



UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA
INSTITUTO DE FÍSICA Y MATEMÁTICAS

Obtención de películas delgadas del compuesto SmFeO_x mediante la técnica de depósito por vapores químicos a partir de fuentes metal-orgánicas para aplicaciones en superconductividad.

TESIS

para obtener el grado de

Ingeniero en Física Aplicada

Presenta

Karen Cinthya Aguilar Mendoza

Director de Tesis

Dr. Iván René Corrales Mendoza

Huajuapán de León, Oaxaca, junio de 2018

Dedicatoria

A mi familia, por creer en mí, por darme su amor y apoyo incondicional.

Agradecimientos

A mis padres, Amalia Susana Mendoza Altamirano y Luis Ignacio Aguilar Vásquez, por el apoyo y cariño que me han brindado a lo largo de los años.

A la Universidad Tecnológica de la Mixteca por brindarme las instalaciones necesarias para mi desarrollo académico y la elaboración de este proyecto.

A mi asesor de tesis el Dr. Iván René Corrales Mendoza por compartir sus conocimientos, su tiempo y motivación conmigo, así como por brindarme la oportunidad y la confianza para realizar este trabajo.

A mis sinodales Dr. Julián Javier Carmona Rodríguez, Dr. Salomón González Martínez y M.C. Maxwell Jiménez Escamilla por el tiempo dedicado a las revisiones pertinentes a este trabajo de tesis.

A mis compañeros, en especial a Iván López Carrasco por su paciencia, apoyo, colaboración, y experiencia compartida al elaborar este proyecto, además de su amistad incondicional y a Irving Gazga Gurrión por su paciencia, apoyo y motivación durante este tiempo.

Al Dr. Olexandr Bondarchuk responsable técnico del laboratorio de microscopía electrónica (laboratorio equipado con recurso del proyecto CONACYT INFR-2017-280373) por permitir la realización de las micrografías y análisis de composición química de las muestras obtenidas en el presente trabajo de tesis.

A la Ing. Marcela Guerrero del departamento de física del CINVESTAV por su ayuda en las mediciones de difracción de rayos-X.

Al Dr. Agustín Conde Gallardo del departamento de física del CINVESTAV por facilitar las instalaciones de su laboratorio para realizar los tratamientos térmicos.

A los técnicos encargados de los talleres de metales, maderas, plásticos y del laboratorio de manufactura avanzada por brindarme el apoyo e información requerida en la etapa de elaboración de piezas de este proyecto. Así como a todas aquellas personas que colaboraron de forma indirecta para que este proyecto pudiese llevarse a cabo.

Índice General

Dedicatoria.....	ii
Agradecimientos	iii
Índice General	iv
Índice de Figuras	vi
Índice de Tablas.....	viii
Resumen.....	ix
Capítulo 1. Introducción.....	1
1.1. Planteamiento del Problema.....	3
1.2. Justificación	4
1.3. Hipótesis	6
1.4. Objetivos	6
1.4.1. Objetivo general:.....	6
1.4.2. Objetivos particulares:	6
1.5. Metas.....	6
Capítulo 2. Marco Teórico	8
2.1. CVD	8
2.1.1. MOCVD	16
2.2. Superconductividad	20
2.2.1. Pnictidos de Hierro	21
2.2.1.1. Familia 1111	22
2.3. Técnicas de Caracterización.....	24
2.3.1. Difracción de Rayos X.....	24

2.3.2. Microscopio de Barrido con Electrones.....	26
2.3.2.1. EDS.....	29
Capítulo 3. Metodología	33
3.1. Diseño y construcción de un reactor de CVD.....	33
3.1.1. Sistema de suministro de vapor químico.	33
3.1.2. Reactor de CVD.....	34
3.1.3. Sistema de tratamiento de gas efluente o sistema de escape.....	38
3.1.4. Otros componentes.	38
3.2. Crecimiento de películas delgadas	39
Capítulo 4. Resultados	41
4.1. CVD.....	41
4.2. Películas delgadas de SmFeO_x	45
Capítulo 5. Conclusiones.....	55
Trabajos a futuro.....	56
Bibliografía y Referencias.....	57

Índice de Figuras

Figura 2.1. Ejemplo de un sistema CVD [13].....	9
Figura 2.2. Configuraciones geométricas del reactor CVD: (a) horizontal, (b) vertical, (c) semi-pastel, (d) barril y (e) múltiples obleas [13].....	11
Figura 2.3 Principales zonas en el proceso CVD [13]	12
Figura 2.4. Precursores metal-orgánicos para MOCVD [22].	18
Figura 2.5 Posible mecanismo de descomposición del Sm [23].	20
Figura 2.6 Familias superconductoras a base de Hierro [5].	22
Figura 2.8. Difracción de rayos X por un cristal.....	26
Figura 2.9. Detector E-T [31].....	29
Figura 2.10 Volumen de interacción [31].	29
Figura 3.1. Diseño del reactor de CVD.....	34
Figura 3.2 Diseño del porta substratos.....	35
Figura 3.3 Diseño del concentrador con sistema de enfriamiento.....	37
Figura 3.4 Diagrama de proceso de depósito de MOCVD.	39
Figura 4.1 Equipo CVD.....	41
Figura 4.2. Sistema de Calefacción para los precursores.....	42
Figura 4.3. Conector macho-hembra	42
Figura 4.4 Porta substratos en forma de cuña.	42
Figura 4.5 Concentrador con sistema de enfriamiento.	43
Figura 4.6 Otros componentes del reactor	44
Figura 4.7 Graficas de comportamiento del software que controla la temperatura durante los procesos de calentamiento, temperatura fija y enfriamiento.	45

Figura 4.8. Micrografías a a) 5000 aumentos y b) 2000 aumentos respectivamente correspondientes a la película P07.	49
Figura 4.9 Micrografías a a) 5000 aumentos y b)2000 aumentos respectivamente correspondientes a la película P09.....	49
Figura 4.10 Espectro de EDS para la película P09	50
Figura 4.11 Difractograma de Rayos-X bajo condiciones óptimas para una película con composición atómica relativa $[\text{Sm}]/[\text{Fe}]=1$	51
Figura 4.12 Espectro de EDS para la película P09 después del tratamiento térmico a 850 °C/6 hrs.	52
Figura 4.13 Difractograma de rayos-X para una película precursora tratada térmicamente, los picos indexados corresponde a fases de Sm_2O_3 y Fe puro, los picos no indexados pertenecen a una fase no identificada.....	53
Figura 4.14 Micrografías a 5000 y 15000 aumentos a) y b) respectivamente, típicas de películas precursoras con una relación 1:1 de Sm y Fe después del tratamiento térmico a 850 °C/6 hrs.	54

Índice de Tablas

Tabla 2.1 Principales precursores y reacciones químicas para procesos de CVD [13]	13
Tabla 4.1 Resultados obtenidos para el primer grupo de experimentos con $R_m=1$ y $P_R=20$ Torr.....	45
Tabla 4.2 Temperaturas de evaporación para el compuesto hierro III bajo las condiciones $T_s=400^\circ\text{C}$, $\varnothing_N=0.97$ l/min y $P_R=17$ Torr.	46
Tabla 4.3 Composición química de las películas de óxidos de Fe-Sm sobre sustratos de vidrio bajo las condiciones: $T_{Fe}=122^\circ\text{C}$, $T_s=400^\circ\text{C}$, $\varnothing_N=1.17$ l/min y $P_R=17$ Torr.....	47
Tabla 4.4 Composición química de las películas de óxidos de Fe-Sm sobre sustratos de LaAlO_3 con $T_{Fe}=122^\circ\text{C}$, $T_s=400^\circ\text{C}$, $\varnothing_N=0.45$ l/min y $P_R=17$ Torr como parámetros fijos.	47
Tabla 4.5 Composición atómica, [Fe] y [Sm] de la película P09 antes y después de un tratamiento térmico a $850^\circ\text{C}/6$ horas	51

Resumen

En el presente trabajo de tesis se describe el proceso de obtención de películas delgadas del compuesto SmFeO_x las cuales han sido depositadas mediante la técnica de Depósito por Vapores Químicos a partir de fuentes Metal-Orgánicas.

El proceso de obtención de las películas puede resumirse en dos etapas; la primera consiste en el diseño y construcción de un reactor de depósito por vapores químicos (CVD por sus siglas en inglés *Chemical Vapor Deposition*) y la segunda en la realización de un conjunto de experimento haciendo uso del reactor con el objetivo de sintetizar películas de SmFeO_x .

Se presenta el diseño e imágenes de las piezas maquinadas, las cuales fueron implementadas en la construcción del sistema CVD. Asimismo, se presentan los resultados de la composición evaluada por una sonda de dispersión de energía de rayos X (EDS por sus siglas en inglés *Energy Dispersive X-Ray Spectrometry*), y los resultados de la evaluación cristalográfica obtenida por difracción de rayos X, para diferentes condiciones de crecimiento. Estos indican que las películas precursoras contienen óxidos Fe-Sm.

Los estudios se utilizarán con el objetivo de optimizar la morfología y composición química de las películas precursoras, propiedades fundamentalmente relevantes en los procesos posteriores, dirigidos a la obtención y optimización de sistemas superconductores basados en hierro y arsénico en forma de película delgada.

Abstract

In the present thesis is described the process to obtain SmFeO_x compound in form of thin films, which have been grown by Metalorganic Chemical Vapor Deposition.

The process to achieve these films consists in two stages; the first one was the design and construction of a chemical vapor deposition (CVD) system, after that we realized a set of experiments using the system with the aim of synthesizing SmFeO_x films.

Pictures about the design and construction of CVD system are presented. As well as we present too the results of the composition evaluated by an energy dispersive X-ray analysis probe (EDS), and results of crystallographic evaluation obtained by X-ray diffraction, for different conditions of growth of the thin films, these indicate that the precursor films are containing a mixed of Fe-Sm oxides.

These studies will be used with the purpose to optimizing the morphology and chemical composition of precursor films, fundamentally relevant properties in the subsequent processes aimed at the obtaining and optimization of iron-arsenic based superconducting systems in form of thin film.

Capítulo 1. Introducción

En la actualidad, los superconductores a base de hierro han tomado gran importancia en el campo de estudio de la superconductividad, esto se debe a las propiedades intrínsecas de estos materiales, la más sorprendente de ellas es quizás, que un átomo magnético que se creía enemigo de la superconductividad forma parte de su estructura atómica, siendo el hierro este elemento. Sin embargo, este hecho ha favorecido el estudio de esta misma, ya que aporta nueva información acerca del fenómeno. Estos compuestos pertenecen a los superconductores de alta temperatura crítica (T_c), los cuales son excelentes candidatos para aplicaciones tecnológicas que actualmente se realizan con superconductores de baja T_c , el uso de estos últimos involucra mayor costo en su implementación debido a las bajas temperaturas requeridas ($\sim 4K$).

Hoy en día los superconductores son utilizados en la producción de grandes campos magnéticos, con un gran impacto industrial en el área de medicina y comunicaciones, así como también en la conducción de corriente eléctrica sin pérdidas. Esta última es la característica más destacada de los materiales superconductores, de hecho, al observarse por primera vez establece el descubrimiento e inicio del estudio de la superconductividad.

Por otra parte, el crecimiento de materiales en forma de películas delgadas ha permitido llevar a cabo el estudio de algunos materiales de forma más accesible, existen diferentes técnicas para llevar a cabo el crecimiento de películas delgadas, como lo son: baño químico, evaporación térmica, pulverización catódica (*sputtering*), crecimiento por haces moleculares (MBE por sus siglas en inglés *Molecular Beam Epitaxial*) y CVD, por mencionar algunos.

CVD se ha convertido en una importante tecnología de crecimiento y obtención de materiales, debido a que ofrece la posibilidad de síntesis de diferentes tipos (semiconductores, dieléctricos, superconductores, etc.) y formas (polvos finos, películas, etc.) de materiales con un amplio rango de aplicación. Es también un sistema versátil, debido a que es posible adaptar el sistema de

acuerdo al material que se desea obtener y la aplicación que se quiere implementar.

MOCVD (por sus siglas en inglés *Metal Organic Chemical Vapor Deposition*) es una variante de CVD, llamada así por el uso de precursores metal-orgánicos para el crecimiento de materiales usados para aplicaciones optoelectrónicas, diodos, celdas solares, entre otras. Siendo ésta la técnica utilizada para el desarrollo del presente trabajo de tesis.

El desarrollo de este trabajo consistió en la construcción e implementación un reactor funcional de CVD de baja presión, una vez logrado esto se realizaron una serie de experimentos y estudios con la finalidad de establecer las condiciones termodinámicas necesarias para obtener películas delgadas de SmFeO_x con relación estequiométrica $[\text{Fe}]:[\text{Sm}]=1$ con bajo contenido de C y O que puedan ser utilizadas en procesos de difusión de As-F para obtener películas superconductoras de materiales basados en hierro de la familia “1111”.

1.1. Planteamiento del Problema

La superconductividad es un fenómeno que se investiga activamente desde su descubrimiento en 1911 [1]. Los materiales denominados superconductores sólo muestran su estado superconductor bajo ciertas condiciones, siendo la principal condición la disminución de su temperatura, la cual es cercana al cero absoluto. En 1957 surge la teoría BCS (Bardeen, Cooper, Schrieffer), la cual explica ciertos aspectos sobre el comportamiento del fenómeno de la superconductividad [2, 3], sin embargo, tras el descubrimiento de una nueva clase de superconductores en 1986, que presentan una temperatura crítica más alta, superior a 30 K, que no puede ser predicha por la teoría BCS [4], trajo como consecuencia que el fenómeno de superconductividad quedara como un objeto de estudio abierto e impulsó la búsqueda de materiales que exhiban superconductividad a temperatura ambiente, ya que el hecho de presentar superconductividad a bajas temperaturas es una limitante para su aplicación. En 2008, se descubrieron los superconductores a base de hierro con una temperatura crítica de 26 K, esta familia se ha expandido con seis diferentes estructuras y con una temperatura de transición máxima de ~ 57 K [5, 6].

El fenómeno de superconductividad a altas temperaturas es un campo de investigación abierto debido a que el estudio de materiales superconductores proporciona información con indicios sobre el comportamiento de este fenómeno. Realizar algunos estudios de dichos materiales en forma de película delgada presenta ventajas respecto de realizarlos sobre muestras en volumen. Este hecho radica en que las películas delgadas facilitan llevar a cabo experimentos tales como: tunelamiento, absorción y transmisión, los cuales otorgan información sobre longitud de correlación, longitud de penetración, GAP superconductor y corriente crítica; parámetros que son fundamentales para describir el estado superconductor del material [5, 6].

Por ello, existe la necesidad de llevar a cabo el crecimiento de materiales superconductores en forma de película delgada, el cual presenta ciertas

dificultades termodinámicas y tecnológicas [7]. Debido a esto, en el presente trabajo de tesis se llevará a cabo el crecimiento de películas delgadas de SmFeO_x a través de la técnica MOCVD, las cuales son precursoras del material superconductor $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ en forma de película delgada.

Debido a que en la Universidad Tecnológica de la Mixteca no se cuenta con la tecnología necesaria para llevar a cabo el crecimiento de películas delgadas mediante esta técnica, es preciso realizar el diseño y construcción de un sistema con esta finalidad, por lo que se propone la construcción de un reactor de CVD a baja presión.

Al realizar el crecimiento de películas delgadas de SmFeO_x se tomarán como variables fijas al substrato a los precursores químicos y a la presión basal del reactor. En la búsqueda de la optimización de dichas películas se variará la temperatura de evaporación de los precursores, la temperatura del substrato y la razón de los flujos dentro del reactor (gas de los precursores-gas de arrastre). Además, se llevará a cabo la caracterización física y estructural de las películas obtenidas.

1.2. Justificación

La superconductividad es un fenómeno cuántico que se presenta en algunos materiales y desde hace algunos años su aprovechamiento tecnológico requiere de bajas temperaturas ($< 30\text{K}$), lo que implica altos costos de operación; su aplicación en la industria continúa haciéndose mediante superconductores convencionales de baja temperatura crítica (T_c), sin embargo, es deseable que su implementación pueda llevarse a cabo haciendo uso de nuevos superconductores con alta T_c , que después de su descubrimiento han traído como consecuencia que estudiar el fenómeno de superconductividad se haya vuelto más accesible y ambicioso. Por ende, estos nuevos materiales disminuyen los gastos de operación y aumentan la razón costo-beneficio de la tecnología superconductoras [8, 9].

Entre los superconductores de alta temperatura se encuentran los superconductores a base de hierro, los cuales se descubrieron en el 2008; estos materiales además de tener la ventaja de una alta T_c , presentan también un campo crítico alto, lo que los convierte en excelentes candidatos para aplicaciones de alta potencia. La familia 1111 de estos compuestos presenta la temperatura de transición más alta en el compuesto $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{Fx}$ con una $T_c=55$ K [5, 6, 10] y un campo magnético crítico superior mayor a 90 T [11, 12].

Una de las principales aplicaciones de la superconductividad es su uso para la producción de grandes campos magnéticos, los cuales pueden ser utilizados en equipos médicos de resonancia magnética, aceleradores de partículas y trenes de levitación magnética. Otra aplicación industrial importante es la producción de cables de transmisión de energía y componentes de circuitos electrónicos, tales como los SQUID, donde es importante disminuir las pérdidas de energía debido al efecto Joule [9].

Es importante obtener materiales superconductores en forma de películas delgadas debido a que provee información fundamental del estado superconductor del material a través de experimentos, algunos de los cuales, como ya se mencionó, son más factibles llevarlos a cabo sobre películas delgadas que sobre el material en volumen. Existen diferentes técnicas para la obtención de películas delgadas, pero la tecnología CVD permite la producción de materiales puros y densos, produce películas uniformes y permite controlar la tasa de depósito, además de tener la flexibilidad de trabajar con una amplia gama de precursores químicos y competir en la calidad del material obtenido con la técnica de depósito por haces moleculares a un costo menor [13-16].

Existen estudios de difusión de Arsénico sobre películas precursoras que dan como resultado el material superconductor $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{Fx}$ en forma de película delgada. Es importante obtener películas precursoras y optimizarlas, debido a que las propiedades del material precursor, tales como morfología, y

composición química, influyen en el proceso de difusión de Arsénico y Flúor, y por consiguiente en la eficiencia de las películas superconductoras. [17]

1.3. Hipótesis

Es posible mediante la técnica MOCVD el crecimiento de películas delgadas de SmFeO_x , que cuenten con las características necesarias para poder ser utilizadas en pruebas de difusión de Arsénico y Flúor, cuya finalidad sería obtener el material superconductor $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ en forma de película delgada.

1.4. Objetivos

1.4.1. Objetivo general:

- Obtener películas delgadas de SmFeO_x por la técnica MOCVD que puedan ser utilizadas como precursoras en procesos de difusión para obtener películas superconductoras de $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$.

1.4.2. Objetivos particulares:

- Diseñar y construir un reactor de CVD de baja presión.
- Determinar las condiciones idóneas de temperatura, presión y razón de depósito para obtener películas de SmFeO_x .
- Fijar las condiciones de temperatura, presión y razón molar de depósito para obtener películas de SmFeO_x con relación estequiométrica $[\text{Fe}]:[\text{Sm}]=1$ libres de carbono y con bajo contenido de oxígeno que puedan ser utilizadas en procesos de difusión de arsénico-flúor.

1.5. Metas

- Implementar un reactor funcional de CVD de baja presión.
- Establecer las condiciones de crecimiento de películas delgadas de SmFeO_x para la técnica MOCVD.

- Obtener películas optimizadas de SmFeO_x por MOCVD.
- Conocer las características físicas y estructurales de las películas de SmFeO_x optimizadas por MOCVD.
- Obtener películas delgadas de SmFeO_x con relación estequiométrica $[\text{Fe}]: [\text{Sm}]=1$ con bajo contenido de C y O que puedan ser utilizadas en procesos de difusión de As-F para obtener películas superconductoras.

Capítulo 2. Marco Teórico

2.1. CVD

El depósito por vapores químicos consiste en la disociación y/o reacciones químicas de los reactivos gaseosos en un entorno activado -luz, calor o plasma-, seguido por la formación de un producto sólido estable [13].

De este modo el proceso de depósito puede resumirse en tres pasos:

- A) Síntesis o creación de las especies de depósito.
- B) Transporte desde la fuente hacia el sustrato.
- C) Depósito sobre el sustrato y formación de un producto sólido.

El material obtenido puede ser en forma de polvos, mono cristales, poli cristales, revestimientos y películas delgadas, teniendo así un amplio rango de aplicación que incluye semiconductores, dieléctricos, materiales cerámicos, películas metálicas, superconductores, entre otros. Al ser una tecnología versátil de depósito el CVD se ha vuelto importante para el crecimiento de materiales, ofreciendo como principal ventaja producir materiales muy puros y películas uniformes a alta tasa de depósito que puede ajustarse fácilmente, además, tiene la capacidad para controlar la estructura del cristal, la morfología de la superficie y la orientación de los productos a un costo de procesamiento razonable, con la flexibilidad de poder utilizar una alta gama de precursores químicos. Por otra parte, incluye riesgos químicos y un difícil depósito de materiales multicomponentes. [13, 18].

El CVD puede ser un sistema cerrado o abierto. Para el sistema abierto, los reactivos y productos se reciclan, este tipo de sistema es utilizado para procesos químicos reversibles que pueden ocurrir con una diferencia de temperatura o en un sistema isoterma con diferencia de actividad química, mientras el sistema cerrado hoy en día es menos utilizado debido a la ventaja que ofrece el sistema abierto. [13]

No existe un equipo de CVD universal, ya que el sistema es adaptado para materiales específicos, pero, generalmente el equipo consta de tres componentes principales, véase Figura 2.1 [13]:

- Sistema de suministro de vapor químico o sistema de dispersión de gas.
- Reactor de CVD.
- Sistema de tratamiento de gas efluente o sistema de escape.

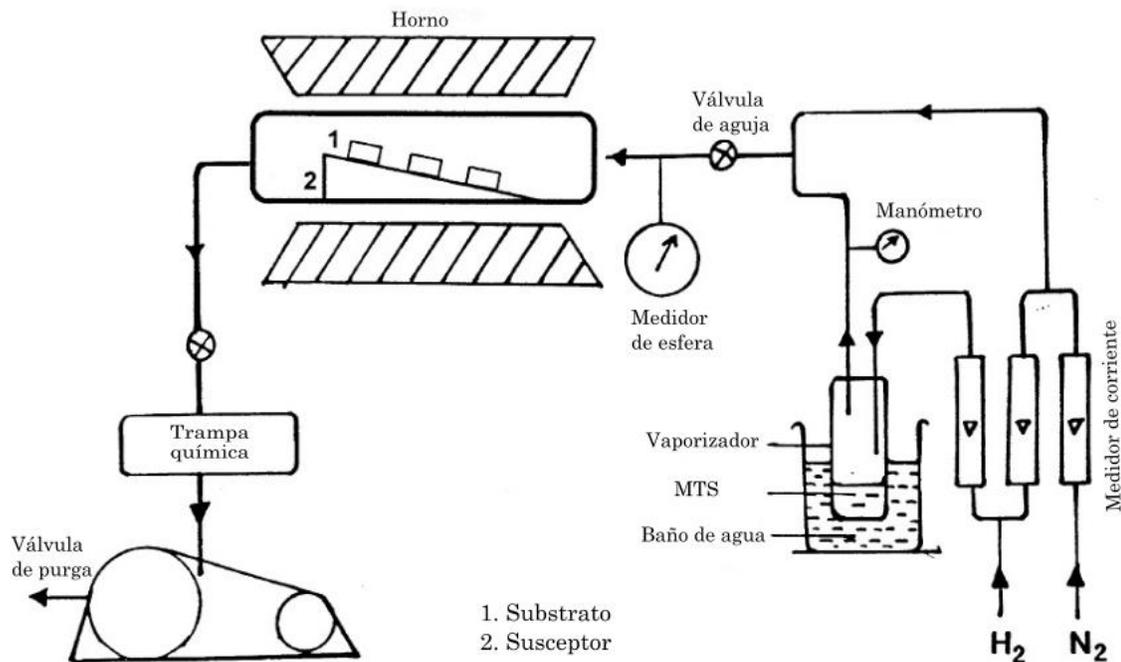


Figura 2.1. Ejemplo de un sistema CVD [13].

El diseño del sistema de suministro de vapor químico depende del tipo de material -sólido, líquido o gas- y su función es generar precursores en forma de vapor y entregarlos al reactor mediante un gas de arrastre altamente puro.

El reactor de CVD consiste en una cámara de reacción, un soporte para el sustrato y un sistema de calefacción con control de temperatura. Sus funciones principales son delimitar la sección de reacción y proporcionar la energía térmica

necesaria para realizar el depósito. El diseño del reactor y su geometría depende del tipo de proceso a llevar a cabo, el tamaño, la forma y el número de sustratos. Existen dos tipos de reactor que pueden ser distinguidos [13, 18]:

- Reactor de pared caliente. Proporciona un control de temperatura muy preciso debido a que en este tipo de reactor el sustrato y la pared del reactor mantienen la misma temperatura, además de que muchos sustratos pueden ser depositados simultáneamente; pese a estas ventajas existen inconvenientes en el depósito, como lo es la formación de un revestimiento en las paredes del reactor que puede actuar como fuente de contaminación y las reacciones homogéneas en fase vapor que afectan las reacciones de depósito y por lo tanto la estructura de las películas.
- Reactor de pared fría. En este tipo de reactor sólo se calienta el sustrato, ya sea por inducción o por radiación, manteniendo así la pared del reactor a una menor temperatura. La mayoría de las reacciones son endotérmicas, lo que permite un mayor control en el proceso de depósito y a su vez revestimientos no uniformes, sin embargo, esto puede ser contrarrestado al utilizar bajas presiones.

Existen diferentes tipos de configuraciones geométricas para el reactor: horizontal, vertical, semi-pastel, barril y múltiples obleas, las cuales se muestran en la Figura 2.2 [13].

Finalmente, el sistema de tratamiento de gas efluente consta de dos partes: un sistema de neutralización de los gases de escape y un sistema de presión reducida para el sistema de CVD que requiera baja presión o alto vacío durante el depósito. La función principal de este sistema es remover los subproductos peligrosos y los precursores tóxicos que no reaccionaron [18].

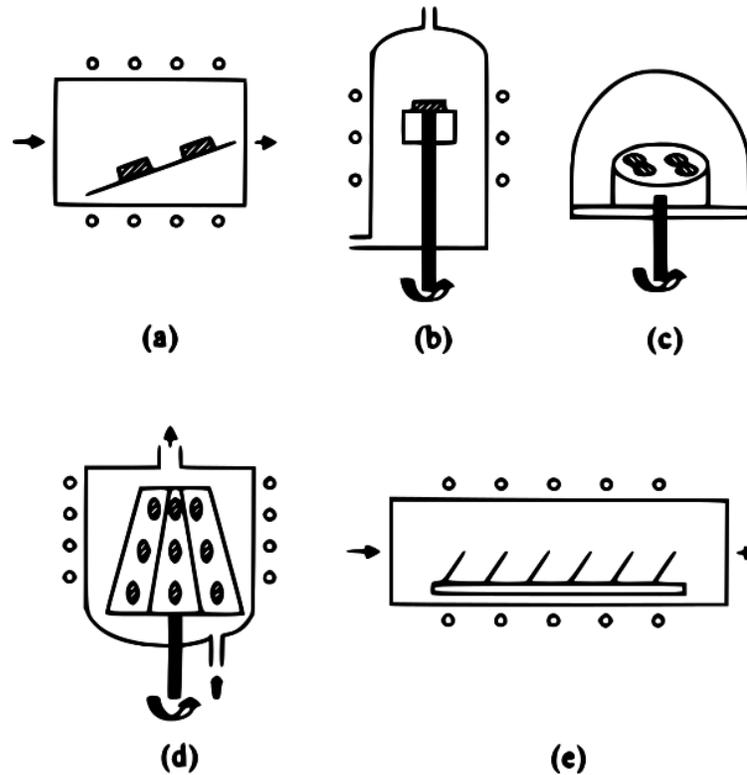


Figura 2.2. Configuraciones geométricas del reactor CVD: (a) horizontal, (b) vertical, (c) semi-pastel, (d) barril y (e) múltiples obleas [13].

En general, existe una cinética y dinámica de crecimiento en el proceso de depósito, en el cual se pueden definir cuatro zonas principales, véase Figura 2.3 [13, 18, 19].

- 1) Suministro de gases. En esta zona se realiza la generación de los reactivos gaseosos y se transportan a la cámara de reacción.
- 2) Zona de mezcla. Los reactivos gaseosos experimentan reacciones homogéneas o heterogéneas en fase gas formando especies intermedias.
- 3) Zona de capa límite. Los gases se difunden hacia el sustrato.
- 4) Superficie del sustrato. En esta zona se produce la reacción de crecimiento del cristal.

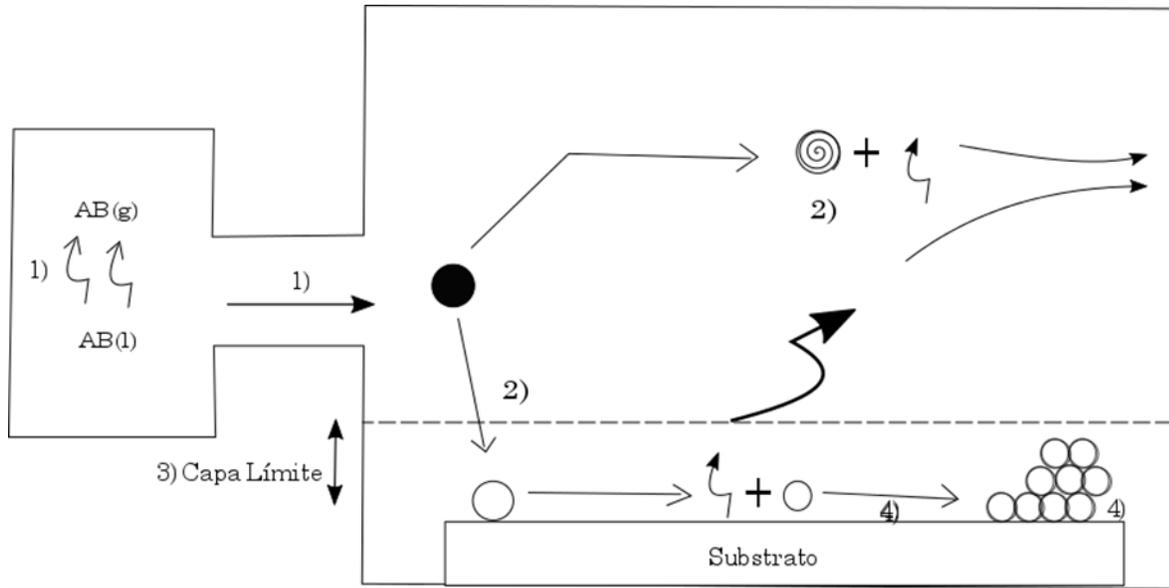


Figura 2.3 Principales zonas en el proceso CVD [13] .

Debido a la versatilidad de CVD, diversos precursores pueden ser utilizados en el proceso, los más comunes son metales e hidruros metálicos, haluros, halohidruros y compuestos metal-orgánicos. Los precursores metal-orgánicos ofrecen la ventaja de menores temperaturas de reacción y depósito que los haluros e hidruros y son menos tóxicos y pirofóricos. Por lo tanto, están obteniendo una aplicación más amplia especialmente en el depósito de semiconductores II-VI y III-V.

Los principales precursores químicos utilizados en CVD y las reacciones químicas asociadas pueden clasificarse en los siguientes tipos de reacciones: descomposición térmica (pirólisis), reducción, oxidación, hidrólisis, nitruración, desprocesamiento y síntesis. La Tabla 2.1 proporciona ejemplos de los principales sistemas de precursores químicos y las reacciones químicas relacionadas.

Tabla 2.1 Principales precursores y reacciones químicas para procesos de CVD [13].

Reacción de CVD	Precursor químico	Características generales
Descomposición térmica (Pirolisis)	-Haluros -Hidruros - Carbonilo metálico -Metal-orgánicos	Esta reacción tiende a formar elementos hidruros de descomposición. Una amplia gama de reactivos está disponible. Esta reacción ocurre a una temperatura más baja que la reacción metal-orgánica de reducción y no ataca el sustrato químicamente.
Reducción	Precursor+agente oxidante -Haluros	Esta reacción se usa para formar elementos. El hidrógeno es el agente reductor más común. Esta es una reacción reversible. La reacción avanza hacia la derecha dando como resultado el depósito, mientras que la reacción inversa, hacia la izquierda, conduce a un ataque químico que permite la limpieza <i>in-situ</i> con vapor del sustrato antes del depósito, especialmente de películas semiconductoras. Esta reacción de reducción normalmente ocurre a altas temperaturas.
Oxidación	Precursor+agente oxidante -Haluros -Hidruros -Metal-orgánico	Esta reacción es usada para el depósito de óxidos. El agente oxidante comúnmente utilizado en reacciones de hidruros de oxidación a temperaturas por debajo de 500°C es O ₂ , mientras que de 250°C-500°C NO ₂ , NO o N ₂ O se usan como oxidantes para reacciones superiores a 500°C.
Hidrolisis	Precursor + agentes hidrolizantes -Haluros	Esta reacción es utilizada para el depósito de óxidos. Los agentes hidrolizantes comunes para la formación <i>in-situ</i> de vapor de agua son H ₂ +O ₂ , CO ₂ +H ₂ , NO+H ₂ .

		Los halogenuros metálicos se mezclan con los agentes hidrolizantes cerca de la superficie del sustrato para evitar cualquier reacción prematura ya que reaccionan fácilmente al contacto.
Nitridación	Precursor + agentes de nitruración. -Haluros -Hidruros -Halohidridos	Esta reacción es utilizada para el depósito de nitruros, oxinitruros, nitruros metálicos, nitruros superconductores. Los agentes de nitruración comunes son NH_3 , N_2+H_2 , N_2H_4 .
Desprocesamiento	Haluros	Reacción reversible que implica la formación <i>in-situ</i> de reactivos y el grabado al vapor. La reacción a la derecha se produce a baja T_{dep} , y la reacción inversa a la izquierda a alta T_{dep} .
Síntesis	Dos o más precursores gaseosos	Para producir compuestos binarios (por ejemplo, boruros, carburos, nitruros, siliciuros y óxidos).

Una reacción química de CVD se rige por la termodinámica, que es la fuerza motriz que indica la dirección en la que la reacción va a proceder (si es que lo hace) y la cinética, que define el proceso de transporte y determina el mecanismo de control de velocidad, en otras palabras, que tan rápido va la reacción.

El estudio termodinámico de los equilibrios de fase durante el proceso de CVD proporciona una comprensión básica del proceso antes de diseñar experimentos de depósito adecuados y proporciona una guía útil para la selección de las condiciones de procesamiento. [19]

La termodinámica química se relaciona con la interrelación de varias formas de energía y la transferencia de energía de un sistema químico a otro de

acuerdo con la primera y segunda leyes de la termodinámica. En el caso de CVD, esta transferencia ocurre cuando los compuestos gaseosos, introducidos en la cámara de depósito, reaccionan para formar el depósito sólido y los subproductos gaseosos.

Un análisis termodinámico indica qué esperar de los reactivos cuando alcanzan la superficie de depósito a una temperatura dada, pero la modelación matemática de estos fenómenos puede ser complicada, debido a que se debe tener en cuenta que cualquier proceso de CVD está sujeto a complicadas dinámicas de fluidos. El fluido, en este caso una combinación de gases, es forzado a través de tuberías, válvulas, varias cámaras y, al mismo tiempo, es objeto de grandes variaciones de temperatura, y en un menor grado de presión, antes de que entre en contacto con el substrato, donde tiene lugar la reacción de depósito.

Si la reacción es heterogénea, significa que implica un cambio de estado, en este caso de gaseoso a sólido, y en algunos casos, la reacción puede tener lugar antes de que se alcance el substrato mientras aún está en la fase gaseosa (precipitación en fase gaseosa). Es importante resaltar que los cálculos termodinámicos solo pueden proporcionar información básica sobre si un proceso es factible o no, un análisis más preciso del sistema de reactor CVD requeriría la consideración de la cinética química y los fenómenos de transporte de masa. [13, 18, 20, 21].

Al tender a ser un proceso de no equilibrio, idealmente, la relación de la cinética química de un proceso de CVD podría derivarse del análisis de todas las vías de reacción posibles, incluidas las reacciones secuenciales y competitivas. Las reacciones superficiales y las reacciones químicas, las reacciones gaseosas deben describirse idealmente por su fórmula, y seguidas por sus ecuaciones de velocidad.

Los fundamentos de la cinética de depósito y las posibles vías de reacción se han estudiado en detalle solo en sistemas químicos industriales importantes y limitados, como Si y GaAs, para la industria de los semiconductores. Los

extensos estudios sobre el depósito de Si policristalino y epitaxial, concluyeron que no existe un modelo predictivo para analizar el crecimiento dominado en la superficie, las órdenes de reacción y la energía de activación general en un amplio rango de temperatura y presión. [13]

Un método ampliamente utilizado para obtener datos cinéticos de CVD es determinar la velocidad de depósito experimentalmente en función de los parámetros del proceso (por ejemplo, temperatura de depósito, presión, concentración de reactivos) y relacionarlos con las posibles reacciones limitantes de la velocidad.

Existen diversas variantes de CVD que se distinguen por el tipo de suministro de vapor químico y las características del reactor, tales como: depósito por vapores químicos a baja presión (LPCVD por sus siglas en inglés *Low Pressure Chemical Vapor Deposition*), depósito por vapores químicos asistido por aerosol (AACVD por sus siglas en inglés *Aerosol Assisted Chemical Vapor Deposition*), depósito por vapores químicos metal-orgánicos MOCVD, y la recientemente desarrollada “*Atomic Layer Deposition*” (ALD), que es una versión de CVD en la que el control del flujo laminar es preponderante para obtener depósitos por capas atómicas. [14]

En el presente trabajo de tesis se hará uso de la variante MOCVD debido a las ventajas que ofrece.

2.1.1. MOCVD

MOCVD es una variante de CVD que se ha clasificado de acuerdo con el uso de precursores metal-orgánicos, los cuales son compuestos en los que el átomo de un elemento está unido a uno o más átomos de carbono de un grupo hidrocarburo orgánico, muchos de los elementos utilizados son los metales. El término metal-orgánico se utiliza de forma algo flexible en CVD, ya que incluye

compuestos de elementos, como silicio, fósforo, arsénico, selenio, telurio y tierras raras, que no se consideran metálicos.

Para ser útil como precursor, un compuesto metal-orgánico debe ser estable a temperatura ambiente para que su almacenamiento y transferencia no sean un problema, también debe descomponerse fácilmente a baja temperatura, se ha reportado en el rango de 200°C a 400°C. Los principales compuestos metal-orgánicos utilizados se describen a continuación [21, 22]:

- a) Alquilos. se forman haciendo reaccionar un hidrocarburo alifático o un haluro de alquilo con un metal, son líquidos volátiles no polares. Los metal-orgánicos de metilo comienzan a descomponerse a 200 ° C y los metal-orgánicos metálicos a aproximadamente 110 ° C. (Figura 2.4a)
- b) Compuestos alicíclicos. Se producen a partir de hidrocarburos alicíclicos, donde la cadena de carbono forma un anillo. (Figura 2.4b)
- c) Compuestos de arilo. Están formados a partir de hidrocarburos aromáticos, es decir, compuestos que tienen anillos de seis miembros con tres enlaces dobles de carbono. (Figura 2.4c)
- d) Acetilacetato compuesto. Los acetilacetatos metálicos (M- acac), también conocidos como pentanodionatos, se producen haciendo reaccionar metales y acetil acetona, son estables en aire y fácilmente solubles en disolventes orgánicos. (Figura 2.4d)

La mayoría de estos compuestos son monómeros con algunas excepciones importantes, tales como el trimetil-aluminio que es un dímero. Sus presiones de vapor suelen estar directamente relacionadas con el peso molecular, es decir, los compuestos de menor peso molecular tienen una mayor volatilidad.

Es importante mencionar que las reacciones de MOCVD ocurren en el rango de temperatura de 300°C a 800°C y la presión varía a menos de 1 Torr a atmosférico.

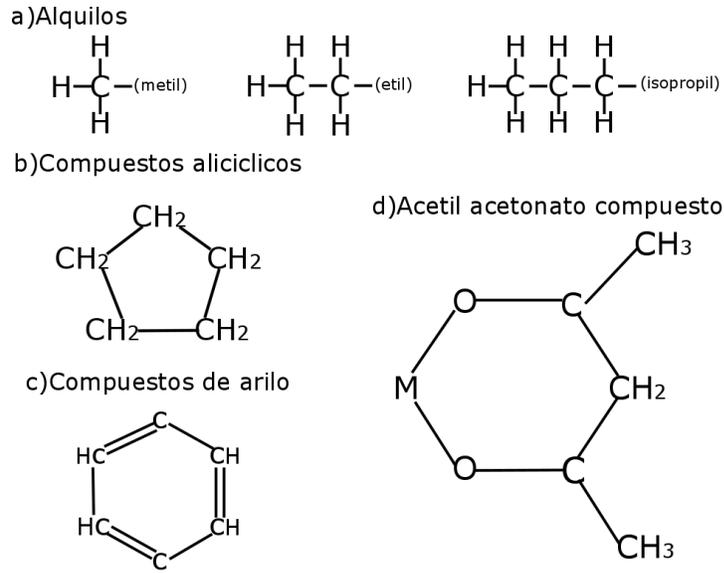


Figura 2.4. Precursores metal-orgánicos para MOCVD [22].

Una amplia gama de materiales en forma amorfa, epitaxial y películas policristalinas pueden ser depositados mediante esta técnica, usando en su mayoría un gas inerte como medio de arrastre. La mayoría de los metales pueden ser depositados por MOCVD y en algunos casos el proceso es una operación industrial importante, siendo los metales de no transición los más fáciles de depositar. Esta técnica se ha desarrollado principalmente para el crecimiento epitaxial de materiales III-V, II-VI y IV-VI para aplicaciones optoelectrónicas como lo son diodos de luz, transistores bipolares de hetero unión, celdas solares, fotocátodos, entre otros. También se utiliza en los diseños láser avanzados tales como pozos cuánticos y hetero estructuras dobles, etc. Como ejemplo ilustrativo es importante mencionar que el crecimiento de casi todos los compuestos semiconductores III-V se llevan a cabo por esta técnica., siendo la reacción química general que se produce durante el proceso la siguiente [19, 22]:



Donde R y R' representan un grupo metilo (CH_3) o etilo (C_2H_5), o hidrógeno, M es un grupo II o grupo III metálico, E es un elemento del Grupo V o del Grupo VI, el subíndice $n = 2$ o 3 (o superior para algunas fuentes de peso molecular más alto) dependiendo de si II - VI o III - V está ocurriendo, (v) y (s) indican si la especie está en fase vapor o sólida.

MOCVD es utilizado además para llevar a cabo crecimiento de óxidos metálicos, y algunos superconductores. Algunos productos y los precursores utilizados en el depósito para estos últimos son los siguientes [17, 22]:

- a) $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ a partir de acetil acetatos (heptadionato de tetra metilo) de itrio, bario y cobre, a 825°C y 5 Torr.
- b) $\text{NdFe}_{0.88}\text{Co}_{0.12}\text{O}$ a partir de tris de neodimio (2,2,6,6-tetrametil-3,5 heptadionato) (Nd-Tris), 2,4 pentanodionato de hierro (III) Fe - Penta) y 2,4 - pentanodionato de cobalto (III) (Co Penta), a 435°C sobre substratos LaAlO_3 .

El conocimiento del mecanismo de descomposición de los precursores es de gran importancia porque podría proporcionar información básica requerida para guiarse en el diseño de nuevos compuestos, modificando las estructuras del enlace primario para mejorar sus propiedades físicas y / o comportamiento de descomposición. Además, la información sobre el comportamiento de descomposición del precursor sirve de guía en la optimización de las condiciones del proceso de MOCVD para obtener una película con las propiedades deseadas.

Estudios de compuestos $\text{M}(\text{DPM})_n$ (donde $\text{M}=\text{Ba}$, Sr , Gd , Ce , Pr , Mn , Fe , Cr , Co , Y , y Sm) muestran que todos los enlaces químicos de los grupos orgánicos se disocian completamente a 400°C [23]. La Figura 2.5 muestra un posible mecanismo de descomposición del samario. Para el complejo descompuesto en el aire se obtiene una mezcla de óxido de samario (Sm_2O_3), y $\text{Sm}_2(\text{CO}_3)_3$ (carbonato samarico).

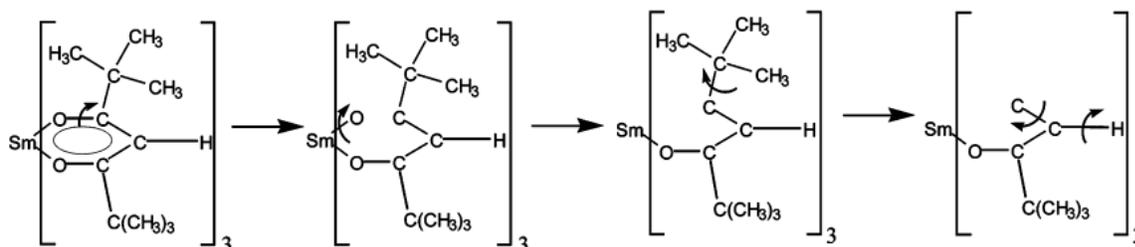


Figura 2.5 Posible mecanismo de descomposición del Sm [23].

2.2. Superconductividad

La conductividad eléctrica en los materiales varía de acuerdo al aumento o disminución de la temperatura, dependiendo del tipo de material con el que se está trabajando; este cambio en la temperatura provoca un cambio directo o inverso en su conductividad. La superconductividad es un estado de los materiales en el cual estos presentan una resistencia nula o casi nula al paso de corriente eléctrica y presentan el llamado efecto Meissner, el cual muestra que si un superconductor es enfriado dentro de un campo magnético por debajo de su temperatura de transición se comporta como si el campo magnético fuera cero dentro del material. Esto se debe a que el campo magnético aplicado decae exponencialmente en el interior de un superconductor [24, 25].

La superconductividad fue descubierta en 1911 por Heike Kamerlingh Onnes, cuando buscaba comprobar la teoría de que los metales disminuían su resistencia eléctrica al ser enfriados, fue así como observó una caída brusca de la resistencia del Mercurio al llevarlo por debajo de 4K [1]. Esta fenomenología continuó observándose en un principio sólo en metales, aunque en la actualidad se ha observado en diferentes tipos de materiales tales como aleaciones, compuestos inter metálicos y semiconductores. Es importante resaltar que alrededor de 25 elementos en la tabla periódica son superconductores y que los metales nobles y alcalinos no lo son, sin embargo, estos datos no proporcionan información sobre el estado superconductor [24].

El estado superconductor puede romperse al aumentar la temperatura o campo magnético en el material; dependiendo de cómo ocurre la transición entre el estado superconductor y el estado normal se pueden clasificar a los superconductores en dos tipos [25]:

- Tipo I. La superconductividad se rompe de forma abrupta al introducir un campo magnético crítico, regularmente muy pequeño, que además muestra una curva sencilla de magnetización.
- Tipo II. Presentan una transición gradual entre dos campos magnéticos críticos, en la interface presentan propiedades normales y superconductoras, conocida como zona de vórtices.

En 1957, Bardeen, Cooper y Schrieffer descubrieron el mecanismo microscópico subyacente a la superconductividad que se muestra en temperaturas próximas a cero grados kelvin, enunciando así la teoría BCS [2, 3]. Esta teoría afirma que los electrones viajan en pares, llamado pares de Cooper, los cuales son los responsables del estado superconductor.

En 1986, Bednorz y Müller encontraron que la cerámica La-Ba-Cu-O se convierte en superconductor a aproximadamente 30K [4], este suceso marcó el inicio de la era de los denominados superconductores de alta Tc. Este compuesto pertenece a los cerámicos superconductores llamados también cupratos, los cuales contienen a los superconductores con más alta Tc.

En el 2008, con el descubrimiento de que el compuesto $\text{LaAsO}_{1-x}\text{Fx}$ presentará superconductividad a 26K [26] no sólo aparece una nueva familia de superconductores de alta Tc, a su vez se rompe la creencia de que el hierro es un antagonista en contra de la superconductividad [5, 6].

2.2.1. Pnictidos de Hierro

Los superconductores a base de Hierro tienen como base un plano FeAs intercalado con otras capas y presentan varias propiedades únicas, tales como: robustez a la impureza, alto campo crítico superior y excelentes límites de grano.

Se han encontrado seis familias de este tipo de compuesto, llamadas: 11, 111, 122, 1111, 32522 y 21311 (o 42622), cuyos nombres se derivan de sus fórmulas (Figura 2.6). Estos materiales, al igual que en los superconductores de alta T_c , presentan un estado anti ferromagnético (AF) y se puede obtener superconductividad cuando los compuestos madre son dopados por electrones o huecos. Hay tres tipos de dopajes para portadores de carga: Dopaje de electrones mediante una vacancia de oxígeno, dopaje isovalente y dopaje por intercalados [5, 6].

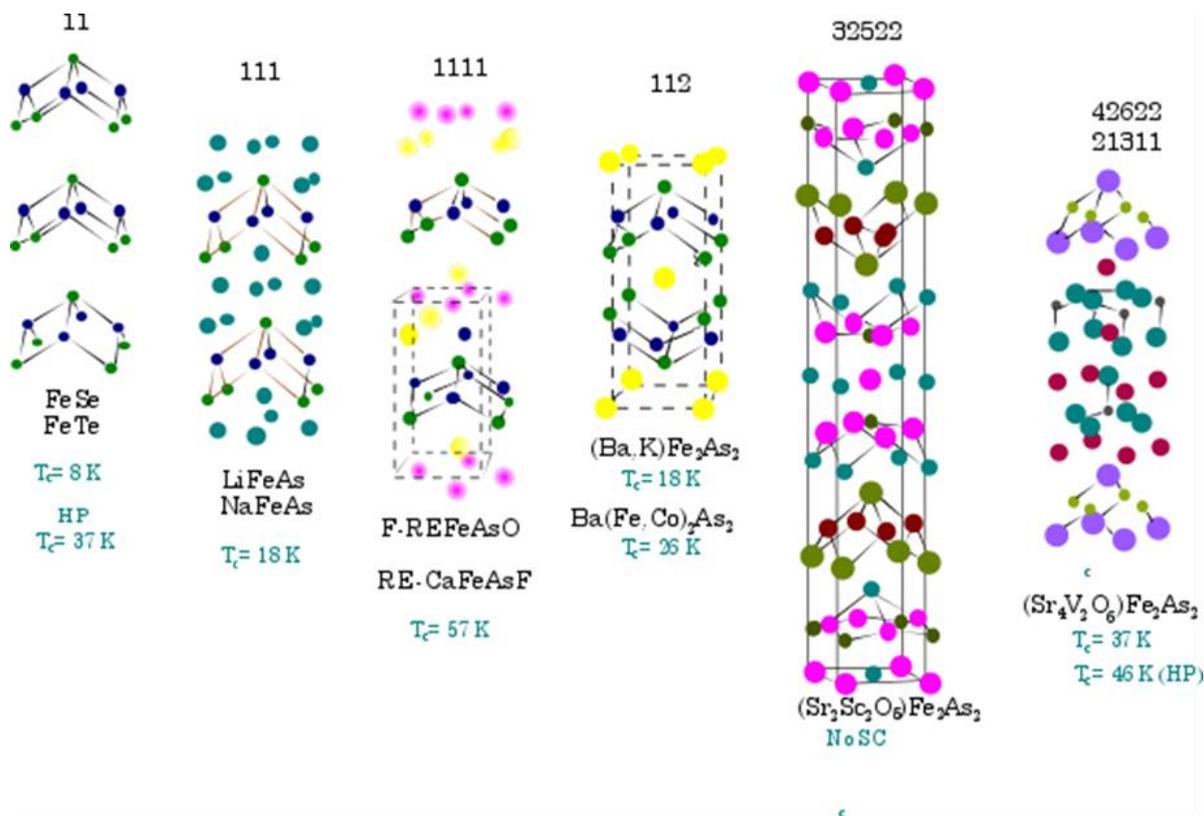


Figura 2.6 Familias superconductoras a base de Hierro [5].

2.2.1.1. Familia 1111

La familia 1111 denominada también de tierras raras tiene la fórmula química general: REFeAsO y como característica una alta pureza policristalina, además de que cristalizan en una estructura tetragonal con un grupo espacial

P4 / nmm en el que las capas Fe-As y RE-O se encuentran intercaladas [27]. La temperatura más alta que presenta esta familia es $T_c=55\text{K}$ en el compuesto de $\text{Gd}_{0.8}\text{Th}_{0.2}\text{FeAsO}$ [28], además parecen tener valores de campo crítico superior (H_{c2}) [10, 11, 27]. Dentro de las cosas más importantes a destacar de los compuestos de esta familia está el hecho de que la familia madre (los compuestos sin dopar) no son superconductores y experimentan una transición de fase estructural, de tetragonal P4/nmm a ortorrómbica Cmma alrededor de los 150 K y una transición de onda de spin o anti ferromagnética (AF) a temperaturas muy cercanas de la transición estructural. Esto es el cambio de momento magnético progresivo, es decir el sistema pasa de tener un momento magnético neto a la disminución o ausencia de este debido al nuevo ordenamiento anti ferromagnético, esto se debe a que los espines de unos electrones apuntan en dirección opuesta a otros, siguiendo un patrón periódico, lo cual es producido por excitaciones elementales del sistema de spin.

Se puede obtener superconductividad en estos compuestos de cuatro formas, la primera de ellas es sustituyendo al átomo de tierra rara, es decir en compuestos de $\text{ReFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ (Re = La, Ce, Pr, Nd, Sm, y Gd); segunda, mediante la deficiencia de oxígeno, ReFeAsO_{1-y} , tercera, por sustitución de un metal de transición en los sitios del Fe, $\text{ReFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{AsO}$ (TM = Co, Ni, Rh e Ir), cuarta, por sustitución de elementos en los sitios de Re o As, por ejemplo $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeAsO}$ o $\text{LaFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$ [14]. Las técnicas por medio de las cuales se ha logrado sintetizar este tipo de compuestos son: reacción de estado sólido a bajas y altas presiones para muestras en volumen, método de flujo para monocristales, polvo en tubo (*Powder In Tube o PIT*) para alambres, y en el caso de películas delgadas vía: epitaxia por haces moleculares (*Molecular Beam Epitaxy MBE*), depósito por láser pulsado (*Pulsed Laser Deposition o PLD*) y MOCVD. [5, 6, 17, 29].

2.3. Técnicas de Caracterización

2.3.1. Difracción de Rayos X.

Los rayos X (por sus siglas en inglés *X-Rays XR*) son radiación electromagnética exactamente de la misma naturaleza que la luz, pero de longitud de onda (λ) mucho más corta, del orden de 10^{-10} m. Estos se producen cuando una partícula cargada eléctricamente con suficiente energía cinética es frenada rápidamente. Habitualmente, los electrones son las partículas utilizadas y la radiación se obtiene en un dispositivo conocido como tubo de rayos X.

Los XR emitidos consisten en una mezcla de diferentes longitudes de onda y la variación de intensidad con λ depende del voltaje del tubo. Esta radiación se denomina radiación continua o blanca, pues está formada igual que ocurre con la luz blanca por muchas longitudes de onda. Cuando el voltaje de un tubo de XR supera cierto valor crítico, aparecen picos estrechos y agudos a ciertas longitudes de onda, superpuestos sobre el espectro continuo, los cuales se denominan líneas características. Estas líneas se agrupan en conjuntos denominados K, L, M, etc. en orden de λ creciente y todas juntas forman el espectro característico del metal usado como blanco. Por lo tanto, mientras que el espectro continuo tiene su origen en la deceleración de los electrones que inciden sobre el blanco de un tubo de XR, el origen del espectro característico está en los átomos mismos del blanco. Para comprender este fenómeno es suficiente considerar un átomo como un núcleo central rodeado por electrones formando capas donde los términos K, L, M... corresponden al número cuántico principal $n=1, 2, 3, \dots$; si uno de los electrones que bombardean el blanco posee suficiente energía cinética puede arrancar un electrón de la capa K dejando el átomo en un estado excitado de alta energía, uno de los electrones en niveles superiores cae inmediatamente en la vacante generada emitiendo energía en el proceso; la energía emitida tiene una λ definida, que es de hecho la radiación K.

Las primeras aplicaciones que tuvieron los XR fueron realizadas sin conocer de fondo la naturaleza de estos, y hoy en día las aplicaciones que estos tienen en el área de la medicina son de suma importancia. Años más tarde se descubrió la naturaleza ondulatoria de los rayos X y la periodicidad de la disposición de los átomos dentro de un cristal, gracias a esto se puede analizar la estructura de un material, conociendo su disposición atómica y molecular, como resultado de la Difracción de rayos X (XRD), que es esencialmente un fenómeno de dispersión.

Los átomos dispersan la radiación incidente en todas direcciones, y en algunas direcciones los rayos dispersados estarán completamente en fase y por tanto se refuerzan mutuamente para formar rayos difractados; para las condiciones particulares descritas en la Figura 2.7 el único haz difractado formado es el que se muestra, es decir, haciendo un ángulo θ de “reflexión” igual al ángulo θ de incidencia, esto sucede primero para un plano de átomos y después para todos los átomos que componen el cristal.

Los rayos dispersados estarán completamente en fase si esa diferencia de fase es igual a un número entero n de longitudes de onda.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.1)$$

Esta relación se conoce como Ley de Bragg y establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción; d es la distancia inter planar, n que se denomina orden de difracción y debe ser un número entero consistente con $\sin(\theta)$ menor o igual que la unidad y es igual al número de longitudes de onda en la diferencia de trayectoria entre los rayos dispersados por los planos adyacentes [30].

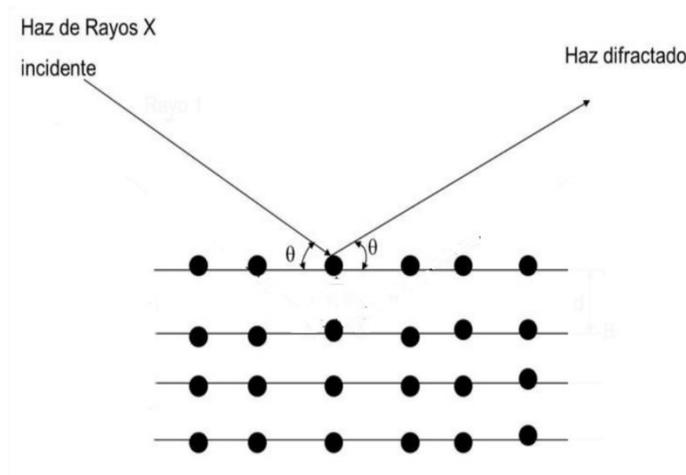


Figura 2.7. Difracción de rayos X por un cristal.

Gracias a este resultado y al hecho de que cada cristal contiene conjuntos de planos paralelos, los cuales están bien definidos y caracterizados por tres índices (hkl), conocidos como índices de Miller, es posible definir unívocamente las distancias inter planares d_{hkl} y con ello identificar la estructura cristalina de cada material. [30]

2.3.2. Microscopio de Barrido con Electrones

El microscopio de barrido con electrones (SEM, por sus siglas en inglés *Scanning Electron Microscope*) es un instrumento capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia mediante un haz fino de electrones de alta energía que escanea la superficie del espécimen punto por punto. Las interacciones complejas entre los electrones del haz y la muestra producen una amplia variedad de radiaciones, una muestra de esta radiación es recogida por un detector para amplificarla y mostrarla en tubo de rayos catódicos (*por sus siglas en inglés Cathode Tube Ray CTR*) como imagen. Usualmente este resultado es de alguna manera sencillo de interpretar, aunque existen situaciones en las cuales será necesario hacer uso de otras herramientas; que incluyen el conocimiento de la óptica-electrónica,

interacciones haz-espécimen, características del detector, relaciones de visibilidad, calidad de señal y procesamiento de señal-imagen para una interpretación apropiada.

Los conceptos básicos y el funcionamiento de los subsistemas son aplicables a todos los SEM, aunque los detalles del diseño óptico-electrónico varían de un fabricante a otro. Las dos componentes principales de un SEM son la columna electrónica y la consola de control. La columna electrónica se constituye a su vez por:

- a) Cañón de electrones. Genera electrones y los acelera a energía en el rango 0.1-30 keV, su propósito es proporcionar un haz estable de electrones de energía ajustable. La mayoría de los SEMs antiguos utilizan emisores termoiónicos de tungsteno o LaB₆, pero cada vez más nuevos microscopios están equipados con fuentes de emisión de campo fría, térmica o Schottky debido a que proporcionan mayor rendimiento, fiabilidad y vida útil.
- b) Lentes electromagnéticas. Colocan y enfocan el haz de electrones en el espécimen ya que el tamaño de punto del haz de electrones que sale del emisor es demasiado grande para producir una imagen aguda.
- c) Sistema de deflexión. La imagen escaneada se forma punto por punto, este sistema hace que el haz se mueva a una serie de posiciones discretas a lo largo de una línea y luego a lo largo de otra línea debajo de la primera, y así sucesivamente, hasta que se genera una "trama" rectangular sobre la muestra.
- d) El detector de electrones. Es el encargado de recoger la señal. La electrónica del sistema detector convierte las señales en cambios de intensidad punto por punto en la pantalla de visualización y produce una imagen.

Las dos señales más utilizadas para producir imágenes SEM son electrones secundarios (SE) y electrones retrodispersados (BSE), los cuales tienen propiedades muy diferentes:

- a) Los electrones retrodispersados son electrones de haz que escapan a la muestra como resultado de dispersión elástica múltiple y tienen una distribución de energía $0 < E_{\text{BSE}} < E_0$, con E_0 la energía del haz incidente, en su mayoría en el rango $(0.7-0.9) E_0$ para un número atómico intermedio y alto.
- b) Los electrones secundarios son electrones de la muestra que proporcionan una pequeña cantidad de energía cinética que resulta de colisiones inelásticas con electrones del haz y son emitidos con energías en el rango $0 < E_{\text{SE}} < 50 \text{ eV}$, con una energía más probable de 3-5 eV, y 90% del total Entre 0 y 10 eV.

Estas características energéticas muy diferentes de la BSE y SE presentan un desafío considerable al diseño de un detector que puede hacer uso de ambas señales. Alternativamente, las diferencias permiten el diseño de detectores que son selectivos para una de las señales y por lo tanto selectivos para propiedades específicas.

El detector estándar Everhart-Thornley (E-T) recoge electrones secundarios y retro dispersados como se muestra en la Figura 2.8 . Las señales SE y BSE se recogen cuando se aplica un voltaje positivo a la pantalla del colector delante del detector. Con un voltaje negativo en la pantalla del colector, se captura una señal de BSE pura porque las señales SE de baja energía son repelidas. Los electrones capturados por el centellador / fotomultiplicador se amplifican a continuación para su visualización en la CRT de visualización [31].

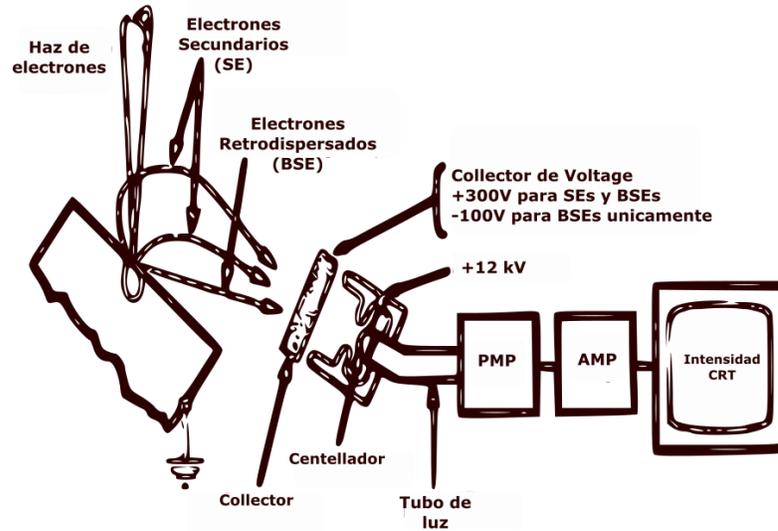


Figura 2.8. Detector E-T [31].

Por otra parte, los electrones del haz interactúan elásticamente e inelásticamente con el espécimen, formando el volumen de interacción limitante (Figura 2.9) del que emergen los diversos tipos de radiación, incluyendo electrones retro dispersados, secundarios y absorbidos, rayos X característicos y bremsstrahlung, radiación catodoluminiscente (fotones de longitud de onda larga en el ultravioleta, visible e infrarrojo).

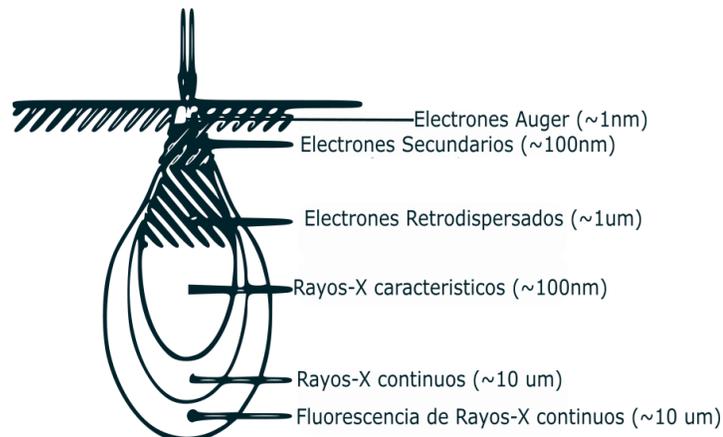


Figura 2.9 Volumen de interacción [31].

2.3.2.1. EDS

El análisis químico en el microscopio de barrido por electrones se realiza midiendo la distribución de energía e intensidad de la señal de rayos X

característicos (RXC) generada por un haz de electrones enfocado. La fuente de CRX son los átomos que conforman el espécimen bombardeado, lo que implica la transferencia de un electrón de la capa exterior a la capa interior ionizada en el átomo, provocando así que la emisión de rayos-X que se obtiene de un material sea muy característica de sus componentes o elementos químicos. Con frecuencia esta emisión se da desde regiones de la superficie o de regiones cercanas, permitiendo realizar un análisis cualitativo o cuantitativo de la superficie de la muestra.

La adquisición de un espectro de CRX consiste en recoger durante un determinado tiempo, normalmente del orden de minutos, los fotones de CRX que proceden de la muestra, esto se realiza por medio de un detector de estado sólido, el cual por cada fotón de CRX incidente produce un pulso de voltaje proporcional a su energía. Estos pulsos son clasificados, medidos y contados, proporcionando como salida el espectro final, lo cual permite identificar los elementos presentes en la muestra.

Es posible usar los rayos X medidos de los elementos identificados para analizar cuantitativamente la composición química con una precisión cercana al 1%. Tras el examen inicial, parecería que el análisis cuantitativo debería ser extremadamente simple. Tal que se considere la proporción de la intensidad de CRX para un elemento dado medido de la muestra, comparándolo con la medida de un estándar, y esa relación debe ser igual a la proporción de concentraciones para un elemento dado de la muestra y el estándar. Esto es que las intensidades de rayos X característicos primarias generadas son aproximadamente proporcionales a las fracciones de masa respectivas de los elementos emisores:

$$C_i \propto I_i \quad 2.2$$

donde, C_i e I_i son la concentración de peso y la intensidad de CRX primaria generada del elemento i . En el análisis cuantitativo, la intensidad se compara

con la intensidad del mismo elemento generado a partir de un estándar, $I_{(i)}$, con una concentración conocida $C_{(i)}$ de ese elemento. La relación entre la intensidad de la muestra y el estándar se conoce como la relación k .

$$\frac{C_i}{C_{(i)}} \propto \frac{I_i}{I_{(i)}} \quad 2.3$$

$$\frac{I_i}{I_{(i)}} = k_i \quad 2.4$$

Debido a la interacción de los CRX generados primarios con los átomos de la muestra, los CRX emitidos tienen una intensidad diferente de la intensidad generada. Este efecto de matriz se tiene en cuenta modificando la ecuación anterior como:

$$\frac{C_i}{C_{(i)}} = k_i [ZAF]_i \quad 2.5$$

donde, $[ZAF]_i$ es el factor de corrección matricial para el elemento i . Sin embargo, la corrección de la matriz depende de la composición de la muestra [31]. Dado que la composición es desconocida antes del análisis, los factores ZAF también se desconocen. Por lo tanto, la concentración C_i se determina mediante iteración. Las relaciones k medidas (k_i) se usan como una primera estimación de las concentraciones y se calculan los factores ZAF . Las concentraciones (C_i) se calculan multiplicando las relaciones k por los factores ZAF correspondientes calculados en el último paso. A continuación, se calcula un nuevo conjunto de factores ZAF utilizando los valores C_i obtenidos en el último paso, y las concentraciones se vuelven a calcular multiplicando los ZAF con las relaciones k originales. El proceso se repite hasta que el C_i calculado no cambie con respecto al paso anterior. La corrección del número atómico, Z , la corrección de absorción A , y la corrección de fluorescencia F son los tres constituyentes de la corrección de la matriz.

La corrección a Z depende de los números atómicos promedio de la muestra y el estándar. Es una función del factor de electrones retro dispersados (R) y del poder de frenado del electrón (S). Donde R es la relación entre el número de rayos X generados realmente y el número de rayos X generados si no hubiese retro dispersión y S es directamente proporcional al número de electrones que rodean a cada núcleo atómico.

La corrección de A se debe a que los rayos X tendrán que pasar por una cierta cantidad de materia y el proceso de absorción fotoeléctrica disminuirá la intensidad de estos. Se pueden tomar dos enfoques para calcular el efecto de absorción, un enfoque requiere el cálculo directo de la generación de rayos X y la cantidad de absorción de estos en la muestra y estándar para cada elemento i . El segundo enfoque primero considera la producción de CRX y luego suma el efecto de la absorción del elemento i desde varias profundidades en la muestra hasta la superficie de la muestra.

La fluorescencia de rayos X primarios se produce como consecuencia de la absorción fotoeléctrica de los mismos a medida que el átomo se relaja desde un estado excitado. Estas radiografías secundarias pueden ser generadas tanto por rayos X característicos como continuos. La corrección de fluorescencia F tiene en cuenta (1) la generación de rayos X de elemento- j en la muestra del haz de electrones, (2) la absorción de los rayos X de elemento- j a medida que se propagan a través de la muestra y producen rayos X fluorescentes del elemento i y (3) la absorción del elemento i como elemento- i -rayos-x deja la muestra. La fracción adicional de rayos X producida por la fluorescencia del elemento i por el elemento j representa la corrección de fluorescencia F [31, 32].

Capítulo 3. Metodología

En este trabajo de tesis se propone obtener películas delgadas de SmFeO_x como precursoras a películas superconductoras del compuesto $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ mediante la técnica MOCVD. Para ello se propone seguir un proceso de dos etapas; la primera consiste en la construcción de un reactor de CVD a baja presión, la segunda es la síntesis de las películas de SmFeO_x en el reactor construido y la caracterización de dichas películas.

3.1. Diseño y construcción de un reactor de CVD.

En este apartado se describe el proceso de diseño y construcción del equipo dividido en sus tres componentes principales; sistema de suministro de vapor químico, reactor de CVD o cámara de reacción y sistema de gas de escape.

Algunos factores que se consideraron para el diseño y construcción del reactor son; los precursores a utilizar, los requerimientos para conseguir un depósito uniforme, así como los recursos y herramientas disponibles.

3.1.1. Sistema de suministro de vapor químico.

Este sistema se compone a su vez por el sistema de control de temperatura para la evaporación de los precursores y el sistema de control para la alimentación del gas de arrastre.

Para la evaporación controlada de los precursores se utilizan calentadores de resistencia eléctrica tipo banda, controlador de temperatura (Autonics TC4S), y relevadores de estado sólido (Autonics SR1). Fue necesario, para este sistema, elaborar termopares tipo k y construir un gabinete de acrílico, en la cual se colocaron y realizaron las conexiones eléctricas entre los componentes mencionados.

Por otra parte, para controlar la cantidad de gas a suministrar se integró el sistema de control de la alimentación del gas de arrastre que consta de un

tanque de gas, un manómetro de alta a media presión, un flujómetro y una conexión a la cámara de reacción, cabe mencionar que esta última es un conector macho-hembra de acero inoxidable con entrada de 1.25 cm y salida de 0.79 cm, que permite la transferencia del gas de arrastre hacia el interior del reactor, este conector se maquinó en el Laboratorio de Tecnología Avanzada de Manufactura de la UTM.

3.1.2. Reactor de CVD.

El reactor de CVD consta de una cámara de reacción cilíndrica-horizontal con el propósito de obtener un flujo laminar, un soporte para el sustrato en forma de cuña a fin de conseguir revestimientos uniformes, y un sistema de calefacción por radiación IR con control de temperatura.

El diseño general del reactor (Figura 3.1) consiste en dos tubos de cuarzo, fungiendo uno como pared de la cámara de reacción, sellado por un par de bridas (a) una a cada extremo, y otro como confinador de reacción (d y b respectivamente); un tubo cilíndrico de grafito que funciona como suscepto(c), y un sistema de calefacción con control de temperatura (e).

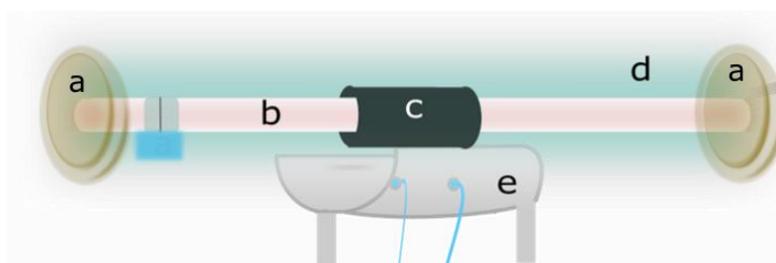


Figura 3.1. Diseño del reactor de CVD

Las paredes del reactor y el confinador se eligen específicamente de cuarzo, esto se debe a que el material es transparente a un gran rango de la radiación electromagnética, en particular al IR y visible, tiene una baja

conductividad térmica, alta resistencia a la temperatura y a sustancias corrosivas [33] .

El soporte para substratos consta de una cuña de grafito con 10° de inclinación, la cual cuenta con dos canaletas cuadradas en su superficie, de 1 cm por lado y 0.5 cm de espesor cada una, ahí se insertan los substratos (Figura 3.2). Dicha cuña fue maquinada en el Laboratorio de Tecnología Avanzada de Manufactura utilizando una fresadora CNC.

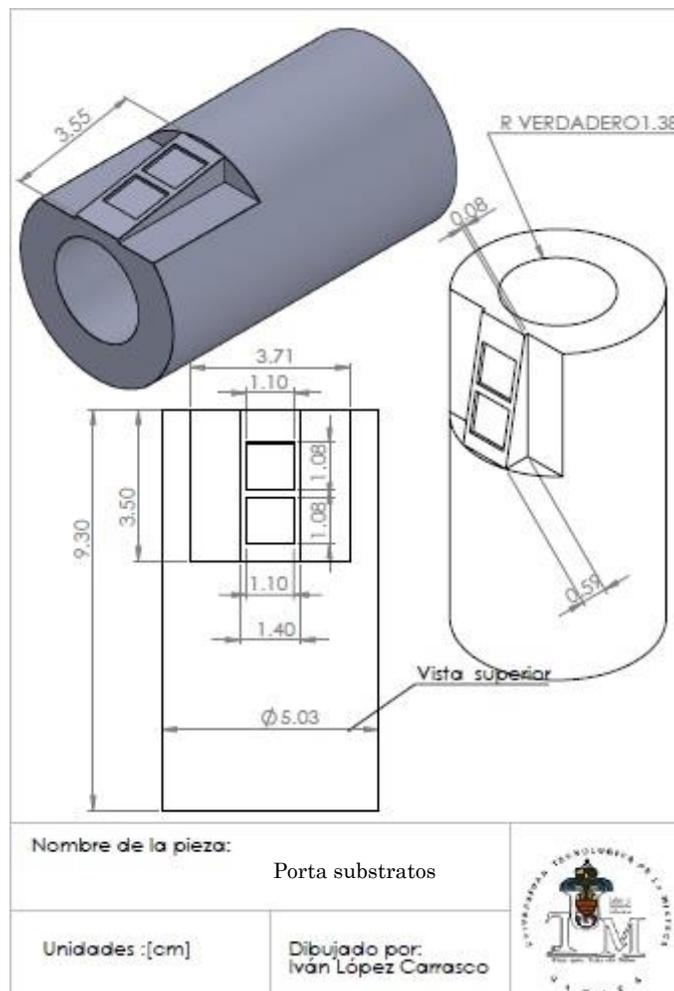


Figura 3.2 Diseño del porta substratos.

El sistema de calefacción por radiación IR se conforma por un conjunto de ocho lámparas que emiten en el infrarrojo, un cilindro de grafito que absorbe la

radiación producida (susceptor), un circuito electrónico a base de relevadores, un software de control de temperatura, y un concentrador con sistema de enfriamiento.

El susceptor fue elaborado a partir de un tubo de grafito, fue elegido de este material en particular debido a que éste presenta una eficiencia en la absorción de radiación IR de hasta el 98% [34], el tubo se cortó para obtener susceptores de 15 cm de largo con diámetro externo de 5.08 cm y diámetro interno de 2.54 cm. Una vez finalizado este proceso se realizó una perforación en el centro de la pared de 0.3 cm con una profundidad de 5 cm. Este proceso fue llevado a cabo con la finalidad de ingresar un termopar tipo K que permita censar la temperatura a la que se encontrará. Los sensores de temperatura tipo K están constituidos de una aleación de 90% de níquel y 10% de cromo (chromell) en el conductor positivo y un conductor compuesto de 94% de níquel, 2% de Aluminio, 3% de manganeso y 1% de Silicio (alumel) como elemento negativo. Este termopar puede medir temperaturas de hasta 1200° C. Se utiliza con mucha frecuencia en los hornos de tratamientos térmicos. [35]

El concentrador con sistema de enfriamiento consiste en un reflector con geometría semicircular con canales en su interior que permite el paso de refrigerante, el cual es bombeado por un recirculador refrigerado por aire. En la Figura 3.3 se presenta el esquema del concentrador. La finalidad de este componente es que la radiación producida por las lámparas sea concentrada en el susceptor y el sistema de refrigeración evite un sobrecalentamiento del concentrador.

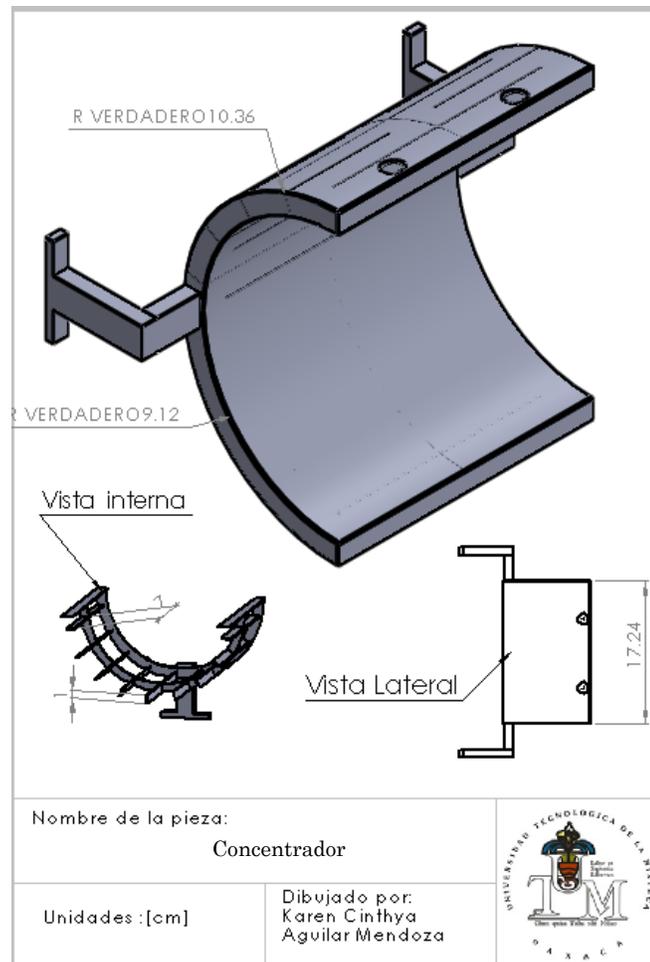


Figura 3.3 Diseño del concentrador con sistema de enfriamiento.

El sistema de control de temperatura consiste en un circuito electrónico a base de relevadores de estado sólido que alimentan las lámparas de radiación infrarroja y un software de control tipo on-off.

Para el diseño del software de control de temperatura se tomaron en consideración los siguientes requerimientos: ir de una temperatura a otra a una velocidad controlada y mantener una temperatura fija durante determinado tiempo solo preniendo y apagando las lámparas de radiación infrarroja. A propósito de facilitar el proceso, este se dividió en tres etapas; calentamiento, enfriamiento y temperatura fija. Además, fue necesario considerar también la

potencia de radicación y la eficiencia reflexión y de absorción del sistema de calefacción.

Para el proceso de calentamiento se varió el tiempo de encendido y apagado de las lámparas para alcanzar velocidades de 25°C a 50°C por minuto. Mientras que para el proceso de enfriamiento se varió dichos tiempos para velocidades de 3°C a 10°C sobre minuto.

El rango de temperaturas que se consideró para el proceso de temperatura fija es de 200°C a 500°C , debido a que en este rango suelen descomponerse los materiales metal orgánicos. Para realizar este proceso se fijó una cota de $\pm 1^{\circ}\text{C}$ y se realizó un análisis por casos para regular y disminuir la oscilación en dicho rango.

3.1.3. Sistema de tratamiento de gas efluente o sistema de escape.

Consiste de una bomba mecánica (Con una velocidad de bombeo de $25.7\text{ m}^3.\text{h}$), un medidor de presión (MKS 600) y un sensor de presión (626A 13TDE con escala máxima de 1000 Torr), este sistema permite trabajar a presiones de 17 o 640 Torr y se encarga del desalojo de los gases generados durante el proceso de depósito.

3.1.4. Otros componentes.

Se realizó el maquinado de los soportes del reactor, teniendo una base fija y una base movable que permite ajustar de manera precisa el reactor.

Otra pieza maquinada fue un coplee de nylomaq B para el tubo interno de cuarzo, esto con el fin de fijar el tubo a la brida del reactor. Cuyas dimensiones son: uno de los extremos con diámetro interno de 2.54 cm y 3.17 cm de diámetro externo, mientras en el otro tiene una rosca interna de 1.24 cm.

Asimismo, fue necesario el maquinado de herramienta de apoyo, como lo fue un machuelo, ya que no se encontró de forma comercial.

3.2. Crecimiento de películas delgadas

Para el crecimiento de películas delgadas fueron utilizados los precursores metal-orgánicos $\text{Fe}(\text{acac})_3$, también denominado hierro III, y samario tris (2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanedionato). Los cuales tienen una masa molar de 353.17 y 700.16 g/mol además de una temperatura de fusión de 182°C y 192°C a presión atmosférica respectivamente. Para llevar a cabo el proceso de depósito, los precursores son calentados directamente y llevados a la superficie del sustrato por medio de un gas de arrastre (Figura 3.4), siendo nitrógeno el gas utilizado para este proceso.

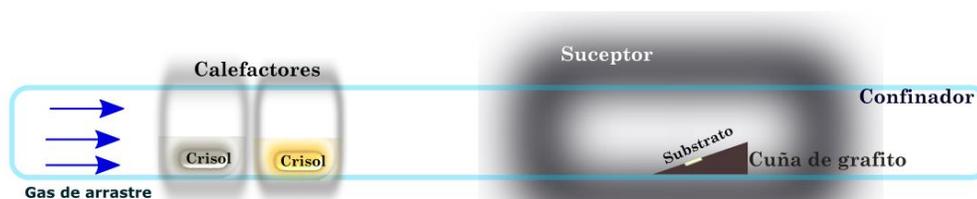


Figura 3.4 Diagrama de proceso de depósito de MOCVD.

Se denominará T_{Sm} a la temperatura del crisol que contiene al compuesto de samario, T_{Fe} a la temperatura del crisol que contiene al compuesto de hierro, T_s a la temperatura del sustrato, \dot{V}_N al flujo de nitrógeno dentro del reactor, P_R a la presión base dentro del reactor y R_m a la razón molar entre el compuesto de Sm y el compuesto de Fe.

La limpieza del sustrato consiste en sumergir el sustrato secuencialmente en extrán, agua destilada, acetona y alcohol. Dejándolo sumergido en alcohol hasta el momento de ser utilizado.

Después de llevar a cabo cada depósito se realizaron análisis de SEM y EDS a cada muestra con la finalidad de conocer la morfología y composición química de las películas.

Con respecto al primer grupo de experimentos, se consideraron los valores obtenidos en [14], teniendo fijos los parámetros $R_m=1$ y $P_r \sim 20$ Torr y variando los demás parámetros (T_s , T_{Sm} , T_{Fe} y \varnothing_N).

Debido a que no se obtuvieron los resultados esperados, se planteó un segundo grupo de experimentos con la finalidad de encontrar la temperatura de evaporación adecuada del compuesto de hierro para depósitos de 90 minutos a un flujo de $\varnothing_N \approx 0.97$ l/min. Los depósitos se realizaron sobre sustratos de vidrio con una dimensión de 1 cm por lado aproximadamente, depositando únicamente el compuesto hierro III.

Posteriormente se realizó otro conjunto de experimentos en el que se depositaron ambos compuestos (Fe y Sm) sobre sustratos de vidrio, variando únicamente T_{sm} y R_m , y dejando fijo los demás parámetros (T_{Fe} , $P_R=17$ Torr y $\varnothing_N=1.17$ l/min).

Bajo las mismas condiciones del conjunto de experimentos anterior se realizó el depósito ahora sobre sustratos de Lantano de aluminio (LaAlO_3), con una orientación (111), y una dimensión aproximada de 0.5 cm por lado, realizando un ajuste final a T_{sm} para corregir las variaciones en la estequiometría de las películas debido al cambio de sustrato.

Por último, como resultado de los análisis de EDS sobre las películas se determinó que estas contenían en exceso elementos no deseados, tales como carbono y oxígeno, resultados esperados debido a la naturaleza de la técnica de crecimiento y acorde con los resultados reportados en [14], haciendo uso de los resultados de la referencia anterior, se decidió realizar sobre éstas tratamientos térmicos a $850^\circ\text{C}/6$ h bajo una atmósfera cuasiestática al 92%N 8%H a presión atmosférica.

Capítulo 4. Resultados

4.1. CVD

Se construyó e implementó un equipo de CVD funcional, el cual se muestra en la Figura 4.1 donde (a) es el suministro de vapor químico, (b) reactor CVD y (c) sistema de gas efluente.

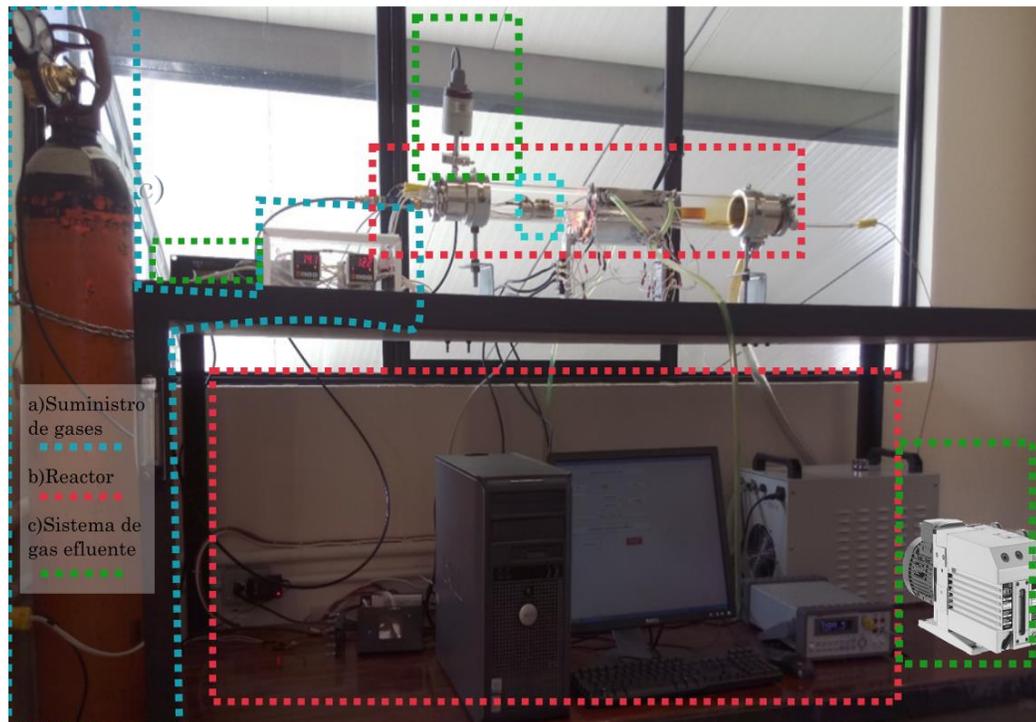


Figura 4.1 Equipo CVD

La Figura 4.2 muestra con más detalle el gabinete que contiene el sistema de control de calefacción de los precursores, en la cual se encuentran los controladores de temperatura y las conexiones eléctricas necesarias para interconectar estos con los calefactores y termopares.



Figura 4.2. Sistema de Calefacción para los precursores.

El conector macho-hembra maquinado para el sistema de alimentación del gas de arrastre, el cual permite la entrada de flujo de gas hacia la cámara de reacción se muestra en la Figura 4.3.



Figura 4.3. Conector macho-hembra.

A continuación, se muestra el soporte para substratos que fue maquinado, Figura 4.4, en forma de cuña con inclinación de 10° y canaletas de 1 cm por lado y 0.5 cm de profundidad en las cuales se insertan los substratos.



Figura 4.4 Porta substratos en forma de cuña.

El concentrador con sistema de enfriamiento elaborado con base al diseño de la Figura 3.3 se muestra en la Figura 4.5a. En la parte frontal de dicho concentrador se encuentran los soportes que permiten montar las lámparas de radiación infrarroja. Así mismo se presenta en la Figura 4.5b el recirculador refrigerado por aire.

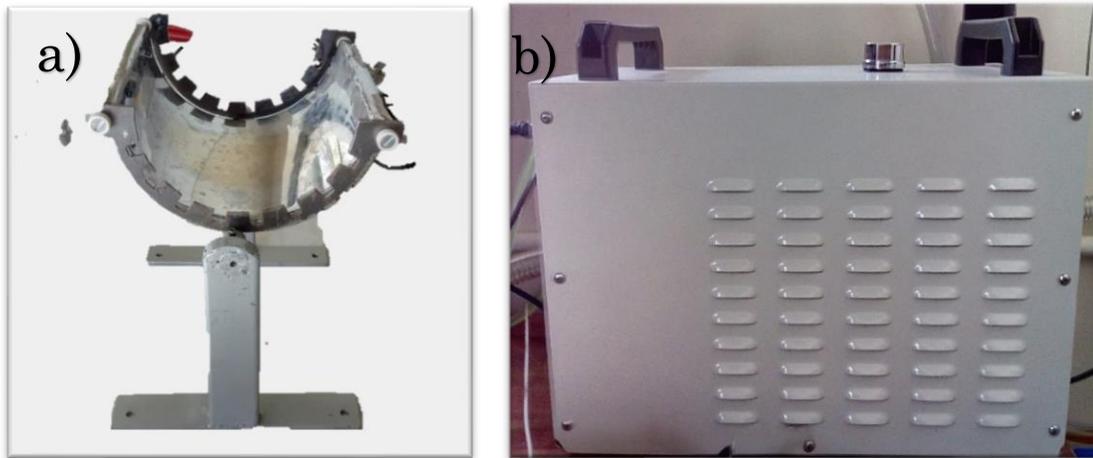


Figura 4.5 Concentrador con sistema de enfriamiento.

Los soportes del reactor elaborados se muestran a la izquierda de la Figura 4.6, donde a) corresponde al soporte fijo y b) al soporte móvil. Al mismo tiempo se presenta en la Figura 4.6c) el coplee de nylomaq que funge como soporte del confinador del reactor. La Figura 4.6d) es el machuelo elaborado con la finalidad de realizar rosca interna a algunas piezas del sistema.

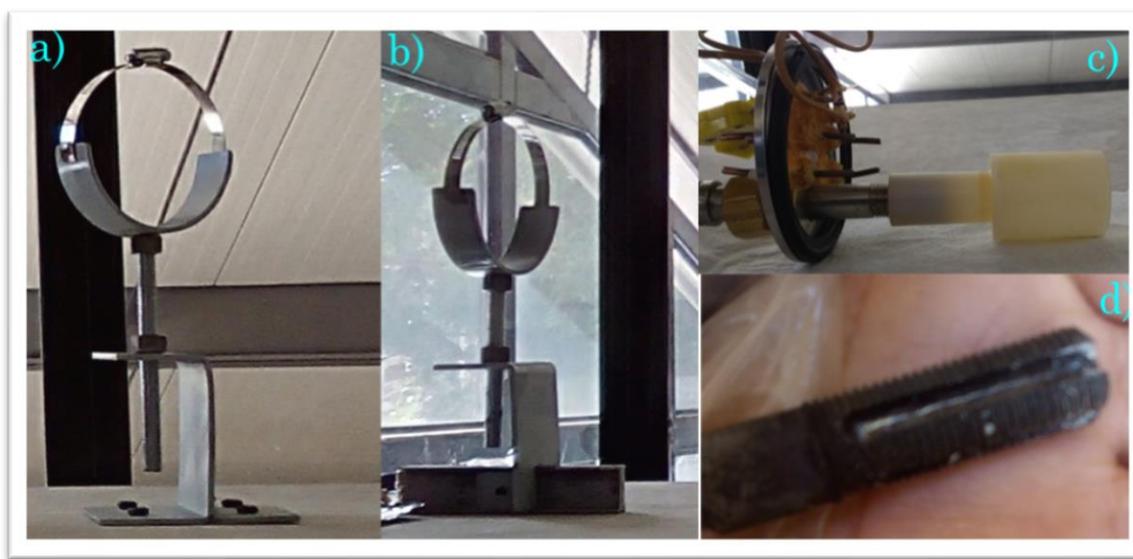


Figura 4.6 Otros componentes del reactor

Finalmente, en la Figura 4.7 se muestran las gráficas del comportamiento de la temperatura del sistema de calefacción, este es controlado a través del software diseñado, el cual permite el calentamiento y enfriamiento del sustrato a una velocidad controlada, así como la permanencia a una temperatura fija durante un tiempo determinado (Figura 4.7a). En la Figura 4.7b se observa el proceso de calentamiento con una velocidad de $25^{\circ}\text{C}/\text{min}$, en la Figura 4.7c se analiza el proceso de temperatura fija a 400°C durante 90 minutos, en el cual se observa una oscilación total aproximada de 1°C . Y la Figura 4.7d nos presenta la gráfica de enfriamiento a una velocidad de $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

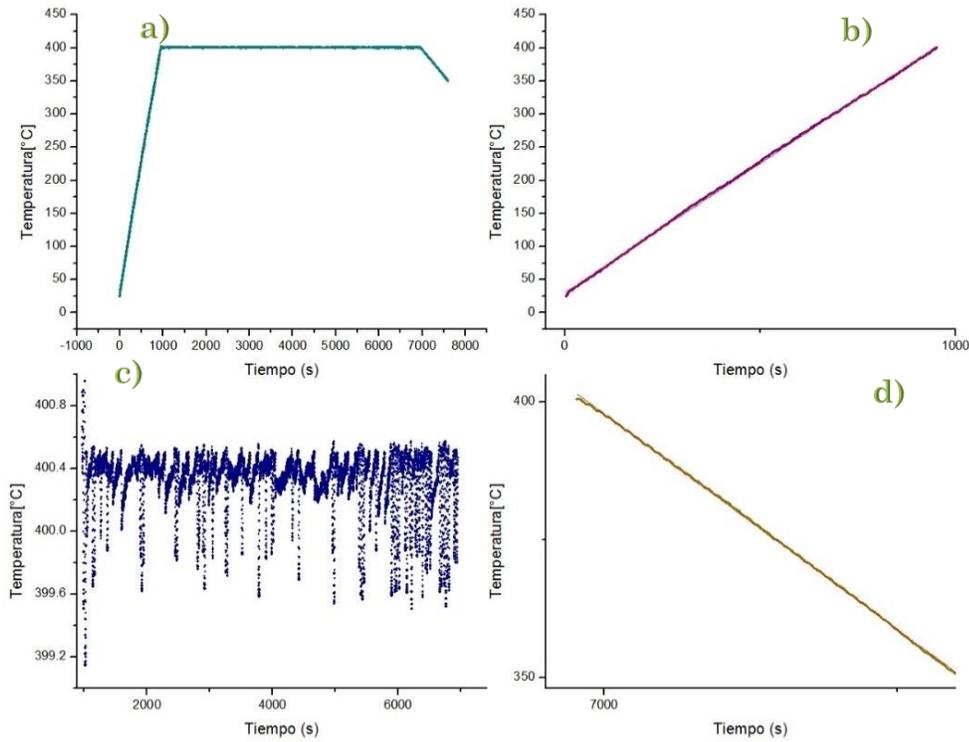


Figura 4.7 Graficas de comportamiento del software que controla la temperatura durante los procesos de calentamiento, temperatura fija y enfriamiento.

4.2. Películas delgadas de SmFeO_x

Para el primer grupo de experimentos se inició con una presión base constante dentro de la cámara de reacción de 20 Torr, una razón molar $R_m=1$ fija, variando los parámetros T_s , T_{Fe} , T_{sm} y ϕ_N obteniéndose el siguiente conjunto de resultados registrados en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1 Resultados obtenidos para el primer grupo de experimentos con $R_m=1$ y $P_R=20$ Torr.

Película	$T_{Sm}(^{\circ}C)$	$T_{Fe}(^{\circ}C)$	$T_s(^{\circ}C)$	$\phi_N(l/min)$	Fe[Atómico]	Sm[Atómico]
P01	168	165	420	0.57	96.41	3.59
P02	168	158	420	0.43	97.95	2.05
P03	171	158	400	0.78	88.84	11.16
P04	175	154	400	0.97	83.73	16.27

Los resultados obtenidos discrepan de los reportado en [14] pues no arrojan una estequiometría $[\text{Fe}]: [\text{Sm}]=1$, más aún se observa que conforme se aumenta la temperatura de evaporación de los precursores el tiempo de consumo de estos disminuye, siendo este tiempo menor a 20 minutos, resultando en consecuencia películas muy delgadas. La diferencia en los resultados se debe al cambio en el valor de la presión base de la cámara a la que se realizan los depósitos en cada caso. Basados en la experiencia adquirida se decidió buscar una temperatura adecuada tal que el tiempo de consumo del compuesto hierro III se encuentre alrededor de los 90 minutos. Además, como se puede observar la incorporación de Sm es mayor para $T_s=400^\circ\text{C}$ y $\dot{V}_N=0.97$ l/min, entonces estos se eligen como parámetros fijos adicionales para la búsqueda de la temperatura de evaporación de hierro III.

En la Tabla 4.2 se reportan los tiempos de evaporación para el compuesto de hierro III a diferentes temperaturas bajo las condiciones; $T_s=400^\circ\text{C}$, $\dot{V}_N=0.97$ l/min y $P_R=17$ Torr.

Tabla 4.2 Temperaturas de evaporación para el compuesto hierro III bajo las condiciones $T_s=400^\circ\text{C}$, $\dot{V}_N=0.97$ l/min y $P_R=17$ Torr.

Película	$T_{\text{Fe}}(^{\circ}\text{C})$	Tiempo (min)
$P_{\text{Fe}01}$	165	15
$P_{\text{Fe}02}$	144	20
$P_{\text{Fe}03}$	138	40
$P_{\text{Fe}04}$	122	90

De los resultados mostrados en la Tabla 4.2, se puede concluir que la temperatura de evaporación adecuada para lograr el objetivo de un tiempo de consumo aproximado a los 90 min para el compuesto hierro III es de 122°C bajo las condiciones: $T_s=400^\circ\text{C}$, $\dot{V}_N=0.97$ l/min y $P_R=17$ Torr. En consecuencia, se emplearon estos parámetros como fijos para realizar depósitos de ambos compuestos (hierro III y Sm Tris) sobre sustratos de vidrio en la búsqueda de

películas de óxido de Fe-Sm con una relación estequiométrica 1:1. Los parámetros variables para este caso son T_{Sm} y R_m , además se fija el valor de \emptyset_N igual a 1.17 l/min con la finalidad de incorporar mayor cantidad de Sm a las películas. La Tabla 4.3 muestra la composición atómica relativa de un conjunto de películas crecidas bajo las condiciones antes mencionadas en sustratos de vidrio.

Tabla 4.3 Composición química de las películas de óxidos de Fe-Sm sobre sustratos de vidrio bajo las condiciones: $T_{Fe}=122^\circ\text{C}$, $\emptyset_N=1.17$ l/min y $P_R=17$ Torr.

Película	$T_{sm}(^\circ\text{C})$	R_m	Fe[Atómico]	Sm[Atómico]
P05	131	1	63.44	36.56
P06	151	1	76.30	23.70
P07	141	0.75	48.68	51.32

Para $T_{Sm}=131^\circ\text{C}$ la tasa de evaporación del compuesto es insuficiente para lograr incorporar el Sm a la par del Fe, mientras que para $T_{Sm}=151^\circ\text{C}$ la tasa de evaporación es tan alta que ocasiona una saturación del compuesto en la capa límite, provocando una menor incorporación de Sm. Mientras que $T_{Sm}=141^\circ\text{C}$ permite la evaporación del compuesto adecuada para obtener una relación estequiométrica muy próxima a la deseada, $[\text{Fe}]:[\text{Sm}]\approx 1$.

Finalmente, tomando los parámetros bajo los cuales se obtuvieron la relación estequiometria 1:1 para el Fe: Sm, se realizaron los depósitos sobre sustratos de LaAlO_3 ajustando T_{Sm} . Los resultados se muestran en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4 Composición química de las películas de óxidos de Fe-Sm sobre sustratos de LaAlO_3 con $T_{Fe}=122^\circ\text{C}$, $T_s=400^\circ\text{C}$, $\emptyset_N=1.17$ l/min y $P_R=17$ Torr como parámetros fijos.

Película	$T_{sm}(^\circ\text{C})$	Fe[Atómico]	Sm[Atómico]
P08	141	29.14	70.83
P09	143	49.37	50.63

Al reproducir el proceso de depósito con los parámetros establecidos para la película P07 sobre el sustrato de LaAlO_3 , la relación estequiométrica Fe: Sm

se modificó incorporándose una mayor cantidad de Sm, esto se debe al cambio de sustrato lo cual nos indica que la cinética en superficie es un factor preponderante en el depósito de este material bajo estas condiciones; así, el sustrato de LaAlO_3 permite mejor adición del compuesto de Sm debido a su estructura cristalina la cual contiene un elemento de perteneciente a la misma familia del Sm (los lantánidos).

Los resultados a destacar hasta el momento es que con este procedimiento se ha logrado obtener películas precursoras con una estequiometría relativa $[\text{Fe}]/[\text{Sm}] = 1$ y a su vez se ha vuelto más eficiente el proceso de depósito, pues a diferencia de lo reportado en la literatura el gasto del precursor de samario tris (con valor comercial elevado) es menor, además con base en la variación estequiométrica debida únicamente al cambio de sustrato se puede concluir que la cinética de reacción de superficie juega un papel preponderante en la incorporación y formación del material. Esta información es de suma importancia, pues indica que modificando las condiciones termodinámicas del depósito es posible realizar crecimientos epitaxiales.

Las micrografías de la Figura 4.8 corresponden a la película P07, exhiben la morfología típica de las películas, la cual es lisa y homogénea. Los cúmulos esféricos muestran estequiometría similar al resto de la superficie según estudios puntuales de EDS realizados sobre ellos.

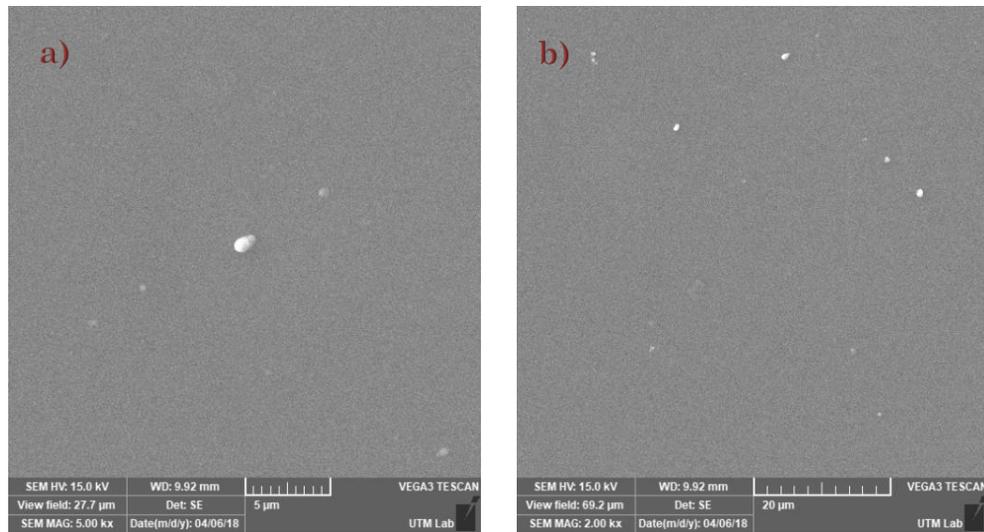


Figura 4.8. Micrografías a a) 5000 aumentos y b) 2000 aumentos respectivamente correspondientes a la película P07.

Las micrografías de la Figura 4.9 correspondientes a la película P09 muestran que el cambio de substrato de vidrio a LaAlO_3 no afecta en la morfología de las películas obtenidas, ya que se mantiene lisa y homogénea y los cúmulos esféricos continúan mostrando una estequiometría similar al resto de la superficie.

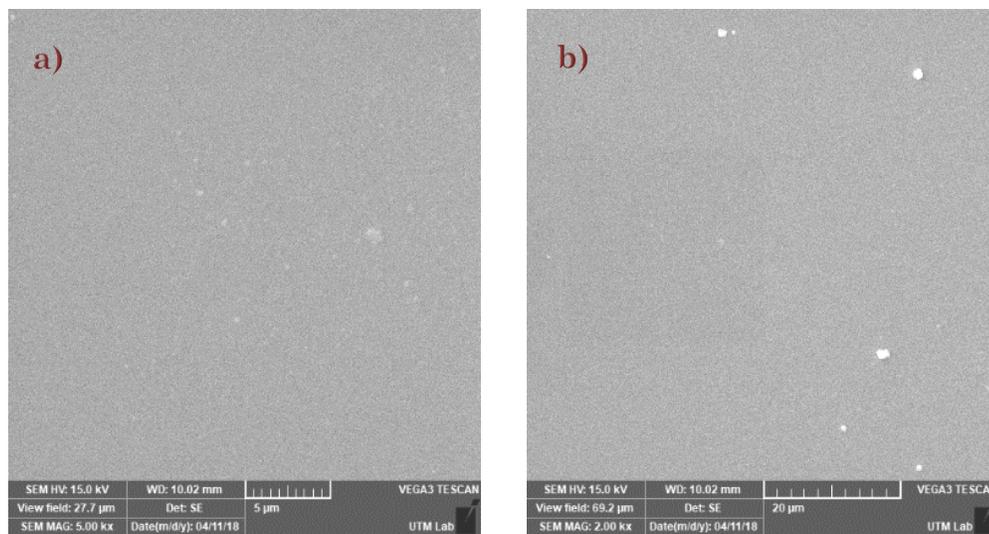


Figura 4.9 Micrografías a a) 5000 aumentos y b) 2000 aumentos respectivamente correspondientes a la película P09.

La Figura 4.10 muestra el espectro de EDS correspondiente a la película P09, el cual exhibe de manera cualitativa que las películas contienen un alto contenido de carbono y de oxígeno, estos resultados eran de esperarse pues son típicos de la técnica de crecimiento utilizada [13].

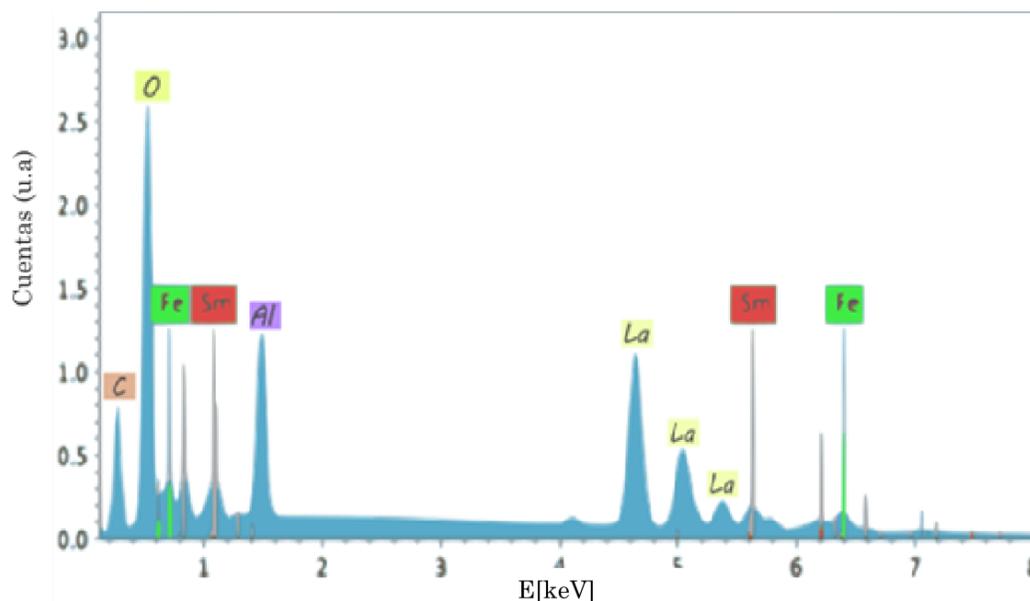


Figura 4.10 Espectro de EDS para la película P09.

El difractograma de rayos-X de la Figura 4.11 correspondientes a una película obtenida bajo condiciones de crecimiento tales que la estequiometría relativa $[\text{Fe}]/[\text{Sm}] = 1$, indica que la muestra es amorfa, ya que no se distingue un patrón de difracción definido.

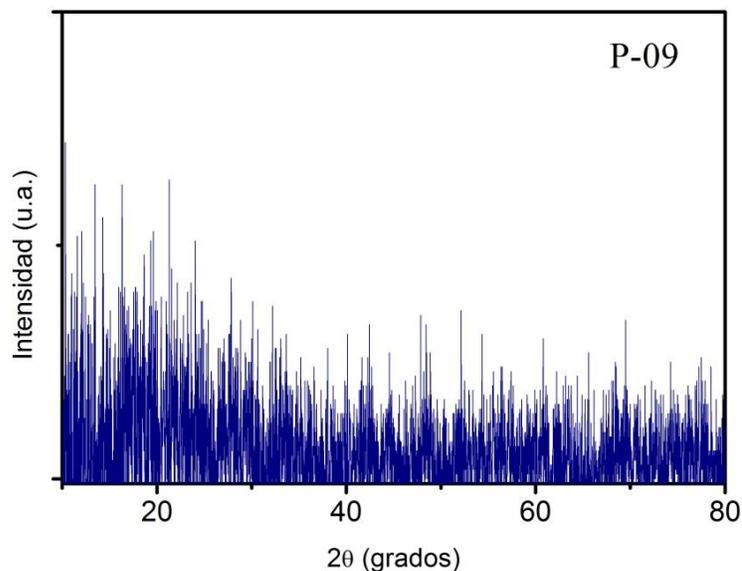


Figura 4.11 Difractograma de Rayos-X bajo condiciones óptimas para una película con composición atómica relativa $[Sm]/[Fe]=1$.

Como ya se mencionó existe contaminación de C y un exceso de O en las muestras, lo cual llevó a realizar un tratamiento térmico con la finalidad de reducir la cantidad de estos elementos. Para monitorear la evolución tras este proceso, la muestra P09 fue sometida nuevamente a experimentos de EDS y XRD. La composición atómica de [Fe] y [Sm] correspondientes a antes y después del tratamiento térmico para dicha muestra se reporta en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5 Composición atómica, [Fe] y [Sm] de la película P09 antes y después de un tratamiento térmico a 850°C/6 horas.

Elemento	[Atómico] Inicial	[Atómico] Final
Fe	49.37	48.7
Sm	50.63	51.3

Como puede observarse, después del tratamiento térmico no existe una variación significativa de las concentraciones del Sm y el Fe, pues estas variaciones entran dentro del margen de incertidumbre del equipo de medición. Es importante recordar que el objetivo principal de estos tratamientos es la

reducción de carbono y oxígeno. Como es bien sabido la cuantificación de elementos ligeros por medio de la técnica EDS puede arrojar resultados poco confiables debido a las limitaciones de la técnica, es por eso que la determinación de la reducción en la cantidad de carbono y oxígeno se realizó de forma cualitativa considerando las intensidades de los picos en el espectro de EDS y la proporción que guardan entre sí. Al realizar una comparación de las intensidades del pico de carbono antes y después del tratamiento térmico en los espectros de EDS de las Figura 4.10 y la Figura 4.12, es evidente que existe una reducción considerable en el contenido de carbono, ahora si comparamos las alturas relativas del pico de oxígeno con el pico de hierro, para los espectros antes y después del tratamiento térmico se puede inferir que también existe una reducción en el contenido de oxígeno pues la diferencia entre las alturas de estos picos es menor después haber realizado el tratamiento térmico. Los resultados llevan a establecer que el tratamiento a $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ por un periodo de 6 horas ha sido exitoso, pues sin comprometer la composición inicial de las muestras se logra eliminar el carbono y reducir la cantidad de oxígeno en ellas.

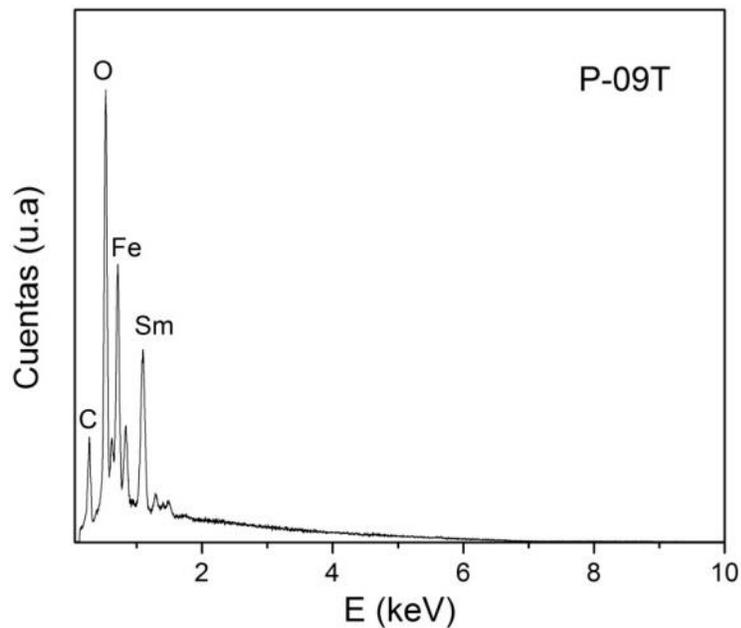


Figura 4.12 Espectro de EDS para la película P09 después del tratamiento térmico a $850\text{ }^{\circ}\text{C}/6$ hrs.

Los resultados de la difracción de rayos-X típicos de una película precursora que ha sido tratada térmicamente con los tiempos descritos en el párrafo anterior son mostrados en la Figura 4.13, en ellos se puede ver que la película recrystaliza en una mezcla de fases de Oxido de Samario (Sm_2O_3) y hierro puro (Fe).

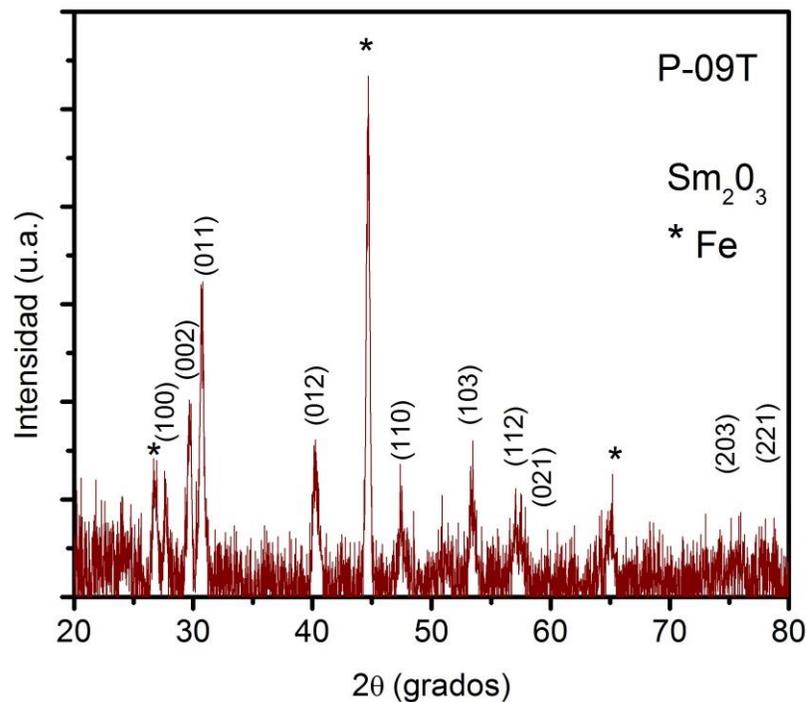


Figura 4.13 Difractograma de rayos-X para una película precursora tratada térmicamente, los picos indexados corresponden a fases de Sm_2O_3 y Fe puro, los picos no indexados pertenecen a una fase no identificada.

La morfología típica de las películas precursoras después de haber sido sometidas a tratamiento térmico se muestra en las micrográficas a distintos aumentos de la Figura 4.14, comparando éstas con las mostradas en la Figura 4.9, que corresponden a películas sin tratamiento térmico, se observa que existe un evidente cambio en la morfología, sin lugar a dudas este cambio está asociado con la recrystalización que sufren las películas durante el tratamiento térmico.

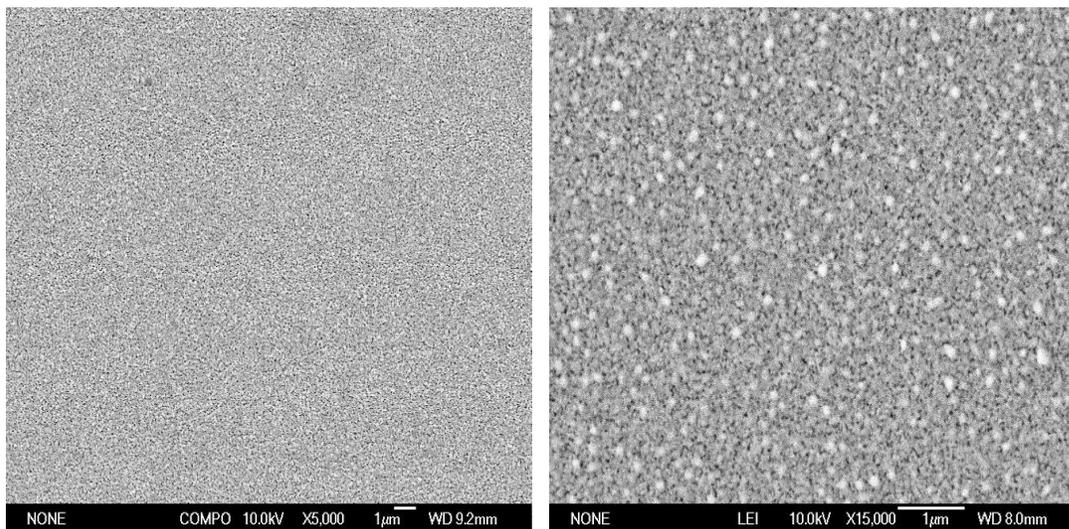


Figura 4.14 Micrografías a 5000 y 15000 aumentos a) y b) respectivamente, típicas de películas precursoras con una relación 1:1 de Sm y Fe después del tratamiento térmico a 850 °C/6 hrs.

Por otro lado, nótese la existencia de al menos dos estructuras en la superficie (cúmulos y piso) pero al hacer un análisis de EDS los resultados indican que la composición atómica relativa $[\text{Sm}]/[\text{Fe}] = 1$ se sigue conservando de manera general.

Capítulo 5. Conclusiones

Con la construcción e implementación de un reactor funcional de CVD de baja presión en la UTM se logra generar tecnología propia y a su vez propiciar la apertura de nuevas líneas de investigación en el área de materiales, y no menos importante en consecuencia directa permitió finalizar con éxito el actual trabajo de tesis.

Mediante el empleo de compuestos metal-orgánicos como precursores químicos, se lograron crecer sobre sustratos de lantano de aluminio (LaAlO_3) orientados en la dirección (111) películas precursoras amorfas que contienen óxidos de Fe-Sm a través de la técnica MOCVD.

Se lograron establecer las condiciones termodinámicas necesarias para la obtención de películas delgadas de óxidos de hierro-samarium con concentraciones atómicas relativas Sm: Fe muy cercanas al 1:1 de forma más eficiente que en lo reportado en la literatura.

De lo anterior se concluye que MOCVD es una técnica de crecimiento viable para la obtención de películas delgadas de óxidos de Fe-Sm que cuentan con las características necesarias para poder ser utilizadas como precursoras en el desarrollo de películas de materiales superconductores basados hierro de la familia “1111”.

Asimismo, se constata que tras realizar un tratamiento térmico adecuado sobre las películas obtenidas por la técnica de MOCVD el contenido de carbono y oxígeno se reduce considerablemente.

Trabajos a futuro.

Generar un procedimiento eficiente para llevar a cabo procesos de difusión de arsénico-flúor sobre las películas de SmFeO_x con bajo contenido de carbono y oxígeno para obtener películas superconductoras de $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ y realizar la caracterización básica de estas.

Referencias y Bibliografía

- [1] H. K. Onnes, "Leiden Communications," pp. 120b, 122c, 124c, 1911.
- [2] J. Bardeen, L. Cooper and J. Schrieffer, Phys. Rev, vol. 106, p. 162, 1957.
- [3] J. Bardeen, L. Cooper and J. Schrieffer, Phys. Rev, vol. 108, p. 1175, 1957.
- [4] J. Bednorz and K. Müller, "Z. Phys. B 64," p. 189, 1986.
- [5] H.-H. Wen and S. Li, "Materials and Novel Superconductivity in Iron Pnictide Superconductors," Annual Reviews Condens. Matter Phys., vol. 2, pp. 121-140, 2011.
- [6] K. Kazuhico and H. Hideo, "Iron-based superconductors: Current status of materials and pairing," Physica C, vol. 514, pp. 399-422, 2015.
- [7] S. Haindl, M. Kitzun and E. Kampert, "Iron pnictide thin films: Synthesis and physics," Phys. Status Solidi B , vol. 254, no. 1, p. 1600341, 2016.
- [8] Francisco Enrique Sánchez-Lafuente Pérez, "Los superconductores," @ntena, pp. 18-26, abril 2012.
- [9] J. Mustre de León, "¿Cómo se pueden atraer dos electrones?," Revista CINVESTAV, pp. 4-10, Abril-Junio 2006.
- [10] S.Sing, J. Shimoyama, A. Yamamoto and A. Ogino, "Temperature and Upper Critical Field in SmFeAsO_{1-x}F_x Synthesized at Low Heating Temperature," IEEE Transactions on Applied Superconductivity , pp. 7300605-7300605, 2013.

- [11] C. Shekhar, A. S. Srivastava and P. Kumar, "Upper critical field, critical current density and thermally activated flux flow in $\text{CaFFe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{As}$ superconductor," *Superconductor Science and Technology*, vol. 25, no. 4, 2012.
- [12] R. Z.A, W. Lu, J. Yang, W. Yi, X. Shen, Z. Li, X. Dong, L. Sun, F. Zhouc and Z.-X. Zhao, "Superconductivity at 55 K in iron based F-doped layered quaternary compound $\text{Sm}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]\text{FeAs}$," *Chin. Phy. Lett.*, vol. 25, p. 2215, 2008.
- [13] K. Choy, "Chemical Vapor Deposition of Coating," *Progress in Materials Science*, vol. 48, pp. 47-170, 2003.
- [14] I. Corrales Mendoza, Tesis: Crecimiento de películas superconductoras basadas en hierro-arsénico de la familia "1111" mediante depósito por vapores químicos metal-orgánicos y procesos de difusión., México, 2015.
- [15] I. R. Corrales Mendoza and A. Conde Gallardo, "Growth of NdFeAsO Films by a Combination of Metal–Organic Chemical Vapor Deposition and Arsenic Diffusion Processes," *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, vol. 24, no. 2, 2014.
- [16] I. Corrales Mendoza and A. Conde Gallardo, "Growth of $\text{NdFe}_{0.88}\text{Co}_{0.12}\text{AsO}$ Films by Metal Organic Chemical Vapor Deposition," *IEEE Transaction on Applied Superconductivity*, 2015.
- [17] A. Conde Gallardo, V. M. Sanchez Resendiz and I. Corrales Mendoza, " $\text{Nd}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ Thin Films Deposited by Chemical Vapor Deposition and Their Arsenic Diffusion," *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, pp. 2849-2852, 2011.

- [18] R. F. Bunshah, Handbook of deposition technologies for films and coatings, New Jersey: Noyes Publications, 1994.
- [19] G. B. Stringfellow, "A Critical Appraisal of Growth Mechanisms in MOVPE," Journal of Crystal Growth , vol. 68 , p. 111—122, 1984.
- [20] C. Jan Otto, "Chemical Vapor Deposition," in Handbook of Deposition Technologies for Films and Coatings, New Jersey, Noyes, 1994, pp. 400-459.
- [21] J. L. Zilco, "Metal Organic Chemical Vapour Deposition: Technology and equipment".
- [22] H. O. Pierson, Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD) Principles, Technology and Applications, United States: Noyes Publications, 1999.
- [23] J. Yinzhu , L. Mingfei and Haizheng S, "Decomposition Behavior of $M(\text{DPM})_n$ (DPM) 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptanedionato," Journal Physics Chemistry, no. 110, pp. 13479-13486, 2006.
- [24] C. Kittel, "Superconductividad," Introducción a la física del estado sólido, Barcelona, REVERTÉ,S.A., 1997.
- [25] J. William D. Callister, "Magnetic Properties," in Materials Science and Engineering, United States of America, John Wiley & Sons, Inc, 2007.
- [26] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano and H. Hosono, J. Am. Chem. Soc. , vol. 130, p. 3296–3297, 2008.
- [27] J. Karpinski, N. Zhigadlo , S. Katrych , Z. Bukowski, P. Moll , S. Weyeneth, H. Keller, M. Tortello, D. Daghero, R. Gonnelli, I. Mag, Y. Fasano, Ø.

- Fischer, K. Rogacki and B. Batl, "Single crystals of $\text{LnFeAsO}_{1-x}\text{Fx}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Nd, Sm, Gd}$) and $\text{Ba}_{1-x}\text{RbxFe}_2\text{As}_2$," *Physica C*, pp. 370-380, 2009.
- [28] Z. Ren, J. Yang, W. Lu, W. Yi, X. Shen, Z. Li, G. Che, X. Dong, L. Sun and F. Zh, "Europhysics Letters," pp. 82, 57002, 2008.
- [29] J. Zhang, L. Jhiao, Y. Chen and H. Yuan, "Universa behavior of the upper critical field in iron-based superconductors," *Frontiers of the physics*, vol. 6, pp. 466-473, 2011.
- [30] B.D.Cullity, *Elements of X-Ray diffraction*, Estados Unidos de América: Addison-Wesley Publishing Company, Inc..
- [31] Joseph I. Goldstein, Charles E. Lyman, Dale E. Newbury, Eric Lifshin, Patrick Echlin, Linda Sawyer, David C. Joy and Joseph R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003.
- [32] N. Chatterjee, "Electron Microprobe Analysis," Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, 2012.
- [33] Moriaki Wakaki, Keikei Kudo and Takeisha Shibuya, *Physical properties and data of optical materials*, Boca Raton: Taylor and Francis Group, 2007.
- [34] F. Reif, "Chapter 9," *Fundamentals of statistical and thermal physics*, McGraw-Hill, 1965, pp. 376-391.
- [35] L. G. Corona Ramírez, G. S. Abarca Jiménez and J. Mares Carreño, *Sensores y actuadores*, Ciudad de México: Grupo Editorial Patria, 2014.