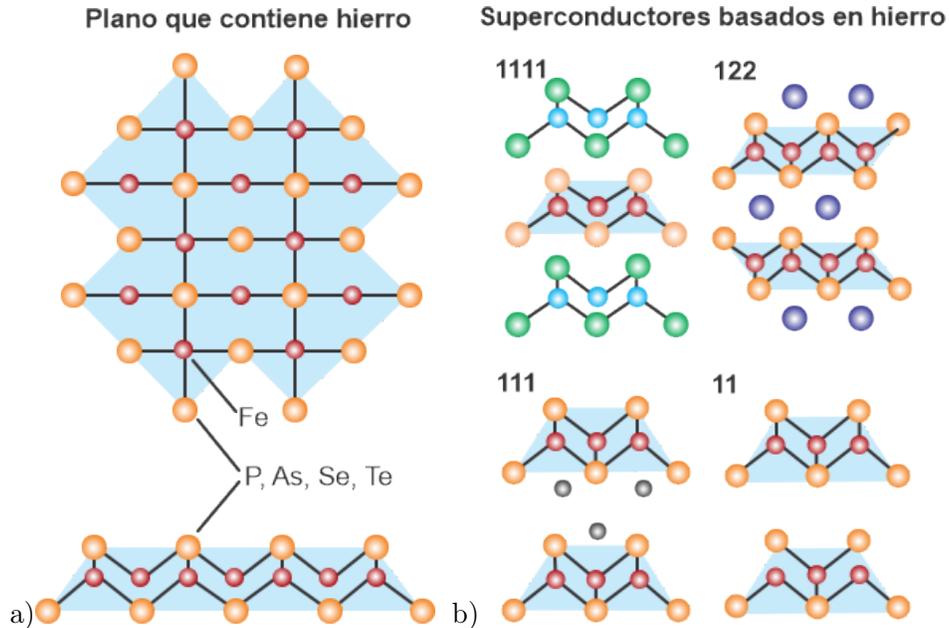


Figura 3: a) La superconductividad en los materiales basados en Fe toma lugar en una capa acanalada hecha de Fe y dos pnictidos o dos calcogenuros. b) Ilustración de los cuatro sistemas principales, los cuales se diferencian por una capa intermedia distinta[7].

Los FeSC se pueden clasificar en cuatro sistemas principales (b) Figura 3b), los cuales son nombrados por la estequiometría de su prototipo parental; los calcogenuros de hierro 11 cuyo ejemplo típico es el FeSe, los sistemas 111 mayormente LiFeAs y NaFeAs, 122 los pnictidos de hierro metálicos que en su mayoría tienen la fórmula  $XFe_2As_2$  ( $X$  representa un metal alcalinotérreo), y por último el sistema 1111, los pnictidos oxidados de hierro cuya fórmula general tiene la forma  $LnFeAs(O_{1-x}F_x)$ , donde  $Ln$  es un lantanoide. Se cree que en los FeSC los electrones superconductores fluyen en los planos que contienen Fe (Figura 3a)). Estos planos tienen la misma estructura de un material a otro, una capa planar de hierro unida tetraédricamente por iones pnictógenos o calcógenos ordenados en una secuencia apilada y separados por capas de alcalinos, alcalinotérreo o tierras raras y oxígeno/flúor. En el plano que contiene Fe los átomos de pnictidos o los calcogenuros sobresalen del plano, ya sea hacia arriba o hacia abajo ya que los átomos de pnictidos y calcogenuros son mucho más grandes que los átomos de Fe y estos se empaquetan en un tetraedro que comparte bordes.

### 1.2.2. Sistemas 11

El FeSe y FeTe son algunos ejemplos de materiales del sistema 11. Los sistemas 11 tienen una estructura cristalina simple consistiendo de la capa de FeSe la cual es esencial en los superconductores basados de hierro (Figura 4). Tal estructura simple es favorable para el estudio teórico y experimental de la física, e.g. el mecanismo de la superconductividad. La estructura cristalina de estos sistemas es conocida como del tipo " $\alpha$ -PbO" que pertenece al grupo espacial  $P4/nmm$  tetragonal. El superconductor FeSe tiene una temperatura de transición ( $T_c$ ) de alrededor de 8 K y puede ser mejorado dramáticamente a 37 K a altas presiones [17]. Por otro lado, el sistema FeTe, posee un estado base particular antiferromagnético pero no es superconductor. Se observó que la sustitución de Se con Te en el superconductor FeSe resulta en el mejoramiento de  $T_c$  de hasta 14.5 K [40].

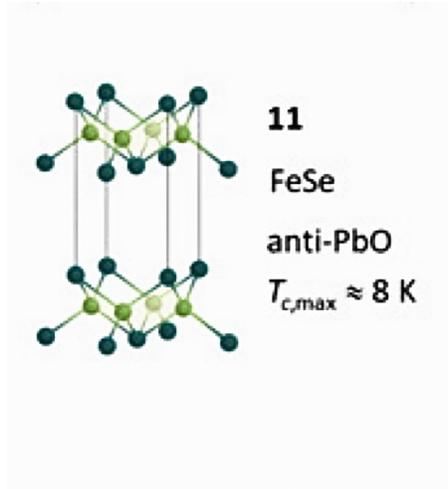


Figura 4: Estructura cristalina para los sistemas 11[23].

### 1.2.3. Sistemas 111

Los sistemas 111 vienen dados por la fórmula química  $AFeAs$ , donde  $A$  representa los metales alcalinos. El compuesto más relevante de este sistema es  $LiFeAs$ . Dos capas de  $Li$  son emparejados entre dos capas de  $FeAs$  por encima y por debajo (Figura 5). La estructura cristalina de este sistema es conocida como el tipo  $CeFeSi$ , con un grupo espacial  $P4/nmm$  tetragonal. Es importante notar que estos materiales presentan superconductividad sin necesidad de hacer sustituciones. Sin embargo, se han reportado valores de  $T_c$  constituyendo de 18K en  $Li_xFeAs$ [18] y 9K en  $Na_xFeAs$ [41].

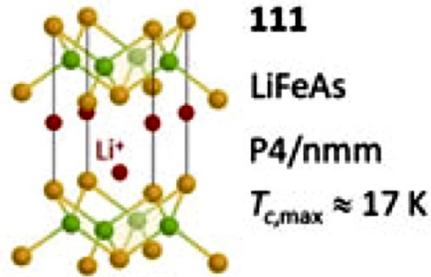


Figura 5: Estructura cristalina para los sistemas 111[23].

#### 1.2.4. Sistemas 122

Los 122 son pnictidos de hierro metálico que cuya fórmula general es  $X\text{Fe}_2\text{As}_2$  donde  $X$  representa un metal alcalinotérreo. Son muy semejantes a los compuestos 111 ya que los compuestos 122 tienen una estructura tetragonal descrita por el grupo espacial  $I4/mmm$  del tipo  $\text{ThCr}_2\text{Si}_2$  con capas infinitas de  $\text{FeAs}$  intercaladas con capas de algún metal alcalinotérreo (Figura 6). Algunos materiales superconductores con este sistema son  $\text{CsFe}_2\text{As}_2$  con  $T_c$  de 2.7 K[19, 20] y  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$  con  $T_c$  de 38 K[19].

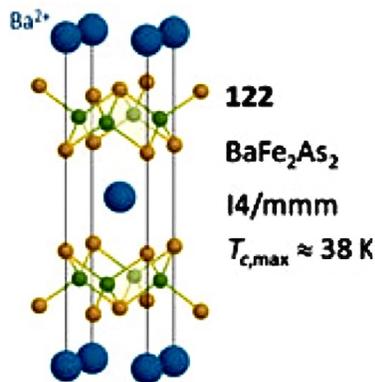


Figura 6: Estructura cristalina para los sistemas 122[23].

### 1.2.5. Sistemas 1111

Los compuestos con la misma estructura que LaFeAsO, la primera versión de superconductores basados en hierro son llamados los sistemas 1111 (Figura 7). Los sistemas 1111 son pnictidos oxidados de hierro, su fórmula de composición general es  $RTMPnO$ , donde  $R$  son tierras raras (17 elementos químicos, formados por el escandio, itrio y los otros quince elementos del grupo de los lantánidos), TM son metales de transición y Pn son los pnictidos (elementos del grupo V-A o grupo 15). Su estructura cristalina es tetragonal de tipo ZrCuSiAs descrita por el grupo espacial  $P4/nmm$ . Ejemplos de materiales superconductores de este sistema son LaFePO con  $T_c$  de 4 K[15], y SmFeAsO<sub>0.9</sub>F<sub>0.1</sub> con  $T_c$  de 55 K[16].

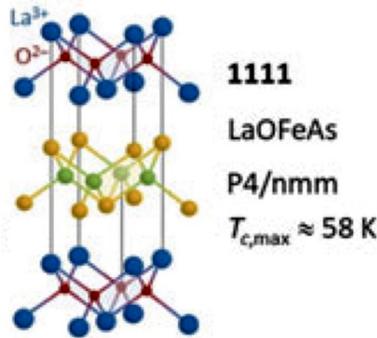


Figura 7: Estructura cristalina para los sistemas 1111[23].

### 1.3. Superconductividad en el sistema 1111

El prototipo parental de los compuestos 1111, sin ser dopados muestran una transición de estructura tetragonal-ortorrómbico a temperaturas bajas, cercanas a los 140K y simultáneamente acompañadas de una transición antiferromagnética, similar a los superconductores cupratos. Pero a diferencia de los cupratos, contienen seis electrones en cinco orbitales 3d en la superficie de Fermi. Como en los cupratos, los FeSC muestran que la sustitución química juega un papel importante en la obtención de superconductividad.

Mediante el dopaje adecuado se puede lograr que un prototipo parental antiferromagnético no superconductor, se vuelva un compuesto no antiferromagnético, superconductor. En los sistemas 1111 es posible lograr sustituciones en la capa conductora a FeAs reemplazando parcialmente Co por Fe ó P por As; o bien en la capa "aislante" La-O reemplazando Ba por La ó F por O. La temperatura crítica de transición superconductor depende del grado de dopaje. A continuación en la figura 8 se muestra un diagrama de fase de la dependencia de dopaje sustituyendo

un porcentaje de oxígeno por flúor para obtener superconductividad en el compuesto  $\text{NdFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  [21]. Se puede apreciar que si se aumenta el dopaje de flúor vamos obteniendo simultáneamente un valor más elevado de  $T_c$ . Esto solo es cierto hasta un punto, llamado el dopaje óptimo. Una vez alcanzado el dopaje óptimo la temperatura  $T_c$  vuelve a decaer si seguimos agregando flúor.

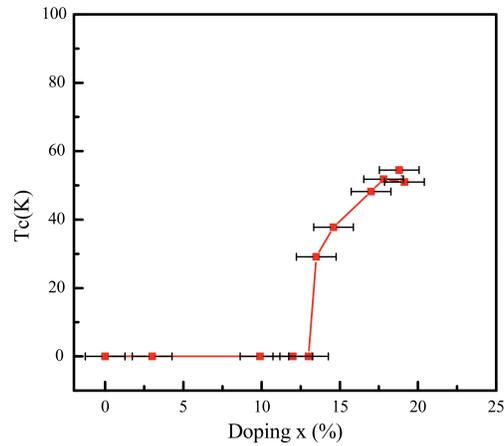


Figura 8: Diagrama de fase de la dependencia de dopaje para obtener superconductividad en el compuesto  $\text{NdFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  [21].

En general la superconductividad en este sistema ocurre en la fase tetragonal y no en la fase ortorrómbica como se muestra en la figura 9, debido presumiblemente al orden antiferromagnético existente en la fase ortorrómbica. Igualmente se puede observar que para un nivel bajo de dopamiento el material sigue siendo antiferromagnético y no presenta una transición al estado superconductor. Mientras que si se va aumentando el dopaje, el antiferromagnetismo desaparece y la superconductividad se hace presente hasta llegar a la temperatura de transición más elevada con el dopaje óptimo.

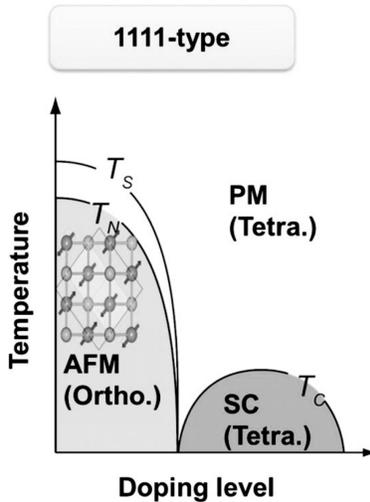


Figura 9: Diagrama de fase de un compuesto con el sistema 1111[22].

El grupo de investigación de superconductividad del Departamento de Física del Cinvestav se ha involucrado en el estudio de los materiales superconductores basados en hierro. En particular, ha logrado sintetizar varias películas superconductoras de altas temperaturas del sistema 1111. El trabajo hecho en esta tesis es realizado sobre estos sistemas, en especial sobre la fase  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ . Aunque se han fabricado películas de este compuesto por el método del depósito de películas precursoras de  $\text{SmFeO}$  y a posterior difusión de As y F [42], las etapas iniciales del crecimiento no han quedado claras. Por lo que en este trabajo la intención es estudiar la nucleación de las películas y las condiciones necesarias para que surja la superconductividad en las primeras etapas del crecimiento de la fase cristalina del compuesto; así como para investigar cómo afectan en la nucleación los substratos sobre los cuales se hace el crecimiento. En el segundo y tercer capítulo se hablará a detalle acerca del método de crecimiento y caracterización de las películas superconductoras, así como el equipo utilizado. El capítulo cuatro trata acerca del análisis de los resultados obtenidos de las películas obtenidas. Por último, el capítulo cinco trata acerca de las conclusiones que se obtuvieron de ella y la perspectiva a futuro.

## 2. Crecimiento y Caracterización de Películas

### 2.1. Resumen de los métodos de crecimiento

Las películas delgadas son buenas plataformas para la investigación de la superconductividad, juegan un papel importante para estudiar sus fenómenos físicos y aplicaciones. Es por esto que desde el descubrimiento de los superconductores basados en hierro, la comunidad de ciencia de materiales y física de materia condensada ha dedicado mucho esfuerzo y trabajo en la obtención de películas superconductoras de alta calidad de estos materiales. Sin embargo, en general el problema es complicado mismo por medio de técnicas de depósito modernas y sofisticadas. Actualmente es un hecho que el crecimiento es dominado por los métodos de depósito físicos más modernos: depósito por pulso de láseres (PLD) y epitaxia de haz molecular (MBE). Ambos métodos resultan ser los más eficientes y han sido empleados por la mayoría de los grupos de investigación involucrados en el estudio del crecimiento de películas delgadas superconductoras basadas en hierro, mientras que otros métodos han sido pocos explorados, por ejemplo: Depósito por vapores químicos de metales orgánicos (MOVCD). En el Cuadro 1 se resumen los métodos que han tenido éxito en la preparación de los diferentes compuestos de películas superconductoras basadas en hierro. Esto demuestra lo complicado que resulta la fabricación de este tipo de materiales, y parecería que este tema de investigación estuviera destinado a ser atacado solo por los laboratorios con grandes recursos. La sintetización de las películas superconductoras  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  elaboradas en este trabajo de tesis son crecidas mediante un proceso de dos pasos. La primera parte trata acerca de la aplicación de la técnica de depósito MOCVD donde se obtuvieron películas precursoras de samario (Sm) y hierro (Fe),  $\text{SmFe}$  y la segunda parte es por medio de difusión, donde se consiguió adherir a las películas precursoras arsénico (As) y el flúor (F) con la finalidad de obtener películas superconductoras con estequiometría  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ .

Cuadro 1: Distintos métodos de crecimientos de películas delgadas aplicados para Fe-pnictidos y Fe-calcogenuros (**x**) y una combinación con un tratamiento térmico post-depósito, definiendo un proceso de dos etapas(o y **x**)[23]

		PLD	MBE	Sputtering	MOCVD	Proceso de dos etapas	Electro-químico	Otros métodos
Fe-calcogenuros								
11	FeSe	<b>x</b>	<b>x</b>	<b>x</b>	<b>x</b>		<b>x</b>	<b>x</b>
	Mg:FeSe	<b>x</b>						
	FeTe	<b>x</b>	<b>x</b>					<b>x</b>
	Fe(Se <sub>1-x</sub> Te <sub>x</sub> )	<b>x</b>		<b>x/o</b>		<b>o</b>		<b>x</b>
	Fe(Te <sub>1-x</sub> S <sub>x</sub> )	<b>x</b>	<b>x</b>					<b>x</b>
	Fe(Se <sub>1-x</sub> S <sub>x</sub> )	<b>x/o</b>				<b>o</b>		
245	Tl <sub>1-x</sub> Fe <sub>1,6</sub> Se <sub>2</sub>	<b>x</b>						
11111	(Li <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> )OHFeSe							<b>x</b>
Fe-pnictidos								
111	LiFeAs		<b>x</b>				<b>x</b>	
122	CaFe <sub>2</sub> As <sub>2</sub>	<b>x</b>	<b>x</b>					
	Ca(Fe <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> As <sub>2</sub>	<b>x</b>						
	Sr(Fe <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> As <sub>2</sub>	<b>x</b>						
	(Sr <sub>1-x</sub> K <sub>x</sub> )Fe <sub>2</sub> As <sub>2</sub>		<b>x</b>					
	(Sr <sub>1-x</sub> La <sub>x</sub> )Fe <sub>2</sub> As <sub>2</sub>	<b>x</b>						
	BaFe <sub>2</sub> (As <sub>1-x</sub> P <sub>x</sub> ) <sub>2</sub>	<b>x</b>	<b>x</b>					
	Ba(Fe <sub>1-x</sub> Cr <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> As <sub>2</sub>	<b>x</b>						
	Ba(Fe <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> As <sub>2</sub>	<b>x</b>						
	Ba(Fe <sub>1-x</sub> Ni <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> As <sub>2</sub>	<b>x</b>						
	Ba(Fe <sub>1-x</sub> Ru <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> As <sub>2</sub>	<b>x</b>						
	(Ba <sub>1-x</sub> La <sub>x</sub> )Fe <sub>2</sub> As <sub>2</sub>	<b>x</b>						
	(Ba <sub>1-x</sub> RE <sub>x</sub> )Fe <sub>2</sub> As <sub>2</sub>	<b>x</b>						
	(Ba <sub>1-x</sub> K <sub>x</sub> ) <sub>2</sub> As <sub>2</sub>	<b>o</b>	<b>x</b>				<b>o</b>	
	KFe <sub>2</sub> As <sub>2</sub>	<b>o</b>					<b>o</b>	
1111	LaOFeAs	<b>x</b>						
	La(O <sub>1-x</sub> F <sub>x</sub> )FeAs	<b>o</b>	<b>x</b>			<b>o</b>		
	LaO(Fe <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> )As	<b>x</b>						
	(La <sub>1-x</sub> Sm <sub>x</sub> )(O <sub>1-x</sub> F <sub>x</sub> )FeAs	<b>o</b>				<b>o</b>		
	Gd(O <sub>1-x</sub> F <sub>x</sub> )FeAs		<b>o</b>			<b>o</b>		
	NdOFeAs		<b>x</b>		<b>o</b>	<b>o</b>		
	Nd(O <sub>1-x</sub> F <sub>x</sub> )FeAs		<b>x</b>					
	NdO(Fe <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> )As		<b>x</b>		<b>o</b>	<b>o</b>		
	SmOFeAs	<b>x</b>	<b>x</b>					
	Sm(O <sub>1-x</sub> F <sub>x</sub> )FeAs	<b>x</b>	<b>x</b>		<b>o</b>	<b>o</b>		
Sm(O <sub>1-x</sub> H <sub>x</sub> )FeAs	<b>o</b>				<b>o</b>			
SmO(Fe <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> )As	<b>x</b>							

Como es bien sabido, las técnicas de depósito de películas delgadas pueden ser divididas en dos categorías generales. La primera, depósito por procesos físicos (PPD) y la segunda, depósito por procesos químicos (CPD). Algunos ejemplos de PPD son la evaporación por haces de electrones, epitaxia por haces moleculares (MBE), depósito por láser pulsado (PLD), depósito por evaporación física (PVD), entre otras. Por otro lado, algunos ejemplos de CPD son los depósitos por baños químicos (CBD), spin coating, depósito por capa atómica (ALD) y depósito por vapores químicos (CVD). La gran distinción entre PVD y CVD está en el vapor. Mientras que en PVD el vapor está hecho de átomos y moléculas que se condensan en el sustrato por el otro lado para CVD, el vapor experimenta reacciones químicas en el sustrato y así es como, en cualquiera de los dos casos obtenemos una película delgada.

Como ya mencionamos, películas delgadas superconductoras a base de hierro con el sistema 1111 han sido fabricadas por varios métodos, tal y como se observa en el Cuadro 1. Los métodos más dominantes hoy en día son PLD y MBE. El estudio del crecimiento de películas del sistema 1111 por medio de PLD es muy limitado, mayormente debido a las dificultades que se presentan al intentar evitar la formación de fases espurias de los oxifluoruros de tierras raras  $LnOF$ , las cuales son muy estables e impiden la formación estequiométrica y crecimiento epitaxial de la fase deseada. En particular, las primeras películas delgadas epitaxiales  $LaFeAs(O,F)$ [24] fabricadas mediante PLD no mostraron ninguna señal de superconductividad, mayormente debido a la falta de flúor. Posteriormente se aplicó un proceso de dos pasos, en el cual películas precursoras de  $LaFeAsO$  eran depositadas en sustratos de  $LaAlO_3$  y  $MgO$ . Posteriormente, a estas películas se les sometía a un tratamiento térmico junto con una pastilla de  $LaFeAsO_{1-x}F_x$ , con contenidos específicos de flúor. Como resultado obtuvieron películas policristalinas con señal de superconductividad [25]. Al ir afinando el proceso pudieron llegar a producir películas delgadas superconductoras de  $LaFeAs(O,F)$  [27, 28]. Otras películas crecidas por este método son  $GdFeAs(O,F)$ [26],  $SmFeAs(O,F)$ [29] y  $(Sm,La)FeAs(O,F)$ [30]. Después de estas investigaciones iniciales, la técnica de PLD se ha dejado a un lado por un tiempo ya que el proceso de dos etapas aplicado tiene muchas complicaciones. Hasta que Haïndl y compañía mostraron que si se pueden lograr películas delgadas superconductoras sobre sistemas 1111 en un proceso de una sola etapa[31]. Ellos depositaron  $SmFeAsO$  sobre sustratos de  $CaF_2$ , la cual obtuvo dopaje por el sustrato utilizado y obtuvieron una temperatura de transición de  $T_c$  de 35K. Este proceso es bastante interesante para el crecimiento de películas delgadas superconductoras. Por otro lado, MBE ha sido utilizado mayormente para crecer películas con el sistema  $Nd1111$  y  $Sm1111$ . El primer crecimiento epitaxial de  $NdFeAsO$  fue hecho sobre  $GaAs$ [33], donde al ir afinando el proceso se logró superconductividad en  $NdFeAs(O,F)$ [34] y  $LaFeAs(O,F)$ [35]. Posteriormente se han hecho crecimientos por MBE de  $SmFeAs(O,F)$  utilizando sustratos de  $CaF_2$ ,  $SrF_2$  y  $BaF_2$ [32] y se obtuvo una transición de temperatura de 57.8K sobre el sustrato de  $CaF_2$ [36]. Inicialmente los crecimientos por MBE mencionados fueron hechos sobre un proce-

so de dos etapas, donde varias capas son depositadas para formar la fase madre y posteriormente se integra flúor mediante un proceso de difusión al someter a las películas a un tratamiento térmico junto con una pastilla de  $LnFeAsO_{1-x}F_x$ . Pero esto puede presentar complicaciones para aplicaciones superconductoras. Sin embargo, en 2015 se han reportado crecimientos de un solo proceso de  $SmFeAs(O,F)$ [37] y  $NdFeAs(O,F)$ [38].

Una revisión bibliográfica de lo que se ha hecho sobre la fabricación de las fases 1111 indica que, en general, el crecimiento de películas delgadas no es tarea fácil. Muchas complicaciones se pueden dar en el proceso como por ejemplo la formación de fases espurias típicas, una consecuencia de la naturaleza cuaternaria de estos superconductores a base de hierro. Otra complicación es el costo de obtener estas películas delgadas superconductoras, MBE y PLD son técnicas costosas y no accesibles a todos. Bajo este marco, los trabajos del departamento de Física del CINVESTAV, en los que han logrado sintetizar estos materiales por medio de un proceso de dos etapas con la técnica de depósito de vapores químicos de materiales metal orgánicos (MOCVD) y un proceso de difusión, muestran una contribución importante dentro de las investigaciones de películas superconductoras basadas en hierro. En este grupo se han logrado crecer películas delgadas superconductoras de  $Nd(Fe,Co)AsO$  y  $SmFeAs(O,F)$  sobre sustratos de  $LaAlO_3$ , esta última mostrando una temperatura de transición de aproximadamente 43K [39]. Posteriormente, intentando mejorar la incorporación de flúor sobre el  $SmFeAs(O,F)$  se realizaron crecimientos sobre sustratos de  $CaF_2$  [43]. Sin embargo, a pesar de haber logrado películas superconductoras aún muestran problemas durante la transición al estado superconductor. Se cree que esto ocurre por las fases espurias que se presentan en las películas delgadas. Entonces aún quedan varios problemas a resolver. *En particular, un problema fundamental es preguntarse, ¿qué tan factible es la técnica para fabricar películas realmente delgadas y epitaxiales como para competir con las técnicas de PLD y MBE de los grandes laboratorios?. El objetivo principal de esta tesis es hacer una investigación sobre las primeras etapas de crecimiento de la fase  $SmFeAs(O,F)$  sobre sustratos de  $CaF_2$  y  $LaAlO_3$  con la finalidad de saber si la técnica realmente puede servir para sintetizar películas realmente delgadas y con orientación preferencial o epitaxial que muestran buenas propiedades conductoras.*

### 2.1.1. Crecimiento por CVD

CVD es un término genérico para el depósito que se hace a películas delgadas a través de reacciones químicas. El proceso de síntesis de materiales se lleva a cabo cuando materiales precursores en la fase de vapor reaccionan a través de un proceso químico cerca de la superficie o sobre la superficie del sustrato, lo que lleva a la formación de la película delgada. CVD es un proceso complejo que involucra reacciones químicas bajo ciertas condiciones de temperatura, presión, tasas de flujo de gas de arrastre, y tasas de flujo de masa y energía cinética. Varios factores de estos procesos y reacciones químicas entre los precursores y el sustrato son responsables de la calidad de las películas que se producen utilizando CVD; y la calidad puede ser controlada y modificada al utilizar una combinación de esos parámetros. En el

crecimiento de películas delgadas cerca o en una superficie caliente de un sustrato, ocurre una reacción química de la siguiente forma genérica:



En algunos casos, las reacciones pueden tomar lugar antes de llegar al sustrato pero en general, por todo lo que ocurre en un proceso de CVD se puede descomponer en siete pasos:

1) Transporte de reactivos por convección forzada a la región de reacción. Aquí pueden ocurrir reacciones homogéneas en el vapor. Estas reacciones pueden conducir a una nucleación homogénea indeseable que da como resultado un recubrimiento escamoso y no adherente.

2) Transporte de reactivos por difusión a la superficie de la película. En principio, un flujo de gases pasa por encima de la superficie del sustrato y por razones de dinámica de fluidos se produce una capa más o menos estancada adyacente al sustrato. Durante el proceso de depósito, los reactivos gaseosos y los productos de reacción gaseosos se transportan a través de esta capa hacia la superficie del sustrato.

3) Adsorción los reactivos en la superficie.

4) Procesos sobre la superficie. Se pueden usar temperaturas relativamente altas durante el proceso CVD. Esto significa que varias reacciones de estado sólido (transformaciones de fase, precipitación, recristalización, crecimiento de granos, etc.) pueden ocurrir durante el proceso.

5) Desorción de subproductos de la superficie.

6) Desorción de subproductos a través de la capa superior.

7) Transporte de subproductos fuera de la región de deposición.

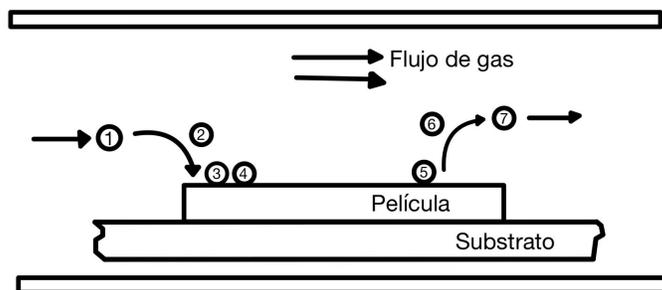


Figura 10: Esquema de las zonas de reacción en un proceso CVD[44].

Para la elección adecuada de un sistema CVD se debe tomar en consideración varios factores como por ejemplo los reactores usados en el proceso, el tamaño y forma de los sustratos, temperatura del sustrato, etc. En general, en un sistema

CVD se distingue tres componentes principales: Sistema de suministro de reactivos y gases (de arraste y de reacción), reactor y control de temperatura del sustrato y un sistema de manejo de gas afluente. El diseño general de sistemas CVD se hace referencia en la literatura[44, 45].

El reactor elegido depende mucho del tipo de proceso y las características de los sustratos. En general, se pueden distinguir dos tipos de reactores: Reactores de paredes calientes y reactores de paredes frías. Los reactores de paredes calientes están rodeados por un horno tubular lo que hace que el interior del reactor aumente uniformemente su temperatura, y por lo tanto el sustrato también aumentará uniformemente haciendo factible poder crecer varias muestras simultáneamente. Mientras que la desventaja es que al tener todo el reactor caliente, reacciones químicas pueden suceder no solo en el sustrato y esto puede hacer que al final la muestra tenga impurezas. En los reactores de paredes frías, los sustratos se mantienen en una temperatura mayor al resto del reactor. La razón para mantener solo al sustrato a una temperatura mayor que el resto del sistema es para que el depósito del material solo ocurra en la superficie del sustrato. Esto suele disminuir el riesgo de contaminación de las muestras debido al desprendimiento de material crecido en paredes. Los gradientes de temperatura cerca de la superficie del sustrato pueden introducir una gran convección que resulta en un espesor de película no uniforme[44].

Existen varias técnicas para calentar los sustratos. Una forma de elevar la temperatura del sustrato es fabricar el sustrato con un material eléctricamente conductor y aplicarle una corriente eléctrica. Los sustratos no conductores normalmente se calientan mediante la aplicación de técnicas ópticas (lámparas de filamento de tungsteno, láseres), técnicas de radiación térmica o mediante el uso de susceptores y calentamiento por inducción de radiofrecuencia.

### 2.1.2. MO-CVD

Para poder hacer películas delgadas mediante CVD es necesario tener materiales precursores cuyas temperaturas de evaporación puedan ser obtenidas en equipos de laboratorio, lo cual para materiales precursores metálicos sería una tarea difícil y cara de obtener, ya que por lo general las temperaturas de vaporación de tales materiales son relativamente altas. Sin embargo, existe una derivación de la técnica conocida como "Metal Organic Chemical Vapor Deposition"(MO-CVD), en la cual se utilizan precursores metal orgánicos los cuales tienen puntos de fusión mucho más bajos comparados con compuestos metálicos puros. En la Figura 3.1.1 se muestra el reactor MOCVD utilizado para la fabricación de películas en esta tesis. Los productos químicos se vaporizan y se transportan en el reactor junto con otros gases hacia el sustrato. Allí tiene lugar la reacción química crítica que convierte los productos químicos en el cristal deseado. Los detalles del funcionamiento y uso del equipo son descritos en la sección 3.1.1.



Figura 11: Imagen del MOCVD utilizado en este trabajo de tesis.

## 2.2. Proceso de Difusión

El proceso de la difusión es el segundo paso para la formación de las películas de  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  que se elaboraron en esta tesis. El proceso de difusión ayuda a la incorporación de arsénico y flúor a las películas precursoras. Por lo tanto, es importante tener claro este proceso que se describe a continuación.

La ciencia de la difusión tiene sus inicios desde los primeros años del siglo XIX. John Dalton es usualmente acreditado como la primera persona en describir la difusión[49]. Hasta 1826 muy poco se conoció acerca de la difusión aparte de la observación experimental, que cuando dos gases se mantienen en contacto, los dos gases se mezclan uniformemente. En 1826 se hicieron probablemente los primeros estudios experimentales sobre difusión por Thomas Graham. Él inicio los estudios cuantitativos de la difusión en los gases, su trabajo fue llevado a cabo mayormente entre los años de 1828 a 1833 [46]. En uno de sus artículos declara explícitamente lo que ahora llamamos la ley de Graham: la difusión o mezcla de dos gases es afectado por un intercambio de posición de volúmenes diminutos de los gases (en el que los volúmenes no son necesariamente de igual magnitud), siendo el volumen para cada gas inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la densidad del mismo gas. Más aún, también estableció que "la difusión seguía una progresión decreciente; en intervalos de tiempo más largos el proceso de mezcla disminuye", y que las razones de difusión en los líquidos son mucho más lentas que en los gases. Estos conceptos después se volvieron bases para el tratamiento matemático del proceso de difusión. La difusión hoy en día es considerada ubicua en los tres estados de la materia. En los materiales de interés tecnológico, la difusión ha asumido gran importancia en su fabricación.

La siguiente gran hazaña en la teoría de la difusión vino de Adolf Fick en 1855. El trabajo de Graham sobre la difusión de sales en el agua estimuló a Fick a

desarrollar una teoría matemática para describir el fenómeno de la difusión tomando como analogía la ley de Ohm[47], las conocidas leyes de Fick.

Si consideramos el flujo de partículas difusoras en una dimensión (en la dirección  $x$ ) donde las partículas pueden ser átomos, moléculas o iones. La primera ley de Fick se escribe como

$$J_x = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad (10)$$

donde  $J_x$  es el flujo de las partículas,  $C$  su número de densidad (concentración) y  $\partial C/\partial x$  es el gradiente de concentración. El signo negativo indica direcciones opuestas de flujo de difusión y gradiente de concentración. El factor de proporcionalidad  $D$  es denotado como el coeficiente de difusión o como la difusividad y es característico tanto del soluto como del medio en el que se disuelve. En resumen, la primera ley de Fick nos dice que mientras mayor sea el gradiente de concentración  $\partial C/\partial x$ , mayor será el flujo de las partículas. La primera ley de Fick se puede generalizar fácilmente a tres dimensiones utilizando notación vectorial:

$$\vec{J} = -D \vec{\nabla} C \quad (11)$$

La primera ley de Fick describe la difusión en condiciones estacionarias, es decir, el flujo de las partículas no cambia con el tiempo. Sin embargo, en sistemas reales tenemos condiciones no estacionarias, donde el flujo de las partículas no solo varía en el espacio, sino también con el tiempo. Por lo tanto, interesa determinar  $\partial C/\partial x$ . La segunda ley de Fick describe la difusión en condiciones no estacionarias cuando la concentración cambia con el tiempo y como las partículas no se crean ni se destruyen consideramos la ecuación de continuidad:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \vec{\nabla} \cdot \vec{J} \quad (12)$$

y al combinar la primera ley de Fick (ecuación 10) y la ecuación de la continuidad (ecuación 11) podemos obtener la segunda ley de Fick, también conocida como la ecuación de difusión:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C \quad (13)$$

para flujo lineal y  $D$  constante. La segunda ley de Fick es la base de la mayoría de las mediciones de difusión en sólidos en general.

Desde una perspectiva atómica, la difusión es solo la migración gradual de átomos de un sitio de alta concentración a otro sitio de baja concentración. La difusión en los gases y líquidos ocurre vía movimiento browniano, pero típicamente en los flujos de gases y líquidos el modo primario de transporte es por convección y no por difusión. Por otro lado, en los sólidos el flujo de materia solo puede ocurrir vía difusión. En general, este será el tipo de difusión que gobernará la integración del arsénico y el flúor durante la formación de la fase  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  cuando a nuestra película precursora se ponga enfrentada a una pastilla de similar composición, y los átomos de As y F migren de la pastilla a la película. Para que un átomo haga tal movimiento, se deben cumplir dos condiciones: debe haber un sitio vacío próximo

para que el átomo pueda desplazarse y el átomo en movimiento necesita poseer la energía suficiente para poder romper los enlaces a los que esté sometido. Existen básicamente dos tipos de mecanismos mediante los cuales los átomos se difunden a través de una red cristalina: difusión por vacancia y difusión intersticial. En todos los cristales algunos sitios de la red están desocupados. Estos sitios desocupados se denominan vacancias. La difusión por vacancia es el mecanismo por el cual un átomo salta de un lugar ocupado a una vacancia en la red (o una vacancia saltando a un sitio de la red ocupado) como se muestra en la Figura 12.

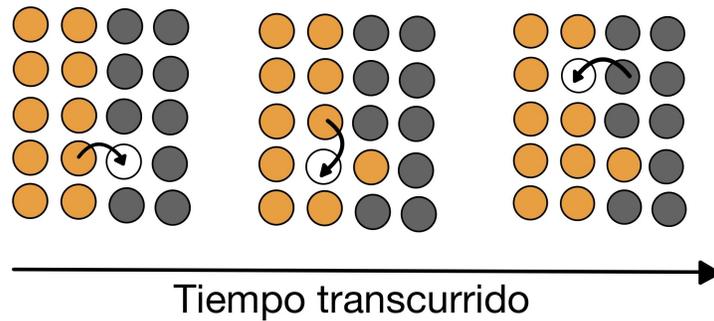


Figura 12: Ilustración del mecanismo de vacancia.

Un átomo se dice que se difunde por el mecanismo intersticial cuando migra de un sitio intersticial a otro sitio intersticial adyacente como se muestra en la Figura 13. Este mecanismo es mucho más frecuente ya que existen más posiciones intersticiales disponibles que vacancias. Típicamente este mecanismo ocurre para pequeños átomos que pueden caber fácilmente en lugares intersticiales, por ejemplo H, N, O y C.

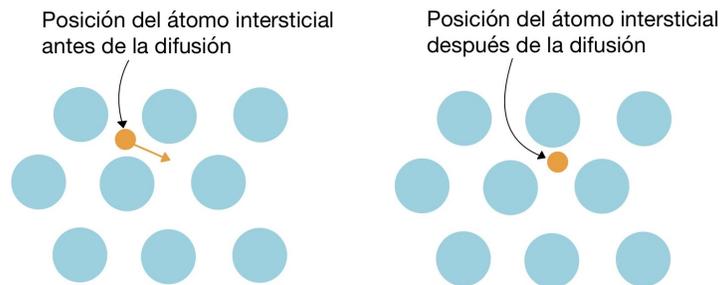


Figura 13: Ilustración del mecanismo intersticial.

Este mecanismo de difusión en sólidos probablemente es el que gobernará la etapa final de formación de la fase 1111 en nuestras películas. Una vez que el As y

el F han alcanzado el volumen de la precursora, se difundirán a través de los átomos de esta mediante saltos entre vacancias e intersticios para terminar de formar la fase.

### **2.3. Caracterización de películas**

Las caracterizaciones hechas sobre las muestras resultantes fueron realizadas mediante distintas técnicas de caracterización de materiales. La composición química de las muestras resultantes fueron determinadas por un análisis EDS, el cual se explica en la sección 2.3.1. Una vez hechas las mediciones siempre se colocaron de inmediato dentro de una cámara de guantes para evitar la oxidación en la superficie de las muestras. Posteriormente, para adquirir información sobre las fases concentradas en las muestras se realizaron mediciones de difracción de rayos X (XRD). Y para seguir mejorando nuestro entendimiento sobre el crecimiento de las muestras se tomaron imágenes topográficas mediante microscopía electrónica de barrido.

#### **2.3.1. Caracterización por Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersada (EDS)**

Con el objetivo de optimizar el crecimiento de las películas delgadas es indispensable caracterizar sus propiedades mediante varias técnicas. Los microscopios de electrones son una herramienta importante e indispensable hoy en día para la caracterización de materiales. Estos microscopios revelan electrones y crean imágenes, ampliando estructuras de micrómetro y nanómetro hasta diez millones de veces. En la microscopía electrónica se utilizan electrones como ondas, enfocándolos con lentes electromagnéticas, ya que son partículas cargadas. Una gran aportación del uso de microscopios electrónicos viene en la resolución, ya que la longitud de onda de la luz limita la resolución en un microscopio óptico ( $\approx 250\text{nm}$ ) mientras que los electrones tienen una longitud de onda más corta y la resolución llega a ser menos de un nanómetro.

Un microscopio electrónico tiene muchas componentes similares a un microscopio óptico. En vez de usar una fuente de luz, el microscopio electrónico tiene un emisor de electrones los cuales son enfocados sobre la muestra. Para enfocar los electrones se utilizan lentes electromagnéticas que además ayudan a determinar la corriente del haz que llega a la muestra y un detector sensible a la percepción de electrones. Existen dos tipos de microscopios electrónicos. El microscopio de transmisión electrónica (TEM) y el microscopio electrónico de barrido (SEM). Los dos son muy similares entre sí pero la diferencia clave está en que un SEM detecta a electrones secundarios y retrodispersados los cuales interactúan con la superficie de una muestra. Mientras que un TEM analiza los electrones que atraviesan una muestra delgada. El esquema general se puede ver en la siguiente figura.

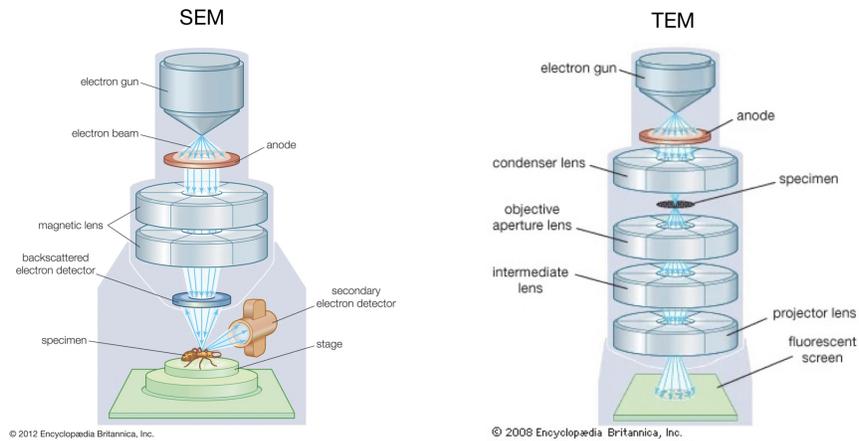


Figura 14: Esquema de los microscopios electrónicos TEM y SEM[50].

Cuando un electrón choca contra un material, pueden ocurrir diferentes interacciones. Para una sistematización, las interacciones se clasifican en dos diferentes tipos, interacciones elásticas e inelásticas. En las interacciones elásticas no hay transferencia de energía o es una cantidad insignificante, del electrón a la muestra. En las interacciones inelásticas hay transferencia de energía del electrón a la muestra. La energía transferida a la muestra puede producir diferentes señales las cuales pueden ser rayos X, Auger o electrones secundarios, plasmones, fonones, cuantos UV o catodoluminiscencia. Estas señales pueden ser utilizadas en los métodos de caracterización de las propiedades electrónicas analíticas de las muestras.

Entonces, ¿qué es la espectroscopía de rayos X de energía dispersada? Es una técnica única a los microscopios electrónicos. Como ya se mencionó, cuando una muestra interactúa con el haz electrónico, este puede producir ionización de los átomos que compone el material y esta ionización resulta en la generación de un fotón de rayo X característico de cada átomo que compone el material. La espectroscopía de rayos X de energía dispersada es la adquisición y caracterización de estos rayos X. Un espectro de rayos X consiste de los picos de rayos X característicos los cuales te dan información clave de los átomos que forman el material que se está analizando, en la figura 15 se puede apreciar un espectro de una muestra conteniendo Fe y Sm.

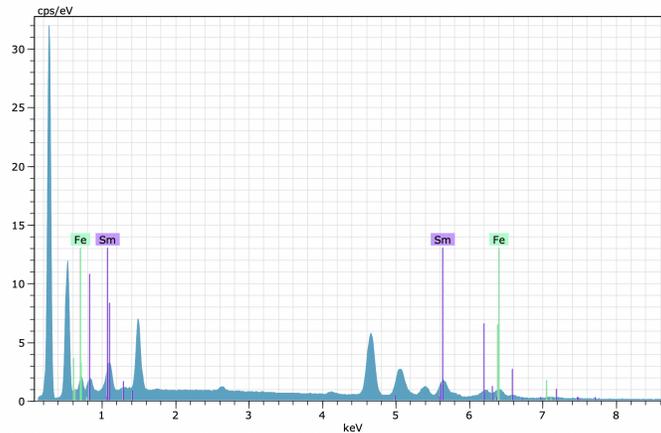


Figura 15: Espectro dado por EDS aplicado a una muestra que contiene Sm y Fe.

Otra herramienta importante de la caracterización por EDS es la obtención de la composición química de la muestra. Como ya se mencionó, los átomos ionizados emiten rayos X de energía, que son característicos de los elementos químicos del material bajo investigación. Los fotones de la emisión de rayos X son recogidos por un detector EDS colocado cerca de la muestra y transmitidos a través de un sistema electrónico al analizador multicanal, en el que se separan los pulsos según su amplitud. El número de cuantos (la intensidad) de los rayos X característicos emitidos en un intervalo de tiempo dado por los átomos del elemento investigado es proporcional a la concentración de ese elemento en la muestra. El análisis EDS se considera una técnica no destructiva porque la muestra antes del análisis no difiere de la muestra después del análisis.

### 2.3.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Como ya se mencionó anteriormente un microscopio electrónico tiene la capacidad de producir imágenes superficiales de una muestra. Una característica importante del SEM es la capacidad de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra. Los electrones acelerados en un SEM tienen energía cinética, y esta energía puede ser dispersada en varias formas. En términos generales, un haz de electrones puede enfocarse y hacer que barra la superficie de la muestra. Este haz incidente o primario puede producir electrones secundarios y/o retrodispersados. Estos procesos de retrodispersión o emisión de electrones secundarios dependerá fuertemente de la topografía superficial de la muestra, cuyas deformaciones son en realidad los centros de dispersión del haz primario. Así, los detectores del instrumento recogen estos electrones emitidos y traducen la señal en una imagen multidimensional de alta resolución de la superficie de la muestra. Estas imágenes vívidas de la topografía de la superficie de su muestra son una importante fuente de información independiente (tamaño y morfología general, textura, variaciones

de la superficie, etc.) y/o complementaria a los datos obtenidos a través de otros análisis de caracterización. En la figura 16 tenemos un ejemplo de una imagen SEM de granos de polen.

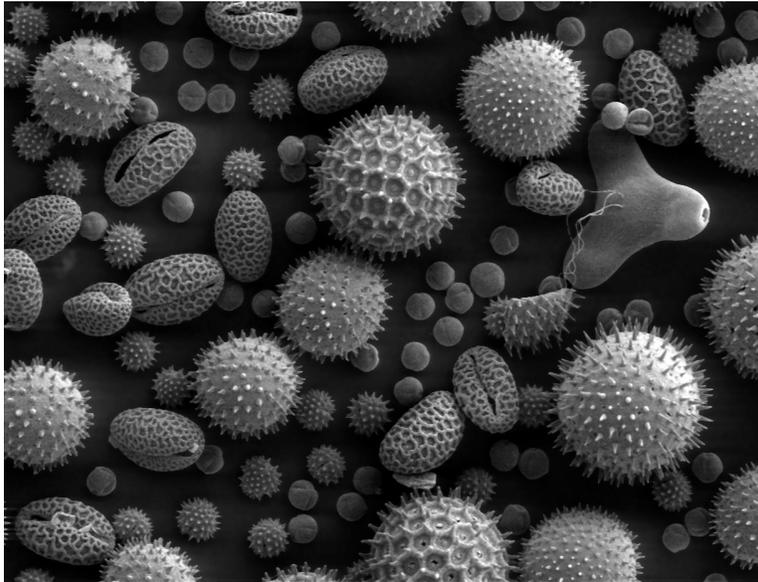


Figura 16: Imagen de granos de polen tomada en un SEM que muestra la profundidad de campo característica de las micrografías SEM [55].

### 2.3.3. Difracción de Rayos-X (XRD)

La difracción de rayos X se ha utilizado ampliamente para el estudio de películas delgadas monocristalinas o policristalinas. Su uso efectivo depende de tener material cristalino. La difracción de rayos X se utiliza para la caracterización de las propiedades de la estructura cristalina, el tamaño de los cristalitas y la tensión.

La XRD básica funciona bajo el principio de la ecuación de Bragg. Para ilustrar este principio consideremos la incidencia de un haz de rayos X sobre una red cristalina como se muestra la figura 17. Las longitudes de onda de los rayos X están en el mismo orden de magnitud que la distancia entre los planos de la red en los materiales cristalinos. Debido al arreglo periódico de los átomos en la red, el haz de rayos X pasa a través de la muestra y es dispersado o difractado por los átomos en todas direcciones produciendo fenómenos de interferencia, tanto constructiva como destructiva.

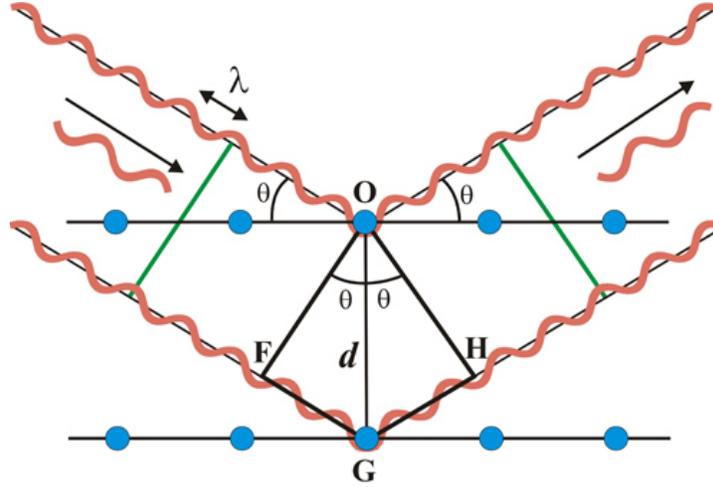


Figura 17: Ilustración esquemática de la condición de Bragg y la ley de Bragg.

Consideremos que en el arreglo periódico de los átomos, se traduce en un arreglo periódico de los planos como el mostrado en la figura 17, y que los planos atómicos tienen un espaciamiento  $d$ . Consideremos que los haces de la izquierda, con longitud de onda  $\lambda$ , incide un ángulo  $\theta$  respecto a los planos. Para que exista interferencia constructiva es necesario que tras la reflexión especular los haces sigan estando en fase, situación que sólo ocurrirá si la diferencia de caminos recorridos por las frentes de onda  $OF$  y  $OH$  corresponde a un número entero de veces la longitud de onda de la radiación incidente. Esa condición equivale a decir, que la suma de los segmentos  $FG$  y  $GH$  corresponde a un múltiplo entero ( $n$ ) de la longitud de onda :

$$FG + GH = n\lambda \quad (14)$$

pero  $FG = GH$  y  $\text{sen}(\theta) = FG/d$ , es decir,  $FG = d\text{sen}(\theta)$ . Por lo que la ecuación 14 se convierte en

$$2d\text{sen}(\theta) = n\lambda \quad (15)$$

Esta es la conocida ley de Bragg y las ondas reflejadas que no obedecen esta regla interferirán destructivamente.

Un concepto esencial requerido para comprender y utilizar la difracción de rayos X por redes cristalinas (por lo menos con el principio de Bragg) es la presencia de planos y familias de planos en la red cristalina. Describir a un material por la familia de planos presentes nos proporciona información importante acerca de estructura del material, la teoría y tablas de diferentes estructuras de muchos materiales se encuentran disponibles en la literatura [54]. En nuestro caso, dado que la estructura de la película delgada que estamos estudiando ya es conocida, tanto los planos cristalográficos como los ángulos de difracción entonces podemos determinar si la muestra resultante tiene la cristalinidad requerida.

Ahora que ya sabemos cómo la ley de Bragg relaciona el ángulo de difracción y el espaciamento interplanar podemos ver cómo aplicar este principio utilizando máquinas de XRD. Para hacer este tipo de análisis comúnmente es utilizado un equipo experimental conocido como difractómetro de rayos-X, el cual utiliza radiación monocromática. La figura 18 ilustra un esquema de este equipo:

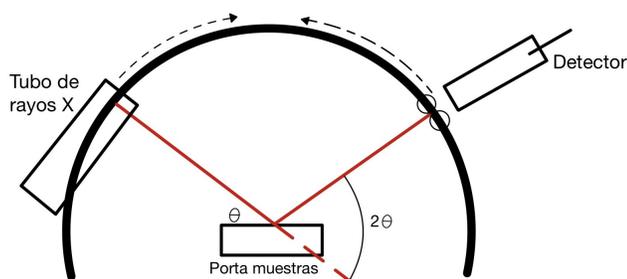


Figura 18: Ilustración esquemática de las componentes básicas de un difractómetro.

Las componentes básicas de esta máquina incluye tres partes principales: una fuente de rayos-X, el portamuestras y el detector. Para encontrar el espaciamento interplanar utilizando la ley de Bragg se debe llevar a cabo rotaciones para que los rayos-X puedan ser detectados en varios ángulos de difracción. En cualquier equipo de rayos-X dos de las tres partes principales tendrá la libertad de rotar, por ejemplo se puede mantener fijo el portamuestra y tener libertad de rotación de la fuente y el detector. El ángulo que se forman entre el haz incidente y el detector es lo que conocemos como  $2\theta$ , el cual es dos veces el haz incidente respecto a la muestra. Después de la difracción, la intensidad de los rayos X se puede evaluar con precisión y, por lo tanto, se puede generar un patrón de difracción en forma de gráfico, dándonos información de la estructura de los planos en la muestra.

Para la presente tesis se utilizó un difractómetro comercial de la marca Rigaku, modelo Smartlab con línea de radiación de cobre (Cu) la cual tiene una longitud de onda de 1.5418 la cual se le aplicó un voltaje de 40 kV y una corriente 100mA. El blanco de Cu fue utilizado en modo de ángulo de incidencia rasante y con un alcance de  $20.80^\circ$  para el rango de  $2\theta$  con pasos de  $0.02^\circ$ .

#### 2.3.4. Caracterización de resistencia eléctrica

Una característica fundamental de los superconductores es que son materiales que pierden su resistencia eléctrica por debajo de una temperatura conocida como la temperatura crítica  $T_c$ . Con la finalidad de establecer si las producidas en este trabajo eran superconductoras o no y conocer sus temperaturas críticas  $T_c$  se realizaron sus caracterizaciones eléctricas. Para esto se hicieron mediciones eléctricas

de resistencia como función de la temperatura disminuyendo gradualmente la temperatura hasta llegar a los 5 K mientras que simultáneamente se va midiendo su resistencia eléctrica.

Es importante notar que resulta difícil medir muestras con baja resistencia con un óhmetro común, ya que al usar un óhmetro se mide la resistencia de los cables que conducen a la muestra, cualquier resistencia en los contactos y la resistencia de la muestra. En general, el método que aplica un óhmetro al medir es conocido como el método de dos puntas, y se muestra en la figura 19 junto con su circuito equivalente.

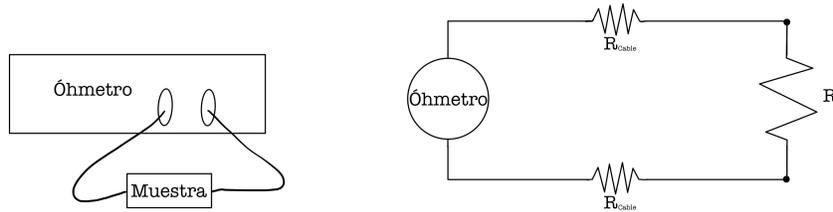


Figura 19: Ilustración sobre el método de 2 puntas y el circuito equivalente.

Si la muestra tiene baja resistencia, lo que dominará en la medición serán la resistencia de los cables y la de los contactos. Por lo tanto, es necesario eliminar los efectos producidos por los cables y contactos a la hora de medir muestras superconductoras. Para esto es necesario utilizar la técnica de 4 puntas, como se muestra en la figura 20. Se aplica corriente suministrada por una fuente en dos contactos fijados en los dos extremos de la muestra y se mide la caída de voltaje producida por la resistencia de la muestra, a través de dos puntos separados cierta distancia, y entonces se calcula la resistencia aplicando la ley de Ohm. La corriente no cambia, pues es la suministrada por la fuente; mientras que el voltímetro tiene una alta impedancia o resistencia, de manera que la corriente solo fluye a través de la muestra.

En la Figura 20 se muestra el circuito equivalente del método de 4 puntas. Vemos que la pequeña corriente que viaja a través del voltímetro está determinada en su totalidad por la resistencia del voltímetro que puede considerarse como infinita. Así que la corriente por ese loop es cero. El voltaje leído por el voltímetro está entonces determinado por la corriente que pasa por la muestra y su resistencia. Así que dicho

voltaje es directamente proporcional a la resistencia de la muestra.

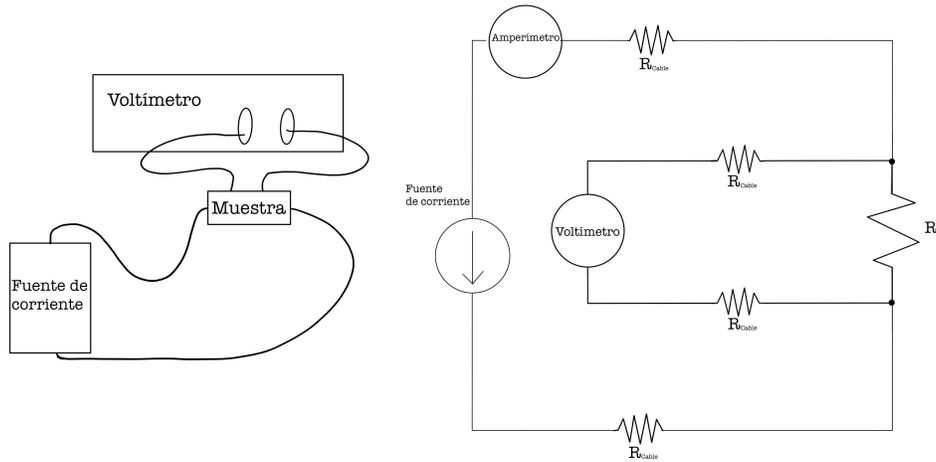


Figura 20: Ilustración sobre el método de 4 puntas y el circuito equivalente.

El equipo utilizado para la caracterización de la resistencia de las muestras es un *PPMS-Dynacool Quantum Desing*. El equipo tiene integrada la electrónica descrita en los párrafos anteriores, y así mismo consiste de un dewar dentro del cual se va condensado helio líquido, el cual va enfriado a la muestra conforme dicha condensación toma lugar. De esta manera se puede obtener una curva de resistencia vs. temperatura.



Figura 21: Equipo *PPMS-Dynacool Quantum Design* utilizado para la caracterización eléctrica de las películas obtenidas.

### 3. Procedimiento Experimental

#### 3.1. Crecimiento de películas precursoras

Para poder obtener las películas delgadas superconductoras basadas en Fe para el trabajo de esta tesis, primero se debe prefabricar una película delgada de Fe y Sm con una cantidad de composición química relativa entre ellos de 1:1, con el fin de que sean útiles para el siguiente proceso, estas serán conocidas como las películas precursoras. El crecimiento de las películas delgadas precursoras se realizó mediante la técnica de depósito MOCVD.

##### 3.1.1. Equipo utilizado para crecer películas precursoras

El reactor que utilizamos en la presente tesis lo podemos ver en la Figura 22.

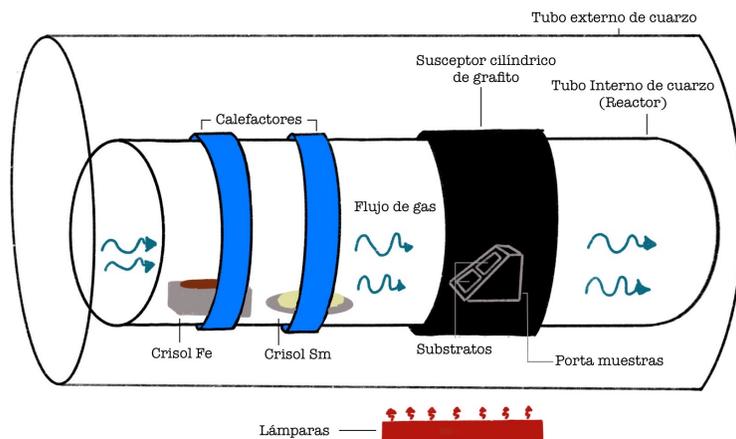


Figura 22: Ilustración del sistema CVD para el depósito de las películas precursoras

La figura 22 muestra un reactor horizontal del tipo pared caliente restringida, el cual consiste en dos tubos concéntricos de cuarzo donde en el tubo externo tiene una longitud de 76 cm y un diámetro de 7.5 cm mientras que el tubo interno tiene una longitud de 62.5 cm y un diámetro de 2.5 cm y es donde toma realmente lugar el depósito de vapores químicos. El reactor consiste de cuatro componentes principales para su función: un sistema de control de la presión y de extracción de gases residuales, sistema de control del flujo de gas de arrastre, un sistema de control de la temperatura de los materiales precursores (calefactores), sistema de control de la temperatura del sustrato (susceptor lámparas infrarrojas).

Los reactores pueden ser operados bajo diferentes condiciones de presión, en nuestro caso trabajamos con un reactor de baja presión. Para controlar la presión

en el interior del reactor y la extracción del material residual, se utiliza un sistema controlado de vacío que consiste de una bomba mecánica *Trivac B D40 BCS*, la cual es monitoreada por un controlador *MKS 600 Series Pressure Controller*. Mientras tanto para controlar la suministración de gas de arrastre que permite el transporte de los vapores de los materiales precursores al sustrato se utiliza un controlador de flujo de masas *MKS Multi Gas Controller 647C*. Este equipo es capaz de trabajar con valores de 1 centímetro cúbico por minuto (sccm) hasta un metro cúbico por minuto (scmm). A la vez, la evaporación de los precursores se lleva a cabo mediante el calentamiento de estos mismos. Los materiales precursores son puestos sobre crisoles y se utilizan calentadores de resistencia tipo banda para evaporarlos. El equipo utilizado para el control de la temperatura de los crisoles es *Temperature Controller TC4 Series*. Por último, los sustratos son calentados radiativamente mediante radiación infrarroja emitida por lámparas de halógeno las cuales son controladas mediante el equipo *Controller Eurotherm 2404*, el calor es suministrado externamente y para absorber la radiación producida se coloca un cilindro de grafito (susceptor).

### 3.1.2. Elaboración de películas precursoras

El objetivo de esta tesis es el estudio de las primeras etapas del crecimiento de películas delgadas superconductores  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  sobre sustratos de  $\text{CaF}_2$  y  $\text{LaAlO}_3$  por lo tanto el depósito de las películas precursoras fue hecha sobre estos mismos. Dichos sustratos tuvieron dimensiones aproximadamente de 0.5cm x 0.5cm de área. Cabe notar que antes de empezar el proceso de elaboración de películas delgadas precursoras los sustratos fueron limpiados y se mantuvieron sumergidos en etanol hasta el momento de ser utilizados para evitar algún tipo de suciedad sobre la superficie. Es importante decir que para el estudio de las primeras etapas de formación de la fase  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ , se aprovechó el hecho de que durante el desarrollo de este trabajo, la cámara de MOCVD solo permitió crecer películas muy delgadas. Los materiales precursores utilizados fueron compuestos metalorgánicos. Se usaron los compuestos samario tris (2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanedionato) y hierro(III) acetilacetonato, que tienen una densidad molar de 700.11 g/mol y 121.14 g/mol respectivamente así como una temperatura de fusión a presión atmosférica de aproximadamente 192 y 169 °C. Debe notarse que los valores de fusión de estos materiales no son muy elevados y esto presenta una ventaja práctica, pues ya es más accesible alcanzar dichas temperaturas en el laboratorio. Primeramente, cada compuesto metal-orgánico es vertido sobre un crisol distinto y después son colocados, bien centrados en los calefactores donde el crisol conteniendo el samario metal-orgánico es el más cercano a los sustratos como se muestra en la figura 22. Por otro lado, los sustratos son puestos sobre un portamuestra de grafito en forma de cuña, de tal manera que existe un pequeño ángulo entre el flujo del gas de los materiales precursores y los sustratos. Posteriormente, los sustratos son colocados en el interior del tubo central del reactor, y este a su vez dentro del susceptor cilíndrico de grafito. Una vez colocados los materiales precursores y los sustratos en seguida se cierra el reactor y se realiza una purga dentro de la cámara

para obtener una atmósfera libre de oxígeno, con un flujo de gas de dinitrógeno ( $N_2$ ), donde el valor del flujo del gas no necesariamente debe ser el mismo valor con el que se hará el depósito. Al finalizar la purga, se espera a llegar al valor deseado de la presión mientras se deja seguir fluyendo el gas de  $N_2$ . Después, se establece la temperatura del sustrato  $T_s$  y cuando ya está a punto de establecerse dicha temperatura cambiamos el flujo del gas al valor al cual se hará el depósito y simultáneamente se inicia el programa de los calefactores, programándolos para alcanzar las temperaturas deseadas de los crisoles que contienen Fe y Sm. Justo en el momento cuando las temperaturas de los crisol alcanzan los valores programados se empieza a contar el tiempo de depósito  $t_d$ .

### 3.1.3. Mediciones EDS y Tratamiento de Reducción

Al finalizar el depósito a las muestras se les realiza mediciones de EDS para conocer su composición química. La caracterización mediante EDS fue hecha con el equipo *JEOL JSM-6300 Scanning Electron Microscope*, el cual tiene un error porcentual aproximado del 2 – 3%. Las mediciones fueron realizadas aplicando un voltaje de incidencia del haz de 15kV con un tiempo de medición de 150s y se analizó un área de  $100\mu m^2$ . Además, para obtener una mejor estadística cuantitativa usualmente se midieron cinco puntos distintos en la muestra. Al obtener las primeras mediciones EDS los resultados mostraron que las películas delgadas precursoras contienen una gran cantidad de oxígeno y carbono. Esto es de esperarse ya que los materiales precursores son metal-orgánicos. Con la finalidad de reducir los del carbono y el oxígeno, los cuales no son deseados sobre las películas delgadas precursoras, estas mismas son sometidas a tratamientos térmicos a presión atmosférica y un flujo de arraste constante de gas de nitrógeno-hidrógeno(92-8%). Los tratamientos térmicos empleados son distintos, dependientes de los sustratos, para los sustratos de  $LaAlO_3$  regularmente se aplicaron tratamientos térmicos a temperaturas de 880 °C que para los sustratos de  $CaF_2$  las temperaturas fueron de 910 °C.

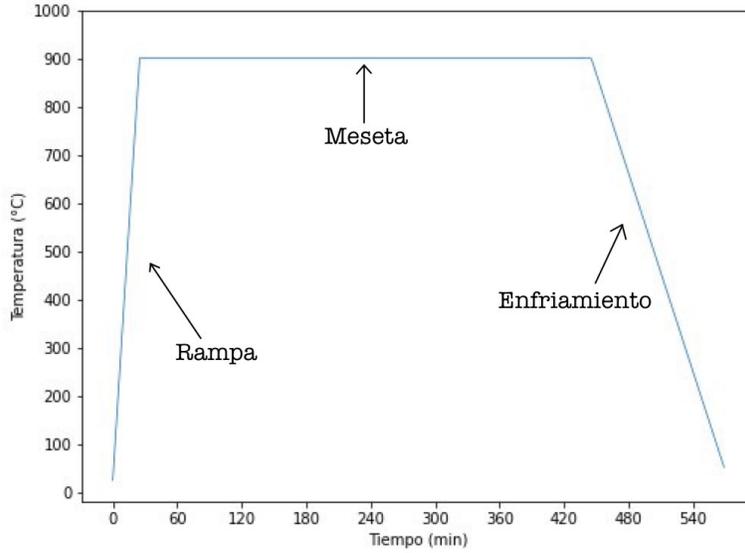
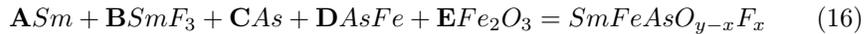


Figura 23: Esquema ejemplar del tratamiento térmico aplicado a las películas delgadas precursoras para reducir la cantidad de carbono y oxígeno.

### 3.2. Proceso de Difusión de películas

El segundo tratamiento térmico empleado para el proceso de difusión de As y F se lleva a cabo utilizando una pastilla con una composición química  $\text{SmFeAsO}_{y-x}\text{F}_x$  y colocando las películas precursoras en la vecindad de dicha pastilla con la hipótesis de que el arsénico y el flúor migrarán de la pastilla a la película precursora. La preparación de la pastilla es hecha a partir de los siguientes precursores químicos: samario metálico (Sm), arseniuro de hierro (AsFe), arsénico metálico (As), trifluoruro de samario ( $\text{SmF}_3$ ), y óxido de hierro ( $\text{Fe}_3\text{O}_2$ ). Como los precursores químicos y la película precursora son expuestos al medio ambiente entonces es importante que se considere que ambos se han oxidado. Este hecho se tiene en cuenta al considerar en la composición química de la pastilla el subíndice  $y$ . Por lo dicho, se considera que los precursores contienen una oxidación adicional del 30%, por lo tanto siempre se toma como valor fijo a  $y=0.7$ . Mientras que por el otro lado se va variando  $x$  dependiendo de los resultados que se van obteniendo, siempre con el fin de obtener la estequiometría deseada.

Una vez fijado el valor de  $x$  lo siguiente es calcular qué cantidad se debe incorporar de cada reactivo metálico precursor. Para esto se resolvió la siguiente ecuación



donde **A**, **B**, **C**, **D** y **E** son los coeficientes estequiométricos relacionados con la cantidad molar de cada compuesto precursor a cada elemento en la pastilla. De

la ecuación 16 se obtiene un sistema de ecuaciones de cinco incógnitas el cual fue resuelto mediante el siguiente programa hecho en Python [59]:

```
In [*]: import numpy as np
v = 1.6*10**(-3)

x = float(input("El valor de x: "))
y = float(input("El valor de y: "))
a = np.array([[1,1,0,0,0],[0,0,0,1,2],[0,3,0,0,0],[0,0,1,1,0],[0,0,0,0,3]])
b = np.array([1,1,x,1,y-x])
s = np.linalg.solve(a,b)
# print(s)
print("M_Sm : ",s[0]*(150.35)*(v))
print("M_SmF3 : ",s[1]*(207.35)*(v))
print("M_As : ",s[2]*(74.9216)*(v))
print("M_AsFe : ",s[3]*(130.766)*(v))
print("M_Fe2O3 : ",s[4]*(159.69)*(v))

El valor de x: 
```

Figura 24: Programa hecho en Python para resolver el sistema de ecuaciones de la cantidad necesaria de los materiales precursores para la elaboración de la pastilla para difusión.

Realizados los cálculos se procedió hacer el pesado correspondiente y una molienda con dichos compuestos. La molienda se realizó dentro de una cámara de guantes en una atmósfera de argón, esto con la finalidad de evitar que se oxiden los materiales en uso. El objetivo de la molienda es incorporar de manera homogénea los compuestos involucrados, esto se alcanzaba con moliendas que duraban aproximadamente 80 minutos. Una vez terminada la moliendo se procede a comprimir la mezcla para fabricar la pastilla. Para ello se introduce la mezcla obtenida a una empastilladora con diámetro exterior e interior de 3.8 y 0.6 cm respectivamente y se coloca en una prensa hidráulica.

Con la finalidad de optimizar el proceso de difusión de la pastilla a la película precursora la difusión se realiza con un arreglo cilíndrico. El arreglo consta de tres partes, un cilindro intermedio donde se coloca la pastilla y dos tapas cilíndricas exteriores, una en cada extremo del cilindro intermedio donde las películas son colocadas y aseguradas sobre una de las tapas cilíndricas. Tal arreglo es mostrado en la figura 25. Este tipo de arreglo fue experimentado por primera vez en el desarrollo de la presente tesis. Anteriormente se utilizaba otro arreglo que, aunque dió resultado, las películas eran inhomogéneas. Con tal arreglo se hicieron dos distintas configuraciones. Primero, se acomodaron las películas precursoras en cada tapa con las caras siempre viendo hacia el interior del cilindro (la cara es la parte de la película donde se hizo el depósito) y la pastilla se coloca en el cilindro intermedio. En la segunda configuración, a diferencia de la primera, solo se utiliza una película precursora y al igual que la primera, la cara siempre volteando hacia el interior del cilindro y se mantiene la pastilla al otro extremo de la película.

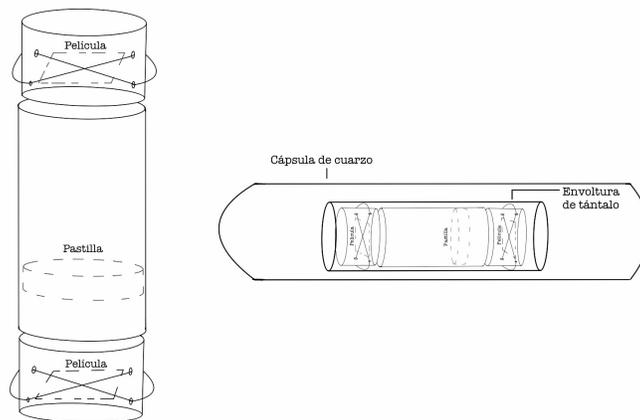


Figura 25: Ilustración del arreglo cilíndrico utilizado para el proceso de difusión.

Una vez acomodadas las películas y la pastilla el arreglo es envuelto y totalmente cubierto con una hoja de tántalo, esto con la finalidad de mejorar la eficiencia del proceso de difusión promoviendo que el vapor de flúor y/o arsénico queden solo dentro del arreglo cilíndrico descrito. La envoltura es ingresada a una cápsula de cuarzo como se muestra en la figura 25 en la cual es sellada a una presión aproximadamente a una escala de  $10^{-3}$  Torr. Finalmente, la ampollita es sometida a un tratamiento térmico donde se dará lugar la difusión de la pastilla con la película delgada. Un ejemplo de un tratamiento térmico aplicado en el proceso de difusión de esta tesis es mostrado en la figura 26. El tratamiento consiste de tres rampas con una pendiente de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  y tres mesetas, la primera de  $510^{\circ}\text{C}$  por 12 hrs, la segunda de  $820^{\circ}\text{C}$  por 5 hrs y la última de  $980^{\circ}\text{C}$  por 2 horas.

Al finalizar el proceso de difusión de las muestras se les realiza mediciones de EDS para conocer su composición atómica porcentual relativa. La caracterización mediante EDS fue hecha con el equipo *JEOL JSM-6300 Scanning Electron Microscope*, el cual tiene un error porcentual del 2 – 3 %. Las mediciones fueron realizadas aplicando un voltaje de incidencia del haz de 20kV con un tiempo de medición de 150s y se analizó un área de  $100\mu\text{m}^2$ .

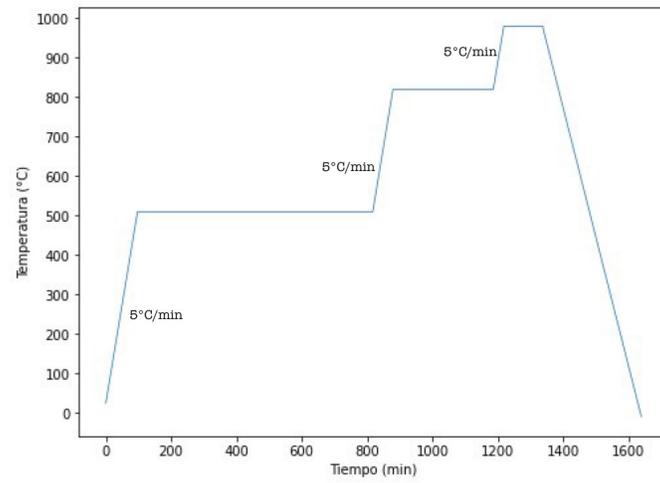


Figura 26: Esquema de tratamiento térmico aplicado en el proceso de difusión.

## 4. Análisis y Discusión de Resultados

### 4.1. Análisis y discusión de las películas precursoras

Gracias a los trabajos hechos por las investigaciones precedentes sobre películas precursoras ya se tiene una base de datos con las condiciones óptimas para el crecimiento de estas películas [42, 43]. Para un conjunto de primeros crecimientos, se volvieron a reproducir las condiciones que ya están establecidas, con la finalidad de conseguir una película superconductor. Posteriormente, se hizo un segundo conjunto de crecimientos con el objetivo de estudiar la nucleación y la cristalización en películas  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ . Para ello se variaron diferentes parámetros con la finalidad de sintetizar películas precursoras más delgadas. Al variar las temperaturas, el flujo y el distanciamiento entre los crisoles y los sustratos se logró obtener el contenido atómico relativo entre el Fe y Sm de 1:1. Los detalles del crecimiento y caracterización por EDS de las películas precursoras se platican a continuación.

#### 4.1.1. Precursoras sobre sustratos de $\text{LaAlO}_3$

Con el objetivo de obtener una estequiometría 1:1 entre el samario (Sm) y el hierro (Fe) se inició partiendo de los resultados de los grupos de investigación anteriores [42, 43]. Se fijaron los siguientes parámetros: una presión constante de 50 Torr dentro del reactor, las temperaturas correspondientes de los crisoles que contienen a los materiales precursores fueron  $T_{Sm} = 169$  °C,  $T_{Fe} = 162$  °C y la temperatura del sustrato  $T_S = 415$  °C, la cual siempre se mantiene fija para depósitos posteriores. Los valores iniciales de las masas de los materiales precursores son  $m_{Sm} = 0.2500$  g,  $m_{Fe} = 0.5000$  g, se mantuvo un flujo de gas de arrastre inicial de  $\Phi = 16.5$  ccm y el tiempo de depósito  $t_d = 180$  min. Estos valores corresponden para las películas SF165A y SF165B. Una de las observaciones que se habían hecho en los trabajos anteriores, fue que cambiando el flujo de arrastre, se puede cambiar la razón atómica Fe/Sm resultante. Debido a esto, para la película SF185A se cambió el flujo de gas de arrastre a 16.3 y 16.2 ccm y los demás parámetros se mantuvieron exactamente igual. Los resultados de las mediciones de composición química evaluados mediante EDS de las películas precursoras mencionadas se muestran en la Figura 27, y la cuantificación se resume en el Cuadro 2.

Muestra	Flujo( $\text{cm}^3/\text{min}$ )	Sm		Fe	
		$T_{Sm}$	% atómico	$T_{Fe}$	% atómico
SF165A	16.5	169	45	162	55
SF165B	16.5	169	45	162	55
SF185A	16.2	169	54	162	46

Cuadro 2: Resumen de los resultados y parámetros utilizados para el crecimiento del primer conjunto de películas delgadas precursoras sobre sustratos de  $\text{LaAlO}_3$  a una presión constante de 50 Torr y una temperatura constante del sustrato  $T_s$  de 415 °C.

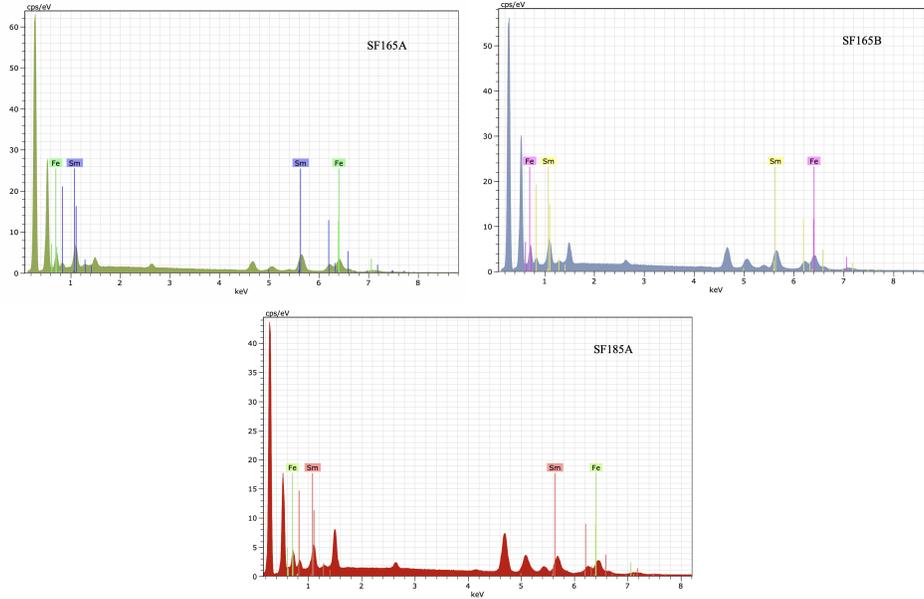


Figura 27: EDS para las películas precursoras sobre sustratos de  $\text{LaAlO}_3$  donde los picos en 0.277KeV, 0.525KeV, 1.486KeV y 4.65KeV corresponden al carbono, oxígeno, aluminio y lantano respectivamente.

Fácilmente se puede percibir la semejanza entre los resultados EDS de las distintas películas en la Figura 27 debido a que tienen una estequiometría parecida. Además, se observa en el Cuadro 2 que se obtuvieron mejores resultados cuando el flujo de arrastre se estableció en el valor de 16.2 ccm. No obstante, aunque el espesor de las películas no se midió en esta etapa, de la Figura 27 se puede inferir que el grosor de las películas no es muy delgado, ya que el pico del sustrato (alrededor de 5.04 KeV) se encuentra en el orden de la intensidad de los precursores de Sm y Fe.

Para el segundo conjunto de crecimientos de películas precursoras sobre sustratos de  $\text{LaAlO}_3$  se modificaron los parámetros del reactor y se decidió hacer depósitos a distintas temperaturas, masas y flujos con el fin de obtener películas más delgadas. Las muestras sintetizadas en el segundo conjunto de experimentos son: SF203A, SF203B, SF204A, SF205B, SF206B, SF209B y SF212B. Los estudios anteriores realizados por los grupos de investigación indican que habrá un aumento en la concentración de Sm en las películas precursoras si aumentamos el flujo  $\Phi$  o la temperatura  $T_{Sm}$  [56], siempre y cuando se mantengan los demás parámetros fijos. Después de afinar el proceso de depósito, se obtuvo que los parámetros para el crecimiento óptimo tienen una temperatura  $T_{Sm}$  y  $T_{Fe}$  de los crisoles de 168 °C y 166 °C respectivamente, además los valores de las masas de los materiales precursores son:  $m_{Sm} = 0.2500$  g,  $m_{Fe} = 0.5000$  g, un flujo de arrastre de entre 11.3 y 11.4 ccm y un tiempo de depósito de 180 min, lo cual corresponde a las

películas SF209B y SF212B. Los resultados de las evaluaciones estequiométrica de las películas precursoras obtenidas se muestran en el Cuadro 3.

Muestra	$t_d$ (min)	Flujo( $\text{cm}^3/\text{min}$ )	$T_{Sm}$	Sm % atómico	$T_{Fe}$	Fe % atómico
SF203A	150	10.0	168	67	166	33
SF203B	150	10.0	168	57	166	43
SF204A	180	3.5	168	41	166	59
SF205B	180	10.0	168	54	166	46
SF206B	180	10.0	168	52	166	48
SF209B	180	11.3	168	52	166	48
SF212B	180	11.4	168	49	166	51

Cuadro 3: Resumen de los resultados y parámetros utilizados para el crecimiento del segundo conjunto de películas delgadas precursoras sobre sustratos de  $\text{LaAlO}_3$  a una presión constante de 50 Torr y una temperatura constante del sustrato  $T_s$  de 415 °C.

Las condiciones de crecimiento descritas en el párrafo anterior arrojan películas más delgadas que las obtenidas en el Cuadro 2, como fue observado de la comparación del pico de Sm y el pico del sustrato en 5.04 KeV. Así que, esto marca una dirección adecuada. Sin embargo, experiencias anteriores muestran que estos espesores son demasiados delgados como para intentar la fase superconductor final a partir de estos espesores. Con la finalidad de aumentar un poco más el grosor se optó por volver a repetir el proceso de depósito sobre las películas que ya tenían un primer depósito, es decir sobre las películas del Cuadro 3. La comparación del pico del Sm y la del sustrato (5.04 KeV) indican que efectivamente este doble depósito aumenta el espesor. No obstante, cabe notar que las muestras sintetizadas bajo las condiciones experimentales del conjunto de películas de la Figura 27 muestran tener un mayor espesor que las obtenidas con dos depósitos ( Figura 28). Los parámetros y resultados de la evaluación de la composición atómica entre Sm y Fe de las películas con doble depósito se muestran en el Cuadro 4 y la Figura 28 donde se aprecia que en general se conservó la razón relativa 1:1 entre el Sm y el Fe.

Muestra	$t_d$ (min)	Flujo( $\text{cm}^3/\text{min}$ )	$T_{Sm}$	Sm % atómico	$T_{Fe}$	Fe % atómico
SF205B-II	180	11.4	168	47	166	53
SF206B-II	180	11.3	168	46	166	54
SF209B-II	180	11.3	168	45	166	55
SF212B-II	180	11.4	168	47	166	53

Cuadro 4: Resumen de los resultados y parámetros utilizados para un segundo depósito del segundo conjunto de películas delgadas precursoras sobre sustratos de  $\text{LaAlO}_3$  a una presión constante de 50 Torr y una temperatura constante del sustrato  $T_s$  de 415 °C.

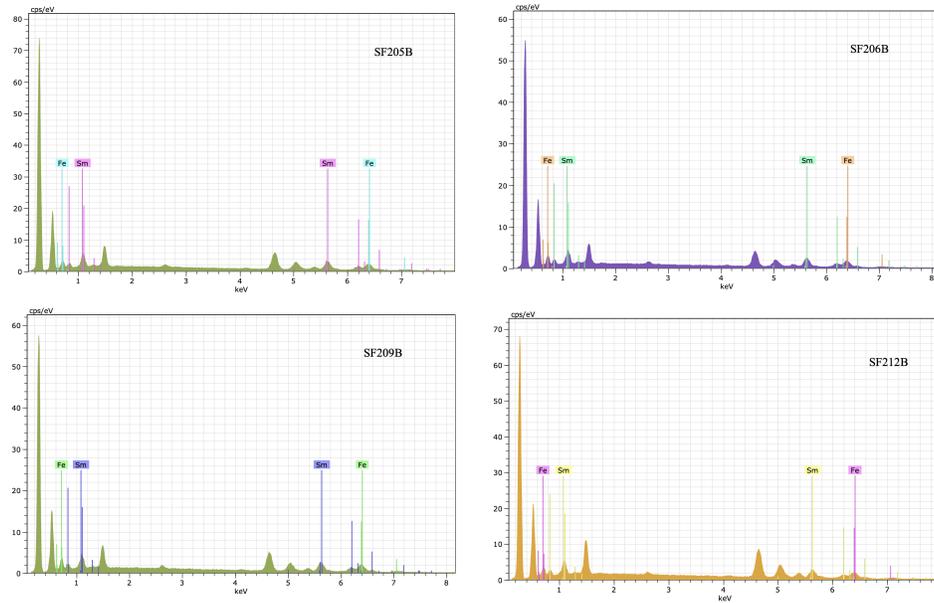


Figura 28: EDS para las películas precursoras sobre substratos de  $\text{LaAlO}_3$  con doble depósitos donde los picos en 0.277KeV, 0.525KeV, 1.486KeV y 4.65KeV corresponden al carbono, oxígeno, aluminio y lantano respectivamente.

Para finalizar este primer proceso, al crecimiento de las películas precursoras se les hizo un tratamiento térmico con la finalidad de intentar reducir la cantidad de oxígeno y carbono. Para estas películas el tratamiento consiste de una rampa de temperatura que tardó en llegar una hora a  $880^\circ\text{C}$  y se mantuvo una meseta a esta misma temperatura durante un periodo de 7 hrs. El proceso fue corrido bajo un flujo de una mezcla de gas  $\text{N}_2\text{-H}_2$  de 92/8%. En la siguiente figura 29 se muestra dos ejemplos, uno de primer conjunto de crecimientos realizado y otro del segundo. Puede observarse claramente como después del tratamiento térmico, efectivamente la concentración de carbono (pico localizado en 0.277 KeV) se reduce eficientemente.

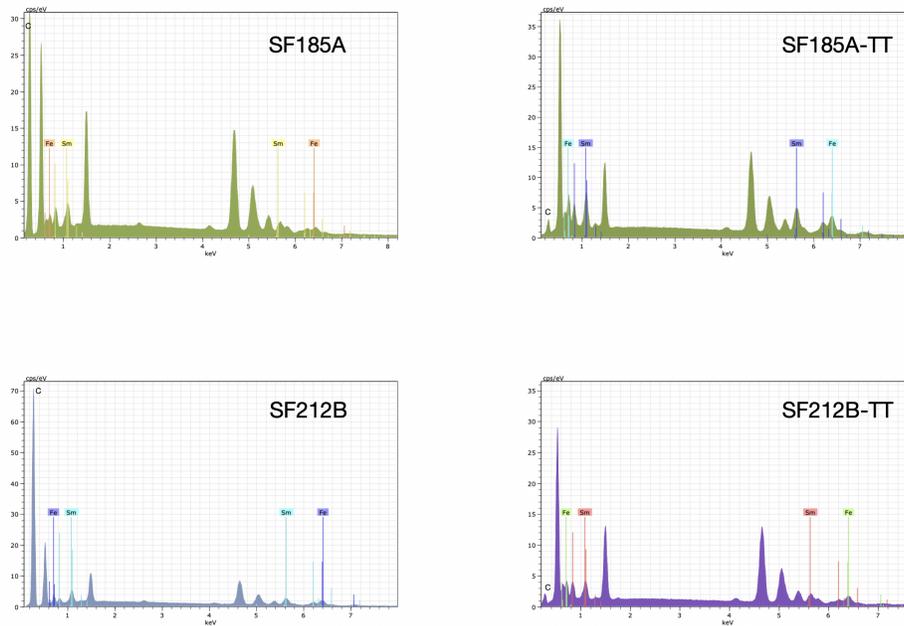


Figura 29: Espectros de mediciones EDS para las películas precursoras antes y después de un tratamiento térmico.

#### 4.1.2. Películas precursoras sobre sustratos de $\text{CaF}_2$

El segundo conjunto de crecimientos de películas precursoras se realizaron sobre sustratos de  $\text{CaF}_2$ . Estas películas se empezaron a fabricar tomando como base los mismos parámetros que se aplicaron en las películas sobre sustratos de  $\text{LaAlO}_3$  para intentar lograr una película superconductora: se fijó una presión constante de 50 Torr dentro del reactor, los valores de las masas de los materiales precursoros fueron de  $m_{\text{Sm}} = 0.25$  g,  $m_{\text{Fe}} = 0.50$  g, se mantuvo un flujo de gas de arrastre inicial de  $\Phi = 16.1$ - $16.2$  ccm, un tiempo de depósito  $t_d = 180$  min, las temperaturas de los crisoles correspondientes fueron  $T_{\text{Sm}} = 168$  °C,  $T_{\text{Fe}} = 161$  °C y la temperatura del sustrato  $T_S = 415$  °C el cual siempre se mantiene fija para depósitos posteriores. En el Cuadro 5 y en la Figura 30 se resumen los resultados obtenidos de la composición química del conjunto de muestras crecidas bajo estas condiciones. Como puede observarse, la razón atómica estequiométrica Fe:Sm siempre se mantiene alrededor de 1:1.

Muestra	Flujo(cm <sup>3</sup> /min)	T <sub>Sm</sub>	Sm % atómico	T <sub>Fe</sub>	Fe % atómico
SF176A	16.2	169	50	162	50
SF176B	16.2	169	49	162	51
SF177A	16.1	169	52	162	48
SF185B	16.2	169	50	162	50

Cuadro 5: Resumen de los resultados y parámetros utilizados para el primer depósito de películas delgadas precursoras sobre sustratos de CaF<sub>2</sub> a una presión constante de 50 Torr, una temperatura constante del sustrato T<sub>s</sub> de 415°C y un tiempo de depósito de t<sub>d</sub> de 180min.

Posteriormente, con la finalidad de estudiar la nucleación de la cristalinidad de la fase 1111 en estos sustratos se realizaron crecimientos de películas a distintos parámetros y al ir afinando el proceso se volvió a acercarse la estequiometría deseada. El Cuadro 6 resume estos resultados. Además, se puede observar que para compensar la disminución del flujo se aumentó la temperatura del hierro T<sub>Fe</sub>. También, se observa que al ir aumentando decimalmente el flujo, manteniendo los demás parámetros constantes ayuda a la incorporación del Sm. Lo más importante es observar que la composición Fe:Sm queda alrededor de 1:1.

Muestra	Flujo(cm <sup>3</sup> /min)	T <sub>Sm</sub>	Sm % atómico	T <sub>Fe</sub>	Fe % atómico
SF204B	3.5	168	47	166	53
SF210A	11.3	168	46	166	54
SF210B	11.3	168	44	166	56
SF211C	11.3	168	46	166	54
SF212A	11.4	168	53	166	47

Cuadro 6: Resumen de los resultados y parámetros utilizados para el segundo conjunto de crecimiento de películas delgadas precursoras sobre sustratos de CaF<sub>2</sub> a una presión constante de 50 Torr, una temperatura constante del sustrato T<sub>s</sub> de 415°C y un tiempo de depósito de t<sub>d</sub> de 180min.

La experiencia demuestra que a pesar de tener la estequiometría correcta estas películas son muy delgadas. Por lo que, al igual que las películas precursoras sobre sustratos de LaAlO<sub>3</sub>, se hicieron dobles depósitos en las películas sobre sustratos de CaF<sub>2</sub> del Cuadro 5 y 6 para variar su espesor del grosor. Los resultados obtenidos están resumidos en el Cuadro 7. Al mantener los parámetros fijos, exceptuando el flujo el cual ayuda a la incorporación del Sm, se consiguió mejores resultados relativos en la composición atómica.

Muestra	Flujo( $\text{cm}^3/\text{min}$ )	$T_{Sm}$	Sm % atómico	$T_{Fe}$	Fe % atómico
SF176A-II	16.2	169	53	162	47
SF176B-II	16.2	169	52	162	48
SF185B-II	16.2	169	52	162	48
SF204B-II	11.3	168	44	166	56
SF210A-II	11.3	168	49	166	51
SF210B-II	11.4	168	49	166	51
SF211C-II	11.4	168	50	166	50
SF212A-II	11.3	168	45	166	55

Cuadro 7: Resumen de la estequiometría obtenida al hacer un doble depósito en las películas precursoras sobre sustratos de  $\text{CaF}_2$ .

Podemos observar en el Cuadro 7 que la estequiometría de Fe y Sm es similar en las películas con segundo depósito que las del primer depósito. Además, al examinar el pico del sustrato (alrededor de 3.69 KeV) en los resultados del EDS de las películas, todas muestran tener un grosor similar (ver Figura 30).

Un tratamiento térmico similar a las muestras sobre sustratos de  $\text{LaAlO}_3$  se llevó a cabo para las películas sobre  $\text{CaF}_2$ , con la finalidad de reducir el exceso de carbono (pico localizado en 0.277 KeV) en ellas. Empieza con una rampa de temperatura que tardó en llegar una hora a  $910^\circ \text{C}$  y se mantuvo en una meseta de esta misma temperatura por 7 hrs. Los resultados evaluados mediante EDS se muestran en la Figura 31 y se observa claramente la reducción de carbono.

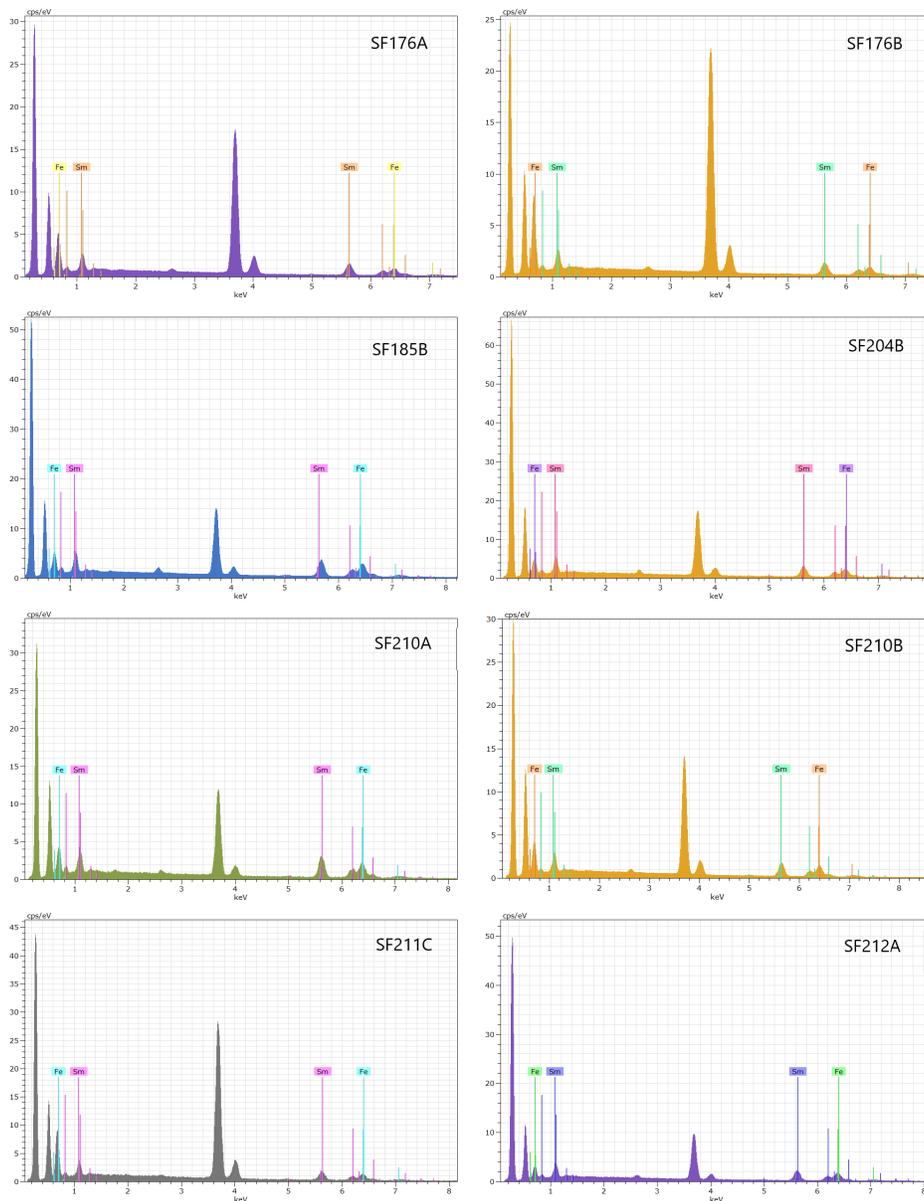


Figura 30: EDS de las muestras precursoras sintetizadas sobre sustratos de  $\text{CaF}_2$  donde los picos en 0.277KeV, 0.677KeV, 3.69KeV y 4.05KeV corresponden al carbono, flúor y calcio para los últimos dos respectivamente.

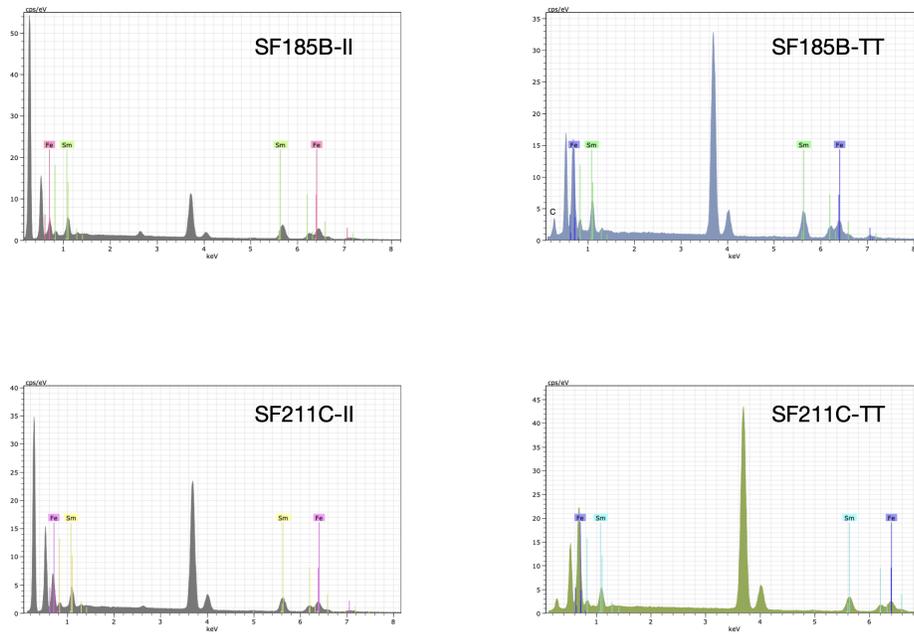


Figura 31: Espectros de mediciones EDS para las películas precursoras antes y después de un tratamiento térmico.

## 4.2. Sintetización y caracterización de películas SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>

La segunda etapa en la elaboración de las películas delgadas superconductoras de SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> es la incorporación de arsénico y flúor a las películas precursoras. Esto se hace mediante un proceso de difusión poniendo a las películas junto con una pastilla de composición de SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> (como se describió en el Capítulo 3) a distintos tratamientos térmicos para lograr obtener la fase SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> en las películas. Una vez realizado el proceso de difusión sobre estas películas delgadas se procede a caracterizar las muestras para obtener información acerca de su composición química, estructura cristalina, morfología y comportamiento eléctrico en función de la temperatura.

### 4.2.1. Resultados de los procesos de difusión y formación de fase 1111

### 4.2.2. Análisis de composición de las películas sobre sustratos de LaAlO<sub>3</sub>

Siguiendo los protocolos del proceso de difusión descritos en la sección 3.2 se realizaron varios experimentos con distintos parámetros. En el Cuadro 8 se muestran los valores establecidos en el tratamiento térmico. En los tiempos y temperaturas de las mesetas siempre se mantuvo fija la primera meseta: 510°C a 12 horas. Las muestras SF165A, SF165B y SF185B se hicieron con el mismo tratamiento térmico, cambiando la cantidad de flúor que se utilizó en la pastilla así como el grado el vacío en la ampollita. Para las muestras SF205B, SF206B, SF209B, SF212B y SF220A se realizaron distintos procesos de difusión con la finalidad de estudiar la nucleación de la estructura cristalina de la fase SmFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>.

Muestra	Pastilla	Temperatura mesetas(°C)	Tiempo(hrs)	Presión (x10 <sup>-3</sup> Torr)
SF165A	SmFeAsO <sub>0,70</sub> F <sub>0,20</sub>	510 / 820 / 980	12 / 12 / 2.5	8.4
SF165B	SmFeAsO <sub>0,70</sub> F <sub>0,30</sub>	510 / 820 / 980	12 / 12 / 2.5	6.8
SF185A	SmFeAsO <sub>0,70</sub> F <sub>0,25</sub>	510 / 820 / 980	12 / 12 / 2.5	6.8
SF205B	SmFeAsO <sub>0,70</sub> F <sub>0,14</sub>	510 / 820 / 980	12 / 5 / 2.5	4.5
SF206B	SmFeAsO <sub>0,70</sub> F <sub>0,08</sub>	510 / 820 / 980	12 / 5 / 2.5	6.9
SF209B	SmFeAsO <sub>0,70</sub> F <sub>0,12</sub>	510 / 820 / 980	12 / 5 / 2.5	6.4
SF212B	SmFeAsO <sub>0,70</sub> F <sub>0,12</sub>	510 / 820 / 960	12 / 5 / 1.5	6.3
SF220A	SmFeAsO <sub>0,70</sub> F <sub>0,15</sub>	510 / 820 / 980	12 / 5 / 2.5	6.5

Cuadro 8: Proceso de difusión sobre sustratos de LaAlO<sub>3</sub>.

Uno de los primeros requisitos para la obtención de las películas es obtener la razón relativa en la composición atómica que requiere la fase parental  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ . En la Figura 32, Figura 33 y el Cuadro 9 se muestran los resultados arrojados de las mediciones EDS y los porcentajes de composición atómica, respectivamente de las muestras después del proceso de difusión. Se hicieron dos mediciones para la composición atómica; una para saber la razón relativa porcentual entre en Sm:Fe:As y otra para conocer la cantidad de flúor en las muestras, ya que se desea obtener una estequiometría 1:1:1:1 entre el Sm:Fe:As:(O,F), es decir, un porcentaje relativo de 25 % al medir los cuatros elementos. Mientras que, si solo medimos los elementos metálicos entonces, teóricamente se debe obtener un porcentaje relativo de aproximadamente 33 % entre el Sm,Fe y As. Para el caso de las películas sintetizadas sobre sustratos de  $\text{LaAlO}_3$ , medir la cantidad de O es engañosa, ya que podemos estar midiendo información del sustrato y no de la película. Por lo tanto, no se hace mediciones del oxígeno sino del flúor incorporado a la película, la cual siempre tiene que estar correlacionada con el O. Adicionalmente es importante mencionar que, una calibración llevada a cabo con muestras patrón, indican que la sonda con la que hicimos las evaluaciones EDS (*SEM-6300*) sobrevalora el contenido de As en un 3-4 %. Por otro lado, es importante mencionar que la comparación de la intensidad relativa de los picos del sustrato y el pico de Sm en las mediciones EDS, se sigue observando que las películas SF165A, SF165B y SF185A logran tener un mayor grosor que las demás.

En la primera película que se muestra en el Cuadro 9 solo se midió el porcentaje atómico entre el Sm, Fe y As, y como se logró obtener un resultado deseado entonces lo próximo fue enfocarse en la cantidad de flúor incorporada en la muestra, esto con la idea de variar las propiedades superconductoras. Las películas SF165B y SF185B solo difieren en la cantidad de flúor utilizada en el proceso de difusión, donde se administró 0.30 y 0.25 a las películas SF165B y SF185A respectivamente, pero solo se obtuvo un resultado adecuado en la película SF185B, la SF165B muestra un contenido de flúor excesivo. Esto nos indica que, aunque no se midió la cantidad de flúor en la muestra SF165A, donde se administró 0.20 %, podemos inferir que la cantidad de flúor en ella probablemente será menor a la película SF185B. Es importante mencionar que dentro de los diferentes experimentos de difusión que realizamos, un dato relevante que observamos es que el vacío dentro de la ampollita de cuarzo es importante para la incorporación de flúor a la película. Así, entre las películas SF205B y SF206B concluimos que a más bajas presiones la incorporación de flúor no será favorable. También, podemos notar que al reducir el tiempo empleado en la segunda meseta ayuda a la incorporación de flúor, reduciendo la cantidad de flúor utilizada en el proceso de difusión. Por lo tanto, el tiempo empleado en las mesetas del tratamiento térmico son importantes. En la película SF212B observamos que si bajamos la temperatura y el tiempo en la última meseta no afectará la composición atómica relativa. Por último, la película SF209B muestra la peor estequiometría, mayormente debido a que su película precursora también mostraba mala estequiometría. Para esta etapa incorporamos la película SF220A la cual tiene una estequiometría precursora de 50:50 entre el Sm y Fe y su grosor se compara con las películas fabricadas con doble depósito. En esta película se repitió el proceso de

la película SF205B pero con 0.15 contenido de flúor, con el fin de hallar la cantidad umbral de flúor para la presencia de señal superconductora.

Muestras	Sm (% atóm.)	Fe (% atóm.)	As (% atóm.)	F (% atóm.)
SF165A	28	37	35	
SF165B	36	37	27	
	21	22	18	39
SF185A	28	32	41	
	24	27	36	13
SF205B	31	30	40	
	28	27	37	9
SF206B	32	27	41	
	28	24	36	12
SF209B	18	39	43	
	14	31	36	18
SF212B	29	30	41	
	24	24	35	17
SF220A	31	29	40	
	25	25	34	16

Cuadro 9: Resultados de la composición química sobre substratos de  $\text{LaAlO}_3$ .

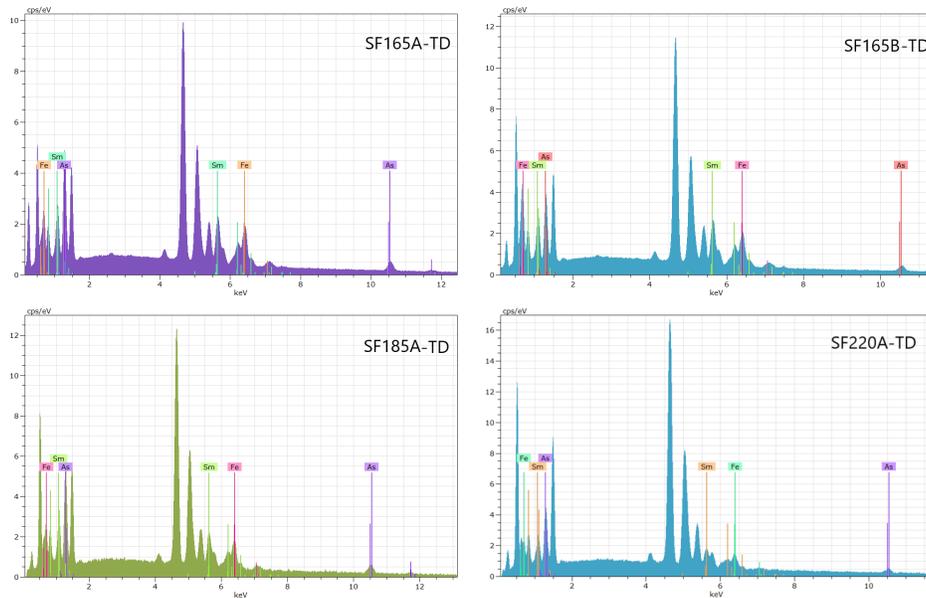


Figura 32: Resultados de la composición atómica sobre sustratos de  $\text{LaAlO}_3$  después del proceso de difusión.

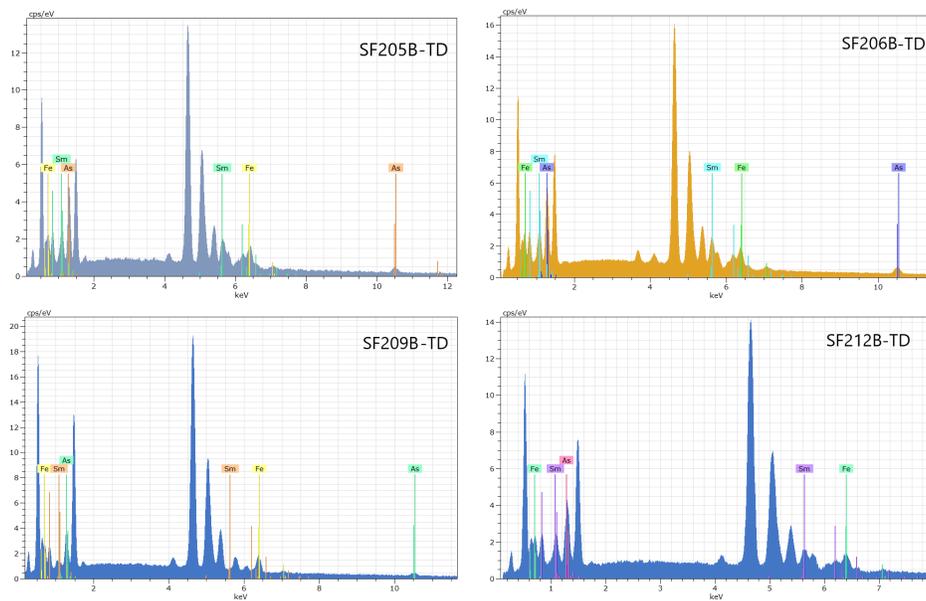


Figura 33: Resultados de la composición atómica sobre sustratos de  $\text{LaAlO}_3$  después del proceso de difusión.

### 4.2.3. Análisis de composición de películas sobre sustratos de $\text{CaF}_2$

Del mismo modo que las películas delgadas sobre sustratos de  $\text{LaAlO}_3$  las películas sobre sustratos de  $\text{CaF}_2$  fueron elaboradas bajo el mismo proceso de difusión explicado en la Sección 3.2. Los distintos parámetros empleados en los procesos de difusión son mostrados en el Cuadro 10 donde para los tiempos y temperaturas de las mesetas siempre se mantuvo fija la primera meseta:  $510^\circ\text{C}$  a 12 horas.

Película	Pastilla	Temperatura mesetas( $^\circ\text{C}$ )	Tiempo(hrs)	Presión ( $\times 10^{-3}\text{Torr}$ )
SF176B	$\text{SmFeAsO}_{0,70}\text{F}_{0,25}$	510 / 820 / 980	12 / 12 / 2.5	8.5
SF176A	$\text{SmFeAsO}_{0,70}\text{F}_{0,25}$	510 / 820 / 980	12 / 12 / 2.5	8.5
SF185B	$\text{SmFeAsO}_{0,70}\text{F}_{0,25}$	510 / 820 / 980	12 / 12 / 2.5	6.8
SF212A	$\text{SmFeAsO}_{0,70}\text{F}_{0,12}$	510 / 820 / 980	12 / 9 / 2.5	6.9
SF210A	$\text{SmFeAsO}_{0,70}\text{F}_{0,08}$	510 / 820 / 965	12 / 5 / 2.0	6.6
SF210B	$\text{SmFeAsO}_{0,70}\text{F}_{0,00}$	510 / 820 / 965	12 / 5 / 1.5	6.7
SF204B	$\text{SmFeAsO}_{0,70}\text{F}_{0,12}$	510 / 820 / 960	12 / 5 / 1.5	6.4
SF211C	$\text{SmFeAsO}_{0,70}\text{F}_{0,10}$	510 / 820 / 955	12 / 5 / 1.5	6.6

Cuadro 10: Procesos de difusión de las muestras sobre sustratos de  $\text{CaF}_2$ , ordenadas de acuerdo a las temperaturas de las mesetas.

Las primeras tres películas que se encuentran en el cuadro 10 se realizaron con los mismos tratamientos térmicos, solo difieren en la cantidad de flúor utilizado y la presión bajo la cual fueron selladas las ampollitas. Observando los resultados de composición atómica mostrados en el Cuadro 11, en las películas SF176B y SF176A se concluye que no se logró incorporar suficiente As. Mientras que la muestra con la mejor relación relativa entre el Sm:Fe:As es la SF185B, indicando que la presión tiene una gran influencia en la incorporación de As en el proceso de difusión. Pero al evaluar los cuatro elementos Sm:Fe:As:O en la película SF185B notemos un exceso de O. Sobre estas películas no es muy útil medir la cantidad de flúor, ya que se puede medir sin querer el sustrato y eso arrojaría mediciones confusas.

Para las muestras SF212A, SF210B, SF210A, SF204B y SF211C se cambiaron las temperaturas y tiempos de los tratamientos térmicos. Como se puede observar entre las muestras SF212A y SF204B (las cuales tienen composición atómica similar en su película precursora), al ir reduciendo la temperatura de la última meseta también se debe ir reduciendo el tiempo empleado para que se mantenga la composición atómica relativa. Cabe notar que para la muestra SF210B se consideró la idea de que el sustrato ya contiene flúor y estos pueden estar migrando a la película delgada por lo tanto se hizo una difusión libre de flúor. En general, observando la

Figura 34 podemos ver que las películas obtenidas son muy delgadas al compararlas con el pico del sustrato (3.69 KeV).

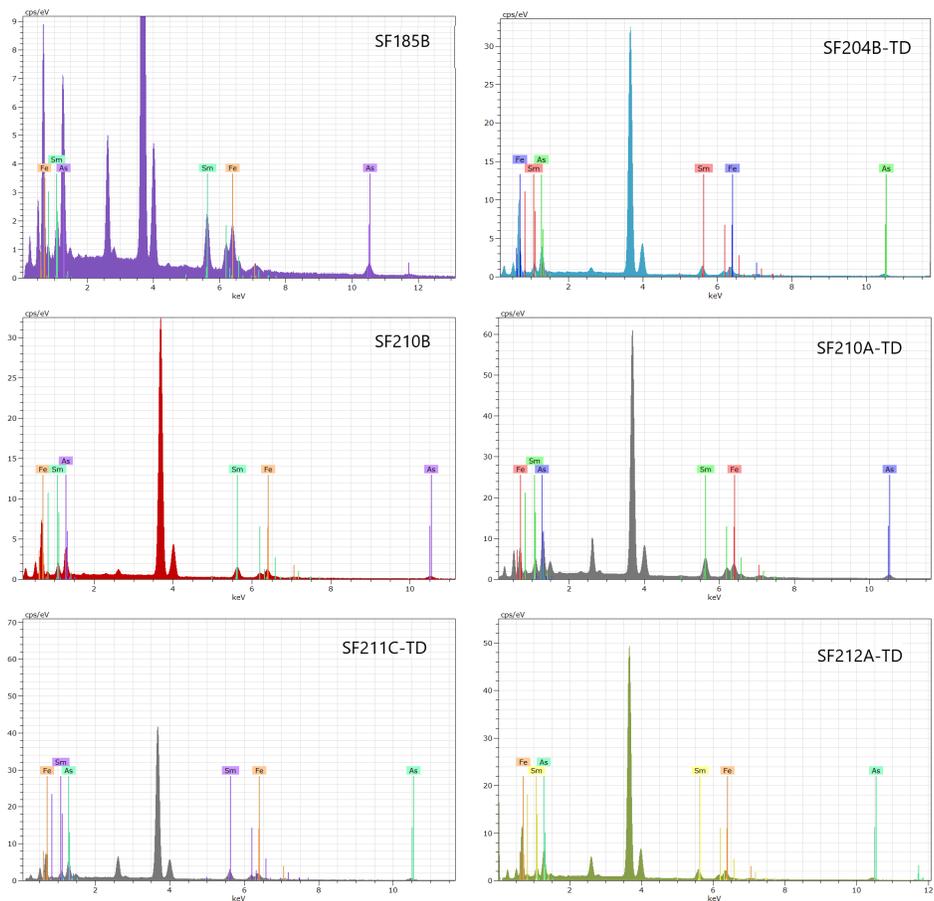


Figura 34: Resultados de la composición atómica sobre sustratos de  $\text{CaF}_2$ .

Muestras	Sm (% atóm.)	Fe (% atóm.)	As (% atóm.)	O (% atóm.)
SF176B	42	41	17	
SF176A	40	38	22	
	23	23	15	40
SF185B	33	34	34	
	13	15	18	54
SF212A	24	41	35	
	10	19	18	53
SF210A	32	30	38	
	14	13	18	55
SF210B	27	31	42	
	11	14	21	54
SF204B	23	36	41	
	11	17	22	51
SF211C	30	31	39	
	12	13	18	57

Cuadro 11: Resultados de la composición química sobre sustratos de  $\text{CaF}_2$ .

En general, para las películas sobre sustratos de  $\text{LaAlO}_3$  en el Cuadro 8, todas mostraron una composición atómica aceptable. Los mejores resultados se obtuvieron para una temperatura en la última meseta de  $980^\circ\text{C}$  y a presiones de aproximadamente  $6.5 \times 10^{-3}\text{Torr}$ . Mientras que para las películas sobre sustratos de  $\text{CaF}_2$  al ir afinando los procesos solo las últimas seis del Cuadro 11 son aceptables para caracterizar. La mejor composición atómica se obtuvo cuando se aplicó una temperatura de  $980^\circ\text{C}$  en la última meseta y a una presión de  $6.8 \times 10^{-3}\text{Torr}$ .

#### 4.2.4. Análisis de XRD de películas $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{Fx}$

Con la ayuda de difracción de rayos-X (XRD) evaluamos la cristalinidad para diferentes condiciones en el proceso de difusión. Existen diferentes parámetros que influyen en la cristalinidad de la muestra: la presión de vacío dentro de la ampolla de cuarzo, la temperatura de la última meseta y la composición química de la pastilla. A continuación se muestran los resultados obtenidos de las películas resultantes sobre los sustratos de  $\text{LaAlO}_3$  y  $\text{CaF}_2$ .

El método utilizado para la caracterización por medio de XRD es descrito en la Sección 2.3.3. Como se ve en las Figura 35, para las muestras hechas sobre sustratos de  $\text{LaAlO}_3$  cuando el proceso de difusión se realiza a  $960^\circ\text{C}$  (película SF212B), las películas desarrollaron una pobre estructura cristalina 1111, mientras que la estructura cristalina se desarrolla mejor para una temperatura de  $980^\circ\text{C}$  en la última meseta (SF209B, SF206B, SF220A y SF205B). Por otro lado, se debe notar que un tiempo más largo en la temperatura de la meseta de en medio presenta la formación de fases espurias (SF185A).

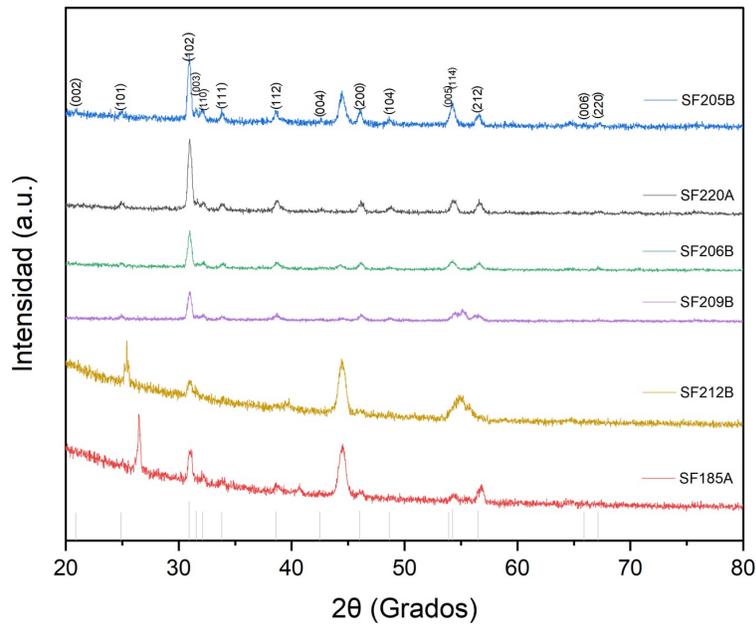


Figura 35: Resultados DRX para las muestras sobre sustratos de  $\text{LaAlO}_3$ .

Para las muestras sobre sustratos de  $\text{CaF}_2$  mostradas en la Figura 36, la mejor estructura cristalina de la fase 1111 se presenta con un tiempo de 5 hrs para la meseta de en medio (temperatura correspondiente de  $820^\circ\text{C}$ ) y una temperatura de  $965^\circ\text{C}$  durante 2 horas en la última meseta (Película SF210A). Una mayor temperatura en la última meseta y tiempos más largos en la meseta de en medio producen estructura pobre 1111 y fases espurias (SF185B y SF212A), mientras que si mantenemos la temperatura a  $965^\circ\text{C}$  pero disminuimos los tiempos en la última meseta, la formación de la estructura cristalina 1111 no se logró desarrollar del todo (SF210B). La disminución de la temperatura en la última meseta en  $10^\circ\text{C}$  presenta distorsión en la fase (SF211C). Sorprendentemente, el punto más interesante es que una orientación preferencial se puede obtener para una temperatura de  $960^\circ\text{C}$  en la última meseta. Esto se puede apreciar a partir de la intensidad del plano 005 en el difractograma de la Figura 36 tomada para la muestra SF204B; y se hace más evidente más en la Figura 37, donde se muestra el resultado XRD obtenido por la técnica llamada  $\theta$ - $2\theta$ . Así, se puede concluir que en cuanto al desarrollo de la estructura cristalina, las mejores condiciones sobre sustratos de  $\text{CaF}_2$  son las de la película SF204B. Esas condiciones no solo producen una fase policristalina 1111, sino que en los granos empiezan aparecer una orientación preferencial, donde el portamuestra mueve un ángulo  $\theta$  con respecto al haz incidente, mientras que el detector se mueve  $2\theta$ .

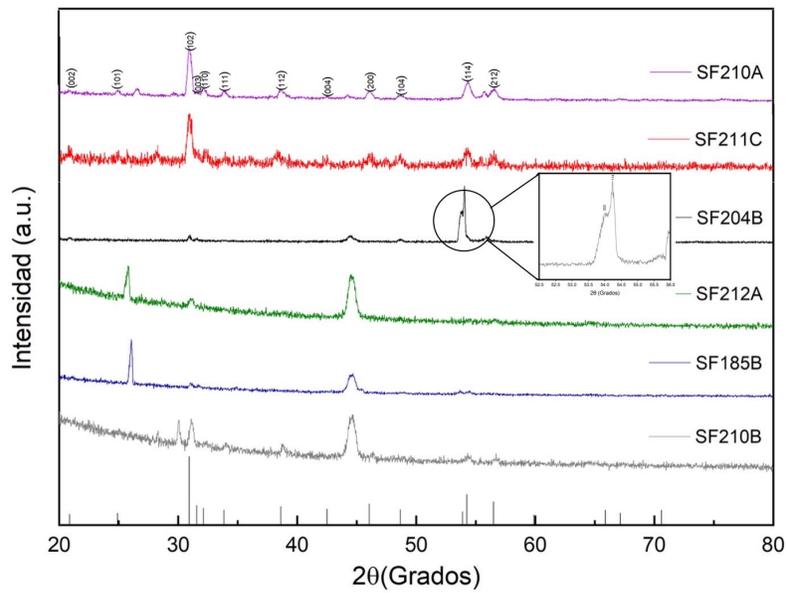


Figura 36: Resultados DRX para las muestras sobre sustratos de  $\text{CaF}_2$ .

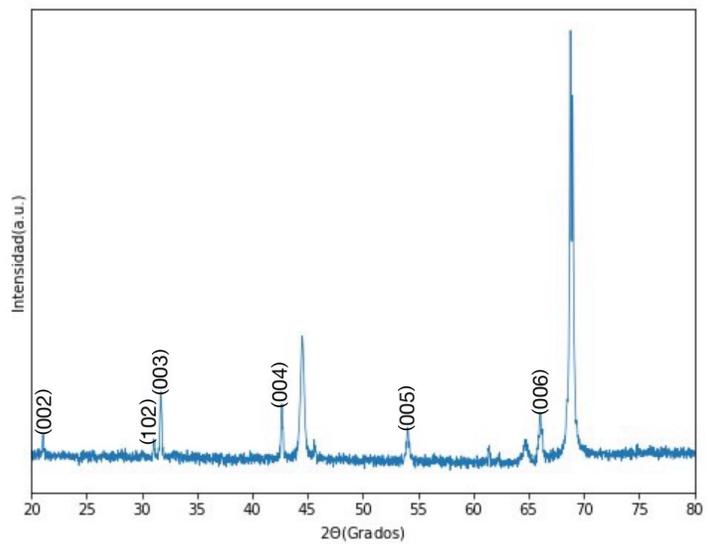


Figura 37: DRX muestra SF204B donde se puede apreciar la orientación preferencial y los picos no identificados corresponden al sustrato.

#### 4.2.5. Análisis por SEM de películas $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{Fx}$

La caracterización de la morfología fue hecha utilizando el equipo *JEOL JSM-7401F Field Emission Scanning Electron Microscope*. Podemos observar la morfología de las muestras sobre sustratos de  $\text{LaAlO}_3$  en las Figuras 39, 40, y 41. Todas las películas inician su crecimiento de manera granular, es decir, con pequeñas islas desconectadas con diámetros aproximados de 100-300nm que se van uniendo mediante percolaciones. Esto se explica a partir de considerar que cuando se deposita a altas temperaturas un material encima de otro material diferente habrá grandes tensiones entre las redes, ya que las diferencias en las propiedades térmicas entre el sustrato y la película causarán tensión entre los materiales. Más concretamente, al considerar la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre el recubrimiento y el sustrato será causa de una expansión diferente entre la película y el sustrato lo que llevará a un rompimiento de la estructura establecida por la película precursora y se crearán islas granulares. El proceso de difusión y formación de la fase 1111 se da sobre este arreglo de islas así establecido. En principio, este tipo de crecimiento es explicado por el modelo de crecimiento establecido por Volmer-Weber(VW) que se ilustra en la Figura 38.

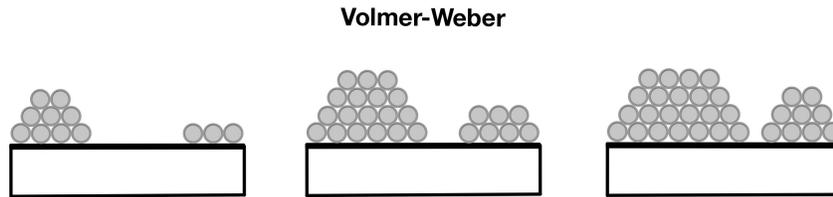


Figura 38: El crecimiento de películas delgadas epitaxiales sobre una superficie cristalina depende críticamente de la fuerza de interacción entre los adátomos y la superficie. En el crecimiento por VM, son más fuertes las interacciones adátomos-adátomos que las interacciones de los adátomos con la superficie, llevando a la formación de trozos o islas tridimensionales. El crecimiento de estos trozos, junto con engrosamiento, hará que crezcan películas rugosas de múltiples capas en la superficie del sustrato.

Las películas SF165A y SF165B fueron sometidas a un tratamiento de 12 horas y con una temperatura de 820 °C en la meseta media pero sus mediciones EDS arrojaron distintas concentraciones de carbono como se observa en la Figura 32. En la Figura 39 vemos que la película con menor contenido de carbono presenta mayor densidad granular y mejor uniformidad en la formación de granos. Indicando que la concentración de carbono en las películas tiene influencia en el distanciamiento entre las islas.

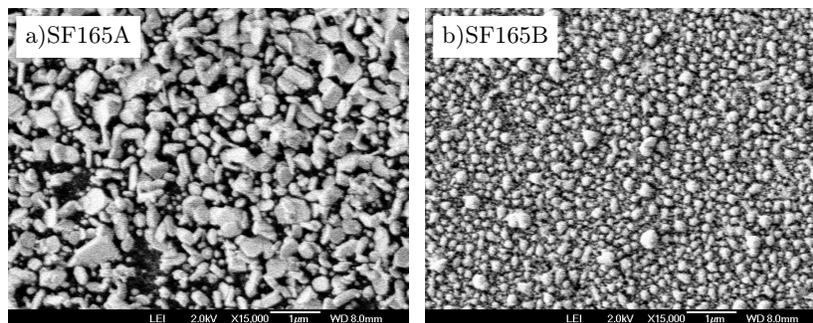


Figura 39: Micrografías realizadas a muestras sobre substratos de  $\text{LaAlO}_3$  para estudiar el crecimiento de las películas.

En principio la distancia promedio entre las islas irá disminuyendo al ir agregando material. En la película SF185A se puede observar la formación de granos conectados, formando una capa continua sobre toda la película (Figura 40). Aunque la película SF185 fue elaborada bajo las mismas condiciones que la SF165B en la Figura 27 se puede notar que la película SF165B tiene más carbono y al someterla a un tratamiento térmico se va el carbono y deja más huecos, es decir, granos más separados, como lo habíamos mencionado en el párrafo anterior. Adicionalmente, cabe notar que la película tiene estructura de fase 1111, pero también muestra tener fase espuria, indicando que algunos de los granos formados deberán ser de la fase espuria.

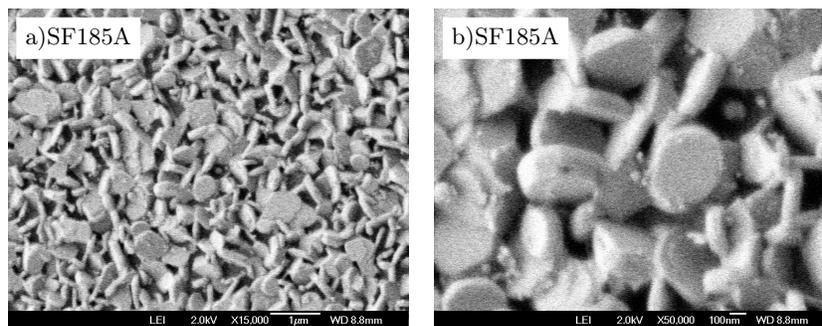


Figura 40: Micrografías realizada a la muestra SF185A.

Recordemos que las películas SF205B, SF209B y SF220A mostraron una mejor estructura cristalina. En sus imágenes SEM se puede observar una morfología muy similar entre ellas con granos de aproximadamente 100 nm y múltiplemente conexos, como se muestra en la Figura 41. En general, la mejor uniformidad granular se obtuvo para las películas que se muestran ser más gruesas en las imágenes EDS (Figuras 32, 33, 34), indicando que el tamaño del grosor influirá en la granularidad de las películas. Mientras que para la película SF212B, los granos no muestran ser

uniformes en tamaño aunque si están conectados, esto debido seguramente a la fase espuria presente en la película. Indicando que al bajar la temperatura en la última meseta a  $960^{\circ}\text{C}$  desfavorece la uniformidad de los granos.

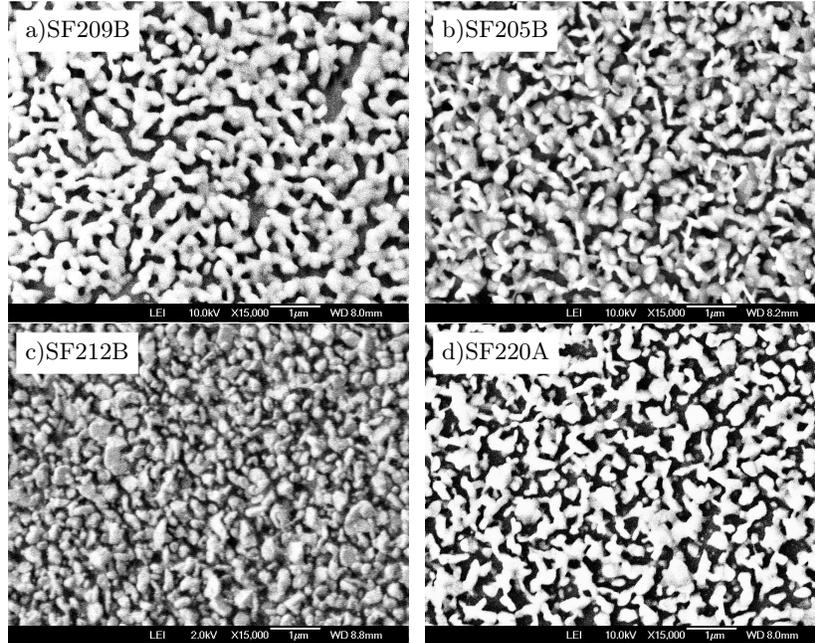


Figura 41: Micrografías realizadas a muestras sobre substratos de  $\text{LaAlO}_3$  con mejor estructura cristalina.

Para las muestras sobre substratos de  $\text{CaF}_2$  podemos observar que el crecimiento sobre estos substratos también parece seguir el modelo de crecimiento de Volmer-Weber (VW). La morfología que se observa son islas de granos con diferentes geometrías, lo que seguramente depende del tratamiento térmico durante la difusión (Figuras 42).

La película SF185B la cual fue sometida 12 horas a  $820^{\circ}\text{C}$  en la segunda meseta y a  $980^{\circ}\text{C}$  en su última meseta, muestra tener una formación de granos uniformes y grandes, cercanos a  $1\mu\text{m}$  (Figura 42a)). Mientras que la mayoría de las demás películas elaboradas a menor tiempo en la segunda meseta, y temperaturas menores a  $980^{\circ}\text{C}$  en la última meseta, muestran tener granos más pequeños, de 100-300nm. En particular, la película SF204B la cual tiene la mejor estructura cristalina, tiene una formación de granos alargados que de pronto forman trozos de islas bien conectadas. En contraste de la morfología de los substratos de  $\text{LaAlO}_3$ , en ninguna de estas muestras se observa una capa continua (ni siquiera en la que el difractograma mostró orientación preferencial) indicando que en general estas muestras son menos densas que las de  $\text{LaAlO}_3$ . Si se consideran los coeficiente de expansión térmica de los substratos  $\text{LaAlO}_3$  ( $1 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  [58]) y de los  $\text{CaF}_2$

$(1.5 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}[59])$  es fácil comprender porque la conectividad entre los granos es de menor calidad en los sustratos de  $\text{CaF}_2$ .

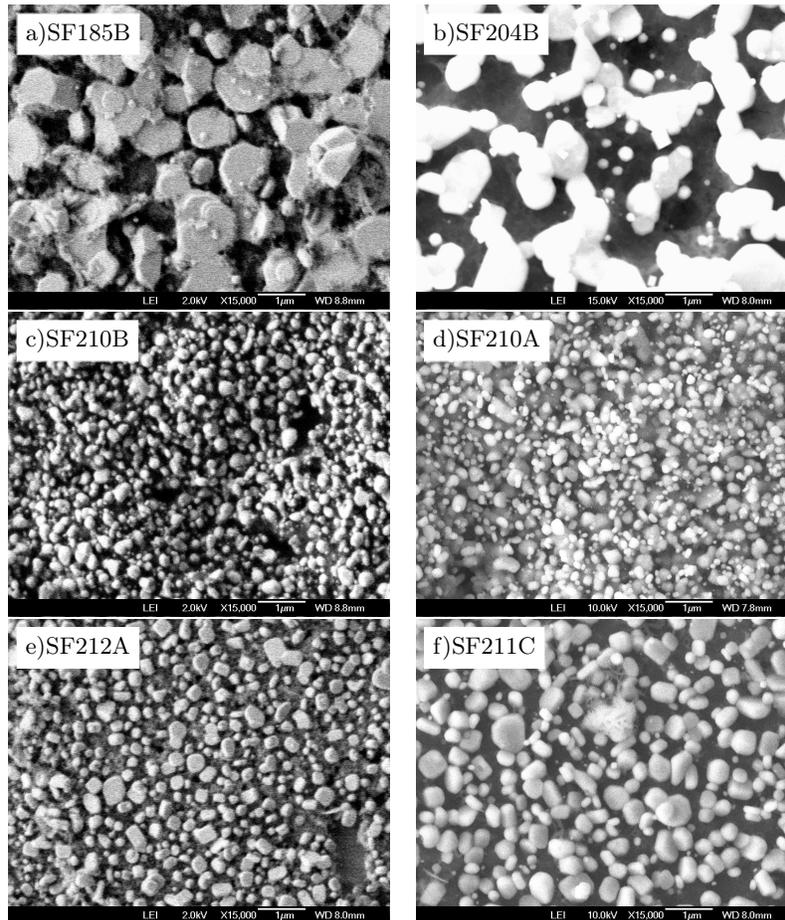


Figura 42: Micrografías realizadas a las muestras sobre muestras  $\text{CaF}_2$ .

#### 4.2.6. Caracterización eléctrica

Una propiedad muy importante para el estudio de películas superconductoras es el comportamiento de la resistencia en función de la temperatura el cual nos indicará si se presenta una transición al estado superconductor. En la Figura 43 se puede observar las distintas gráficas de Resistencia vs Temperatura para cada película sobre sustratos de  $\text{CaF}_2$ . Aquí es importante tomar en cuenta el contenido de flúor, ya que la suministración de este elemento es el que determina la presencia de la superconductividad; lo que se conoce como la fase madre  $\text{SmFeAsO}$ , suele tener un comportamiento metálico, pero por sí sola nunca pasa al estado superconductor. Para las películas sobre sustratos de  $\text{CaF}_2$  probamos diferentes cantidades de contenido de flúor y aunque en algunas películas presentó la estructura cristalina 1111 (ver Figura 36 y 37) ninguna mostró transición superconductor y peor aún, parecen tener un comportamiento aislante. En particular, el comportamiento de las películas SF210B y SF212A (Figura 43a y 43b) se explica por la falta de un desarrollo pleno de la fase 1111. No obstante, las curvas R-T de las películas SF210A y SF204B son desconcertantes, pues claramente muestran tener la fase 1111 pero su comportamiento es de un aislante. Más aún, si se considera que el sustrato contiene flúor, se debería esperar que dicho elemento migre del sustrato hacia la película. De manera que aunque el flúor no hubiese difundido de la pastilla hacia la película, se esperaría un mínimo de contenido de flúor en la película. Así, estos resultados indican que, aunque las películas tengan el contenido de flúor apropiado y una cristalinidad aceptable, no es suficiente para tener señal superconductor. Esto nos obliga a buscar una explicación del porqué de este fenómeno en estas películas. La búsqueda en la literatura de fenómenos similares en superconductividad, nos ha conducido a plantear que la ausencia de señal superconductor en nuestras muestras sobre sustratos de  $\text{CaF}_2$ , puede estar relacionada con el fenómeno de percolación, el cual usualmente está determinado por el espesor de la película. Existe un grosor crítico umbral, en el que si se encuentra por debajo no se logrará interconectividad entre los granos causando un comportamiento tipo aislante y por tanto no se logrará medir superconductividad, mismo aunque en apariencia se tenga la fase cristalina desarrollada [57]. Como se vio en la Sec 4.2.5, la morfología de las películas sobre sustratos de  $\text{CaF}_2$  indican la formación de granos aislados formados mediante el modo de crecimiento VW, estos granos no logran crecer una capa continua conductora. Así vemos que el método de fabricación por dos pasos utilizado en esta tesis, el cual consiste en realizar películas precursoras por MOCVD y aplicar procesos de difusión, estará limitado para crecer películas de la fase  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  relativamente.

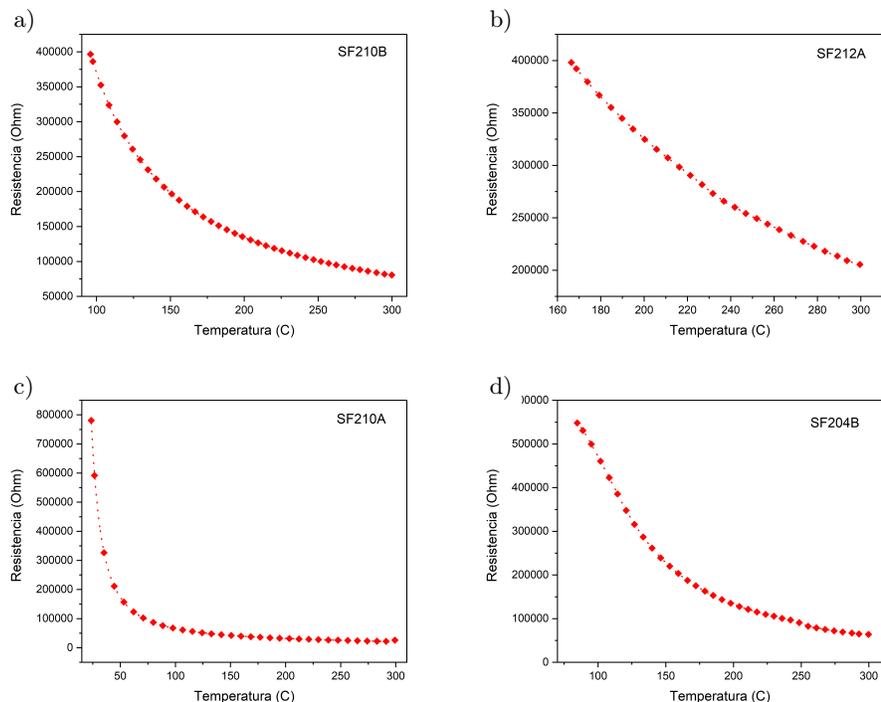


Figura 43: Curva de resistencia contra temperatura para las muestras realizadas sobre sustratos de  $\text{CaF}_2$ .

El problema se vuelve más interesante para el caso de las películas depositadas sobre  $\text{LaAlO}_3$ . Algunos de las películas sobre sustratos de  $\text{LaAlO}_3$  muestran ser aislantes debido mayormente al mal desarrollo de la fase 1111 o bien puede ser por causa del modo de crecimiento, que muestran tener únicamente islas granulares desconectadas a través de toda la película y por lo tanto no existe una capa continua conductora (ver Figura 39), es decir, el llenado de la superficie aún esta por debajo del requerimiento de percolación y, por tanto su comportamiento será la de un aislante. (Figura 44a, Figura 44b, Figura 44c y Figura 44d). No obstante, otras muestran ser metálicas, sin transición superconductor (Figura 44e y Figura 44f), mientras que otras más muestran una transición al estado superconductor (Figura 45a y Figura 45b). Las que mostraron tener un comportamiento tipo conductor también mostraron una buena estructura cristalina de la fase  $\text{SmFeAsO}$  (SF205B y SF206B), pero no mostraron transición superconductor, esto se debe probablemente a que no contienen suficiente flúor (ver Cuadro 9).

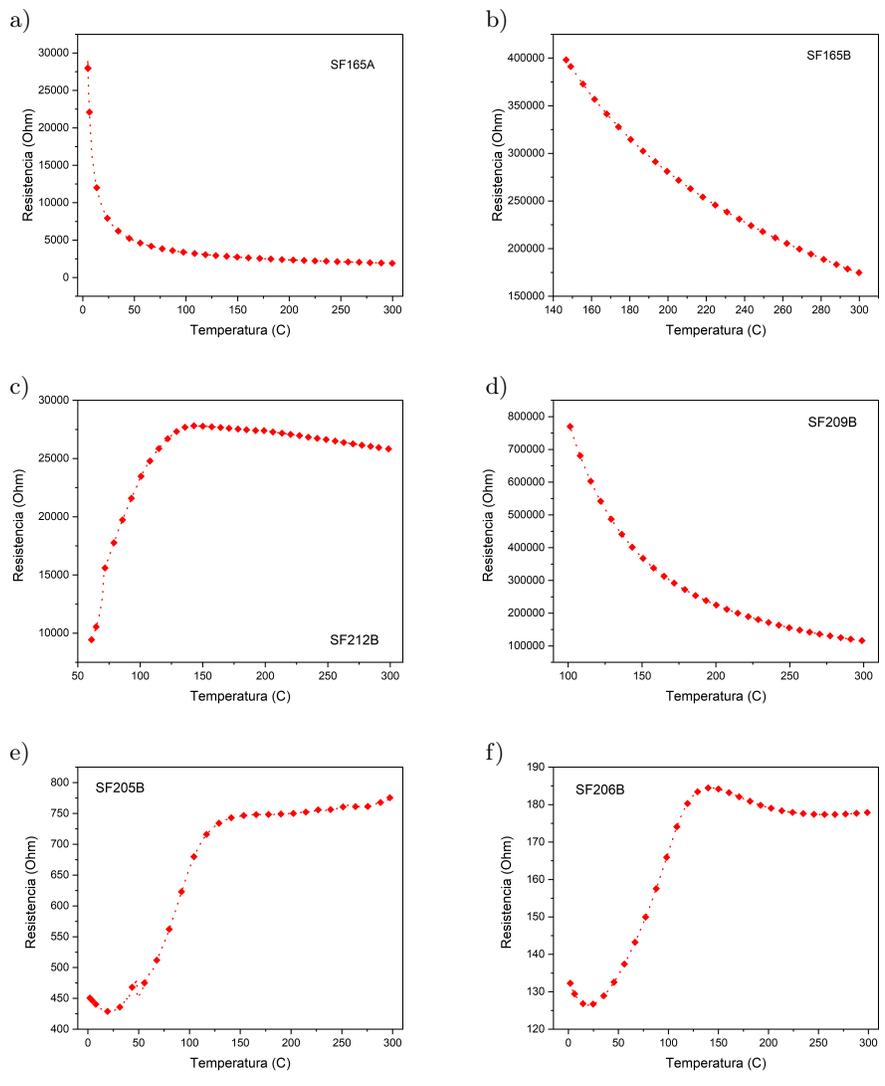


Figura 44: Curva de resistencia contra temperatura para las muestras realizadas sobre substratos de  $\text{LaAlO}_3$ .

Sin embargo, si logramos una transición de fase superconductor con temperatura crítica  $T_c$  de aproximadamente 15K y 20K para las películas SF220A y SF185A respectivamente, las cuales evidentemente tienen un contenido de flúor apropiado (Cuadro 9) y estructura cristalina aceptable (Figura 35). Como se puede observar de las imágenes de topografía, la característica principal de estas películas es la formación de una capa granular continua. No obstante, las mediciones RT de ambas películas aún muestran tener un comportamiento aislante antes de entrar al estado superconductor. Esta es una característica común de las películas cuyo espesor está en el límite de la percolación. Por lo tanto, nos encontramos en el límite percolativo para películas delgadas superconductoras  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  fabricadas por el método de dos etapas: MOCVD y procesos de difusión.

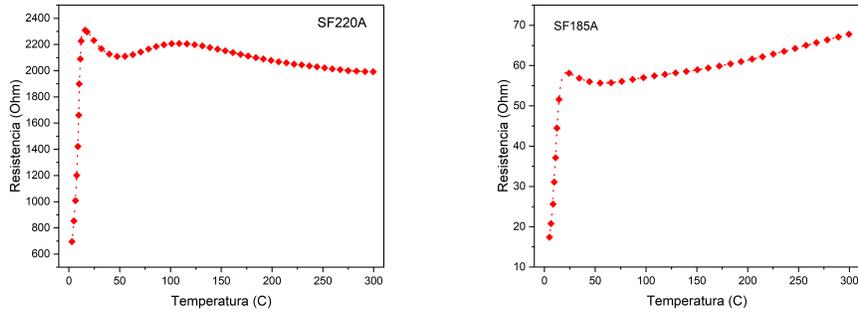


Figura 45: Curva de resistencia contra temperatura para la muestra SF185A y SF220A.

Dado todo lo anterior, los resultados indican que el crecimiento de las películas delgadas  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  por MOCVD y procesos de difusión sobre sustratos de  $\text{LaAlO}_3$  y  $\text{CaF}_2$  es factible. No obstante, en general para la obtención de películas delgadas superconductoras con buena transición de estado se debe considerar los efectos de la percolación entre los granos. Aunque la percolación sea un problema geométrico, este define y controla varias propiedades físicas en las películas, como la conductividad que es de nuestro mayor interés. En el presente caso de la nucleación de la fase  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  mediante dos etapas bajo la formación de granos cristalinos mediante el mecanismo VW, los coeficientes térmicos de los sustratos determinarán el espesor crítico de percolación. Así, para el caso de los sustratos de  $\text{CaF}_2$  cuyo coeficiente de expansión térmica es mayor se requerirán mayores espesores para lograr una percolación adecuada comparada con la requerida en los depósitos sobre  $\text{LaAlO}_3$ . Por lo tanto, el método empleado en esta tesis para la obtención de películas superconductoras delgadas es una alternativa viable a las técnicas de PLD y MBE.

## 5. Conclusiones y Perspectivas

En esta tesis hemos presentado el trabajo hecho sobre películas de  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ , estudiando la nucleación de la estructura 1111 sobre sustratos de  $\text{LaAlO}_3$  y  $\text{CaF}_2$ . En primera instancia, se logró sintetizar películas con estructura cristalina  $\text{SmFeAsO}$  al utilizar el proceso de dos pasos que constan de un depósito por MOCVD y un proceso de difusión. La caracterización por EDS y XRD mostraron películas de buena calidad, donde se concluye que las mejores películas con fase 1111 sintetizadas sobre sustratos de  $\text{LaAlO}_3$  se obtienen cuando son sometidas a una temperatura de  $980^\circ\text{C}$  en la última meseta del proceso de difusión y una presión de 6.5 Torr. Mientras que para las películas sobre sustratos de  $\text{CaF}_2$  la mejor estructura se presentó para película sometidas a una temperatura de  $960^\circ\text{C}$  en la última meseta y una presión de 6.4 Torr. No obstante, aunque es necesario afinar los procesos de crecimiento sobre los sustratos de  $\text{CaF}_2$  para la obtención de una película delgada superconductora, se logró sintetizar dos películas delgadas superconductoras sobre sustratos de  $\text{LaAlO}_3$ .

Las mediciones de resistividad dependientes de la temperatura mostraron que la mayoría de las películas resultaron ser aislantes y las imágenes obtenidas por SEM nos indicaron que el modo de crecimiento de las películas es desordenado y por Volmer-Weber, ya que al expandirse las películas cuando están siendo sometidas a diferentes tratamientos térmicos se rompe su estructura precursora creando islas granulares sobre el sustrato que subsecuentemente crecen y se fusionan a partir de grandes racimos de islas irregulares, que eventualmente con el grosor adecuado se creará una red continua. Siendo este último un factor importante a considerar para determinar si la película tendrá comportamiento aislante, conductor o superconductor, ya que al ir aumentando la densidad del material depositado sobre las películas causará una transición de un comportamiento aislante para las películas menos densas a un comportamiento superconductor para las más densas. Esta observación indica que el comportamiento superconductor no depende solamente de las propiedades de los granos superconductores sino también del arreglo geométrico presente en toda la película.

Por todo lo anterior, tener presente la imagen de la nucleación de las películas  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  sobre los distintos sustratos utilizados en esta tesis nos puede proveer una percepción de la física que ocurre en la presencia de señal superconductora. Debido a esto, en los crecimientos de dos pasos empleados siempre se debe intentar conseguir películas suficientemente densas si se desea obtener la percolación mínima necesaria para la existencia de señal superconductora. El estudio de la superconductividad en películas que presentan percolación es de interés especial, ya que estamos trabajando con un fenómeno cuántico macroscópico en un sistema con estructura desordenada. El siguiente paso natural sería hacer experimentos considerando el modo de crecimiento y la percolación que se presenta sobre estos sustratos, ya que las propiedades superconductoras de las películas son gobernadas por la morfología y geometría de los granos. Para esto, se debe modificar el proceso de crecimiento de dos pasos y hacer una formulación de la transición de las propiedades físicas que se van presentando por percolación.

## Referencias

- [1] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, Theory of Superconductivity *Phys. Rev.* **108**, 1175 – Published 1 December 1957
- [2] HARTMANN, HELLMUTH; EBERT, FRITZ; BRETSCHNEIDER, OTTO. "Elektrolysen in Phosphatschmelzen. I. Die elektrolytische Gewinnung von  $\alpha$ -und  $\beta$ -Wolfram". *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie.* **198**: 116–140 (1931)
- [3] J. G. BEDNORZ; K. A. MUELLER. "Possible high TC superconductivity in the Ba-La-Cu-O system". *Z. PHYS. B.* **64** (2): 189–193.(1986)
- [4] Y. KAMIHARA, T. WATANABE, M. HIRANO, H. HOSONO , *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 3296 (2008).
- [5] KITTEL, CHARLES, Introduction to Solid State Physics. 8th ed., John Wiley Sons, 2004.
- [6] CHARLES P. POOLE, HORACIO A. FARACH, RICHARD J. CRESWICK, RUSLAN PROZOROV, Superconductivity. 2th ed., Elsevier Science, 2014.
- [7] CHARLES DAY, *Physics Today*, **62**, 8, 36 (2009).
- [8] J.R. GAVALER, Superconductivity in Nb<sub>3</sub>Ge films above 22 K. *Appl. Phys. Lett.*, **23**:480, 1973.
- [9] BECHGAARD, K., CARNEIRO, K., OLSEN, M., RASMUSSEN, F. B., JACOBSEN, C. S. (1981). Zero-Pressure Organic Superconductor: Di-(Tetramethyltetraselenafulvalenium)-Perchlorate [ ( TMTSF ) 2 Cl O 4 ]. *Physical Review Letters*, **46**(13), 852.
- [10] BEDNORZ, J.G., MÜLLER, K.A. Possible highT c superconductivity in the BaLaCuO system. *Z. Physik B - Condensed Matter* **64**, 189–193 (1986).
- [11] M. K. WU, J. R. ASHBURN, C. J. TORNG, P. H. HOR, R. L. MENG, L. GAO, Z. J. HUANG, Y. Q. WANG, AND C. W. CHU. Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908-910, Mar 1987
- [12] SCHILLING, A., CANTONI, M., GUO, J. ET AL. Superconductivity above 130 K in the Hg–Ba–Ca–Cu–O system. *Nature* **363**, 56–58 (1993).
- [13] L. GAO, Z. J. HUANG, R. L. MENG, J. G. LIN, F. CHEN, L. BEAUVAIS, Y. Y. SUN, Y. Y. XUE, C. W. CHU. Study of superconductivity in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system. *Physica C: Superconductivity Volume 213, Issues 3–4*, 261-265, August 1993
- [14] CHU, C., GAO, L., CHEN, F. Superconductivity above 150 K in HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>8+ $\delta$</sub>  at high pressures. *Nature* **365**, 323–325 (1993).

- [15] KAMIHARA, Y., HIRAMATSU, H., HIRANO, M., KAWAMURA, R., YANAGI, H., KAMIYA, T., HOSONO, H. Iron-Based Layered Superconductor: LaOFeP. *Journal of the American Chemical Society*, 128(31), 10012–10013, 2006.
- [16] REN Z. A., YANG J., LU W., YI W., CHE G. C., DONG X. L., SUN L. L. AND ZHAO Z. X., Superconductivity at 55 K in Iron-Based F-Doped Layered Quaternary Compound Sm[O<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub>]FeAs CHIN. PHYS. LETT., 25 (2008) 2215.
- [17] S. MARGADONNA, Y. TAKABAYASHI, Y. OHISHI, Y. MIZUGUCHI, Y. TAKANO, Y. KAGAYAMA, T. NAKAGAWA, M. TAKATA, K. PRASSIDES. Pressure evolution of the low-temperature crystal structure and bonding of the superconductor FeSe (T<sub>c</sub>=37K) PHYS.REV.B, 80, 2009
- [18] X.C. WANG, Q.Q. LIU, Y.X. LV, W.B. GAO, L.X. YANG, R.C. YU, F.Y. LI, C.Q. JIN, The superconductivity at 18 K in LiFeAs system SOLID STATE COMMUNICATIONS, 148, 538-540, 2008
- [19] KALYAN SASMAL, BING LV, BERND LORENZ, ARNOLD M. GULOY, FENG CHEN, YU-YI XUE, AND CHING-WU CHU, Superconducting Fe-Based Compounds (A<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>)Fe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> with A=K and Cs with Transition Temperatures up to 37K, PHYS. REV. LET., 101, 2008
- [20] A. F. WANG, B. Y. PAN, X. G. LUO, F. CHEN, Y. J. YAN, J. J. YING, G. J. YE, P. CHENG, X. C. HONG, S. Y. LI, AND X. H. CHEN. Calorimetric study of single-crystal CsFe<sub>2</sub>As<sub>2</sub> *Phys. Rev. B*, 87, 2013
- [21] H. PONCE FLORES, A. CONDE GALLARDO, Influence of the Oxygen Excess in the Synthesis of NdFeAsO<sub>1-x</sub>F<sub>x</sub> Superconductors, *J Supercond Nov Magn*, 27, 673–679, 2014
- [22] N. L. WANG, H. HOSONO, P. DAI, Iron-based Superconductors: Materials, Properties and Mechanisms *CRC Press*, 2012
- [23] SILVIA HAINDL, Iron-Based Superconducting Thin Films, *Springer Cham*, 2021
- [24] HIRAMATSU H, KATASE T, KAMIYA T, HIRANO M AND HOSONO H 2008 *Appl. Phys. Lett.* **93**, 162504
- [25] BACKEN E, HAINDL S, NIEMEIER T, HÜHNE R, FREUDENBERG T, WERNER J, BEHR G, SCHULTZ L AND HOLZAPFEL B 2008 *Supercond. Sci. Technol.* **21** 122001
- [26] KIDSZUN M, HAINDL S, THERSLEFF T, WERNER J, LANGER M, HÄNISCH J, IIDA K, REICH E, SCHULTZ L AND HOLZAPFEL B 2010 *Europhys. Lett.* **90** 57005
- [27] KIDSZUN M, HAINDL S, REICH E, HÄNISCH J, SCHULTZ L AND HOLZAPFEL B 2010 *Supercond. Sci. Technol.* **23** 022002
- [28] KIDSZUN M, HAINDL S, THERSLEFF T, HÄNISCH J, KAUFFMANN A, IIDA K, FREUDENBERGER J, SCHULTZ L AND HOLZAPFEL B 2011 *Phys. Rev. Lett.* **106** 137001

- [29] NAIDYUK Y G, KVITNITSKAYA O E, YANSON I K, FUCHS G, HAINDL S, KIDSZUN M, SCHULTZ L AND HOLZAPFEL B 2011 *Supercond. Sci. Technol.* **24** 065010
- [30] HAINDL S, KIDSZUN M AND KAMPERT E 2017 *Phys. Status Solidi(B)* **254** 1600341
- [31] HAINDL S, HANZAWA K, SATO H, HIRAMATSU H AND HOSONO H 2016 *Sci. Rep.* **6** 3296
- [32] UEDA S, TAKEDA S, TAKANO S, YAMAMOTO A AND NAITO M 2011 *Appl. Phys. Lett.* **99** 232505
- [33] KAWAGUCHI T, UEMURA H, OHNO T, WATANABE R, TABUCHI M, UJIHARA T, TAKENAKA K, TAKEDA Y AND IKUTA H 2009 *Appl. Phys. Express* **2** 093002
- [34] KAWAGUCHI T, UEMURA H, OHNO T, TABUCHI M, UJIHARA T, TAKENAKA K, TAKEDA Y AND IKUTA H 2010 *Appl. Phys. Lett.* **97** 042509
- [35] KAWAGUCHI T, UEMURA H, OHNO T, TABUCHI M, UJIHARA T, TAKENAKA K, TAKEDA Y AND IKUTA H 2011 *Physica C* **471** 1174 6
- [36] TAKEDA S, UEDA S, TAKANO S, YAMAMOTO A AND NAITO M 2012 *Supercond. Sci. Technol.* **25** 035007
- [37] SUGAWARA H, TSUNEKI T, WATANABE D, YAMAMOTO A, SAKODA M AND NAITO M 2015 *Supercond. Sci. Technol.* **28** 015005
- [38] CHIHARA M, SUMIYA N, ARAI K, ICHINOSE A, TSUKADA I, HATANO T, IIDA K AND IKUTA H 2015 *Physica C* **518** 69 72
- [39] CORRALES-MENDOZA I AND CONDE-GALLARDO A 2014 *Supercond. Sci. Technol.* **32** 055005
- [40] XU LIU, LIN ZHAO, SHAOLONG HE, JUNFENG HE, DEFA LIU, DAIXIANG MOU, BING SHEN, YONG HU, JIANWEI HUANG AND X J ZHOU, *J. Phys.: Condens. Matter* **27** (2015).
- [41] G. BISWAL AND K.L. MOHANTA, A recent review on iron-based superconductor, *Materials Today: Proceedings* (2020).
- [42] IVÁN RENÉ CORRALES MENDONZA, Crecimiento de Películas Superconductoras Basadas en Hierro-Arsénico de la Familia "1111" mediante Depósito por Vapores Químicos Metal-Orgánico y Procesos de Difusión, *Departamento de Física, CINVESTAV-IPN*, 2015
- [43] JOSUÉ ROMERO LABIAS. Estudio de Películas Delgadas Superconductoras de  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  sobre sustratos de  $\text{CaF}_2$ , *Departamento de Física, CINVESTAV-IPN*, 2018
- [44] Rointan F. Bunshah, Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, 2nd ed. New Jersey, USA, Noyes publication, 1994

- [45] K. SESHAN, Handbook of Chemical Vapor Deposition Principles, Technologies and Applications, 2nd ed. New York, NY, USA, Noyes publication, 1999
- [46] THOMAS GRAHAM, Esq. M.A. F.R.S. Ed. (1833) XXVII. On the law of the diffusion of gases, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 2:9, 175-190
- [47] FICK, A. (1855b). Ueber Diffusion (On Diffusion). Annalen der Physik und Chemie von J. C. Pogendorff, 94, 59-86.
- [48] Kurt W. Kolasinski, Surface Science, 2012 John Wiley Sons, Ltd
- [49] J. DALTON (1802), Essay IV. On the expansion of elastic fluids by heat, *Memoirs of the Literary and Philosophical Society of Manchester*, vol. 5 pt. 2, 595-602, 600, 1802
- [50] JOY, DAVID C. , BRADBURY, SAVILE AND FORD, BRIAN J., "scanning electron microscope". Encyclopedia Britannica, 30 Oct. 2019, <https://www.britannica.com/technology/scanning-electron-microscope>. Accessed 19 October 2022.
- [51] PAUL SHEWMON, Diffusion in Solids, Springer Cham, 2016
- [52] HELMUT MEHRER, Diffusion in Solids, Springer Berlin, Heidelberg, 2007
- [53] DEVENDRA GUPTA Diffusion Processes in Advanced Technological Materials, Springer Berlin, Heidelberg, 2005
- [54] CULLITY, B. D., STOCK, S. R. (2001). Elements of X-ray Diffraction, Third Edition. Prentice-Hall.
- [55] DARTMOUTH COLLEGE ELECTRON MICROSCOPE FACILITY
- [56] KAREN CINTHYA AGUILAR MENDOZA Estudio preliminar de la dinámica de vórtices magnéticos en películas superconductoras basadas en hierro de la familia 1111 crecidas por MOCVD, *Departamento de Física, CINVESTAV-IPN*, 2020
- [57] A. FRYDMAN, O. NAAMAN AND R.C. DYNES, Universal transport in two-dimensional granular superconductors, *Phys. Rev. B* 66, 2002
- [58] GmbH, C. R. Y. S. T. E. C.. LaAlO<sub>3</sub> for research and development - CRYSTEC. LaAlO<sub>3</sub> for Research and Development. Retrieved October 31, 2022, from <http://www.crustec.de/daten/laalo3.pdf>
- [59] Schumann, B., Neumann, H. (1984). Thermal expansion of CaF<sub>2</sub> from 298 to 1173 K. Crystal Research and Technology, 19(1), K13-K14.

## Apéndice

```
import numpy as np
v = 1.6*10**(-3)

x = float(input("El valor de x: "))
y = float(input("El valor de y: "))
a = np.array([[1, 1, 0, 0, 0], [0, 0, 0, 1, 2], [0, 3, 0, 0, 0], [0, 0, 1, 1, 0], [0, 0, 0, 0, 3]])
b = np.array([1, 1, x, 1, y-x])
s = np.linalg.solve(a, b)

print("M_Sm: ", s[0]*(150.35)*(v))
print("M_SmF3: ", s[1]*(207.35)*(v))
print("M_As: ", s[2]*(74.9216)*(v))
print("M_AsFe: ", s[3]*(130.766)*(v))
print("M_Fe2O3: ", s[4]*(159.69)*(v))
```