



UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA

INSTITUTO DE FÍSICA Y MATEMÁTICAS

**Crecimiento y caracterización de películas
delgadas de $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$**

TESIS

para obtener el grado de

Ingeniero en Física Aplicada

Presenta

José Iván Olivera Ruiz

Director de Tesis

Dr. Iván René Corrales Mendoza

Huajuapán de León, Oaxaca, enero de 2019

Agradecimientos

Agradezco a la Universidad Tecnológica de la Mixteca, en especial a los miembros del laboratorio de Física, Manufactura y Materiales, por su apoyo directo o indirectamente en el presente trabajo.

A mi director de tesis, el Dr. Iván René Corrales Mendoza, por su apoyo, orientación científica y paciencia a lo largo de la realización de esta tesis.

Mis más sinceros agradecimientos al Dr. Julián Javier Carmona Rodríguez, el Dr. Rafael Martínez Martínez y el Dr. Salomón González Martínez por su ayuda, asesoría y orientación en este trabajo desde el inicio.

Al Dr. Olexander Bondarchuk responsable técnico del laboratorio de microscopía electrónica (laboratorio equipado con recursos 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 mis padres y hermanos, por entender y apoyarme para lograr culminar con éxito mis estudios de ingeniería, con la presente tesis.

Lista de abreviaciones

- MOCVD (por sus siglas en inglés): depósito por vapor químico a partir de fuentes metalorgánicas
- LAO: LaAlO_3
- T_c : temperatura crítica
- SQUID (por sus siglas en inglés): dispositivo superconductor de interferencia cuántica
- CVD (por sus siglas en inglés): depósito por vapor químico
- XRD (por sus siglas en inglés): difracción de rayos-X
- SEM (por sus siglas en inglés): microscopía de barrido por electrones
- EDX (por sus siglas en inglés): espectroscopía dispersiva de energía con rayos-X
- HTS (por sus siglas en inglés): superconductor de alta temperatura crítica

Índice general

Índice de figuras	3
Índice de Tablas	5
Resumen	6
Introducción	8
1. Preliminares	10
1.1. Planteamiento del problema	10
1.2. Justificación	11
1.3. Hipótesis	11
1.4. Objetivos	12
1.5. Metas	12
2. Marco Teórico	14
2.1. Ciencia de materiales	14
2.2. Materiales superconductores	15
2.2.1. Tipos de superconductores	17
2.2.2. Materiales superconductores a base hierro	17
2.2.3. Materiales tipo 1111 (LnFePnO)	18
2.3. Depósito por vapor químico (CVD)	20
2.4. Técnicas de caracterización	25
2.4.1. Microscopía de barrido por electrones (SEM)	26
2.4.2. Espectroscopía dispersiva de energía con rayos-X (EDS)	29

2.4.3. Difracción de rayos X	32
3. Procedimiento experimental	35
3.1. Acondicionamiento del reactor de CVD	35
3.2. Obtención de películas delgadas	38
4. Análisis de resultados	41
5. Conclusiones	48
5.1. Trabajos a futuro	49
Referencias y bibliografía utilizada.	50

Índice de figuras

2.1. Línea del tiempo mostrando lo que se considera fueron los acontecimientos de mayor relevancia a lo largo de la historia en el avance tecnológico de los superconductores.	15
2.2. Visualización de la estructura cristalina del $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ y la definición del ángulo As-Fe-As. Parámetros de red a,b y c.	19
2.3. Estructura cristalina de los compuestos tipo 1111.	20
2.4. Diagrama de flujo del proceso de CVD convencional.	21
2.5. Esquema del proceso de CVD convencional.	23
2.6. a) Componentes de la óptica del SEM convencional. b) Tipos de señales emitidas por la muestra en el SEM tras su interacción con el haz electrónico.	27
2.7. Esquema del volumen de interacción sobre una muestra compacta y el origen de las diferentes señales detectables; Energía del haz de 30 keV).	28
2.8. Diagrama esquemático del proceso de generación de rayos X; K, L, M y/o la(s) capa(s) atómica(s).	30
2.9. Esquema de la deducción de la ley de Bragg.	34
3.1. Esquema del reactor de CVD que se utilizó para el crecimiento de las películas.	36
3.2. Dibujo esquemático del mecanismo interno del reactor.	37
3.3. Dibujo esquemático del crisol de acero inoxidable maquinado.	37
4.1. Micrografías de la muestra P02L a un potencial de 15 kV, vista de campo de $27.2 \mu\text{m}$ y una magnificación de: a) 5.00 Kx b) 15.00 Kx.	42

4.2. Micrografías de la muestra P11L a un potencial de 15 kV, vista de campo de $27.2 \mu m$ y una magnificación de: a) 5.00 Kx b) 15.00 Kx. . .	45
4.3. Resultados obtenidos del análisis de difracción de rayos X de la muestra P05L.	46
4.4. Resultados obtenidos del análisis de EDS de la muestra P07L.	47

Índice de Tablas

I.	Resultados obtenidos mediante el análisis de EDS para el primer conjunto de experimentos; $P = 17$ Torrs, $D_{S-Sm} = 23,9cm$ y $\Phi = 1,17$ l/min.	42
II.	Resultados del análisis por EDS de la variación de presión para el segundo grupo de experimentos; $T_{Fe} = 120$ °C, $T_{Sm,Co} = 136$ °C, $D_{S-Sm} = 23,9cm$ y $\Phi = 1,17$ l/min.	43
III.	Resultados obtenidos mediante EDS de la variación de distancia para el tercer grupo de experimentos; $T_s = 400$ °C , $T_{Fe} = 120$ °C y $T_{Sm,Co} = 136$ °C, $P = 16.2 \pm 0.2$ Torr y $\Phi = 1,17$ l/min.	44
IV.	Resultados de EDS de la variación de temperaturas de evaporación para el cuarto grupo de experimentos; $D_{S-Sm} = 24.10$ cm, $P = 16.2 \pm 0.2$ Torr y $\Phi = 1,17$ l/min.	44

Resumen

En el presente trabajo se reporta la fabricación de películas delgadas que contienen samario (Sm), hierro (Fe) y cobalto (Co) depositadas sobre sustratos de lantano de aluminio o LAO (LnAlO_3), mediante la ruta de depósito por vapore químico a partir de fuentes metalorgánicas (MOCVD), las cuales podrán ser utilizadas como precursoras para la obtención del material superconductor $\text{SmFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{OAs}$.

La morfología superficial de las muestras fue estudiada a través de microscopía de barrido por electrones observando una distribución homogénea y lisa. Mediante el microanálisis por dispersión de energías de rayos-X se observan los distintos resultados en composición química, obtenidos bajo la variación de parámetros de crecimiento como la temperatura de evaporación de los precursores, la temperatura de depósito o de sustrato, presión interna y distancia entre precursores y sustrato. La caracterización cristalográfica es obtenida mediante el uso de la técnica de difracción de rayos-X, observándose una estructura amorfa sobre la superficie depositada.

Finalmente, se hace un análisis de los resultados obtenidos los cuales evidencian que la metodología empleada es adecuada para la obtención de películas delgadas de $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ y podrán ser utilizados para futuros trabajos en donde la técnica de depósito por vapores químicos pueda mostrarse ventajosa respecto a otras técnicas de crecimiento de películas, teniendo así el presente trabajo como antecedente y como base para la obtención de materiales con características similares.

Abstract

In the present tesis work we are report the obtention, through the route of deposit by chemical vapors from metal-organic sources (MOCVD), of thin films containing samarium (Sm), iron (Fe) and cobalt (Co), deposited on substrates of lanthanum aluminate or LAO (LnAlO_3) which could be used as precursors for obtaining the superconducting material $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{OAs}$.

The surface morphology of the samples was studied by electron scanning microscopy observing a homogeneous and smooth distribution on the substrates. By means of microanalysis by dispersion of X-ray energies, we can observe the different results in composition, obtained under the variation of growth parameters such as the evaporation temperature of the precursors, the deposition or substrate temperature, internal pressure and distance between precursors and substrate. The crystallographic characterization is obtained through the use of the X-ray diffraction technique, observing an amorphous structure on the deposited surface.

Finally, an analysis is done of the results obtained thin films which show that the methodology used is suitable for obtaining $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ and may be used for future work where the Chemical vapor deposition technique may be advantageous with respect to other film growth techniques, thus having the present work as background and as a basis for obtaining materials with characteristics similar to that described herein.

Introducción

Desde que en 1911 H. K. Onnes descubrió las propiedades que denominó superconductoras en el mercurio (Hg) a una temperatura crítica (T_c) de 4 K, se han realizado exhaustivas investigaciones para obtener materiales que presenten esta característica a T_c cada vez más alta, debido a que el estado superconductor, hasta hace apenas medio siglo, solo se había caracterizado en materiales a temperaturas cercanas al cero absoluto, es decir 0 K [1]. La superconductividad abrió una extensa línea de investigación en este estado de la materia ya que, las características presentes en estos materiales los dotan con un gran potencial para ser utilizados en el desarrollo tecnológico, un ejemplo contemporáneo se da en la notable tecnología mediante el uso de dispositivos superconductores de interferencia cuántica (SQUID), desarrollada para la medición de pequeños campos magnéticos, la cual ha adoptado una amplia gama de aplicaciones. La magnetoencefalografía, por ejemplo, usa medidas de una batería de SQUIDs para inferir la actividad neuronal en el cerebro. Otra aplicación es el microscopio de barrido con SQUID, que usa un SQUID inmerso en helio líquido como sonda [2], por mencionar algunas.

Se reconoce que, hasta la fecha, no existe una teoría que describa completamente el comportamiento de este tipo de materiales. Sin embargo, se han realizado intentos a lo largo de la historia para lograr dicho objetivo. Un ejemplo de esto es la teoría Ginzburg-Landáu en 1950 y la teoría BCS (Bardeen, Cooper, y Schrieffer) en 1957 [3, 4]. Dichas teorías eran aceptadas debido a que lograban explicar el comportamiento superconductor de materiales simples, como aleaciones binarias o compuestos estequiométricos, sin embargo, hoy en día existen muchos superconductores de alta T_c (tipo II) complejos, incluyendo cobre y algunos otros óxidos[5] con una tempe-

ratura crítica por encima de 30 K, la cual rompe con las limitantes de las teorías aceptadas hasta hace más de medio siglo. Recientemente, el nuevo superconductor basado en hierro ($\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$: $T_c = 26$ K) encontrado por el grupo de Hosono en enero de 2008 [6] reavivó la investigación intensiva en esta área y abrió una nueva frontera para la superconductividad pues, uno de los principales motivos para el estudio de este tipo de materiales se debe precisamente a que se piensa y pueden dar grandes pistas para lograr la formulación de una teoría que llegue a explicar el estado superconductor [7].

En el presente trabajo se analiza la morfología, composición y estructura cristalina del compuesto a base de hierro $\text{SmFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}$, el cual sirve como precursor del material superconductor $\text{SmFe}_x\text{Co}_{1-x}\text{OAs}$. Sin embargo, debido al incremento de costos que se requiere al momento de producir este tipo de materiales, se analiza la viabilidad de utilizar el método de crecimiento conocido como depósito por vapores químicos (CVD), el cual presenta grandes ventajas al producir materiales policristalinos comparado con métodos como pulverización catódica (sputtering) y crecimiento por haces moleculares (MBE), los cuales suelen generar inversiones económicas elevadas, grandes pérdidas de energía y tiempo. Tomando en cuenta lo antes mencionado, se propone el empleo del CVD cuyas ventajas se pueden resumir de la siguiente manera: el CVD no requiere normalmente un alto nivel de vacío, en general, puede adaptarse a muchas variaciones del proceso, se le considera un método económico y accesible, permite muchos cambios en la composición durante el depósito y el codepósito (depósito simultáneo de dos o más materiales) se logra fácilmente[8]. A pesar de que este proceso ya ha sido utilizado en la obtención de materiales superconductores a base de hierro [7, 9] aún no se ha registrado un análisis completo de los principales factores de crecimiento y cómo pueden llegar a afectar a la composición de este tipo de materiales precursores.

Capítulo 1

Preliminares

1.1. Planteamiento del problema

Actualmente es necesario reconocer y calificar métodos accesibles para el crecimiento de películas delgadas con la finalidad de obtener nuevos materiales, los cuales puedan servir de manera directa a la industria o como contribución al ámbito científico. Se requiere generar compuestos que, mediante su análisis, sean de ayuda para la obtención de materiales cada vez más funcionales o con mejores características físico-químicas y así puedan brindar información para generar una teoría sustentable en el área que se desarrollen. Este es el caso de los materiales superconductores y principalmente los superconductores a base de hierro los cuales, como se sabe, rompen con la teoría clásica que hasta hace poco más de medio siglo se venía trabajando. Es de aquí donde el crecimiento de películas superconductoras a base de hierro toma su importancia, ya que algunos autores concuerdan con que el estudio de estos materiales puede dar, a grandes rasgos, indicios del mecanismo interno el cual genera la superconductividad en estos.

En la actualidad, la creación de películas delgadas a base de hierro suele llevarse a cabo en laboratorios especializados, ya que muchos de estos materiales requieren equipos de crecimiento que generan un elevado costo de producción. Es por ello que se tiene la necesidad de implementar distintos métodos alternos de crecimiento que

se puedan desarrollar de manera económica, a través del análisis de los parámetros físico-químicos que den un mejor resultado al momento de crecer distintos materiales con una gran variedad de morfologías.

1.2. Justificación

Debido a la importancia y dado que la técnica de CVD es un método que ha mostrado ser eficaz en la obtención de materiales, se plantea la posibilidad de obtener materiales superconductores a base de hierro de la familia 1111 con alta calidad a través de esta técnica. Por otro lado, la obtención de superconductores en forma de películas delgadas es un tema de relevancia, y esta técnica es una posibilidad para obtener dichos materiales. Así mismo, las investigaciones sobre compuestos 1111 en forma de película delgada desde el punto de ciencia básica es reducido y las técnicas empleadas hasta el momento son sofisticadas y costosas. Desde el punto de vista tecnológico, es necesario establecer un mecanismo eficiente y económicamente viable para lograr implementar estos compuestos en forma de película delgada y así puedan ser utilizados en aplicaciones tecnológicas, por ejemplo, para el recubrimientos de conductores o elementos utilizados en un magnetómetro los cuales se emplean en medición de campos magnéticos de baja intensidad mediante la tecnología SQUID que aprovecha el principio de cuantización del flujo magnético, siendo este el fenómeno por el cual los estados favorecidos para un anillo superconductor son aquellos en los que el flujo es un múltiplo de cierto cuanto de flujo.

1.3. Hipótesis

Es posible crecer películas delgadas de $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ mediante el método de depósito de vapores químicos a partir de fuentes metal-orgánicas (MOCVD) que podrían ser utilizadas como precursoras en procesos de difusión de arsénico para desarrollar el compuesto superconductor $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$.

1.4. Objetivos

Objetivo general:

Crear películas delgadas de espesor y rugosidad nanométricas, homogéneas y con buena adherencia del compuesto a base de hierro $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ sobre sustratos de LaAlO_3 o LAO (lantanoato de aluminio) y realizar su caracterización morfológica, estequiométrica y estructural básica.

Objetivos particulares:

- Lograr el crecimiento de $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ sobre sustratos de LAO para distintas proporciones estequiométricas $[\text{Fe}]:[\text{Co}]$.
- Evaluar los resultados de los procesos de depósito por MOCVD empleando técnicas de caracterización de la estructura cristalina, la morfología y la composición química tales como difracción de rayos-X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía dispersiva de energía con rayos-X, respectivamente.
- Optimizar las condiciones de depósito (presión, temperatura y velocidad de depósito) con la finalidad de asegurar la reproducibilidad de los crecimientos.

1.5. Metas

- Reconocer y profundizar en el análisis de estructuras cristalinas mediante XRD, SEM y EDS de materiales tipo $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$.
- Obtener conclusiones con base a los resultados de cada uno de los depósitos por MOCVD empleando técnicas de caracterización de la estructura cristalina, la morfología y la composición química.
- Establecer las condiciones adecuadas para el crecimiento de películas delgadas del material $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$.

-
- Disponer con películas delgadas de $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ sobre sustratos de LAO para distintas razones estequiométricas $[\text{Fe}]:[\text{Co}]$.
 - Fijar las condiciones adecuadas para obtener una relación $[\text{Sm}]:([\text{Fe}]+[\text{Co}])=1$ y $[\text{Fe}]:[\text{Co}]=0.1-0.2$.

Capítulo 2

Marco Teórico

2.1. Ciencia de materiales

La ciencia de los materiales es un campo interdisciplinar entre ciencia e ingeniería. Estudia la composición, estructura y formas de manipulación de los materiales para controlar sus propiedades mediante síntesis y procesamiento. Materiales con mejor composición, resistencia, propiedades de absorción de energía, maleabilidad, entre otras, son desarrollados día con día con la finalidad de mejorar nuestra calidad de vida [10]. Los materiales metálicos, aleaciones, cerámicos, vidrios, polímeros, semiconductores y compuestos han sido de gran importancia en el desarrollo científico y social, un ejemplo de esto se pueden encontrar en la industria aeroespacial, de construcción o alimenticia, por mencionar algunos. Sin embargo, no fue hasta el siglo XX dónde se lograron grandes avances en el ámbito de la física y la química los cuales propiciaron el desarrollo acelerado de las tecnologías empleadas en la generación de nuevos materiales. Entre estos avances se encuentra el desarrollo de la teoría mecánico-cuántica para la descripción subatómica de los elementos, un efecto de esto se puede observar en el auge que tuvieron los dispositivos semiconductores, los polímeros, los nanomateriales y los materiales superconductores [1, 11–13] los cuales son un amplio tema de discusión.

2.2. Materiales superconductores

Para que un material se pueda considerar superconductor debe de cumplir con dos características esenciales: resistividad cero, es decir una oposición nula al flujo de electrones y el efecto Meissner-Oschenfeld el cual se describe como la expulsión de un campo magnético externo débil o la desaparición total del flujo que este produce en el interior del material [3, 14]. Dichos fenómenos se presentan al introducir un material con propiedad superconductor en un ambiente que logre propiciar el cambio de fase, mediante un decremento en la temperatura a la que se encuentra hasta alcanzar una T_c y, en algunos casos, un aumento de la presión ejercida sobre este [15]. La superconductividad aparece en una amplia gama de materiales, incluyendo elementos como el estaño y el aluminio, diversas aleaciones metálicas y algunos semiconductores dopados. La superconductividad, normalmente, no ocurre en metales como el cobre y la plata, ni en la mayoría de los metales ferromagnéticos.

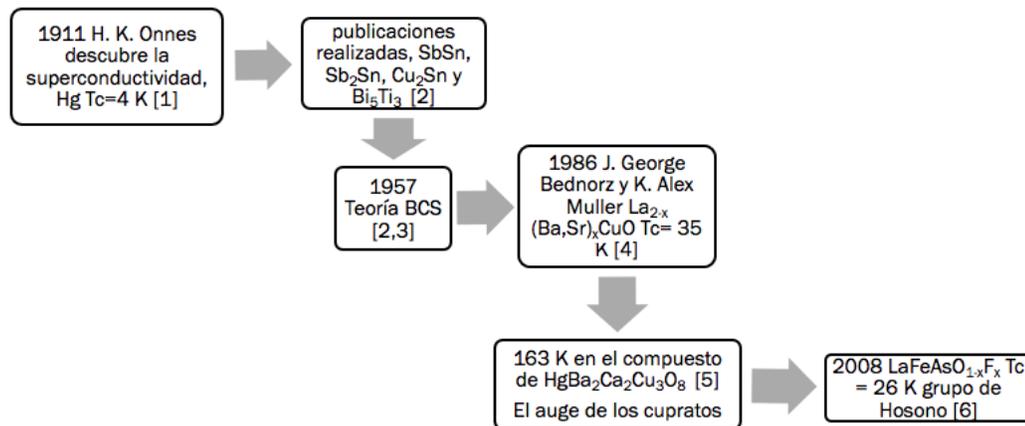


Figura 2.1. Línea del tiempo mostrando lo que se considera fueron los acontecimientos de mayor relevancia a lo largo de la historia en el avance tecnológico de los superconductores.

Los superconductores tienen un reciente surgimiento como materiales de estudio en el ámbito de la física. En la figura 2.1 se observan algunos de los acontecimien-

to más relevantes en el avance científico que les ha acontecido durante el último siglo. Después de las publicaciones realizadas por H. K. Honns, quien descubrió el fenómeno de la superconductividad, se efectuaron investigaciones para caracterizarla en aleaciones binarias y compuestos estequiométricos (con proporciones simples y enteras), encontrándola en materiales como SbSn , Sb_2Sn , Cu_3Sn y Bi_5Tl_3 notando que la combinación de un elemento superconductor con uno no superconductor era exitosa [3]. Fue así como se inició una ardua búsqueda para la formulación de una teoría con las posibilidades de explicar este fenómeno y predecir nuevos materiales con cada vez mayor T_c [5]. El éxito no se obtuvo sino hasta 1957 con la teoría BCS formulada por Bardeen-Cooper-Schrieffer, la cual describe el comportamiento de los materiales y explica su mecanismo de cambio de fase [3, 4].

Sin embargo, el avance hacia una nueva era en altas temperaturas de transición superconductoras llegó en 1986 por el descubrimiento de la superconductividad en los compuestos $\text{La}_{2-x}(\text{Ba}, \text{Sr})_x\text{CuO}$ ($T_c = 35 \text{ K}$) por dos científicos en el laboratorio IBM Zurich, J. George Bednorz y K. Alex Muller [16]. Este material, debido a sus características, fue uno de los precursores que dividió a los superconductores en dos categorías: tipo I y tipo II, donde estos últimos no podían ser modelados mediante la teoría BCS [3, 4, 14].

El siguiente desarrollo importante ocurrió cuando el grupo de Houston demostró que la presión externa podría aumentar la T_c significativamente, superando los 40 K bajo una presión de 13 kbar [15]. Tiempo después, se informó finalmente una temperatura de transición superconductoras de hasta 163 K en el compuesto de $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ basado en Hg a una alta presión externa [14].

Hoy en día se han encontrado una gran cantidad de superconductores tipo II, incluyendo entre tantos, los fullerenos dopados MxC_{60} ($M = \text{metal alcalino}$) [5] y el diboruro de magnesio (MgB_2) recientemente descubierta con una temperatura crítica por encima de 30 K [17]. Sin embargo, el nuevo superconductor basado en hierro ($\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$: $T_c = 26 \text{ K}$) encontrado por el grupo de Hosono en enero de 2008 [6] reavivó la investigación intensiva en esta área y abrió una nueva frontera para la

superconductividad ya que, uno de los principales motivos para el estudio de este tipo de material se debe a que se piensa y puede dar grandes pistas para lograr la formulación de una teoría que pueda explicar el estado superconductor [7].

2.2.1. Tipos de superconductores

Como se ha mencionado anteriormente, los materiales superconductores se clasifican en dos categorías:

Tipo I o convencionales: donde el superconductor conmuta abruptamente desde el estado Meissner a uno de penetración total de flujo magnético (estado normal) en un campo crítico (H_c) bien definido. Ejemplos de tales materiales son Hg, Al, Sn, In, Nb_3Sn , NbTi.

Tipo II o superconductores de alta temperatura crítica (HTS): donde el superconductor que pasa del estado de Meissner a un estado de penetración parcial del flujo magnético (estado mixto) en un campo crítico. A continuación, cruza continuamente a la penetración del flujo sobre todo el material (estado normal), en un campo superior. Ejemplos: $La_{x-2}(Ba, Sr)_xCuO$, todos los cupratos de alta T_c y los nuevos superconductores a base de hierro[14].

2.2.2. Materiales superconductores a base hierro

El descubrimiento de los superconductores a base de hierro con altas T_c impactaron significativamente las investigaciones en este campo. Científicos y físicos de materiales encontraron una nueva frontera de elementos potenciales para la exploración en materiales superconductores ya que estos elementos no se creían aptos para adquirir propiedades superconductoras debido a su ferromagnetismo [18]. Desde finales de 2008, el objetivo de fabricar nuevos superconductores a base de hierro se ha logrado de manera exitosa. En un lapso corto de tiempo, se encontraron seis estruc-

turas diferentes de la familia FeAs las cuales se llaman 11, 111, 122, 1111, 32522 y 21311 (o 42622) debido a su proporción en composición química[19].

En la familia (1111) se encuentran los compuestos del tipo LnFePnO donde Ln=lantánidos (Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, y Dy) y Pn =Pnictogenos (P, As, Bi) [20].

2.2.3. Materiales tipo 1111 (LnFePnO)

El crecimiento de película delgada de los materiales en el sistema 1111 es extremadamente difícil en comparación con los sistemas 122 y 11 mediante depósito por láser pulsado o método de bombardeo iónico. La razón principal es que, dado que la temperatura de precipitación es tan alta, tiende a producirse la descomposición y/o la evaporación preferencial del componen dopante. El método de depósito exitoso fue la epitaxia de haz molecular (MBE) que permitió fabricar películas delgadas epitaxiales superconductoras [21]. Un ejemplo de ello es el compuesto $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ (figura 2.2 [22]), donde la familia 1111 posee el récord de T_c : NdFeAsO_{1-y} (54 K), $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ (55 K), $\text{Gd}_{0,8}\text{Th}_{0,2}\text{FeAsO}$ (56.3 K), pero el material es difícil de estudiar, en primera instancia, debido a que los cristales individuales disponibles son demasiado pequeños [22].

Los compuestos de la familia 1111 sin dopar no son superconductores. Las figuras 2.2 y 2.3[14] muestran la estructura cristalina de los materiales tipo LnFePnO, la cual es una estructura laminar tetragonal tipo ZrCuSiAs con un grupo espacial $P4/nmm$.

La celda unitaria de compuestos tipo 1111 ($a \sim 0.4$ nm, $c \sim 0.8-0.9$ nm) con Pn=As, contiene dos fórmulas moleculares, y está compuesta por una pila alterna de capas de Ln-O cargadas positivamente y capas de Fe-As cargadas negativamente a lo largo del eje c. La capa Fe-As se construye con una matriz de tetraedros Fe-As compartidos en el borde que constituyen la red cuadrada plana de Fe.

Los materiales base para el tipo 1111 tienen estructura cristalina tetragonal a temperatura ambiente, pero se transforman en ortorrómbica con grupo espacial $Cmma$

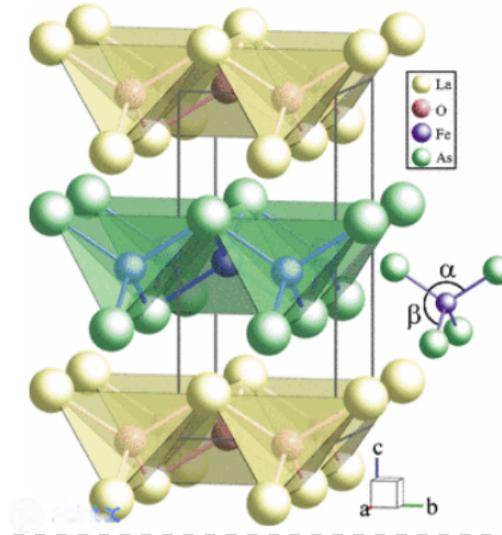


Figura 2.2. Visualización de la estructura cristalina del $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ y la definición del ángulo As-Fe-As. Parámetros de red a, b y c .

a bajas temperaturas (alrededor de los 150 K). Presentan paramagnetismo de Pauli a temperatura ambiente, pero cambia en anti-ferromagnetismo a temperaturas ligeramente menores que las de la transición estructural.

La superconductividad en estos compuestos se puede inducir mediante la introducción de electrones dentro de la muestra, cuando un elemento con mayor número de oxidación es remplazado, mientras que los huecos se agregan al sustituir un elemento con menor número de oxidación. En materiales tipo 1111 es posible sustituir Fe o As en la capa de conducción (capa del Fe) y La, Ba, O o F en la capa aislante (capa del Ln). Lo anterior se conoce como “dopaje directo” y “dopaje indirecto”, respectivamente. Con dopaje de electrones por sustitución O con F en LnFeAsO , la temperatura de transición tetragonal-ortorrómbica y la temperatura de Neel (la temperatura por encima de la cual desaparece el efecto antiferromagnético en los materiales comportándose como paramagnéticos) decrece, y la superconductividad es inducida en sucesión. La temperatura crítica (T_c) incrementa, alcanza un máximo, y entonces decrece cuando el nivel de dopantes se incrementa. La superconductividad solo ocurre en la fase tetragonal debido, presumiblemente, al ordenamiento antiferromagnético en la fase ortorrómbica. Las más altas T_c en óxidos tipo 1111 (LnFePnO)

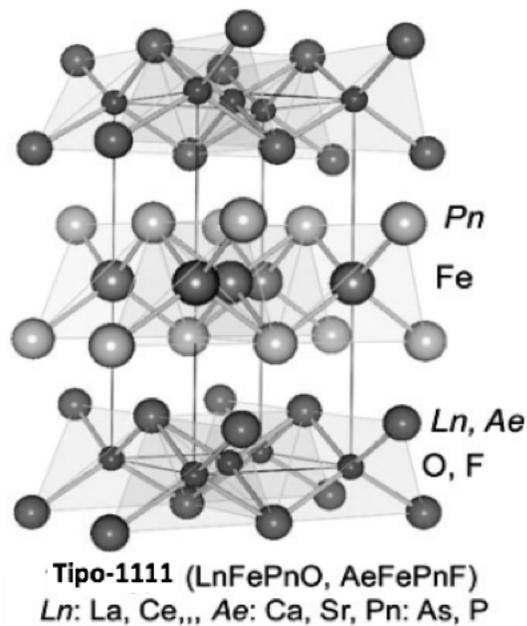


Figura 2.3. Estructura cristalina de los compuestos tipo 1111.

se observa en materiales con un ángulo de enlace que corresponde a un tetraedro regular ($\alpha = 109.47^\circ$, figura 2.2) como en Gd-, Sm- y Nd-1111.

Los materiales que contienen algún porcentaje de superconductor se obtienen fácilmente, pero, fabricar materiales de buena calidad, ya sean policristalinos o monocristalinos, es una cuestión bastante diferente y complicada. Gran parte de la dificultad en el crecimiento y procesamiento de cristales radica también en el hecho de que incluso los más simples son compuestos cuaternarios [14].

2.3. Depósito por vapor químico (CVD)

El depósito por vapor químico o por sus siglas en inglés CVD (Chemical Vapor Deposition), implica la disociación y/o reacciones químicas de los reactivos en un entorno activado (calor, luz, plasma), seguido de la formación de un producto sólido estable. El depósito envuelve reacciones homogéneas que se producen en la fase ga-

seosa, y/o reacciones químicas heterogéneas que se producen en o cerca de una superficie calentada que conduce a la formación de polvos o películas, respectivamente[23].

CVD es un proceso versátil adecuado para la fabricación de recubrimientos, polvos, fibras y componentes monolíticos. Con CVD, es posible trabajar la mayoría de los metales, muchos elementos no metálicos como el carbono y el silicio, así como una gran cantidad de compuestos que incluyen carburos, nitruros, óxidos intermetálicos y muchos otros. Esta tecnología es ahora un factor esencial en la fabricación de semiconductores y otros componentes electrónicos, en el recubrimiento de herramientas, rodamientos y otras piezas resistentes al desgaste y en muchas aplicaciones ópticas, optoelectrónicas y de corrosión[8].

En general, como se indica en la figura 2.4, un equipo de CVD cuenta con 3 componentes principales:

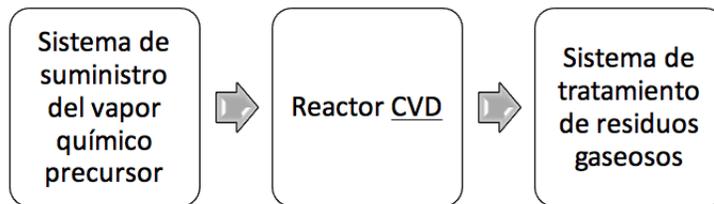


Figura 2.4. Diagrama de flujo del proceso de CVD convencional.

En la figura 2.5 [23] se muestra un esquema del proceso de CVD donde se seccionan los 3 componente principales en 7 posibles pasos que puede seguir un proceso de crecimiento:

1. Generación de especie reactante activa en fase gaseosa.
2. Transporte del gas dentro de la cámara de reacción.
3. El reactante gaseoso reacciona formando especies intermediarias, que a continuación se expresan:

- a) Para altas temperaturas sobre la temperatura de descomposición de las especies intermediarias dentro del reactor, reacciones homogéneas en fase gaseosa pueden ocurrir donde la especie intermediaria sufre subsecuente descomposición y/o reacciones químicas, formando polvos y productos volátiles en fase gaseosa. El polvo puede acumularse en la superficie del sustrato y puede actuar como un centro de cristalización, y los co-productos son transportados fuera de la cámara de depósito. La película depositada puede tener pobre adherencia.
 - b) A temperaturas por debajo de las de disociación de las fases intermediarias, la difusión/convección de las especies intermediarias se logra a través de la capa límite. Esta especie intermediaria subsecuentemente experimenta los pasos (4)-(7).
4. Absorción de reactantes gaseosos sobre el sustrato caliente, la reacción heterogénea ocurre en la interfaz sólido-gas (sustrato) el cual produce el depósito y co-productos.
 5. El depósito puede difundirse sobre la superficie del sustrato caliente formando los centros cristalográficos y crecimiento de la película.
 6. Co-productos gaseosos son removidos de la capa límite a través de una difusión o convección.
 7. El gas precursor y co-productos son transportados fuera de la cámara de depósito[23].

Los equipos de CVD puede ser clasificados de la siguiente manera :

1. Por la geometría y configuración del reactor: En el sistema “cerrado”, tanto los reactivos como los productos se reciclan, normalmente se usa cuando pueden ocurrir reacciones químicas reversibles con una diferencia de temperatura. La mayoría de los procesos de CVD son del tipo de sistema “abierto”, donde

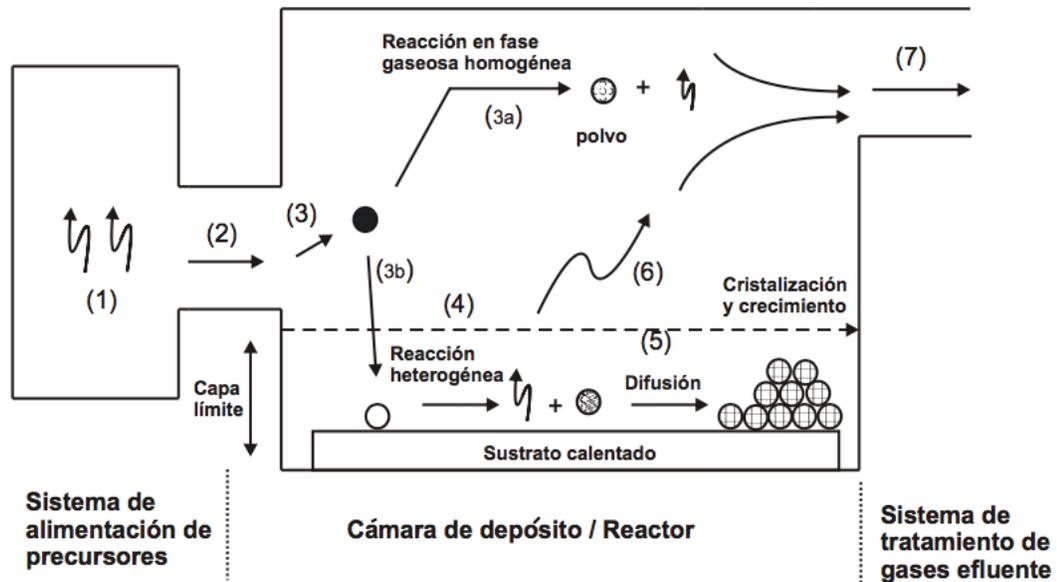


Figura 2.5. Esquema del proceso de CVD convencional.

después del depósito, los químicos de reacción se eliminan del reactor. Hay varias configuraciones de reactor. Por ejemplo, horizontal, vertical, semicubierta, barril y oblea múltiple [23].

2. Por el tipo de pared: Un reactor de pared caliente es esencialmente un horno isotérmico. Las partes a recubrir se cargan en el reactor, la temperatura se eleva al nivel deseado y se introducen los gases de reacción. En un reactor de pared fría, el sustrato a recubrir se calienta directamente por inducción o por calentamiento radiante mientras que el resto del reactor permanece frío, o al menos más frío [8].
3. Por el método utilizado para aplicar la energía que genere la fase gaseosa: CVD con láser, foto CVD y CVD con plasma son un ejemplo de estos [24].

El método convencional de CVD, también llamado CVD por activación térmica (TACVD), usa la energía térmica para activar las reacciones químicas. Sin embargo, las reacciones de CVD pueden ser iniciadas utilizando diferentes fuentes de energía.

Esto propicia el surgimiento de otras variantes del método de CVD como ya se mencionó: el CVD por plasma mejorado (PECVD) y CVD foto-asistido (PACVD) los cuales usan plasma y luz, respectivamente para activar la reacción química. La epitaxia de capas atómicas (ALE) es un modo especial de CVD donde una capa “monoatómica” puede crecer en secuencia mediante reacciones superficiales.

Otras importante variación del CVD incluyen el CVD metalorgánico (MOCVD) que usa precursores metalorgánicos en lugar del precursor inorgánico utilizado en el método de CVD convencional. También existe la inyección pulsada de MOCVD y el CVD asistido por aerosol, los cuales utilizan sistemas especiales de generación y administración de precursores a diferencia de la CVD convencional. El depósito de vapor asistida por llama (FAVD) usa una fuente de llama para iniciar la reacción química y/o calentar el sustrato. EL depósito electroquímico de vapor (EVD) es otra variante de CVD que se adapta para el depósito de películas densas en sustratos porosos. La infiltración de vapor químico (CVI) es una forma de CVD que se ha adaptado para el depósito de una matriz de cerámica densa durante la fabricación de materiales compuestos de matriz cerámica reforzada con fibra cerámica[23].

CVD ofrece una variedad de tecnologías de depósito con una amplia gama de capacidades. Por ejemplo, con su capacidad de depositar películas una capa a la vez, el depósito de capas atómicas (ALD) es un candidato para aplicaciones como dieléctricos de compuerta [25], donde se necesitan películas delgadas y lisas. CVD de plasma de alta densidad (HDPCVD) ofrece un componente de pulverización catódica durante el depósito el cual puede ser una solución para las aplicaciones en las que se requiere el relleno de zanjas. En un entorno de fabricación, CVD de baja presión (LPCVD), que normalmente funciona en un régimen de reacción limitada, permite que las películas epitaxiales del Grupo IV se produzcan con alta uniformidad, incluso en sistemas por lotes. Con la capacidad de depositar una gama de materiales diferentes con interfaces limpias y transparentes, CVD metal-orgánica (MOCVD) ha permitido el uso de materiales III-V, que son ventajosos por sus altas movilidades y banda prohibida directa (cuando el momento de los electrones y huecos es la misma en ambas, la banda de conducción y banda de valencia) [24].

2.4. Técnicas de caracterización

Una de las partes fundamentales en el estudio de nuevos materiales es su caracterización por medio de métodos no destructivos, los cuales nos pueden brindar información de las propiedades físicas que caracterizan a ciertos compuestos y estructuras. Un análisis muy utilizado en esta área de la física se lleva a cabo mediante el aprovechamiento de las características internas del átomo, usando como base las colisiones entre electrones y sus energías características dentro de los orbitales atómicos.

Cuando un electrón con una determinada velocidad choca contra un objeto o muestra, pueden ocurrir varios sucesos, cada uno de los cuales va a generar una determinada respuesta: el electrón puede atravesar limpiamente la muestra, sin interactuar con sus átomos; el electrón puede pasar lo bastante cerca del núcleo como para ser atraído por su carga positiva, sufriendo una desviación de su trayectoria inicial; existe la posibilidad, de que el electrón sufra una desviación de su trayectoria y además una pérdida de energía; otra posibilidad es que el electrón visitante interactúe con alguno de los electrones locales de los orbitales internos y acabe expulsándolo del átomo donde el electrón expulsado se denomina electrón secundario. En el último caso, el electrón primario (el que expulsó al secundario) continúa su camino, pero algo desviado y debilitado por el esfuerzo. Algunos picosegundos después de que el electrón secundario ha dejado una vacante en el átomo, otro de los electrones locales de algún orbital más externo se lanza a ocupar el lugar del expulsado, más cerca del núcleo. Esta reestructuración deja al átomo con un excedente de energía, que se puede explicar de dos formas distintas:

- a) Para volver al equilibrio, el átomo expulsa un electrón de la capa externa, que es conocido como electrón Auger.
- b) Para volver al equilibrio, el átomo emite un fotón de rayos X [26].

Dichas situaciones son aprovechadas por los investigadores para realizar un análisis en composición y morfología de una muestra a estudiar. Estos métodos, dependiendo del tipo de interacción que se ocupe reciben el nombre de SEM, la cual se

centra en las colisiones elásticas de los electrones acelerados con la muestra y EDS la cual se enfoca en los fotones emitidos por el material. Estos métodos antes mencionados, junto con la XRD forman un conjunto de herramientas de gran importancia en el desarrollo de nuevos materiales, por tal motivo se realiza un análisis más detallado de sus características principales y las leyes físicas que los rigen.

2.4.1. Microscopía de barrido por electrones (SEM)

La posibilidad de observar muestras íntegras y en sus tres dimensiones mediante la microscopía electrónica, fue hecha realidad con la aparición del microscopio de barrido por electrones (SEM), en el año 1965 cuando la Cambridge Instrument Co. lanzó el primer SEM.

El fundamento del SEM radica en que los electrones emitidos por un cátodo de tungsteno pasan a través de una columna sellada donde se ha hecho un vacío de alrededor de 10^{-7} Torr. En ella, el haz inicial es concentrado por una serie de lentes electromagnéticas (condensadora, objetivo) (Figura 2.6a [26]) desde unos 25-50 μm hasta unos 10 nm ; es decir, el diámetro del haz incidente va disminuyendo hasta hacerse casi puntual, el cual debe ser lo más pequeño posible llegando incluso a un diámetro de 1 nm utilizando una fuente de emisión de campo [27]. El haz electrónico con estas últimas características, es decir puntual, es desplazado sobre toda la superficie de la muestra a modo de un pincel que iría barriendo la muestra con continuas idas y venidas. Esta capacidad de movimiento del haz se consigue gracias a un sistema de bobinas de barrido situadas en la columna del instrumento.

Cuando los electrones acelerados entran en un sólido, se dispersan elásticamente (por interacción electrostática con núcleos atómicos) e inelásticamente (por interacción con electrones atómicos). La mayor parte de esta interacción es dispersión "hacia adelante", lo que implica deflexión en ángulos de menos de 90° . Sin embargo, una pequeña fracción de los electrones están elásticamente retrodispersadas ($> 90^\circ$) con solo una pequeña pérdida fraccional de energía. Debido a su alta energía cinética, estos electrones retrodispersados tienen una probabilidad razonable de abandonar la

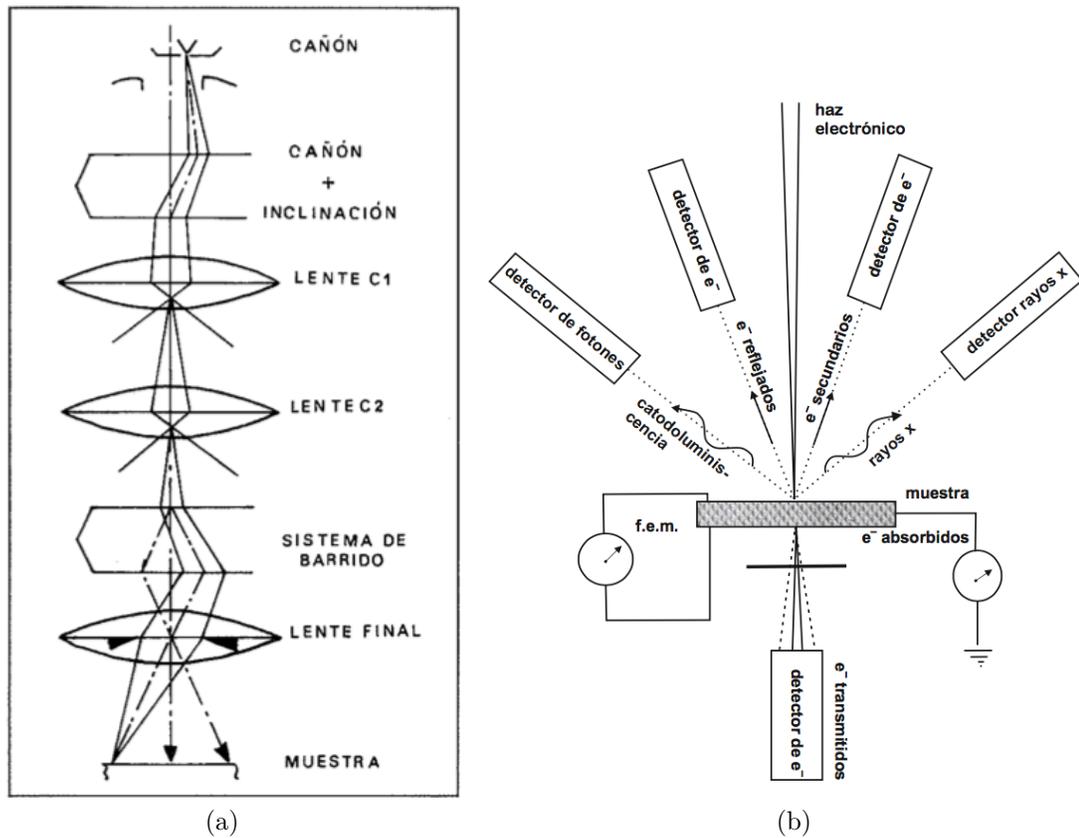


Figura 2.6. a) Componentes de la óptica del SEM convencional. b) Tipos de señales emitidas por la muestra en el SEM tras su interacción con el haz electrónico.

muestra y volver a ingresar al vacío circundante, en cuyo caso se pueden recolectar como una señal de electrón retrodispersada (BSE). La dispersión inelástica implica ángulos de dispersión relativamente pequeños y, por lo tanto, contribuye poco a la señal retrodispersada. Sin embargo, reduce la energía cinética de los electrones primarios hasta que finalmente se detienen y se absorben en el sólido; En un espécimen de metal podrían convertirse en electrones de conducción [28, 29].

Los electrones secundarios, tras ser captados por un detector, se hacen incidir sobre un “scintillator”, donde cada electrón dará origen a varios fotones. Dichos fotones son dirigidos hasta un fotomultiplicador a través del cañón de luz y, ya en aquel, cada fotón dará origen a un fotoelectrón que, a través de una serie de dínodos con diferencias de potencial crecientes produce, mediante un efecto en cascada, gran

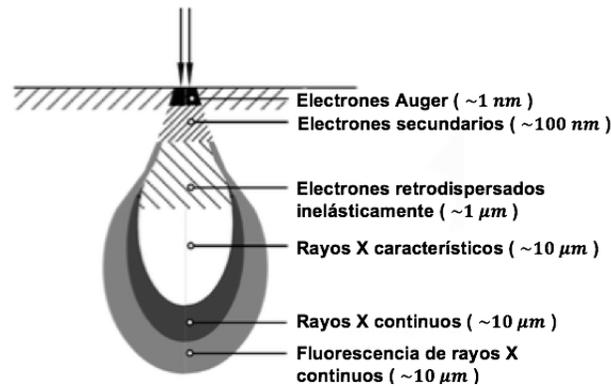


Figura 2.7. Esquema del volumen de interacción sobre una muestra compacta y el origen de las diferentes señales detectables; Energía del haz de 30 keV).

cantidad de electrones secundarios. En definitiva, lo que se ha conseguido ha sido una amplificación de la corriente debida a los e^- secundarios originales o, dicho de otro modo, una amplificación de la información sobre la muestra suministrada de dichos electrones. Los e^- (electrones) secundarios, finalmente, previo paso por un vídeo-amplificador, son dirigidos hacia un tubo semejante a un osciloscopio de rayos catódicos sobre cuya pantalla se producirá la imagen.

Existen señales que se producen por la interacción entre el haz electrónico y la muestra que son, en definitiva, las que darán lugar a la formación de la imagen. Estas señales pueden ser clasificadas en tres grupos con arreglo a su categoría (figura 2.6b [26] y 2.7 [29]):

- a) Señales con carácter de ondas electromagnéticas, tales como rayos X y cátodo-luminiscencia.
- b) Señales compuestas por e^- , que incluyen e^- reflejados o retrodispersados (backscattered e^-), e^- secundarios, transmitidos y absorbidos.
- c) Solamente en el caso de especímenes semiconductores, señales de fuerza electromotriz (f.e.m.).

De estos tres tipos de señales solamente interesan aquellas compuestas por e^- y, en particular, las debidas a los e^- secundarios y a los reflejados ya que son éstos los

que serán recogidos por el detector y, finalmente, expresadas en términos de brillos y oscuros sobre la pantalla del monitor. Muchos fabricantes ofrecen aparatos de serie equipados con detectores de electrones secundarios cuya resolución se sitúa entre 0,4 y 20 *nm*.

Existe una correspondencia entre el volumen de la emisión y el número atómico promedio (Z) de la muestra. A menor Z y mayor energía del haz, más penetran los e^- primarios y viceversa. Además del examen de muestras convencionalmente preparadas para el estudio de su superficie (SEM convencional), la microscopía de barrido tiene en la actualidad otras aplicaciones que resultan de gran interés tanto en el campo biológico como en el de materiales. La primera aplicación en importancia consiste en la posibilidad de hacer análisis cuantitativos de los componentes de la muestra, lo que se realiza mediante el análisis de los rayos X emitidos por la muestra tras su irradiación con el haz electrónico [26].

2.4.2. Espectroscopía dispersiva de energía con rayos-X (EDS)

La radiación producida por el salto de electrones entre orbitales tiene una propiedad fundamental para el tema que nos ocupa, y es que la energía de los fotones emitidos está directamente relacionada con el peso atómico del elemento emisor. Esto, gracias a que la diferencia de energía entre orbitales aumenta según lo hace el peso atómico, debido principalmente al aumento del número de protones en el núcleo. De este modo podemos asociar cada valor de energía emitida con un elemento de la tabla periódica y, midiendo con un detector apropiado los fotones expulsados por la muestra, podemos averiguar:

- a) Por la energía de cada fotón, cual es el elemento que lo está produciendo (análisis cualitativo).
- b) Por el número de fotones emitido de cada energía, la cantidad relativa de cada elemento (análisis cuantitativo)[30].

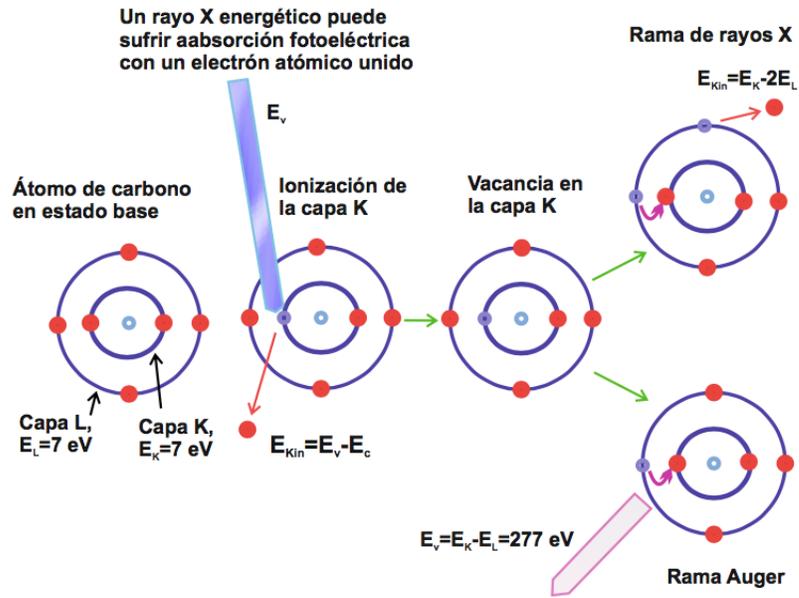


Figura 2.8. Diagrama esquemático del proceso de generación de rayos X; K, L, M y/o la(s) capa(s) atómica(s).

Dichos fenómenos se ejemplifican en la figura 2.8 [29] donde se toma a modo ilustrativo la generación de rayos X característicos de un átomo de carbono. La ionización de la capa interna por foto-absorción de energía que deja el átomo en un estado de energía elevada puede disminuir por cualquiera de las dos rutas que implican la transición de un electrón de la capa L para llenar la vacante de la capa K: el proceso de Auger (en el que la diferencia de energía $E_K - E_L$ se transfiere a otro electrón de la capa L), y la emisión de fotones (en los que la diferencia de energía $E_K - E_L$ se expresa como un fotón de rayos X de energía característica).

La base física del EDS comienza cuando los electrones del haz energético estimulan a los átomos de las especies a emitir fotones de rayos X con energías específicas. La condición crítica para generar rayos X característicos es que la energía del electrón (del haz) debe exceder la energía de enlace del electrón del átomo (la energía de ionización crítica E_c). Un EDS cuenta con un detector de semiconductores el cual sufre la absorción fotoeléctrica de un fotón de rayos X en el volumen activo del semiconductor (Si). Toda la energía del fotón se transfiere a un electrón atómico de la capa interna,

que se expulsa con energía cinética igual a la energía del fotón menos la energía de ionización (energía de enlace), 1.838 keV para la capa de Si-K y 0.098 keV para la capa del Si-L . El fotoelectrón expulsado sufre una dispersión inelástica dentro del cristal de Si. Una de las consecuencias de la pérdida de energía es la promoción de los electrones de valencia de la capa externa a la banda de conducción del semiconductor, dejando atrás huecos cargados positivamente en la banda de valencia. En la banda de conducción, los electrones libres pueden moverse en respuesta a un potencial aplicado entre el electrodo de la superficie de entrada y el posterior a través del espesor del cristal de Si, mientras que los huecos en la banda de conducción se mueven en la dirección opuesta, dando como resultado la recolección de electrones en la superficie posterior del detector EDS. El número de portadores de carga es proporcional a la energía del fotón original y requiere aproximadamente 3,6 eV por par de electrones.

Por ejemplo, para un fotón de Mn (manganeso) K-L3 con una energía de 5.895 keV, se crean aproximadamente 1638 pares de huecos de electrones, que comprenden una carga de $2 * 10^{-16}$ coulombs [29]. Debido a que el detector puede responder a cualquier energía fotónica desde un umbral de aproximadamente 50 eV a 30 keV o más. La determinación de la energía del fotón a través de la recolección y medición de esta carga depositada en el detector requiere un sistema electrónico extremadamente sensible y sofisticado. La medición de carga en el detector proporciona la unidad fundamental de información para construir el espectro EDS, que se crea en forma de un histograma en el que el eje horizontal es una serie de contenedores de energía, y el vertical eje es el número de fotones cuya energía cae dentro de ese valor de contenedor.

El rango típico de energía de fotones que se puede medir por EDS comienza a un umbral de 0,05 keV y se extiende hasta 30 keV o incluso más, dependiendo del diseño del detector. Si la detección de EDS y el proceso de medición fueran perfectos, todas las mediciones para un pico de rayos X característico particular se ubicarían en un solo contenedor de energía con un ancho muy estrecho. Sin embargo, el número de pares de electrones y agujeros generados a partir de un fotón característico de rayos X que está claramente definido en energía está, sin embargo, sujeto a fluctuaciones estadísticas naturales. El número de portadores de carga que se crean sigue la dis-

tribución gaussiana (normal) [27–29, 31].

Los microscopios electrónicos de barrido pueden incorporar un detector de rayos X del tipo “dispersivo” en energía (Energy Dispersive Spectrometer, EDS) que permite identificar cuáles son las energías de los rayos X emitidos por la muestra y, por lo tanto, saber qué elementos químicos existen en la muestra. De este modo, al espectro continuo de rayos X, originado por la radiación de frenado, se le superpone una serie de picos que se corresponden con las radiaciones características de cada uno de los elementos presentes en la muestra. Este espectro se genera en muy pocos segundos y la identificación del elemento que genera cada uno de los picos es inmediata, de modo que el análisis cualitativo de todos los elementos químicos (a partir del berilio) presentes en la muestra por encima del límite de detección del método puede realizarse en escasos segundos. Por tanto, este método es práctico (en tiempo y costo) para realizar análisis cualitativos puntuales. Puesto que el haz de electrones que excita la muestra puede ser muy fino (menos de $1 \mu m$), el uso del EDS en el SEM permite identificar los elementos presentes en volúmenes de muestra inferiores a $1 \mu m^3$; además, como se puede trabajar con corrientes de sonda muy bajas, el daño debido a la radiación es bajo y por tanto es un método poco destructivo y puede aplicarse al estudio de minerales frágiles [29, 32].

2.4.3. Difracción de rayos X

Existen diversas técnicas para caracterizar películas delgadas basadas en la incidencia de rayos X a la muestra, tales como la reflectividad de rayos-X (XRR), la difracción de rayos-X de incidencia rasante (GIDRX) y la difracción de rayos-X (XRD). Estas técnicas permiten obtener información estructural de las muestras; pero algunas de ellas requieren de equipos y/o accesorios especiales y de programas computacionales de análisis de datos para su aplicación.

La XRD es una de las herramientas con mayor uso en el estudio cuantitativo y cualitativo de la estructura de la materia. La dispersión de partículas permite no solo la exploración experimental de la estructura y propiedades de la materia, también

hace posible el desarrollo de modelos fenomenológicos de mecanismos microscópicos así como la comprobación de resultados teóricos.

Sin embargo, cabe mencionar que los sistemas convencionales de XRD presentan desventajas cuando se emplean en el análisis de películas delgadas puesto que la profundidad de penetración de los rayos-X sobre la superficie puede ser mayor que el espesor de la película. Para películas delgadas policristalinas, la solución al problema es aplicar la geometría de ángulo rasante donde el ángulo del haz incidente sobre la superficie de la muestra es pequeño y permanece fijo durante el análisis. Este método es conocido como GIDRX. El ángulo de incidencia garantiza que la trayectoria recorrida por los rayos-X se incremente significativamente, de tal forma que la información estructural del difractograma proviene de la película delgada y no del sustrato. También, otra técnica empleada en la caracterización de películas delgadas es la XRR. Esta técnica permite obtener información relacionada con la interfaz y la superficie libre así como de la densidad de masa y el espesor en la dirección perpendicular de la película. A partir de un perfil de XRR se puede obtener la densidad electrónica promedio determinando el ángulo crítico de la reflexión y la periodicidad del perfil permite determinar el espesor de la película. La XRR no es una técnica de difracción de rayos-X propiamente pero hace uso de la reflexión y la refracción de los rayos-X [33].

Como se mencionó anteriormente, la XRD es el método más común para la determinación de la estructura cristalina de los materiales, es por ello que en esta sección se describirá a mayor detalle que los demás métodos mencionados. Si un haz de rayos X atraviesa un conjunto de átomos, las cortezas electrónicas de estos interactuarán con la onda incidente dispersándola elásticamente e inelásticamente. La mayor parte de la radiación es dispersada formando el diagrama de difracción, cuyo estudio permite conocer la distribución de los átomos dispersores. El tipo de diagrama de difracción depende del tipo de estructura del compuesto (monoclínico, ortorrómbico, etc). Las posiciones de los máximos de difracción dependen de las distancias interplanares, es decir, de la posición de los átomos en la celda unidad y las intensidades de los máximos de difracción dependen de la naturaleza química de los átomos (o número

de electrones en la corteza).

La difracción por cristales puede ser interpretada como la “reflexión” de rayos X por los planos de la red cristalina. Esta reflexión tiene lugar únicamente cuando las ondas dispersadas por planos paralelos están en fase, es decir, cuando la diferencia de camino óptico de las ondas dispersadas por dos planos contiguos es igual a un número entero n de longitudes de onda λ , como expresa la conocida ley de Bragg cuyo esquema de su análisis geométrico se observa en la figura 2.9 [34].

$$2d_{hkl} \sin(\Theta_B) = n\lambda \quad (2.1)$$

La ley de Bragg relaciona las direcciones de propagación de los haces dispersados (ángulos Θ_B) con el espaciado interplanar d_{hkl} . Si esta condición no se cumple, la suma de ondas desfasadas da una intensidad nula.

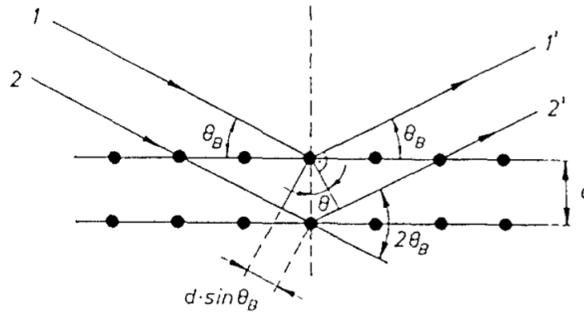


Figura 2.9. Esquema de la deducción de la ley de Bragg.

El modelo geométrico de la difracción es de gran utilidad en la caracterización estructural de distintos sistemas materiales. Por ejemplo, puede aplicarse para determinar la composición y la tensión de aleaciones crecidas epitaxialmente sobre sustratos con distinto parámetro de red, así como el periodo y el espesor de cada uno de los materiales componentes de la superred, aunque dichos materiales no tengan el mismo parámetro de red sobre el sustrato en el que se crece [34].

Capítulo 3

Procedimiento experimental

3.1. Acondicionamiento del reactor de CVD

El reactor utilizado cuenta con los elementos base de un reactor de pared fría y sistema de gases abierto. Como se observa en la figura 3.1, el reactor está formado por la cámara principal donde se realiza el depósito de las películas delgadas el cual se controla mediante un sistema de calefacción por radiación (T_s), la cámara donde se generan los reactivos en fase gaseosa los cuales se llevan a su temperatura de evaporación mediante resistencias calefactoras ($T_{Fe,Sm}$), Las paredes de contención interna (C_i) y externa (C_e) conformadas por dos tubos de cuarzo colocados de manera concéntrica, los controladores de temperatura de precursores (K_{Tp}), temperatura de sustrato (K_{Ts}), el sistema de enfriamiento o chiller (K_E), los sensores de presión (S_p) y temperatura de cámara (S_{Ts}), y el sistema de control de flujo conformado por la fuente de gas (G) y la bomba de extracción (B_E).

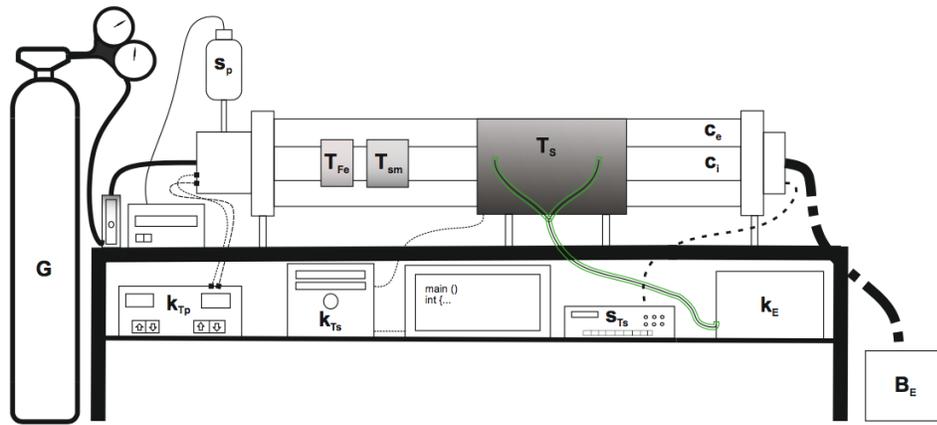


Figura 3.1. Esquema del reactor de CVD que se utilizó para el crecimiento de las películas.

El reactor de CVD consta de una cámara de reacción cilíndrica horizontal con el propósito de obtener un flujo horizontal, 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. La estructura interna del reactor se muestra en la figura 3.2, la cual consiste en dos tubos de cuarzo, fungiendo uno como pared de la cámara de reacción y otro como confinador de reacción; un tubo cilíndrico de grafito que absorbe energía electromagnética (susceptor), y un sistema de control de temperatura. Las paredes del reactor y el confinador están hechas de cuarzo, esto se debe a que el material es transparente a la radiación IR y visible, tiene una baja conductividad térmica y alta resistencia a sustancias corrosivas. El soporte para sustratos consta de una cuña de grafito con 10° de inclinación debido a que éste presenta una eficiencia en la absorción de radiación IR de hasta el 98%, la cuña cuenta con dos canaletas cuadradas en su superficie donde se insertan los sustratos.

El sistema de tratamiento de gas o sistema de escape consiste en una bomba mecánica (velocidad de bombeo de $25.7 \text{ m}^3/\text{h}$), un medidor y un sensor de presión. Este sistema permite trabajar a presiones de 16 a 640 Torr y se encarga del desalojo de los gases generados durante el proceso de depósito.

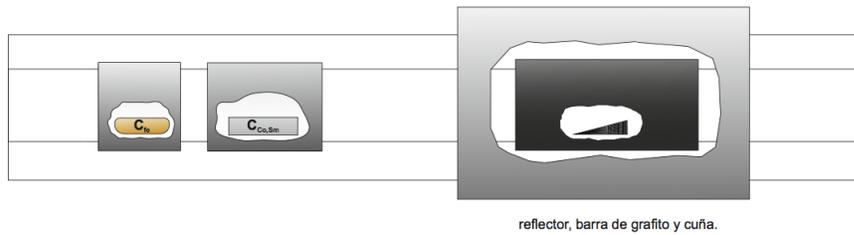


Figura 3.2. Dibujo esquemático del mecanismo interno del reactor.

Para realizar el proceso de crecimiento, se requirió acondicionar el reactor de CVD, ya que solo se contaba con dos calefactores individuales con control de temperatura, los cuales fueron dispuestos para lograr la temperatura de evaporación del Fe-penta y Sm-tris. Sin embargo; debido a la necesidad de introducir un tercer compuesto en el sistema, se decidió diseñar y maquinarse un crisol con doble cavidad, el cual se utilizaría para colocar, debido a su naturaleza, el precursor de cobalto y samario respectivamente. En la figura 3.3 se muestra el esquema del crisol, el cual está hecho en acero inoxidable 304.

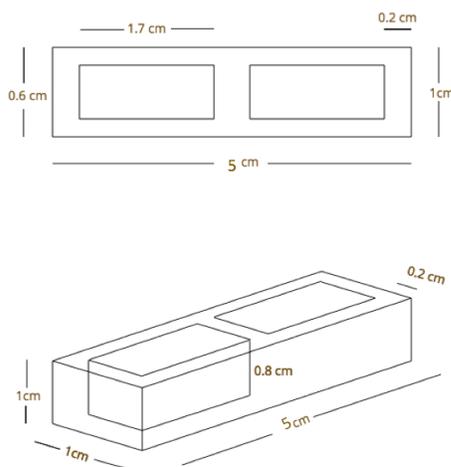


Figura 3.3. Dibujo esquemático del crisol de acero inoxidable maquinado.

Ya acondicionado el sistema, se debe tomar en cuenta que en este tipo de equipos se requiere un manejo cuidadoso del control de temperatura y presión, por lo que, después de colocar los precursores dentro del reactor y asegurar las conexiones hacia los controladores, se debe encender primero la bomba de vacío y posteriormente los calefactores junto con el chiller que evitará un sobre calentamiento del sistema.

3.2. Obtención de películas delgadas

La metodología que se siguió fue dividida en 3 partes, como se discute a continuación. Este trabajo de investigación es exploratorio y el procedimiento tomado se basa en las referencias [7, 9, 35], donde se logran encontrar ejemplos de materiales precursores crecidos mediante la técnica de MOCVD para aplicación en superconductividad.

1. Limpieza de sustratos:

El depósito de las películas se realizó sobre sustratos de LAO el cual es un material cristalino orientado en la dirección (111). Cada sustrato contaba con un área superficial de aproximadamente 0.25 cm^2 . Fue necesario llevar a cabo una limpieza de los sustratos de LAO utilizadas, para esto, se colocaron en baño ultrasónico con una solución jabonosa neutra (Extran Ma 05). Subsecuentemente, se colocaron de nuevo en baño ultrasónico utilizando agua destilada, esto durante 5 minutos, para retirar los residuos jabonosos del sustrato. Posterior a repetir el baño jabonoso y su limpieza mediante agua destilada, el sustrato se colocó en etanol durante 5 minutos para retirar posibles residuos salinos. Finalmente, después de retirar los residuos salinos, los sustratos fueron colocados en etanol para su uso posterior.

También, se procedió a la limpieza de los crisoles de cuarzo y acero mediante un lavado con acetona y enjuagues con etanol, dichas cápsulas se utilizaron para colocar los precursores sólidos y mantenerlos dentro del reactor sin que estos tuvieran contacto directo con las resistencias para su volatilización.

2. Crecimiento de películas:

Las películas precursoras fueron depositadas mediante MOCVD utilizando nitrógeno como gas de arrastre. Al variar la temperatura de evaporación de los precursores, la presión base del reactor, la temperatura de los sustratos y la geometría del sistema de depósito, fue posible obtener películas con diferente cantidad de concentración atómica de [Sm], [Fe] y [Co]. Es por ello que se realizaron una serie de depósitos con la finalidad de encontrar las condiciones adecuadas de crecimiento.

Para iniciar, se midieron las masas de los precursores que fueron colocados en cada crisol pues se mantuvieron constantes durante la experimentación: Samario Tris (2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) (Sm-Tris), hierro (III) 2,4-pentanodionato (Fe-Penta) y cobalto (III) 2,4-pentanodionato (Co-Penta) los cuales tienen una masa molar de 700.16, 353.17 y 356.26 g/mol además de una temperatura de fusión de 192, 182 y 150 °C a presión atmosférica respectivamente. Las cantidades utilizadas de cada precursor fueron de 0.05 g, el sustrato se colocó sobre la cuña de grafito a 23.9 cm aproximadamente del crisol contenedor del Sm-Tris, Co-Penta basados en los resultados mostrados en [35].

Los experimentos realizados se dividieron en 4 grupos.

Primer grupo de experimentos

Los parámetros iniciales que se propusieron fueron tomados respecto a los resultados de la referencia [35], en donde se realiza el crecimiento de películas delgadas a base de hierro y samario. Se fijó la temperatura inicial de sustrato (T_s) de 430 °C, una temperatura de evaporación del hierro T_{Fe} de 122 °C y una temperatura de evaporación del Sm, Co $T_{Sm,Co}$ de 142 °C, junto con la presión de reactor (P) de 17 Torr y flujo (Φ) de 1.17 l/min. Se variaron las temperaturas de evaporación de los precursores y sustrato con la finalidad de acotarlas dentro de un rango adecuado y así las relaciones de depósito $[Sm]:([Fe]+[Co])=1$.

Segundo grupo de experimentos

Para el segundo grupo de experimentos se cambió la presión base de depósito debido a que se realizó una limpieza del reactor logrando así un mejor sellado en las entradas y como consiguiente, una presión de reacción menor. La presión final alcanzada fue de $P = 16,4 \pm 0,2$ Torr.

Tercer grupo de experimentos

Una vez encontrada la temperatura de evaporación de los precursores, temperatura de sustrato y la presión base fija, se decidió variar la geometría inicial del sistema de depósito (la distancia de la cuña de depósito a los crisoles), esto con la finalidad de encontrar una distancia en la que se consiga una mayor incorporación del Sm y Co.

Cuarto grupo de experimentos

Para el último grupo de experimentos, una vez obtenida la distancia adecuada, se procedió a variar los parámetros de evaporación nuevamente para reestablecer el rango de temperaturas más conveniente para el crecimiento de las películas.

3. Caracterización:

Después de cada crecimiento, se realizaron pruebas de microanálisis para determinar la composición final de las películas. Se realizó el crecimiento de películas hasta obtener una relación estequiométrica cercana a $[\text{Sm}]:([\text{Fe}]+[\text{Co}])=1$ y además, $[\text{Fe}]:[\text{Co}]=0.1-0.2$. Así mismo, para cada crecimiento se realizó una caracterización morfológica de las películas obtenidas para registrar la evolución y la dependencia de las características mencionadas anteriormente respecto de la composición atómica de las mismas.

Capítulo 4

Análisis de resultados

Los resultados del análisis de EDS realizado al primer grupo de experimentos se muestran en la tabla I, los cuales fueron obtenidos utilizando los parámetros iniciales establecidos en el capítulo 3; en la columna 2 a la 4 se muestra la composición en % atómico de las películas obtenidas considerando los tres elementos buscados (Fe,Sm,Co); en la columna 7 y 8 se muestra solo la composición final considerando solo al Fe y Co; con una presión de reactor $P = 17$ Torrs, distancia sustrato-crisol $D_{S-Sm} = 23,9cm$ y flujo $\Phi = 1,17$ l/min. Como se esperaba, el cambio en la geometría del crisol del Sm,Co, el material con el cual se maquinó y la incorporación de un tercer precursor causó una alteración en las relaciones finales Fe:Sm, sin embargo, las películas obtenidas se mostraron homogéneas y lisas corroborando esto con la micrografía mostrada en la figura 4.1 a) y b), deduciendo la presencia de un flujo sin turbulencias sobre las películas al momento de realizar el depósito.

Como se buscaba obtener una composición atómica de cobalto que se encontrara entre un 10 % y 20 % con respecto al Fe ($[Fe]:[Co]=0.1-0.2$), se encontró que, al disminuir la temperatura de evaporación $T_{Sm,Co}$ se incrementaba la incorporación de dicho elemento al igual que la del Sm, como se muestra en la tabla I; de igual manera, se observó que el disminuir la T_S también favorecía un cambio en la incorporación del Co. Además, se puede observar que la mayor incorporación del Sm se logra a una $T_{Sm,Co}$ igual a 136 °C junto con una incorporación adecuada del Co, sin embargo, la incorporación del Sm aún está por debajo del porcentaje deseado (50 %). Las

temperaturas finales establecidas se basaron en las temperaturas límites a las cuales se lograba una adecuada incorporación de Co (no menos al 10% respecto del % Fe), por tal motivo no se disminuyó aún más la T_s ni la $T_{Sm,Co}$.

Tabla I. Resultados obtenidos mediante el análisis de EDS para el primer conjunto de experimentos; $P = 17$ Torr, $D_{S-Sm} = 23,9cm$ y $\Phi = 1,17$ l/min.

Nombre	Composición [% atómico]			Temperaturas [°C]			Composición [% atómico]	
	Fe	Co	Sm	T_s	T_{Fe}	$T_{Sm,Co}$	Fe	Co
P01L	81.03	2.24	16.73	430	122	145	83.47	16.53
P02L	69.60	2.52	27.87	430	122	139	80.84	19.04
P03L	57.63	4.73	37.65	430	120	134	74.99	25.04
P04L	47.88	10.90	41.18	400	120	134	91.98	8.02
P05L	39.66	17.11	43.23	405	120	136	79.97	20.03

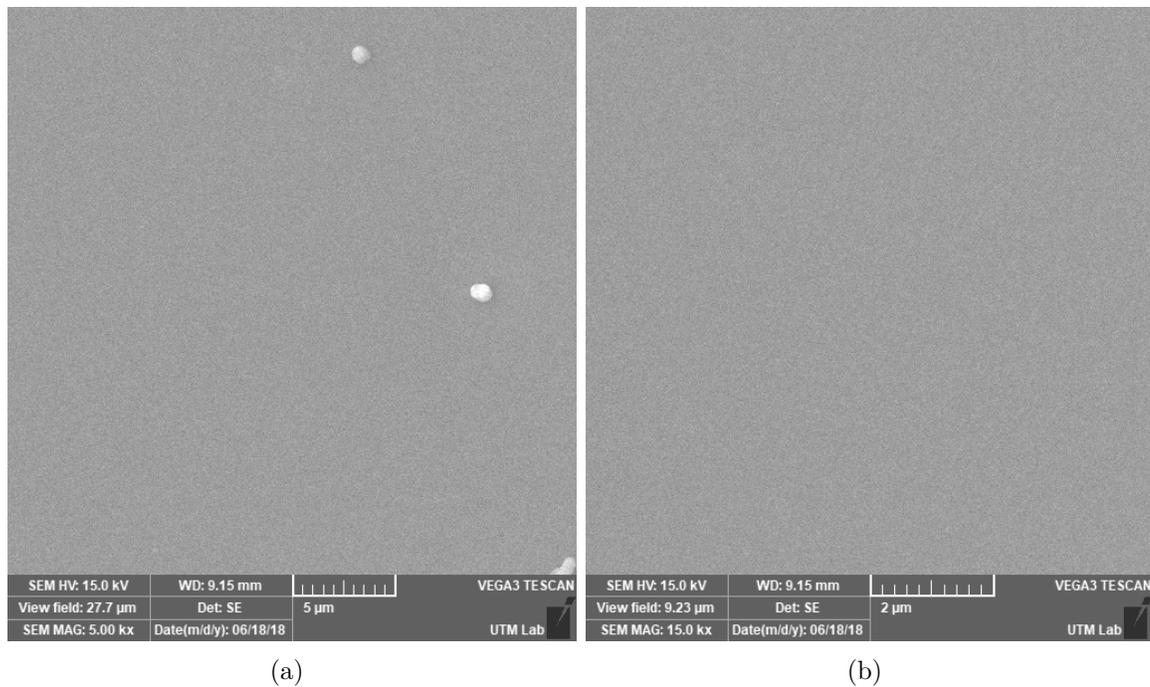


Figura 4.1. Micrografías de la muestra P02L a un potencial de 15 kV, vista de campo de $27.2 \mu m$ y una magnificación de: a) 5.00 Kx b) 15.00 Kx.

Para el segundo grupo de experimentos la temperatura del sustrato se mantuvo en 400 °C para P07L, variando a 405 °C para la prueba P06L; para estas pruebas la T_{Fe} fue igual a 120 °C y 136 °C para $T_{Sm,Co}$; el flujo y la distancia del crisol-sustrato se mantuvieron iguales que el primer grupo de experimento. Con la presión final alcanzada de 16.2 Torr, se observa en la tabla II que se logra una incorporación mayor de Sm sobre las películas, sin embargo, la cantidad de cobalto no se mostró adecuada utilizando los parámetros de depósito establecidos en el primer grupo de experimentos. La razón de tales resultados se debe a que, mediante el cambio en presión, se presentó un cambio en velocidad y/o razón de evaporación de los precursores.

Tabla II. Resultados del análisis por EDS de la variación de presión para el segundo grupo de experimentos; $T_{Fe} = 120$ °C, $T_{Sm,Co} = 136$ °C, $D_{S-Sm} = 23,9$ cm y $\Phi = 1,17$ l/min.

Nombre	Composición [% atómico]			Composición [% atómico]		Presión [Torr]
	Fe	Co	Sm	Fe	Co	
P06L	49.06	19.41	31.51	77.88	22.12	17.2
P07L	41.93	10.14	47.93	92.78	7.22	16.2

Debido al ajuste realizado por el cambio de presión, el ajuste en la distancia del sustrato a los precursores fijó un nuevo punto de referencia para la variación de la incorporación, principalmente del Sm, como se muestra en la tabla III donde las temperaturas de evaporación y sustrato se mantuvieron constantes y la presión se mantuvo en el rango de 16.2 ± 0.2 Torr. Como se mencionó, la distancia inicial utilizada para los primeros dos grupos de experimentos fue de 23.90 cm, la cual se sitúa entre las distancias utilizadas para los experimentos P09L y P10L, concordando así con la variación esperada debido a los resultados obtenidos. Cabe mencionar que el error en cada distancia, debido a instrumento de medición, fue de 0.05 cm.

Tabla III. Resultados obtenidos mediante EDS de la variación de distancia para el tercer grupo de experimentos; $T_s = 400$ °C , $T_{Fe} = 120$ °C y $T_{Sm,Co} = 136$ °C, $P = 16.2 \pm 0.2$ Torr y $\Phi = 1,17$ l/min.

Nombre	Composición [% atómico]			Composición [% atómico]		Distancia [cm] sustrato-Crisol
	Fe	Co	Sm	Fe	Co	
P08L	62.19	10.66	27.15	90.25	9.75	23.10
P09L	49.42	20.32	30.29	76.49	23.51	23.60
P10L	27.82	14.31	57.87	84.17	15.83	24.10

Como se observa en la tabla IV, una vez fijada la posición del sustrato donde se obtenía una incorporación del Sm y Co adecuada, al disminuir la temperatura de evaporación del Fe se obtuvo un incremento en el depósito de Sm debido a que la velocidad de evaporación se encontraba por debajo de la óptima, de manera similar, al aumentar dicha temperatura, se lograba obtener una incorporación aún mayor, dando así una temperatura propicia encontrada entre los 124 y 122 °C. La temperatura de evaporación del Sm,Co no se varió significativamente durante este grupo de experimentos debido a que, como se mencionó anteriormente, la temperatura establecida se encontraba adecuada para el crecimiento de las películas.

Tabla IV. Resultados de EDS de la variación de temperaturas de evaporación para el cuarto grupo de experimentos; $D_{S-Sm} = 24.10$ cm, $P = 16.2 \pm 0.2$ Torr y $\Phi = 1,17$ l/min.

Nombre	Composición [% atómico]			Temperaturas [°C]			Composición [% atómico]	
	Fe	Co	Sm	T_s	T_{Fe}	$T_{Sm,Co}$	Fe	Co
P11L	31.62	11.34	57.04	400	120	134	91.82	8.18
P12L	35.36	9.69	54.95	400	122	136	86.74	13.26
P13L	26.67	11.78	61.55	400	119	136	91.99	8.01
P14L	45.49	13.40	41.11	400	124	136	86.67	13.33

También, se observa que las muestras obtenidas en el último conjunto de experimentos se mantienen homogéneas y lisas, como se observa en la figura 4.2a y 4.2b, donde se muestra la micrografía tomada a la prueba P11L la cual se creció utilizando las distancias, presión y temperaturas finales dentro del rango adecuado propuesto.

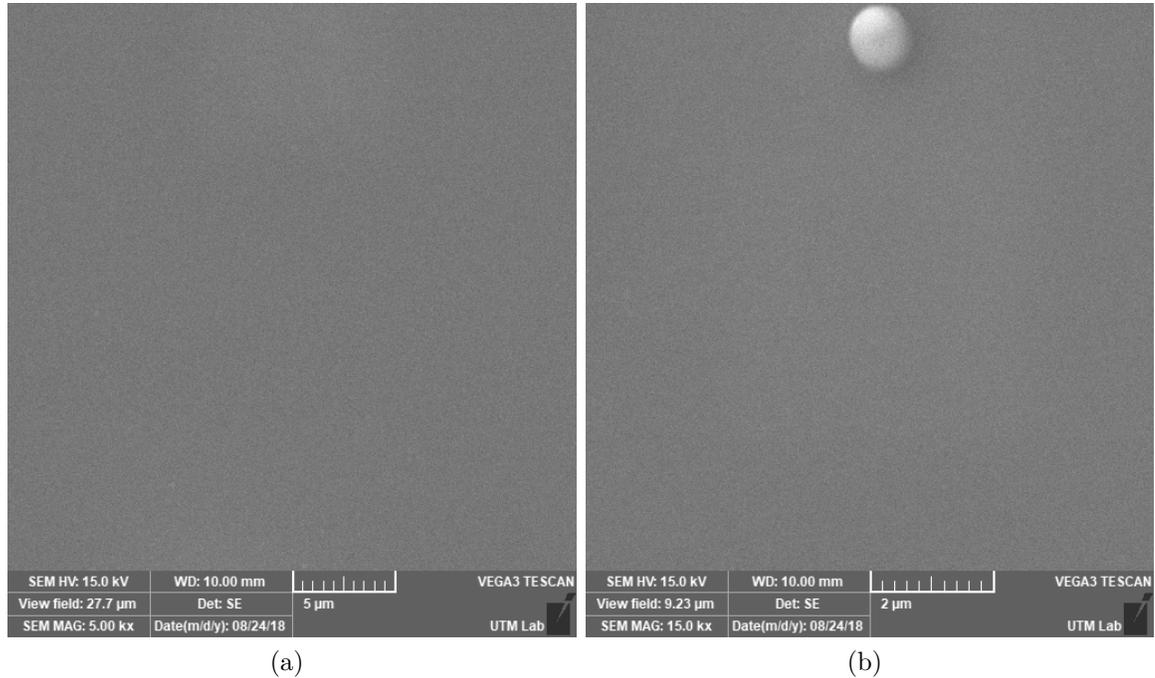


Figura 4.2. Micrografías de la muestra P11L a un potencial de 15 kV, vista de campo de $27.2 \mu\text{m}$ y una magnificación de: a) 5.00 Kx b) 15.00 Kx.

La figura 4.3 muestra los resultados de análisis por XRD de haz rasante ($\text{Cu K}\alpha_1$, $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$), realizado a la muestra P05L, donde se observa claramente un comportamiento característico de una película amorfa, sin embargo, también se logra observar el pico característico de la orientación (111), el cual se le atribuye a la estructura cristalina del sustrato de LAO. De este resultado se infiere que todos los crecimientos realizados presentan una estructura amorfa.

Finalmente, los resultados obtenidos mediante la técnica de EDS nos muestran un alto contenido en carbono para todas las películas crecidas; como ejemplo se toma el espectrograma capturado a partir de la muestra P07L (figura 4.4a y 4.4b)), la cual presenta una relación final $[\text{Sm}]:([\text{Fe}]+[\text{Co}])$ de 0.92, cercana al resultado esperado.

También, se logra observar distintos picos característicos de materiales que componen al sustrato ocupado, con lo que, debido al volumen de penetración por el voltaje ocupado y la presencia menor del Fe, Sm y Co, se puede estimar que las películas crecidas tiene un espesor nanométrico [29, 36].

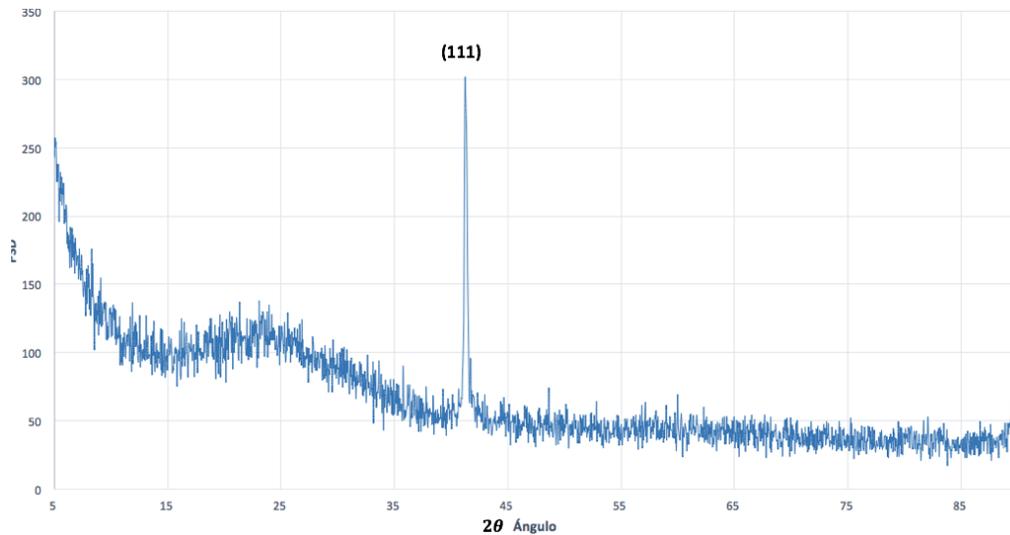


Figura 4.3. Resultados obtenidos del análisis de difracción de rayos X de la muestra P05L.

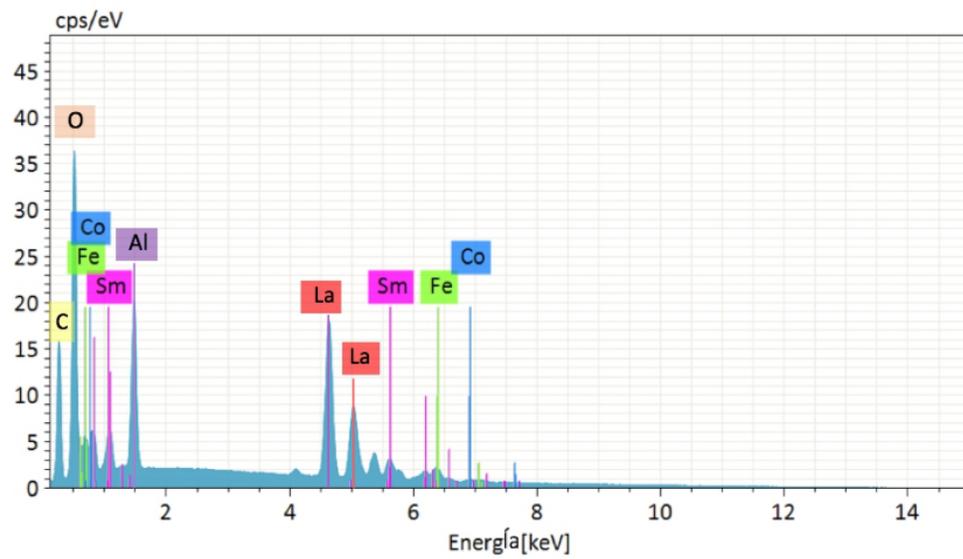


Figura 4.4. Resultados obtenidos del análisis de EDS de la muestra P07L.

Capítulo 5

Conclusiones

Mediante el empleo de compuestos metal-orgánicos como precursores químicos, se lograron crecer sobre sustratos de LAO, películas precursoras amorfas que contienen Fe, Sm y Co a través de la técnica MOCVD. De acuerdo a los resultados obtenidos por EDS, las películas crecidas en atmósfera reductora a una presión interna de 16.2 Torr, temperatura de sustrato de 400 °C, temperatura de evaporación del Fe-Penta y Sm-Tris, Co-Penta de 122 y 136 °C respectivamente, a un flujo de 1.17 L/min y una distancia de sustrato a crisol de 23.9 cm son, en composición, las mejores obtenidas.

Se lograron establecer las condiciones termodinámicas necesarias para la obtención de películas delgadas de Fe, Sm y Co con concentraciones atómicas relativas Sm: Fe+Co muy cercanas al 1:1. Sin embargo, se observó que mediante el acondicionamiento del reactor para la incorporación de un tercer precursor, la variación en cuanto a temperatura, presión y distancia entre sustrato y precursores comprendía una notable complejidad al momento de ajustar los parámetros de crecimiento, esto comparándolo con los resultados reportados en la literatura. Mediante el uso del micro análisis por dispersión de energías de rayos X, se reconoce que, para conseguir mejores propiedades en el material obtenido es necesario hacer un estudio exhaustivo del proceso de crecimiento para minimizar la contaminación por carbono, ya que esto ayuda al fenómeno de la superconducción en materiales del tipo 1111, los cuales pueden llegar a obtenerse utilizando las películas crecidas.

El protocolo que hemos seguido en repetidas oportunidades para la fabricación de las películas es correcto y el ajuste que se debe realizar para llegar a obtener las películas con una relación $[\text{Sm}]:([\text{Fe}]+[\text{Co}])$ igual a 1 depende de un manejo adecuado de las temperaturas de evaporación y del flujo de arrastre, y principalmente, como se observa en la sección de análisis de resultados, de un correcto ajuste en distancias entre precursores y sustrato ya que esto influye significativamente en la composición final de las películas.

De todo lo anterior se concluye que MOCVD es una técnica de crecimiento viable para la obtención de películas delgadas de óxidos de Fe-Sm-Co 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”.

5.1. Trabajos a futuro

Se plantea la posibilidad de generar un procedimiento para disminuir el contenido en carbono y oxígeno, así como, llevar a cabo procesos de difusión de arsénico sobre las películas de $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ para obtener el material superconductor $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{OAs}$.

Referencias y bibliografía utilizada.

- [1] Luis fernando Magaña Solís. *Los superconductores*. Secretaría de Educación Pública. Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología., 4ta edición edition, 2012.
- [2] John Bland. *A Mössbauer spectroscopy and magnetometry study of magnetic multilayers and oxides*. PhD thesis, Department of Physics, University of Liverpool, 2002.
- [3] James F Annett. *Superconductivity, superfluids and condensates*, volume 5. Oxford University Press, 2004.
- [4] Peter John Ford and George A Saunders. *The rise of the superconductors*. CRC press, 2004.
- [5] Alexandre S Alexandrov. *Theory of superconductivity: from weak to strong coupling*. CRC Press, 2003.
- [6] Yoichi Kamihara, Takumi Watanabe, Masahiro Hirano, and Hideo Hosono. Iron-based layered superconductor $\text{La} [\text{O}_{1-x} \text{F}_x] \text{FeAs}$ ($x= 0.05- 0.12$) with $t c= 26$ k. *Journal of the American Chemical Society*, 130(11):3296–3297, 2008.
- [7] I. Corrales-Mendoza, A Conde-Gallardo, and VM Sánchez-Reséndiz. $\text{Nd}_{1-x} \text{Fe}_x$ OF thin films deposited by chemical vapor deposition and their arsenic diffusion. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 21(3):2849–2852, 2011.
- [8] Hugh O Pierson. *Handbook of chemical vapor deposition: principles, technology and applications*. William Andrew, 1999.

-
- [9] I. Corrales-Mendoza and Agustin Conde-Gallardo. Growth of NdFeAsO films by a combination of metal-organic chemical vapor deposition and arsenic diffusion processes. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*, 24(2):111–116, 2014.
- [10] Donald R Askeland, Pradeep P Fulay, and Wendelin J Wright. *Ciencia e ingeniería de materiales*. Cengage learning, 2017.
- [11] Alejandro Mercado Mercado, Manuel Martínez Facio, Fernando Favila Flores, and Ana García Moya. *Historia Y Evolución De La Industria De Semiconductores Y La Integración De México En El Sector*, volume 12. 2016.
- [12] José Miguel Garcia. *La Edad de los Polímeros. Un mundo de plástico*. SERVICIO DE PUBLICACIONES E IMAGEN INSTITUCIONAL, 10 2014.
- [13] Marisela Maubert, Laura Soto, Ana Ma León, and Jorge Flores. Nanotubos de carbono-la era de la nanotecnología. *Razón y palabra*, 14(68), 2009.
- [14] Kristian Fossheim and Asle Sudbø. Superconductivity: physics and applications, 2005.
- [15] Maw-Kuen Wu, Jo R Ashburn, C-J Torng, Ph H Hor, Rl L Meng, Lo Gao, Z Jo Huang, YQ Wang, and aCW Chu. Superconductivity at 93 k in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure. *Physical Review Letters*, 58(9):908, 1987.
- [16] J George Bednorz and K Alex Müller. Possible high Tc superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, 64(2):189–193, 1986.
- [17] Jun Nagamatsu, Norimasa Nakagawa, Takahiro Muranaka, Yuji Zenitani, and Jun Akimitsu. Superconductivity at 39 k in magnesium diboride. *Nature*, 410(6824):63–64, 2001.
- [18] Nan Lin Wang, Hideo Hosono, and Pengcheng Dai. *Iron-based superconductors: materials, properties and mechanisms*. CRC Press, 2012.

-
- [19] Hai-Hu Wen and Shiliang Li. Materials and novel superconductivity in iron pnictide superconductors. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.*, 2(1):121–140, 2011.
- [20] O Rodríguez León et al. Superconductores de alta temperatura crítica a base de hierro. *MOMENTO-Revista de Física; núm. 38 (2009); 36-49 0121-4470*, 2009.
- [21] Hideo Hosono and Kazuhiko Kuroki. Iron-based superconductors: Current status of materials and pairing mechanism. *Physica C: Superconductivity and its Applications*, 514:399–422, 2015.
- [22] AA Kordyuk. Iron-based superconductors: Magnetism, superconductivity, and electronic structure. *Low Temperature Physics*, 38(9):888–899, 2012.
- [23] KL Choy. Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in materials science*, 48(2):57–170, 2003.
- [24] Krishna Seshan. *Handbook of thin film deposition*. William Andrew, 2012.
- [25] W y otros Calleja. Óxido de silicio sog como dieléctrico de compuerta recocido a 200°C. *Superficies y vacío*, 24(1):1–4, 2011.
- [26] Jaime Renau-Piqueras and Magdalena Faura. Principios básicos del microscopio electrónico de barrido. *Reunion científica en biología celular y molecular (2ª)*, 1994.
- [27] Ray F Egerton. The scanning electron microscope. In *Physical Principles of Electron Microscopy*, pages 125–153. Springer, 2005.
- [28] Patrick Echlin. *Handbook of sample preparation for scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer Science & Business Media, 2011.
- [29] Joseph I Goldstein, Dale E Newbury, Joseph R Michael, Nicholas WM Ritchie, John Henry J Scott, and David C Joy. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer, 2017.

- [30] Adolfo Martínez Orellana. Microanálisis por dispersión de energías de rayos-x (xeds) conceptos básicos. *Servicio de Microscopía Electrónica. SCAI Universidad de Málaga*, 2010.
- [31] András E Vladár and Michael T Postek. The scanning electron microscope. In *Handbook of Charged Particle Optics, Second Edition*, pages 437–496. CRC Press, 2008.
- [32] Joan Carles Melgarejo, Joaquín A Proenza, Salvador Galí, and Xavier Llovet. Técnicas de caracterización mineral y su aplicación en exploración y explotación minera. *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, 62(1):1–23, 2010.
- [33] Jhonny Tolosa and César A Ortiz. Caracterización de películas delgadas mediante el difractómetro x’pert-pro panalytical. *MOMENTO*, (48E):38–51, 2014.
- [34] Angel Mazuelas Esteban. *Caracterización por difracción de rayos X de heteroestructuras de semiconductores III-V: aplicación al diseño de superredes tensadas para epitaxias de GaAs-Si*. PhD thesis, Universidad Complutense de Madrid, 1993.
- [35] Karen Cinthya Aguilar Mendoza. 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. *UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA*, 2018.
- [36] JC García and F Peñalba. Evaluación del espesor de capas delgadas mediante análisis eds y simulación de monte carlo. *Revista de Metalurgia*, 46(Extra):95–100, 2010.