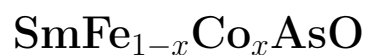




UNIVERSIDAD TECNOLÓGICA DE LA MIXTECA

INSTITUTO DE FÍSICA Y MATEMÁTICAS

Obtención y caracterización de películas delgadas de



TESIS

para obtener el grado de

**Ingeniera en Física Aplicada**

Presenta

**Rubí Hernández Luis**

Director de Tesis

**Dr. Iván René Corrales Mendoza**

Co-director de Tesis

**Dr. Agustín Conde Gallardo**

Huajuapán de León, Oaxaca, noviembre 2024.

*Para mis padres Lucía y Joel, y mis hermanos Judith y Carlos.  
Son mi hogar, la luz constante que guía mis pasos en la oscuridad.*

# Agradecimientos

A mis padres Lucía Luis Reyes y Joel Hernández Díaz por su amor, su paciencia y su apoyo incondicional. Sin su esfuerzo, sacrificio y dedicación este trabajo no habría sido posible.

A mis hermanos Judith y Carlos Hernández Luis por creer en mi, por inspirarme, enseñarme y compartirme su fortaleza.

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

Mis más sinceros agradecimientos a mi asesor de tesis, Dr. Iván René Corrales Mendoza por brindarme la oportunidad y la confianza para realizar este trabajo. Por compartir sus conocimientos, su tiempo y motivarme durante mi preparación académica y en este proyecto.

A mi Co-director de tesis, Dr. Agustín Conde Gallardo del Departamento de Física del CINVESTAV Zacatenco por sus aportaciones al desarrollo de esta tesis y por facilitar las instalaciones de su laboratorio para realizar los tratamientos térmicos implicados en el proceso de difusión y las mediciones del comportamiento eléctrico.

A mis sinodales Dr. Julián J. Carmona Rodríguez, Dr. Maxwell G. Jiménez Escamilla y Dr. Olexander Bondarchuk por el tiempo dedicado a las revisiones de este trabajo de tesis.

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 la composición química de las muestras obtenidas en el presente trabajo de tesis.

A la Ing. Marcela Guerrero Cruz y al M. C. José Angel Guillen Cervantes del Departamento de Física del CINVESTAV Zacatenco por su ayuda en las mediciones de difracción de rayos-X y el análisis de la composición química de las muestras obtenidas en este trabajo.

A la M. C. Karen Cinthya Aguilar Mendoza por inspirarme, compartir su conocimiento, por su acompañamiento y guía durante este trabajo.

A los técnicos encargados del Laboratorio de Manufactura Avanzada de la UTM por brindarme el apoyo e información requerida en la etapa de acondicionamiento del equipo de CVD.

A mis amigos Laura Aragón y Cosijoeza Melchor por apoyarme en cada paso, por escucharme y no permitir que me rindiera.

A Israel Cordero, Meritxell Medina, Iris Molina y Jorge Oropeza compañeros de clase que se convirtieron en parte de mi familia, gracias por acompañarme durante estos años.

Finalmente a todos aquellos que directa o indirectamente me brindaron el apoyo para concluir este trabajo, entre ellos a Karen M. Rojas, Cristian Cruz, Sergio Cruz, Gerardo Caballero, Ulises Ortega, Julio Ortiz y Rubén Hernández.

# Lista de abreviaturas

- CVD (por sus siglas en inglés): depósito por vapores químicos.
- $D_{s-c}$ : distancia del sustrato al crisol más cercano.
- IR: infrarrojo.
- MBE (por su siglas en inglés): crecimiento epitaxial por haces moleculares.
- MO-CVD (por sus siglas en inglés): depósito por vapores químicos a partir de fuentes metal-orgánicas.
- PLD (por sus siglas en inglés): depósito por láser pulsado.
- PPMS (por sus siglas en inglés): Sistema de medición de propiedades físicas.
- SEM (por sus siglas en inglés): microscopía de barrido con electrones.
- SQUID (por sus siglas en inglés): dispositivo superconductor de interferencia cuántica.
- $t$ : tiempo de depósito.
- $T_c$ : temperatura crítica o temperatura de transición al estado superconductor.
- $T_{Fe}$ : temperatura del crisol que contiene al precursor Fe.
- $T_{Sm,Co}$ : temperatura del crisol que contiene a los precursores Sm y Co.
- XRD (por sus siglas en inglés): difracción de rayos X.

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Planteamiento del problema . . . . .	4
1.2. Justificación . . . . .	5
1.3. Hipótesis . . . . .	6
1.4. Objetivos . . . . .	6
1.4.1. Objetivo general . . . . .	6
1.4.2. Objetivos específicos . . . . .	6
1.5. Metas . . . . .	7
<b>2. Marco teórico</b>	<b>8</b>
2.1. Superconductores a base de hierro (FeSC) . . . . .	8
2.2. Depósito por Vapores Químicos (CVD) . . . . .	11
2.3. Difusión en sólidos . . . . .	16
2.4. Técnicas de caracterización . . . . .	19
2.4.1. Difracción de rayos X (XRD) . . . . .	19
2.4.2. Microscopía de barrido con electrones . . . . .	22
2.4.3. Mediciones de la resistividad de un material en función de la temperatura	24
<b>3. Detalles experimentales</b>	<b>26</b>
3.1. Descripción del sistema de depósito y acondicionamiento del reactor de CVD .	26
3.2. Crecimiento de películas precursoras . . . . .	29
3.2.1. Limpieza de sustratos. . . . .	29
3.2.2. Crecimiento de películas. . . . .	30
3.2.3. Tratamientos térmicos para reducir C y O. . . . .	32
3.3. Procesos de difusión de arsénico sobre las películas precursoras . . . . .	33
<b>4. Resultados y su análisis</b>	<b>36</b>
4.1. Precursoras y su tratamiento térmico . . . . .	36

4.2. Películas delgadas de $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$ . . . . .	42
<b>5. Conclusiones</b>	<b>46</b>
<b>6. Trabajos a futuro</b>	<b>47</b>

# Índice de figuras

1.1.	Gráficas de la resistividad en función de la temperatura . . . . .	1
1.2.	Efecto Meissner . . . . .	2
1.3.	Diagrama de fase de los superconductores tipo I y II . . . . .	3
2.1.	Estructuras de las familias superconductoras basadas en hierro . . . . .	9
2.2.	Visualización de la estructura cristalina del $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ . . . . .	9
2.3.	Diagrama de fases de la familia “1111” . . . . .	10
2.4.	Esquema del proceso de CVD convencional . . . . .	14
2.5.	Esquemas del proceso de difusión . . . . .	17
2.6.	Difusión por vacancia . . . . .	18
2.7.	Difusión intersticial . . . . .	19
2.8.	Difracción de rayos X. . . . .	20
2.9.	Diagrama esquemático de un difractorómetro de rayos X . . . . .	21
2.10.	Esquema de un microscopio de barrido con electrones. . . . .	23
2.11.	Configuración de la técnica de Van Der Pauw . . . . .	24
2.12.	Medición de resistividad mediante la técnica de Van Der Pauw . . . . .	25
3.1.	Esquema del equipo de CVD utilizado . . . . .	27
3.2.	Esquema del reactor de CVD . . . . .	27
3.3.	Sistema de calefacción del equipo de CVD . . . . .	28
3.4.	Diseño de crisol de doble cavidad . . . . .	29
3.5.	Perfil de temperaturas del tratamiento térmico realizado para eliminar carbono y exceso de oxígeno . . . . .	33
3.6.	Proceso de difusión . . . . .	34
3.7.	Esquema del perfil de temperaturas del tratamiento térmico para el proceso de difusión . . . . .	35
4.1.	Crisol de doble cavidad con geometría semicilíndrica manufacturado . . . . .	36
4.2.	Espectro de EDS de la muestra P13 previo al tratamiento térmico. . . . .	39



4.3. Espectro de EDS de la muestra P13 después del tratamiento térmico. . . . .	40
4.4. Micrografías de la muestra P13 después del tratamiento térmico . . . . .	41
4.5. Difractograma de la muestra P13 después del tratamiento térmico. . . . .	41
4.6. Comportamiento eléctrico de películas delgadas con diferentes concentraciones de cobalto contra temperatura. . . . .	42
4.7. Comportamiento eléctrico de películas delgadas sometidas a diferentes tratamientos de difusión de As contra temperatura. . . . .	43
4.8. Morfología de películas delgadas sometidas a diferentes tratamientos de difusión de As. . . . .	44
4.9. Difractogramas de películas delgadas sometidas a diferentes tratamientos de difusión de As. . . . .	45

# Índice de tablas

3.1.	Temperatura de evaporación de precursores de las películas crecidas durante el primer conjunto de experimentos. . . . .	31
3.2.	Parámetros de crecimiento del segundo grupo de experimentos. . . . .	31
3.3.	Temperatura del sustrato de las películas crecidas durante el segundo grupo de experimentos. . . . .	31
3.4.	Temperatura de evaporación de precursores de las películas crecidas durante el tercer conjunto de experimentos. . . . .	31
3.5.	Temperatura de evaporación de precursores de las películas crecidas durante el cuarto grupo de experimentos. . . . .	32
3.6.	Temperatura de evaporación del Fe y cantidad del precursor Co de las películas crecidas en el quinto conjunto de experimentos. . . . .	32
3.7.	Especificaciones de los materiales utilizados en preparación de pastillas de $\text{SmFe}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{AsO}_{0.40}$ . . . . .	34
3.8.	Películas sometidas a proceso de difusión . . . . .	35
4.1.	Temperatura de evaporación de precursores y porcentaje atómico de las películas crecidas a una presión de 17 Torr, temperatura del sustrato $T_s = 380$ °C y flujo de nitrógeno $\varnothing_{N_2} = 0.965$ l/min. . . . .	37
4.2.	Temperatura del sustrato y composición en porcentaje atómico de las películas crecidas a una presión de 17 Torr, flujo de nitrógeno $\varnothing_{N_2} = 1.28$ l/min, temperatura del Fe $T_{\text{Fe}} = 126$ °C y temperatura del Co $T_{\text{Co}} = 128$ °C. . . . .	37
4.3.	Temperatura de evaporación de precursores y composición en porcentaje atómico de las películas crecidas a una presión de 16.9 Torr, temperatura del sustrato $T_s = 400$ °C y flujo de nitrógeno $\varnothing_{N_2} = 1.487$ l/min. . . . .	38
4.4.	Temperatura de evaporación de precursores y composición en porcentaje atómico de las películas crecidas a una presión de 16.4 Torr, temperatura del sustrato $T_s = 400$ °C y flujo de nitrógeno $\varnothing_{N_2} = 1.487$ l/min. . . . .	38

4.5.	Composición en porcentaje atómico de las películas crecidas a una presión de 16.4 Torr, temperatura del sustrato $T_s = 400^\circ\text{C}$ , flujo de nitrógeno $\varnothing_{N_2} = 1.487$ l/min, masa de Fe y Sm $m_{Fe} = 0.17$ g, $m_{Sm} = 0.1$ g; temperatura del Sm y el Co $T_{Sm,Co} = 133^\circ\text{C}$ y tiempo de depósito $t = 150$ min. . . . .	38
4.6.	Composición en porcentaje atómico, Fe,Sm y Co de la película P13 antes y después de un tratamiento térmico a $880^\circ\text{C}/7$ horas. . . . .	40

## Resumen

La fabricación de materiales superconductores y en especial la investigación en películas delgadas superconductoras ha tomado gran relevancia en los últimos años, sobre todo tras el descubrimiento de los materiales superconductores de alta temperatura crítica cuya aparición ha reducido la complejidad de su obtención, así como los costos excesivos que representa su implementación en aplicaciones tecnológicas.

El uso de la técnica de Depósito por Vapores Químicos a partir de Fuentes Metalorgánicas (MO-CVD) se ha caracterizado por la obtención de películas uniformes con una buena reproducibilidad a temperaturas relativamente bajas comparadas con otras tecnologías de obtención de películas delgadas, su uso en la obtención de películas de materiales superconductores basados en hierro reduce los costos de producción y podría facilitar su re-escalamiento.

Se obtuvieron por primera vez películas delgadas de  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$ , pertenecientes a la familia “1111” de los oxipictógenos, mediante el crecimiento de películas de óxidos de Sm, Fe, y Co sobre un sustrato de lantanato de aluminio a través de la técnica MO-CVD y un subsecuente proceso de difusión de As, las cuales presentaron una transición al estado superconductor con una  $T_c$  máxima de 17.6 K. Esta se obtuvo en películas delgadas con concentraciones [Fe/Co] cercanas a 10 % Co y 90 % Fe, se encontró que el comportamiento superconductor en estas películas depende en gran parte de la concentración Fe-Co presente en la muestra, así como, de las condiciones a las que se nuclea la fase  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$ .

La familia “1111” de los superconductores a base de hierro dentro de los cuales se han encontrado materiales con temperaturas de transición de hasta 55 K, podrían brindar nueva información sobre el mecanismo interno que genera la superconductividad en estos compuestos y en general en los materiales superconductores de tipo II.

# Abstract

The development of superconducting materials, especially research on superconducting thin films, has gained significant relevance in recent years, particularly after the discovery of high-temperature superconducting materials. Their emergence has reduced the complexity of obtaining these materials, as well as the excessive costs associated with their implementation in technological applications.

The use of Metal-Organic Chemical Vapor Deposition (MO-CVD) has been characterized by the production of uniform films with good reproducibility at relatively low temperatures compared to other thin-film deposition technologies. Its use in the production of iron-based superconducting films reduces production costs and could facilitate their scaling up.

$\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$  thin films, belonging to the “1111” family of oxy-pnictides, were obtained for the first time by growing Sm, Fe, and Co oxide films on a lanthanum aluminum substrate using the MO-CVD technique, followed by a subsequent arsenic diffusion process. These films exhibited a superconducting transition with a maximum  $T_c$  of 17.6 °C. This transition was observed in thin films with [Fe/Co] concentrations close to 10 % Co and 90 % Fe. It was found that the superconducting behavior in these films largely depends on the Fe-Co concentration present in the sample, as well as on the conditions under which the  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$  phase nucleates.

The “1111” family iron-based superconductors, within which materials with transition temperatures of up to 55 K have been found, could provide new insights into the internal mechanisms that generate superconductivity in these compounds and, more broadly, in type II superconducting materials.

# Capítulo 1

## Introducción

La superconductividad es un estado de la materia resultado de fenómenos cuánticos a nivel microscópico que se revelan en sus propiedades macroscópicas dentro de las que se encuentran la resistividad eléctrica nula y el efecto Meissner-Ochsenfeld [1]. En estos materiales, por lo general, la resistividad disminuye de manera gradual mientras su temperatura decrece, al tomar cierto valor ( $T_c$ ), su resistividad decae de manera abrupta (Figura 1.1a); por debajo de esta temperatura la resistividad no solo es pequeña, sino que, hasta donde se puede medir es cero, este fenómeno fue observado por primera vez por Heike Kammerlingh en 1911 quien reportó que la resistividad del mercurio decae abruptamente a temperaturas cercanas a las del helio líquido 4.22 K (figura 1.1b) [2,3].

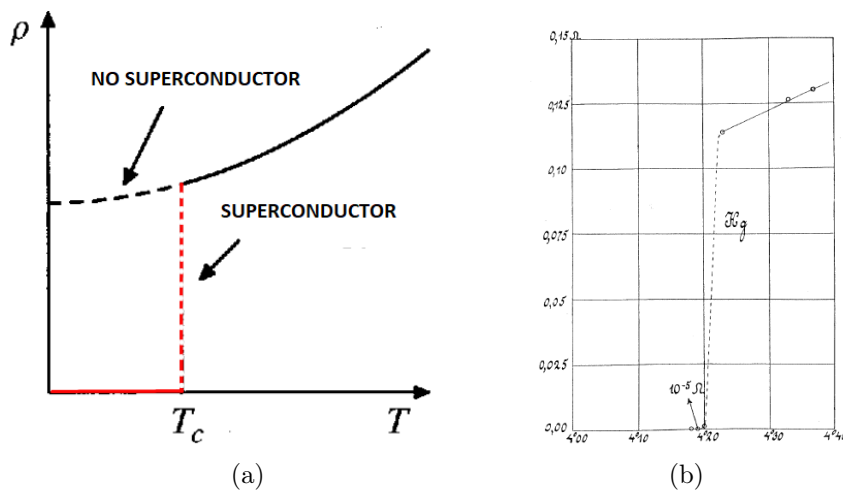


Figura 1.1: Gráficas de la resistividad en función de la temperatura a) en un metal típico. Para un material considerado superconductor todos los signos de resistencia desaparecen repentinamente por debajo de una cierta temperatura,  $T_c$  [2] y b) del mercurio, medida por Heike Kamerlingh Onnes y sus colaboradores, descubriendo con esto el estado superconductor [3].

La prueba fundamental de que la superconductividad se produce en un material es la demostración del efecto Meissner, este efecto indica que, si una muestra inicialmente a alta temperatura y en ausencia de un campo magnético (Figura 1.2a) se enfría por debajo de su temperatura de transición (Figura 1.2b) y luego se coloca dentro de un campo magnético, entonces el campo magnético no puede penetrar en el material (Figura 1.2d). Por otro lado, una muestra de material superconductor que se encuentra a una temperatura superior a su temperatura de transición, inicialmente inmersa en un campo magnético (Figura 1.2c) expulsará dicho campo luego de ser enfriada por debajo de su temperatura crítica (Figura 1.2d). Es decir, este efecto indica que, un superconductor desarrolla un estado tal que impide que las líneas de campo magnético externo penetren al material [2, 4, 5].

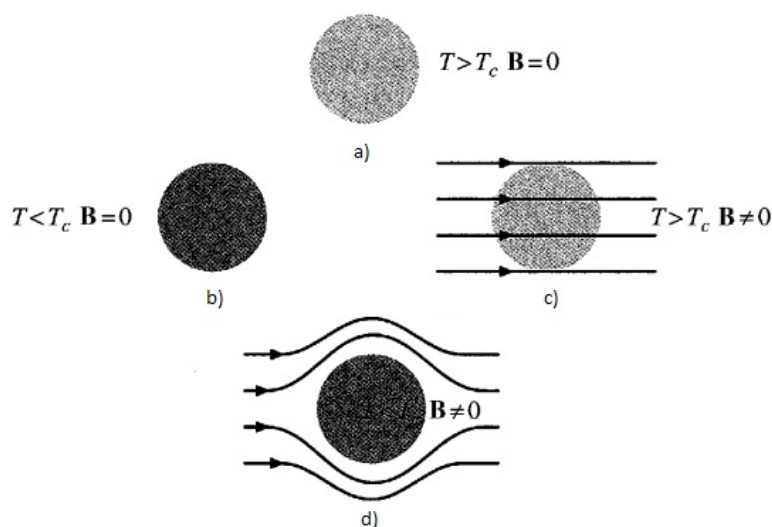


Figura 1.2: Efecto Meissner, a)muestra de un material superconductor a una temperatura superior a su temperatura crítica ( $T > T_c$ ) en ausencia de un campo magnético, b)material superconductor inicialmente en ausencia de un campo magnético a  $T < T_c$  , c)material superconductor inicialmente en presencia de un campo magnético a  $T > T_c$  , d)muestra de un material superconductor a  $T < T_c$  en presencia de un campo magnético [2].

Es importante mencionar que el estado superconductor existe en un material en tanto que la temperatura sea suficientemente baja y el campo magnético aplicado sea lo suficientemente pequeño, en otro caso el material presenta características del estado normal. Un campo magnético suficientemente intenso destruirá la superconductividad, el valor umbral o crítico de este campo se designa por  $H_c(T)$ . Dependiendo de cómo ocurre la transición entre el estado superconductor y el estado normal, los superconductores se pueden clasificar en superconductores tipo I, para los que la superconductividad se rompe de forma abrupta al introducir un campo magnético crítico bien definido  $H_c$  (Figura 1.3a); y los superconductores tipo II (figura 1.3b), en estos se excluye el campo magnético completamente hasta un cierto valor de

campo crítico  $H_{c1}$ . Por encima de  $H_{c1}$  el campo se excluye parcialmente y se dice que el efecto Meissner es incompleto, pero la muestra permanece eléctricamente superconductora. Con un campo mucho más elevado,  $H_{c2}$ , el flujo penetra completamente y se anula la superconductividad. En la región situada entre los dos campos magnéticos críticos el superconductor se ve atravesado por líneas de flujo y se dice que está en el estado vórtice o estado mixto [4, 6, 7].

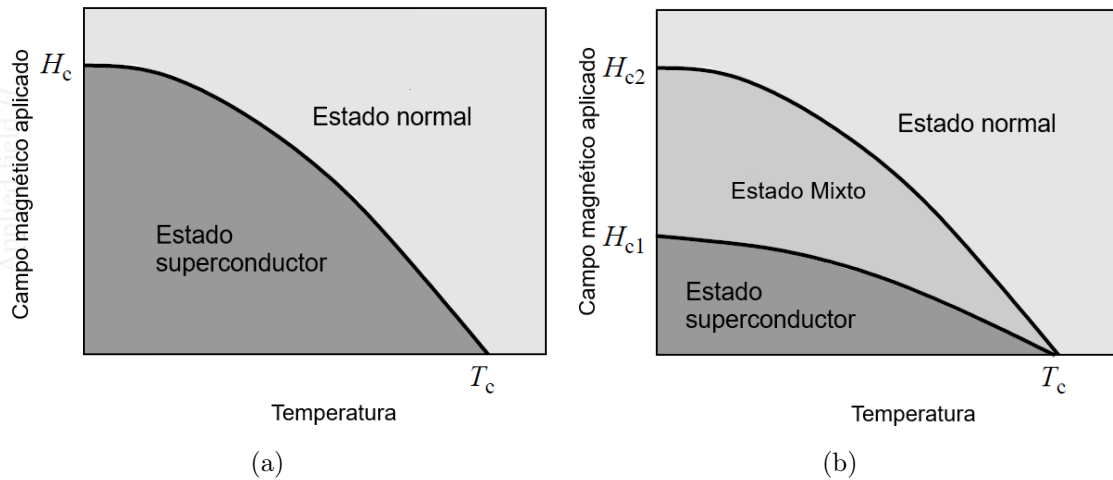


Figura 1.3: Diagrama de fase de los superconductores tipo I y II a) y b) respectivamente [8].

Los materiales superconductores pueden ser aplicados en los aceleradores de partículas, en la fabricación de trenes de levitación magnética, en componentes de circuitos electrónicos como los SQUID (Dispositivo Superconductor de Interferencia Cuántica), cables de conducción de corriente eléctrica en donde las pérdidas de energía son mínimas o en equipos de resonancia magnética [9].

En este sentido, desde el punto de vista tecnológico resulta importante fabricar y estudiar estos materiales; sobre todo tras el descubrimiento de los superconductores tipo II conocidos también como de alta temperatura crítica  $T_c$ , este tipo de superconductores se perfilan como excelentes candidatos para aplicaciones tecnológicas que actualmente se realizan con superconductores de baja  $T_c$  y cuyo costo de implementación es demasiado alto, debido justamente a las temperaturas requeridas para su funcionamiento que son cercanas a 4 K [10].

En los últimos años los superconductores a base de hierro, pertenecientes a los superconductores de tipo II, han tomado gran importancia en el campo de estudio de la superconductividad debido, principalmente, a la presencia de hierro en su estructura. El hierro es un elemento que presenta propiedades ferromagnéticas intensas, que hasta hace poco se creían enemigas de la superconductividad [11]. El hecho de que este elemento sea parte fundamental en la estructura de algunos materiales superconductores de alta  $T_c$  podría proporcionar nueva



información acerca del fenómeno y contribuir al desarrollo de la teoría para la superconductividad.

Trabajos de investigación previos realizados en la Universidad Tecnológica de la Mixteca han demostrado que la técnica MO-CVD resultó ser una técnica 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 superconductoras basados en hierro, en particular de aquellos que pertenecen a la familia “1111” (LnFePnO, Ln: lantánido y Pn:Pnictógeno) [12], donde se han logrado obtener temperaturas críticas de hasta 55 K y estimaciones de campos críticos superiores de hasta 300 T, lo que los posiciona como candidatos muy atractivos para aplicaciones tecnológicas de potencia [13].

El propósito de este trabajo fue encontrar la metodología para obtener películas delgadas de  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$ , mediante el crecimiento de películas precursoras de óxidos de Sm, Fe y Co sobre sustratos de  $\text{LaAlO}_3$  a través de la técnica MO-CVD y un subsecuente proceso de difusión de arsénico sobre las películas resultantes, basado en trabajos previos que mostraron la viabilidad de esta metodología. Además, se analizaron la composición atómica, la morfología, la estructura cristalina y el comportamiento eléctrico de las películas obtenidas. Así mismo, se discutieron las ventajas de utilizar CVD como una tecnología de crecimiento viable para la obtención de películas delgadas de óxidos de Fe, Sm y Co que cuentan con las características necesarias para ser utilizadas como precursoras en el desarrollo de películas de materiales superconductores basados en hierro de la familia “1111” a partir de un proceso de difusión de arsénico en las películas precursoras resultantes.

## 1.1. Planteamiento del problema

En 1957 John Bardeen, Leon Cooper y John Robert Schrieffer propusieron la Teoría BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer), la cual explica la aparición del estado superconductor en ciertos materiales, sin embargo, con el descubrimiento en 1986, por Bednorz y Müller de los superconductores de alta temperatura crítica que presentan una temperatura de transición mayor a los 135 K, se abrió un nuevo campo de investigación; pues este descubrimiento indica que la superconductividad puede surgir a través de mecanismos diferentes a aquellos en los que se basa la teoría BCS. Se busca desde entonces encontrar materiales que muestran superconductividad a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente, para eliminar las limitantes en su aplicación tecnológica, además de una teoría general que explique este fenómeno.

Con el descubrimiento de los superconductores a base de hierro y en especial de la familia “1111” se abre la posibilidad de obtener nueva información que explique el fenómeno de la

superconductividad [14], así como la aplicación de estos materiales en nuevas tecnologías. A partir de su descubrimiento varios grupos de investigadores comenzaron a buscar las condiciones para producir estos materiales, en particular en forma de películas delgadas, sin embargo, su obtención se ha visto limitada a algunos laboratorios por las complicadas condiciones de crecimiento y su alto costo de producción.

Existe evidencia de la obtención de películas delgadas de  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  y  $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$  por un método distinto al de MBE y PLD [15]. El método consiste en la combinación del crecimiento de películas precursoras mediante MO-CVD y un posterior proceso de difusión. Esta parece ser una forma adecuada de obtener componentes superconductores de la familia “1111” de buena calidad, con un costo de producción menor en comparación con otras técnicas de crecimiento de películas delgadas.

La Universidad Tecnológica de la Mixteca cuenta con un laboratorio de MO-CVD, en el que se han obtenido películas delgadas de óxidos de Fe-Sm-Co con las características necesarias para poder ser utilizadas como precursoras en el desarrollo de materiales superconductores basados en hierro de la familia “1111” [12].

Se considera importante y necesario continuar con este trabajo de investigación y establecer una metodología que permita llevar a cabo procesos de difusión de arsénico sobre las películas precursoras de  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  crecidas por MO-CVD para obtener el material superconductor  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{OAs}$  en forma de película delgada cuya obtención, hasta donde se tiene conocimiento, no ha sido reportada aún por esta técnica y complementar los resultados descritos en [15], donde se ha reportado la obtención de otros compuestos de la familia “1111”.

## 1.2. Justificación

En la familia “1111” de los superconductores a base de hierro se ha encontrado el material con la mayor temperatura crítica para este nuevo tipo de superconductores (hasta 55 K), estos materiales presentan la peculiaridad de contener hierro en su estructura cristalina, un átomo magnético. En general, en estos materiales, la superconductividad surge a partir de modificar electrónicamente a la fase  $\text{RnFeAsO}$ , conocida como fase madre; y en donde Rn es un átomo de tierra rara. La modificación se lleva a cabo bien cambiando parcialmente átomos de oxígeno por átomos de valencia más alta, tal como el flúor ( $\text{RnFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ ); o bien cambiando parcialmente átomos de hierro por átomos de mayor valencia tal como el Co ( $\text{RnFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$ ). Ambos tipos de compuestos resultan ser superconductores; pero mientras el primero suele tener una  $T_c$  por arriba de los 50 K, el segundo tiene una  $T_c \sim 15$  K. Así, estudiar y comparar ambos tipos de compuestos puede ayudar a determinar los factores

físicos que dan lugar a la superconductividad en este tipo de materiales. En este sentido obtener ambos compuestos en forma de película delgada es fundamental para su estudio.

Como ya se ha mencionado, una combinación del uso de la técnica MO-CVD para la obtención de películas precursoras junto con procesos de difusión es viable para obtener materiales superconductores basados en hierro de la familia “1111”. En la referencia [15] se ha reportado la fabricación de la fase  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  mediante esta técnica. Aquí se tiene el interés en obtener el compuesto  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$  que es la modificación cristalina y electrónica de los compuestos madre en los materiales de la familia “1111” basados en samario que produce una alteración directamente en el plano cristalino (FeAs) que es el escenario donde ocurre la superconductividad. El avance en la obtención y desarrollo de este tipo de materiales superconductores permitiría un mejor entendimiento del fenómeno físico que ocurre en ellos.

### 1.3. Hipótesis

Es posible obtener películas delgadas superconductoras de  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$ , mediante el crecimiento de películas precursoras de óxidos de Sm, Fe y Co a través de la técnica de MO-CVD y un subsecuente proceso de difusión de arsénico.

### 1.4. Objetivos

#### 1.4.1. Objetivo general

Obtener material en forma de película delgada del compuesto  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$  mediante MO-CVD y procesos de difusión de arsénico.

#### 1.4.2. Objetivos específicos

- Establecer el procedimiento para obtener mediante la técnica MO-CVD, películas delgadas que contengan Sm, Fe, Co y O.
- Determinar las condiciones para obtener películas delgadas precursoras con diferentes concentraciones [Fe/Co], tal que, presenten un porcentaje atómico relativo igual a 50 % Sm y 50 % Fe/Co.
- Desarrollar una metodología para obtener películas delgadas de  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$  mediante procesos de difusión de As metálico sobre las películas precursoras.
- Caracterizar la estructura cristalina y morfológica de las muestras.

- Estudiar el comportamiento eléctrico de las películas delgadas obtenidas como función de la temperatura.

## 1.5. Metas

1. Obtener mediante la técnica MO-CVD películas delgadas que contengan Sm, Fe, Co y O.
2. Producir películas delgadas precursoras con diferentes concentraciones [Fe/Co], tal que, presenten un porcentaje atómico relativo igual a 50 % Sm y 50 % Fe/Co.
3. Definir una metodología para obtener películas delgadas de  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$  mediante procesos de difusión de As metálico sobre las películas precursoras.
4. Obtener difractogramas de rayos X, micrografías superficiales y microanálisis de EDS de las películas obtenidas.
5. Analizar gráficas del comportamiento de la resistencia como función de la temperatura de los materiales en forma de películas delgadas obtenidos.

# Capítulo 2

## Marco teórico

### 2.1. Superconductores a base de hierro (FeSC)

Debido a las propiedades ferromagnéticas del hierro, fue una sorpresa cuando, Hideo Hosono del Instituto de Tecnología de Tokio publicó el descubrimiento de un superconductor que lo contiene en el compuesto LaFeAsO [16]. En solo dos meses, se habían sustituido otros elementos de tierras raras por lantano, duplicando la  $T_c$  a 55 K. En seis meses, a LaFeAsO se le unieron otras tres familias de superconductores basados en hierro. El estudio de este nuevo tipo de materiales superconductores ha dado como resultado la obtención de diferentes familias relacionadas y que en la literatura se conocen como “11”, “111”, “122”, “1111”, “32522” y “21311” (o “42622”) [17]. Sus estructuras se representan en la Figura 2.1.

La temperatura de transición superconductor de los también llamados pnictidos de hierro, es mayor que la que se presenta en los superconductores convencionales, pero aún es bastante baja comparada con el de los cupratos. Por otro lado, tienen ventajas como presentar baja anisotropía, alta simetría cristalográfica de las fases superconductoras, un campo crítico superior alto y robustez a la impureza [13].

#### Superconductividad en la familia “1111”

La  $T_c$  más alta en los superconductores basados en Fe es de 55 K, fue observada en el compuesto de SmFeAsO dopado con flúor y reportado por Zhongxian Zhao y sus colaboradores en marzo de 2008 [18]. Este material pertenece a los superconductores de la familia “1111”, dentro de la que se encuentran compuestos del tipo LnOFePn donde Ln = Ce, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, y Dy; y Pn = P, As, Bi [19].

Un hecho distintivo de este tipo de materiales es su estructura laminar compuesta por LaO y FeAs formadas por tetraedros conjugados de FeAs<sub>4</sub> y redes de metales alcalinotérreos. Bajo

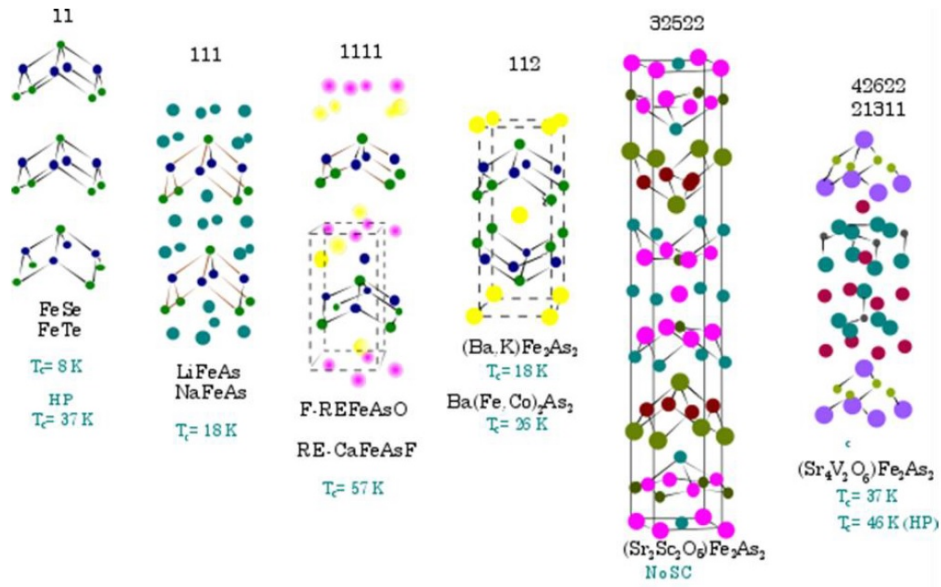


Figura 2.1: Estructuras de las familias superconductoras basadas en hierro [17].

condiciones estequiométricas de síntesis la fase  $\text{LnOMP}_n$  tiene una estructura laminar tetragonal tipo  $\text{ZrCuSiAs}$ , con grupo espacial  $\text{P4/nmm}$ ,  $Z=2$  [20] formada por láminas moleculares de carga opuesta de  $(\text{LnO})^{\delta+}/(\text{MP}_n)^{\delta-}$  a lo largo del eje  $c$  (Figura 2.2) [19]. El fenómeno superconductor aparece cuando se varían las concentraciones de los portadores de carga como resultado del dopado con flúor en las láminas de  $\text{LnO}$  que se encuentran espacialmente separadas de las láminas de  $\text{FeAs}$ . Los valores de  $T_c$  varían de acuerdo con la concentración y con el tipo de elementos dopantes (Figura 2.3).

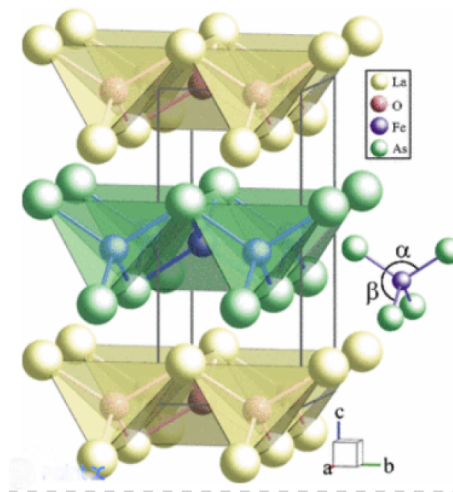


Figura 2.2: Visualización de la estructura cristalina del  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ , parámetros de red ( $a, b$  y  $c$ ) y la definición del ángulo  $\text{As-Fe-As}$ . [12].

La figura 2.3 esquematiza como los compuestos de la familia “1111” sin dopar muestran un cambio de fase estructural y magnética a temperaturas ligeramente diferentes, dependiendo del nivel de dopaje (por huecos o electrones) el orden antiferromagnético en los compuestos es suprimido y aparece el estado superconductor.

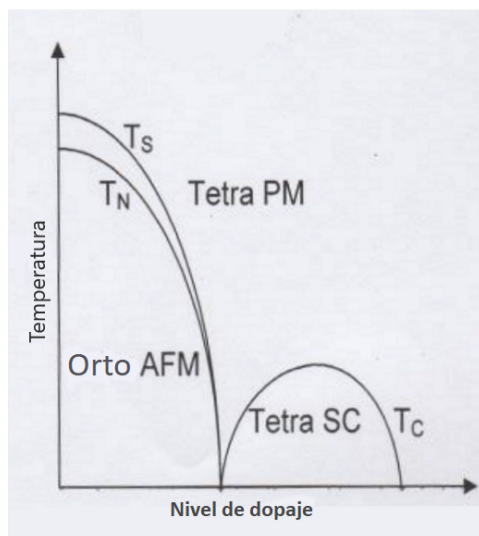


Figura 2.3: Diagrama de fases de la familia “1111” ( $T_s$ : temperatura de transición estructural,  $T_N$ : temperatura de Néel, SC: fase superconductor, PM: paramagnetismo de Pauli) [13].

Kazuhiko Kuroki, de la Universidad de Electro-comunicaciones de Tokio, y sus colaboradores han encontrado que la  $T_c$  de los compuestos de la familia “1111” depende del ángulo de enlace Fe-As o, más específicamente, de la altura del pnictógeno o calcógeno por encima del plano de Fe [21]. La  $T_c$  se hace máxima cuando se acerca a  $109.47^\circ$  y  $\text{FeAs}_4$  toma la forma de un tetraedro perfecto. Esta variación depende directamente de la tierra rara usada y está relacionado con el tamaño de los radios iónicos. Para la familia “1111”, el ángulo de enlace Fe-As parece alcanzar un óptimo con el samario [19].

Por otro lado, en la fase no superconductor de  $\text{LaOFeAs}$  (compuestos no dopados) se ha encontrado por difracción de neutrones y difracción de rayos X, una transición de fase estructural a una temperatura de 155 K, de una estructura tetragonal ( $P4/nmm$ ) a una estructura ortorrómbica ( $Cmma$ ) [22,23].

En los pnictidos de hierro el efecto superconductor aparece al modificar el compuesto madre de diversas formas, como pueden ser sustituyendo un átomo de tierra rara, es decir en compuestos de  $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  ( $\text{La} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{y Gd}$ ); por deficiencia de oxígeno,  $\text{LaFeAsO}_{1-y}$ ; por sustitución de elementos en los sitios de La o As, por ejemplo  $\text{Nd}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeAsO}$  o  $\text{LaFeAs}_{1-x}\text{P}_x\text{O}$ ; o bien por sustitución de un metal de transición en los sitios del Fe,  $\text{LaFe}_{1-x}\text{TM}_x\text{AsO}$  ( $\text{TM} = \text{Co}, \text{Ni}, \text{Rh e Ir}$ ) [24].

Los materiales superconductores de la familia “1111” pueden obtenerse en forma de polvos policristalinos, mono cristales y películas delgadas, esta última configuración resulta de gran importancia debido a su utilidad en aplicaciones tecnológicas y su uso en estudios fundamentales.

## **Películas delgadas superconductoras de la familia “1111”**

Poco después del descubrimiento de los superconductores de la familia “1111”, varios grupos comenzaron a buscar condiciones para hacer crecer estos compuestos en forma de películas delgadas, su obtención está justificada en términos de sus aplicaciones tecnológicas y en la contribución que podrían tener a la explicación de la física detrás del fenómeno de la superconductividad.

Los compuestos de la familia “1111” son compuestos cuaternarios muy complicados y su obtención como películas delgadas ha significado un desafío en más de un sentido. Se ha realizado con éxito su crecimiento empleando PLD o MBE, pero debido a los altos costos de producción y a la complejidad del funcionamiento de estas técnicas, la producción de películas delgadas superconductoras se reduce a unos pocos laboratorios especializados.

Existe información sobre el crecimiento de las películas delgadas de  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  y  $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$  obtenidas a partir de un método distinto al de MBE y PLD. El método consiste en una combinación de un depósito de películas precursoras por MO-CVD, y su posterior proceso de difusión [25], este método puede ser una buena forma de obtener componentes superconductores de la familia “1111” adecuados en aplicaciones a gran escala con un costo de producción menor en comparación con las técnicas antes mencionadas y con una calidad aceptable. No obstante, hasta la fecha, no existen reportes sobre la síntesis del compuesto  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$  por dicha técnica.

Debido al interés particular en la tecnología del CVD que será utilizada para el desarrollo del presente trabajo, la siguiente sección se dedicará a dar una descripción general de esta.

## **2.2. Depósito por Vapores Químicos (CVD)**

El Depósito por Vapores Químicos es una técnica que permite obtener películas delgadas a partir de un proceso complejo de crecimiento de materiales en forma de cristales sobre un sustrato a altas temperaturas como resultado de reacciones químicas de especies gaseosas [26, 27].

Mediante este proceso se tiene la capacidad de producir capas simples, multicapas y nanoestructuras de diversas dimensiones bien controladas. Sus fundamentos son principalmente



mecanismos de depósito, reacciones químicas, termodinámica cinética y teoría de transporte [26], por lo que la temperatura y la presión son parámetros elementales en este proceso.

El uso de esta técnica tiene muchas ventajas, algunas de las cuales se enlistan a continuación: [27]:

- Permite una mayor flexibilidad al utilizar una amplia gama de precursores químicos, como haluros, hidruros, compuestos organometálicos, etc., que permiten el depósito de un gran espectro de materiales, incluidos metales, elementos no metálicos, carburos, nitruros, óxidos, sulfuros y polímeros.
- Requiere temperaturas de depósito relativamente bajas, lo que permite que los materiales deseados se depositen a bajas energías a través de reacciones en fase de vapor.
- Capacidad de controlar la estructura cristalina, estequiometría, morfología de la superficie y orientación de los productos fabricados por CVD mediante el control de los parámetros de depósito.
- La tasa de depósito se puede ajustar fácilmente.
- El proceso es generalmente competitivo comparado con otras técnicas y, en algunos casos, CVD es más económica.
- En comparación con las instalaciones utilizadas en otras técnicas de crecimiento de películas, el equipo CVD normalmente no requiere entornos de trabajo de ultra alto vacío y el equipo puede adaptarse generalmente a muchas variaciones de proceso.

Por otro lado, un sistema de CVD debe cumplir con algunos requisitos básicos, como lo es: entregar y controlar todo el gas precursor, el gas portador y el gas diluyente en la cámara de reacción; proporcionar una fuente de energía para iniciar e impulsar la reacción química; eliminar los gases de escape derivados de la cámara de reacción y eliminarlos de forma segura; así como controlar con precisión los parámetros del proceso (temperatura, presión y flujo de gas de arrastre) para que la calidad de los productos depositados y la reproducibilidad sean buenas [28–30]. Sobre la base de estos requisitos, un sistema CVD generalmente consta de varios subsistemas básicos, por ejemplo [27]:

**Sistema de suministro de gas:** Este subsistema se utiliza para suministrar el precursor de forma controlada. Una vez que los gases reactivos se mezclan con el gas portador y el gas diluyente de forma homogénea, el gas de mezcla se suministra a la cámara de reacción.

**Cámara de reacción o reactor:** es donde se produce el depósito de vapor químico. Consta de una base para el sustrato, inyector de entrada de gas, distribuidor y salida de

gas. La calidad del depósito depende principalmente del diseño de la cámara de reacción, que determina la uniformidad de la temperatura, la concentración y la presión.

**Sistema de carga y descarga:** normalmente se trata de un sistema mecánico para transportar sustratos, desde el exterior hasta el interior de la cámara de reacción o viceversa.

**Sistema de suministro de energía:** debe proporcionar la energía necesaria para que los precursores reaccionen a temperaturas elevadas, además de controlar y mantener las temperaturas dentro de la cámara de reacción.

**Sistema de vacío:** se utiliza para evacuar los gases y controlar la presión dentro de la cámara de reacción.

**Sistema de tratamiento de gases residuales:** debido a que los gases de escape para CVD suelen ser peligrosos y tóxicos, deben tratarse a un nivel seguro y convertirse en compuestos seguros antes de ser liberados a la atmósfera.

Durante el depósito por vapores químicos se lleva a cabo una serie de pasos físicos y químicos secuenciales que se pueden resumir en los siguientes 7 puntos y están esquematizados en la figura 2.4 [27]:

1. El proceso comienza con la generación de especies reactivas en estado gaseoso a las proximidades del sustrato.
2. Las especies gaseosas son transportadas dentro de la cámara de reacción.
3. Dentro de la cámara de reacción los reactivos gaseosos experimentan reacciones en fase gaseosa formando especies intermediarias:
  - (a) A temperaturas superiores a la temperatura de descomposición de las especies intermediarias dentro del reactor, puede ocurrir una reacción en fase gaseosa, donde el reactivo intermediario experimenta una descomposición y/o una reacción química, formando polvos y productos volátiles. El polvo será recogido en la superficie del sustrato y podría actuar como centro de cristalización, y los subproductos en fase gaseosa son transportados fuera de la cámara de depósito.
  - (b) A temperaturas menores a la de disociación de las fases intermediarias, ocurre difusión de las especies intermediarias, a través de una delgada capa de la superficie del sustrato. Estas especies intermediarias subsecuentemente experimentan los pasos 4-7.
4. Ocurre la adsorción de especies reactantes o productos intermediarios en la superficie del sustrato.

5. Los depósitos se difunden a través de la superficie del sustrato formando centros de cristalización y el crecimiento de la película.
6. Los subproductos gaseosos son removidos de la superficie del sustrato por medio de difusión o convección.
7. Finalmente, los precursores gaseosos no reactivos y los subproductos son desechados de la cámara de depósito.

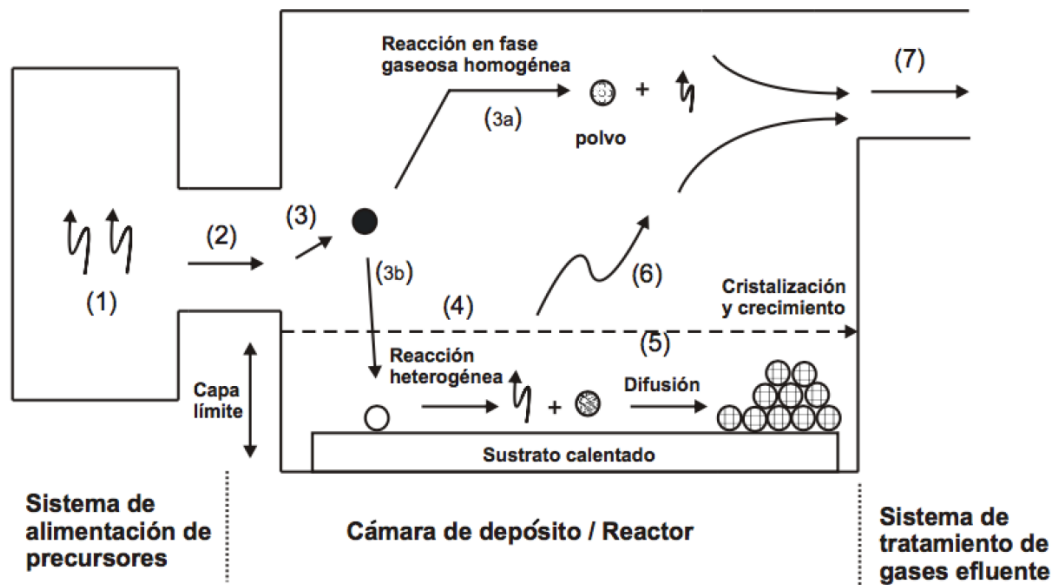


Figura 2.4: Esquema del proceso de CVD convencional [26].

CVD es un nombre genérico para un grupo de procesos que implican la formación de una capa delgada a través de la reacción química y el depósito de una capa de material sólido sobre los sustratos, según las características de los parámetros el CVD se clasifican generalmente en siete tipos principales, de acuerdo a la temperatura, en CVD de baja temperatura, CVD de alta temperatura y CVD de ultra-alta temperatura; dependiendo de la presión requerida durante el proceso se pueden encontrar el CVD atmosférico, CVD de baja presión y CVD de ultra vacío; por el tipo de pared o sustrato se tiene el CVD de pared caliente y CVD de pared fría; de acuerdo con el tiempo de depósito el CVD continuo, CVD discontinuo y CVD pulsado, dependiendo del estado del flujo de gas se puede tener un sistema cerrado o sistema abierto; por el modo de activación se clasifican en térmico, de plasma activado, láser inducido, foto CVD y CVD por combustión, finalmente, de acuerdo a la naturaleza de sus precursores se tiene el CVD a partir de fuentes inorgánicas y CVD a partir de fuentes metalorgánicas o MO-CVD [26, 28, 31].

Para esta última clasificación existen algunos criterios para la selección de precursores químicos, algunos de ellos son [27] :

- **Baja temperatura de vaporización y suficiente volatilidad:** la presión de vapor de los precursores debe ser lo suficientemente alta para las tasas de crecimiento razonables del depósito. Para evitar que el gas vaporizado se condense en los conductos de suministro, además la temperatura de vaporización debe ajustarse a una temperatura relativamente baja, particularmente inferior a la temperatura de depósito.
- **Alta estabilidad a temperaturas relativamente bajas:** mientras que los precursores deben ser reactivos a altas temperaturas tienen que ser lo suficientemente estables como para transportarse a la cámara del reactor y no tener lugar a reacciones químicas por debajo de la temperatura de depósito.
- **Bajo costo:** la selección del precursor determina no sólo el costo de un gas precursor en sí mismo, sino también la eficiencia de depósito y sus costos relacionados con el medio ambiente.
- **Alta seguridad:** algunos productos químicos presentan altos niveles de peligro, como alta toxicidad por lo que es especialmente deseable que en aplicaciones industriales a gran escala se utilicen precursores seguros para evitar cualquier riesgo potencial.

Los precursores más comunes utilizados en el proceso de CVD se pueden dividir en las siguientes tres categorías: [26, 31] los haluros, precursores muy simples y que generalmente consisten en moléculas pequeñas donde la especie central está unida a otras especies como un haluro (F, Cl, menos comúnmente Br o I); los hidruros, iones negativos de hidrógeno,  $H^-$  que forman compuestos con elementos de los grupos IA a VIA en la tabla periódica. Estos precursores se emplean para depósitos a bajas temperaturas, pero con altas tasas de crecimiento. Los hidruros comunes incluyen  $B_2H_6$ ,  $CH_4$ ,  $GeH_4$  y  $SiH_4$ . Los compuestos metalorgánicos se utilizan como precursores de los procesos MO-CVD. Si se comparan con los haluros e hidruros, estos compuestos tienen estructuras mucho más complejas porque contienen grandes grupos funcionales [27].

## **Depósito por vapores químicos a partir de fuentes metal-orgánicas (MO-CVD)**

Se caracteriza por el uso de compuestos metalorgánicos como precursores. Los compuestos metalorgánicos son aquellos en los que el átomo de un elemento está unido a uno o más átomos de carbono de un grupo hidrocarburo orgánico.

Este tipo de precursores han sido utilizados ampliamente en la industria de los semiconductores, y en comparación con los hidruros y haluros, son mucho más económicos y generalmente menos peligrosos [27]. Sin embargo, para ser útil como precursor, un compuesto metalorgánico debe ser estable a temperatura ambiente para que su almacenamiento y transferencia no sean un problema, también debe descomponerse fácilmente a bajas temperaturas. En este sentido, los principales compuestos metalorgánicos utilizados como precursores son [31]:

- Alquilos
- Compuestos alicíclicos
- Compuestos de arilo
- Acetilacetato compuesto

Las temperaturas de descomposición de estos compuestos son más bajas que para los haluros, hidruros y halo hidruros por lo que el proceso de MO-CVD opera a temperaturas menores que las técnicas convencionales de CVD. Las reacciones de MO-CVD ocurren en el rango de temperatura de 300 °C y la presión varía a menos de 1 Torr a atmosférico [10].

## 2.3. Difusión en sólidos

Algunas propiedades de los materiales pueden ser modificadas como consecuencia de los procesos que implica la difusión de especies. En este trabajo, en particular, la difusión fue un proceso fundamental para la obtención de películas delgadas del compuesto  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$ ; razón suficiente para dedicar una sección a mencionar los conceptos y fundamentos físicos que permitan comprender este fenómeno.

Las partículas que conforman a un material poseen energía de naturaleza vibratoria que les permite moverse dentro de él. La capacidad de desplazamiento de estas especies propicia, bajo ciertas condiciones, un flujo de átomos, electrones, moléculas o iones dentro y a través de la interfaz de dos materiales en contacto, este fenómeno es conocido como difusión.

La difusión es inducida por un cambio de temperatura y por la variación en la composición del material referido a alguna dirección de su volumen también conocida como gradiente de concentración, este puede crearse cuando dos materiales de distinta composición se ponen en contacto como se esquematiza en la figura 2.5, la diferencia de concentraciones contribuye al flujo neto total de la difusión de especies [7].

Para que un átomo se difunda debe abrirse camino a través de los átomos que lo rodean y así alcanzar un nuevo sitio, esto sucede cuando se supera una barrera de energía conocida

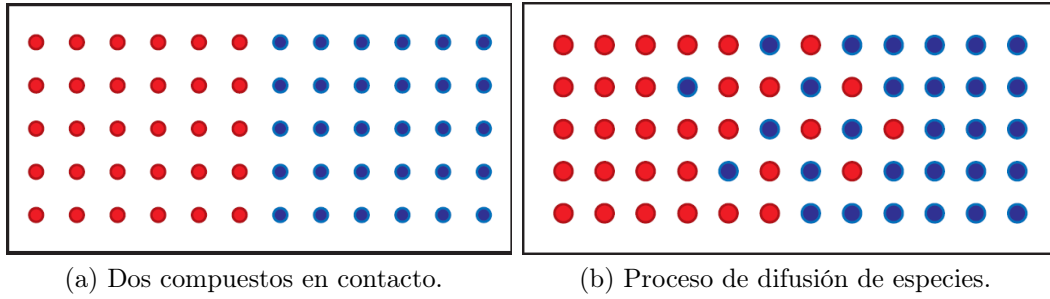


Figura 2.5: Esquemas del proceso de difusión [7].

como energía de activación que depende de la fuerza del enlace atómico y por lo general, es menor para los átomos que se difunden a través de estructuras cristalinas abiertas.

Una forma de dotar de energía a los iones, átomos, electrones o moléculas es a partir de procedimientos en los que los materiales son sometidos a temperaturas elevadas por un determinado periodo de tiempo, estos son comúnmente conocidos como tratamientos térmicos [32].

Para determinar las condiciones de los tratamientos térmicos necesarios para la difusión de especies se deben considerar las características del par difusor, es decir de los dos materiales que se desean difundir. La temperatura y el gradiente de concentración de los materiales definirán la velocidad a la que la difusión ocurre. Esta puede medirse por medio de un flujo (número de átomos u otra especie que pasa a través de un plano de unidad de área por unidad de tiempo), la manera en la que este se relaciona con los parámetros antes mencionados queda expresada matemáticamente mediante la primera Ley de Fick [32].

$$J = -D \frac{dc}{dx} \quad (2.1)$$

En donde  $c$  es la concentración y  $D$  es la difusividad o coeficiente de difusión, un parámetro que relaciona la concentración de las especies que se están difundiendo con la temperatura a través de la siguiente ecuación de tipo Arrhenius. El signo negativo en la ecuación (2.1) indica que el flujo de la especie que se está difundiendo es de concentraciones mayores a menores.

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2.2)$$

En la ecuación (2.2)  $Q$  es la energía de activación,  $R$  es la constante de los gases y  $D_0$  es una constante para un sistema de difusión dado y es igual al valor del coeficiente de difusión cuando  $T \rightarrow \infty$ .

La magnitud del coeficiente de difusión indica la velocidad del movimiento atómico y se

incrementa exponencialmente al aumentar la temperatura. Si el flujo de difusión no cambia con el tiempo se dice que existe una difusión en estado estacionario como sucede en la difusión de átomos de un gas a través de una lámina metálica cuyas concentraciones de las sustancias que se difunden se mantienen constantes. Por otro lado, si el flujo es variable con respecto al tiempo, el fenómeno en cuestión es una difusión en estado no estacionario, en este caso la ecuación que relaciona a los parámetros que intervienen en este proceso se expresa mediante la segunda ley de Fick [32].

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (2.3)$$

Es importante mencionar que existe más de un mecanismo por medio del cual los átomos o iones pueden difundirse: la difusión por vacancia y la difusión intersticial. El primer mecanismo involucra átomos sustitucionales; un átomo deja su sitio de red para llenar una vacancia cercana, y a su vez crea una nueva vacancia en el sitio reticular que ocupaba originalmente como se muestra en la figura 2.6, a medida que la difusión continua, se crean contraflujos de átomos y vacancias hasta que se deja de suministrar energía térmica.

La difusión intersticial se lleva a cabo cuando está presente en la estructura cristalina un átomo o ion intersticial pequeño y este se mueve de un sitio intersticial a otro (Figura 2.7). Este tipo de difusión se da con mayor rapidez en comparación con la difusión por vacancias debido a que, en general, existe un mayor número de sitios intersticiales que de vacancias en una red cristalina, lo que aumenta la probabilidad del movimiento atómico intersticial [7].

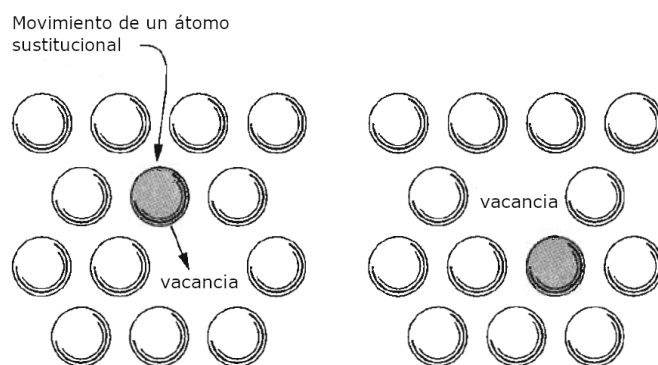


Figura 2.6: Esquema del proceso de difusión por vacancia [7].

Con respecto a la zona en la que ocurre el desplazamiento de los átomos la difusión se puede clasificar en difusión por volumen, difusión por límite de grano y difusión superficial. La energía de activación requerida para cada caso es diferente. En el caso de la difusión por límite de grano y superficial, generalmente se requieren menores energías de activación debido a que el empaquetamiento atómico es desordenado y menos denso en los límites de grano y

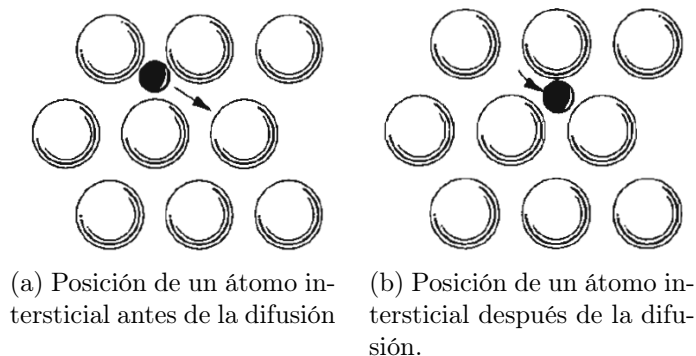


Figura 2.7: Esquema del proceso de difusión intersticial [7].

que hay menos restricción en los átomos que se difunden en la superficie. Como resultado este tipo de difusiones son más relevantes a temperaturas menores en sólidos formados por microestructuras o de baja dimensionalidad por lo que en el caso de las películas delgadas es de suma importancia considerarlo [7].

## 2.4. Técnicas de caracterización

Parte fundamental en el estudio de los materiales es su caracterización física y química por medio de métodos no destructivos. En esta sección se resumen brevemente las bases teóricas de las técnicas que fueron utilizadas durante este trabajo de investigación. En principio se explica como la difracción de rayos X y la microscopía de barrido por electrones aprovechan las características internas del átomo, usando como base las colisiones entre electrones y sus energías características para obtener información sobre la estructura cristalina y la morfología de ciertos materiales. Finalmente, se describen los fundamentos físicos de la técnica Van der Pauw a cuatro puntas, uno de los métodos más comunes para medir la resistividad eléctrica en películas delgadas.

### 2.4.1. Difracción de rayos X (XRD)

Los rayos X tienen gran importancia en el desarrollo de los nuevos materiales, son una forma de radiación electromagnética que tiene elevada energía y una longitud de onda del orden de los espacios interatómicos en los sólidos. La caracterización estructural por XRD utiliza una muestra pulverizada o policristalina consistente en muchas partículas diminutas y orientadas al azar que se exponen a una radiación de rayos X monocromática, cuando este haz incide en un material sólido, una parte de él se dispersa en todas direcciones a causa de



los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto [33].

Ocurre difracción cuando una onda encuentra una serie de obstáculos separados regularmente que son capaces de dispersarla y están separados por distancias comparables en magnitud a la longitud de la onda. Los rayos difractados están compuestos de un gran número de ondas dispersas que se refuerzan mutuamente.

Debido a la similitud de tamaños y a la periodicidad que presentan las estructuras de los cristales, cada plano atómico puede actuar como una rejilla de difracción cuando un haz de rayos X incide. De la misma manera, ya que cada material tiene una estructura cristalina única, el patrón de difracción generado por la interferencia de los rayos difractados en fase, es propio y bastante característico de la sustancia [34].

La manera en que los rayos X son difractados en una estructura cristalina fue descrita de una manera sencilla por W. L. Bragg en la ley que lleva su nombre y que relaciona la posición de los picos de máxima intensidad electromagnética causados por la interferencia con los parámetros de red del cristal. La ley de Bragg se expresa de la siguiente manera:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.4)$$

donde  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente,  $d$  es el espacio interplanar,  $\theta$  es el ángulo de incidencia del haz con respecto al plano atómico y  $n$  es un entero llamado orden de difracción, este se encuentra asociado con la profundidad de la difracción en la sustancia. La Figura 2.8 muestra la difracción de rayos X en un cristal e ilustra una descripción de la ecuación de Bragg.

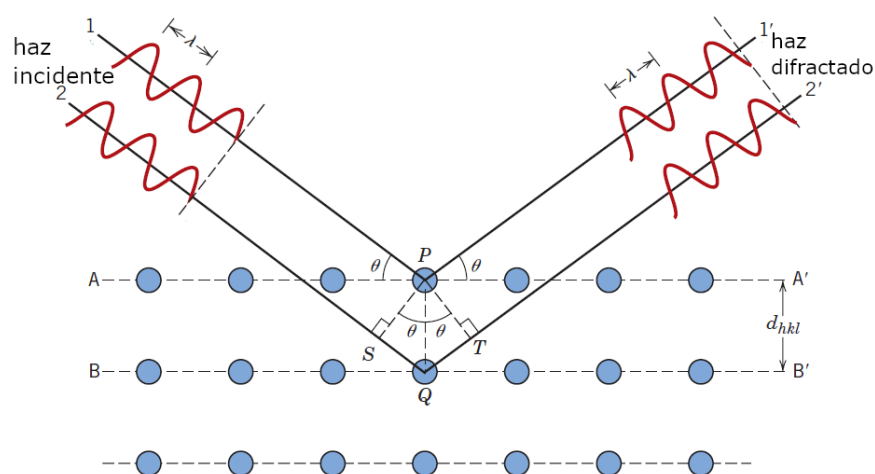


Figura 2.8: Difracción de rayos X. Los haces de luz incidentes son reemitidos en todas direcciones interfiriendo constructivamente entre sí según la ley de Bragg [7].

La ley de Bragg es una ecuación necesaria pero no suficiente para la difracción en cristales reales. Esta ley especifica condiciones para que ocurra difracción en celdillas unidad con átomos solo en los vértices.

Un difractómetro (figura 2.9) es un aparato usado para determinar los ángulos a los cuales se produce la difracción en muestras pulverizadas o policristalinas. La muestra S se coloca en un soporte que rota alrededor de un eje O perpendicular al plano de la página. El haz monocromático de rayos X es generado en el punto T y las intensidades de los haces difractados son medidos por un detector C. El espécimen a analizar, la fuente de rayos x y el detector se encuentran en el mismo plano. El detector de rayos difractados está montado en un eje movable que también rota alrededor del eje O. Su posición angular en términos de  $2\theta$  es marcada por una escala graduada.

La muestra y el detector están acoplados mecánicamente de tal manera que una rotación del espécimen se acompaña de una rotación del detector; esto asegura que el haz incidente y los ángulos de refracción se mantienen iguales entre sí. A medida que el contador se mueve a una velocidad angular constante, un registrador grafica automáticamente la intensidad del haz difractado (monitoreado por el detector) como una función de  $2\theta$  (ángulo de difracción) [7].

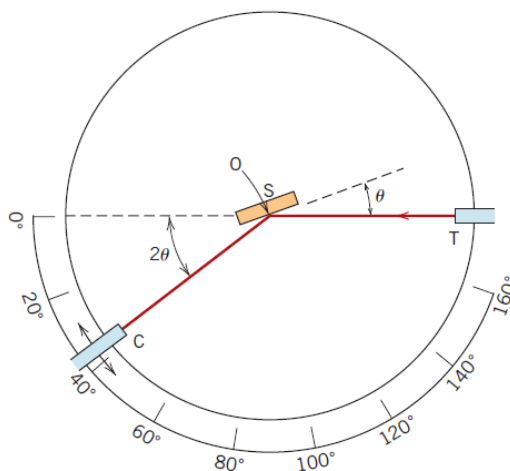


Figura 2.9: Diagrama esquemático de un difractómetro de rayos X; T=fuente, S= muestra, C= detector y O= eje alrededor del cual la muestra y el detector rotan [7].

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 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 [35].

En este caso  $2\theta$  es el ángulo entre los rayos incidente y difractado,  $\omega$  es el ángulo entre el rayo incidente y el portamuestras,  $\kappa$  representa el ángulo de inclinación y  $\phi$  es el ángulo de rotación. De esta manera, haciendo incidir un haz de rayos X con una longitud de onda específica y conocida, y haciendo uso de la ecuación de Bragg, es posible caracterizar el material al someterlo a diversas pruebas y sondeos en las que la estructura cristalina tiene protagonismo [34].

### 2.4.2. Microscopía de barrido con electrones

La microscopía de barrido con electrones o SEM por sus siglas en inglés (scanning electron microscopy) es una técnica que crea imágenes de calidad de objetos y que puede obtener información a escala de tamaños atómicos sobre la forma, composición, cristalografía, tamaño y otras propiedades fisicoquímicas del espécimen de estudio [36].

Su principio básico de operación consiste en la creación de un haz de electrones finamente enfocado con una alta energía cinética (0.1 a 30 keV) que interactúa con el material investigado y genera señales durante el proceso que son registradas por los detectores del microscopio.

Para la creación del haz enfocado, se utiliza una fuente de electrones y una serie de bobinas magnéticas o electrostáticas que suelen ser denominadas lentes debido a que pueden enfocar los electrones de manera similar que una lente óptica. El haz debe de estar finamente enfocado para lograr escanear pequeñas zonas x-y discretas pero muy próximas en la muestra. En cada una de estas zonas, la interacción del haz de electrones con la muestra produce dos tipos de electrones salientes: electrones retrodispersados y electrones secundarios.

Los electrones retrodispersados son aquellos que emergen de la muestra con una gran fracción de la energía de incidencia después de experimentar dispersión y deflexión provocada por los átomos del espécimen. Los electrones secundarios, por su parte, son electrones desprendidos de la superficie del objeto en el análisis por el haz de electrones. Debido a que los electrones secundarios escapan a energías bajas (aproximadamente a 50 eV) en comparación a los electrones retrodispersados, la identificación de cada uno de ellos es posible por medio de diferentes detectores.

Cada señal medida subsecuentemente en toda ubicación vecina de escaneo de ráster individual en la muestra es digitalizada y registrada en una memoria de computadora, y después es usada para determinar el nivel de grises de la correspondiente localización X-Y de una pantalla de computadora, formando un píxel.

Un microscopio de barrido con electrones suele operar en condiciones de vacío menores a

$10^{-4}$  Pa para evitar la dispersión de los electrones antes de llegar a la muestra o afectar la medición de los detectores.

La información que generalmente puede ser obtenida a partir de las imágenes generadas por SEM son:

1. Microestructura composicional.
2. Topografía (formas, estructuras).
3. Estructura cristalina: fronteras de grano, defectos y deformaciones.
4. Microestructura magnética: dominios e interfaces magnéticas.
5. Campos eléctricos aplicados en microestructuras de ingeniería.
6. Emisión óptica estimulada por electrones.

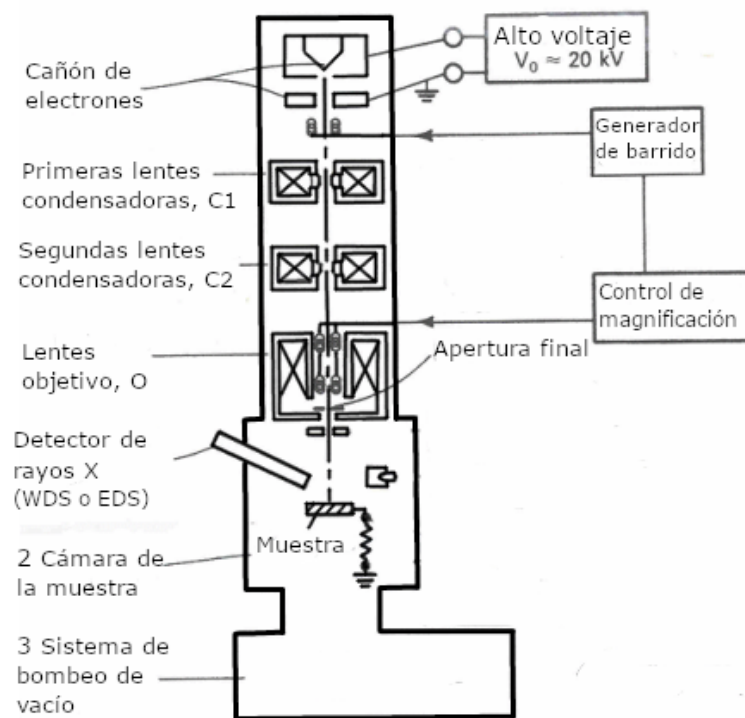


Figura 2.10: Esquema de un microscopio de barrido por electrones [37].

La interacción de los electrones con la muestra también produce la emisión de dos tipos de rayos X: 1) rayos X característicos cuyas energías específicas brindan una huella digital que sirve para identificar cada elemento; y 2) rayos X continuos, con energías que van desde el umbral de medición a  $E_0$  y forman un fondo debajo de los rayos X característicos. Este

espectro de rayos X puede ser usado para identificar y cuantificar los elementos presentes en un cierto volumen [36]. Un esquema simple de los componentes de este tipo de microscopio se muestra en la Figura 2.10.

### 2.4.3. Mediciones de la resistividad de un material en función de la temperatura

La resistividad eléctrica de un material es una propiedad física intrínseca (independiente de su tamaño o forma), es la magnitud de la fuerza con la que un material se opone al flujo de la corriente eléctrica [38].

#### Técnica de Van der Pauw o cuatro puntas

El método de Van Der Pauw es una técnica que se utiliza para hacer mediciones de resistividad y de manera complementaria se adapta para efectuar mediciones del efecto Hall, mediante las cuales se pueden hacer estimados de densidad de portadores de carga y movilidad [39, 40].

La técnica emplea cuatro contactos eléctricos que deben ir alrededor de la muestra (Figura 2.11). El método de Van der Pauw se puede utilizar para medir la resistividad de materiales en forma de películas delgadas sin importar la forma del material, pero que poseen uniformidad en la superficie a medir (en particular su espesor), bajo porcentaje de rugosidad, que son continuas y carentes de hendiduras.

Los contactos deben ser tan pequeños como sea posible y ubicados en la periferia de la película [41]. En esta técnica, para medidas de resistividad, la corriente se aplica en dos de los contactos que se encuentran en un mismo lado de la película mientras el voltaje es leído en los dos contactos del lado opuesto, como se observa en la Figura 2.11.

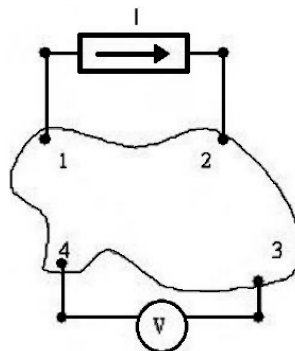


Figura 2.11: Configuración de la técnica de Van Der Pauw para medidas de resistividad en materiales [41].

En el procedimiento estándar son ocho configuraciones que deben ser realizadas en la periferia de la muestra sin tener en cuenta la geometría que esta posea (Figura 2.12). Cuatro de las configuraciones son con la corriente aplicada en una dirección y las demás son con la dirección opuesta. En total se deben hacer ocho lecturas de voltaje, que luego son procesadas en dos grupos. Cada grupo permite evaluar una resistividad o resistencia característica [40].

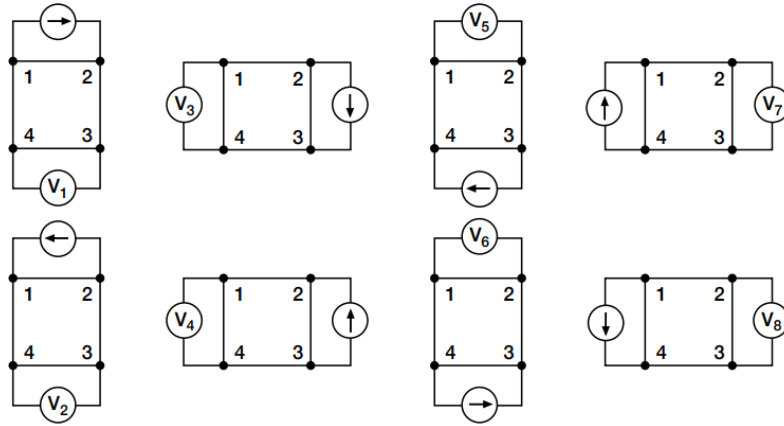


Figura 2.12: Configuraciones convencionales para la medición de resistividad mediante la Técnica de Van Der Pauw [40].

Una vez tomadas todas las medidas de voltaje se derivan los dos valores de resistividad siguientes

$$\rho_A = \frac{\pi}{\ln 2} f_A t_s \frac{V_1 - V_2 + V_3 - V_4}{4I}$$

$$\rho_B = \frac{\pi}{\ln 2} f_B t_s \frac{V_5 - V_6 + V_7 - V_8}{4I}$$

Donde  $\rho_A$  y  $\rho_B$  son las resistividades por volumen,  $t_s$  es el grosor de la muestra,  $V_1 - V_8$  son los voltajes medidos,  $I$  es la corriente que pasa a través de las muestras,  $f_A$  y  $f_B$  son factores basados en la simetría de la muestra.

Una vez que se conocen  $\rho_A$  y  $\rho_B$  la resistividad promedio se puede calcular de la siguiente forma:

$$\rho_{AVG} = \frac{\rho_A + \rho_B}{2}$$

Una forma de utilizar esta técnica en la caracterización de películas delgadas es mediante un Sistema de Medición de Propiedades Físicas (PPMS). El PPMS es un sistema de campo de temperatura variable, diseñado para realizar una variedad de mediciones automatizadas, incluida la resistividad, la capacidad calorífica, la magnetometría AC/DC y el transporte térmico. Para utilizar la técnica de van der Pauw en el PPMS, un controlador de conmutación recopila automáticamente los datos necesarios y calcula con precisión parámetros como la concentración de portadores y la resistencia. [42].

# Capítulo 3

## Detalles experimentales

El método propuesto en esta tesis para obtener el compuesto de  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$  en forma de película delgada consta de dos pasos, el primero es el depósito de películas precursoras que contengan óxidos de Sm, Fe y Co por MO-CVD y el segundo, un proceso de difusión de As. En la primera parte de este capítulo se describen el equipo, procedimiento y los parámetros de crecimiento empleados en la obtención de las películas precursoras; mientras que la segunda parte corresponde a la descripción de los procesos de difusión, donde se especifican los parámetros y protocolos utilizados.

### 3.1. Descripción del sistema de depósito y acondicionamiento del reactor de CVD

Para el crecimiento de las películas delgadas precursoras se utilizó un equipo de CVD con reactor de pared fría, a baja presión y sistema de gas efluente. Un esquema se presenta en la figura 3.1 donde se visualizan sus principales componentes: un sistema de suministro de vapor químico, un reactor de CVD y un sistema de extracción de gases residuales y control de presión base.

El sistema de suministro de vapores químicos está conformado por un sistema de control para la alimentación del gas de arrastre y por un sistema de control de temperatura para la evaporación de los precursores que consiste en dos calefactores de resistencia eléctrica tipo banda.

El reactor de CVD consta de dos tubos de cuarzo colocados de manera concéntrica, el tubo exterior funge como pared de la cámara, mientras que el interior sirve como pared de la reacción. Como se muestra en la figura 3.2, dentro de la cámara se pueden identificar dos zonas principales, la zona donde se generan los reactivos en fase gaseosa y aquella en donde

sucede el crecimiento de las películas; en esta última se coloca un soporte de grafito para los sustratos en forma de cuña con  $10^\circ$  de inclinación y dos canaletas cuadradas de  $1\text{ cm}^2$  con  $0.5\text{ cm}$  de profundidad, su geometría tiene como objetivo conseguir revestimientos uniformes al ubicar el sustrato de manera casi paralela al flujo del gas. Por otro lado, la geometría del reactor es cilíndrica horizontal con el propósito de obtener un flujo laminar.

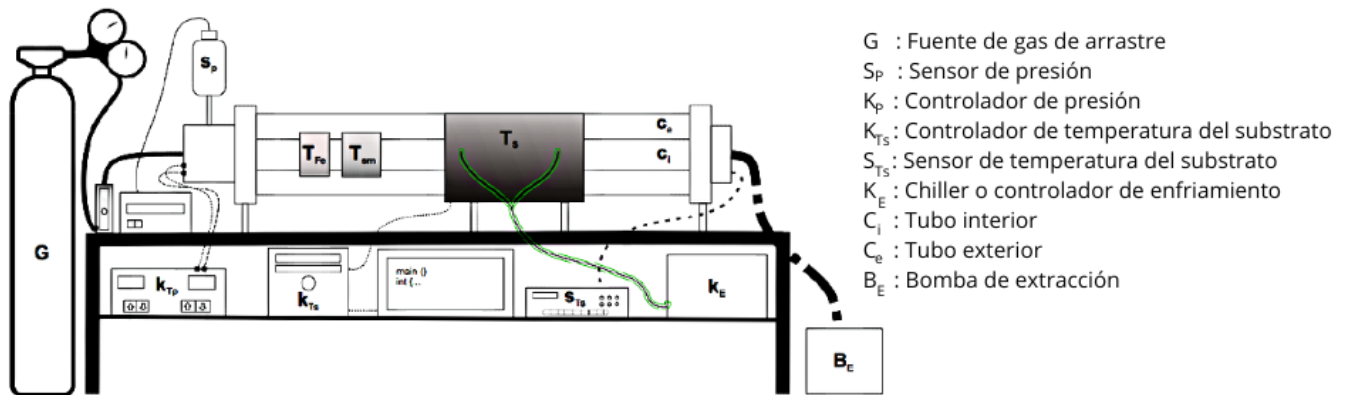


Figura 3.1: Esquema del equipo de CVD utilizado en este trabajo [12].

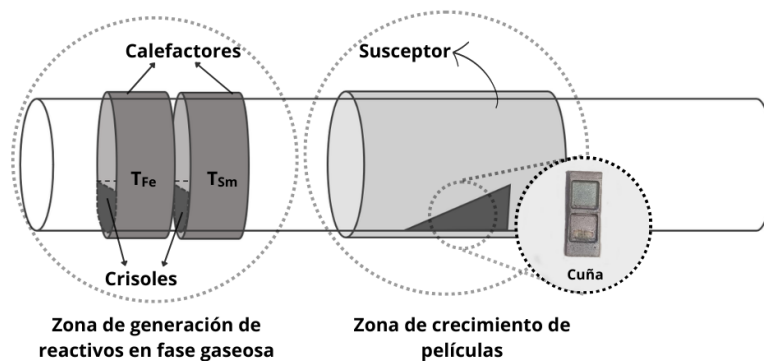
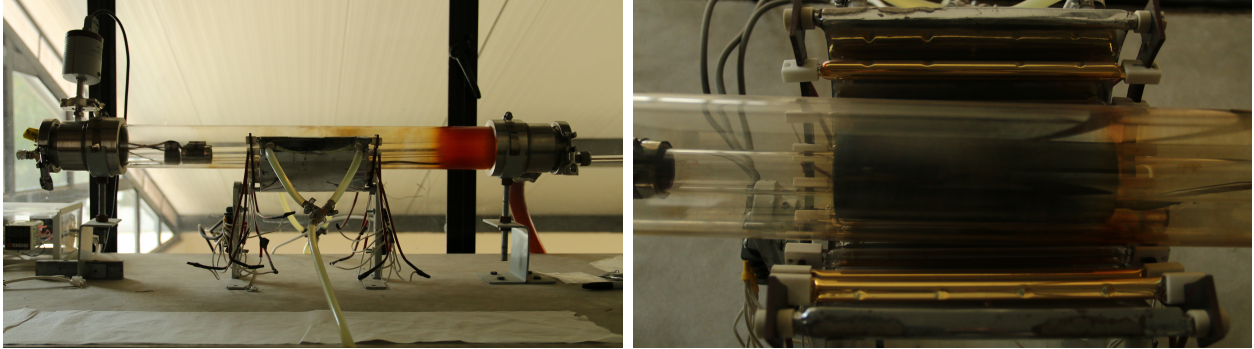


Figura 3.2: Esquema del reactor de CVD.

El sistema de calefacción con control de temperatura está formado principalmente por tres elementos: un cilindro de grafito que funciona como susceptor y que se encuentra colocado alrededor del tubo interior en la zona de crecimiento de las películas, ocho lámparas de luz IR dispuestas en un soporte con forma semicilíndrica alrededor de la parte inferior de la pared de reacción (figura 3.3a), y un reflector sujeto al mismo soporte que permite que la radiación producida por las lámparas se concentre en el susceptor; los canales internos en



este último componente (figura 3.3b) permiten el paso de un líquido refrigerante que evita su sobrecalentamiento.



(a) Reactor de CVD.

(b) Sistema de lámparas del reactor de CVD.

Figura 3.3: Sistema de calefacción del equipo de CVD.

El sistema de extracción de gases residuales y control de presión base consiste en una bomba mecánica con velocidad de bombeo de  $25.7 \text{ m}^3/\text{h}$ , un medidor y un sensor de presión. Este sistema permite al equipo trabajar en un rango de presiones de 16 a 640 Torr, además de participar en el transporte de los precursores y el desalojo de residuos generados durante el proceso de depósito.

## Acondicionamiento del reactor de CVD

El equipo de CVD que se utilizó para realizar este trabajo cuenta con dos resistencias calefactoras individuales con control de temperatura que, inicialmente fueron configuradas para lograr la temperatura de evaporación de dos compuestos precursores. Debido a la necesidad de introducir un tercer compuesto en el sistema, en un trabajo previo se maquinó un crisol con doble cavidad que permite colocar dos precursores con temperaturas de evaporación semejantes dentro de un mismo calefactor. Sin embargo, debido a su geometría, la zona de contacto entre el crisol y el calefactor es reducida y por lo tanto existe deficiencia en el proceso de transferencia de calor.

Parte de este trabajo se dedicó a realizar un acondicionamiento del reactor de CVD. Con el propósito de reducir las temperaturas utilizadas para la evaporación de los precursores durante la obtención de las películas delgadas, se decidió diseñar y maquinar un crisol con geometría semicilíndrica de dos cavidades.

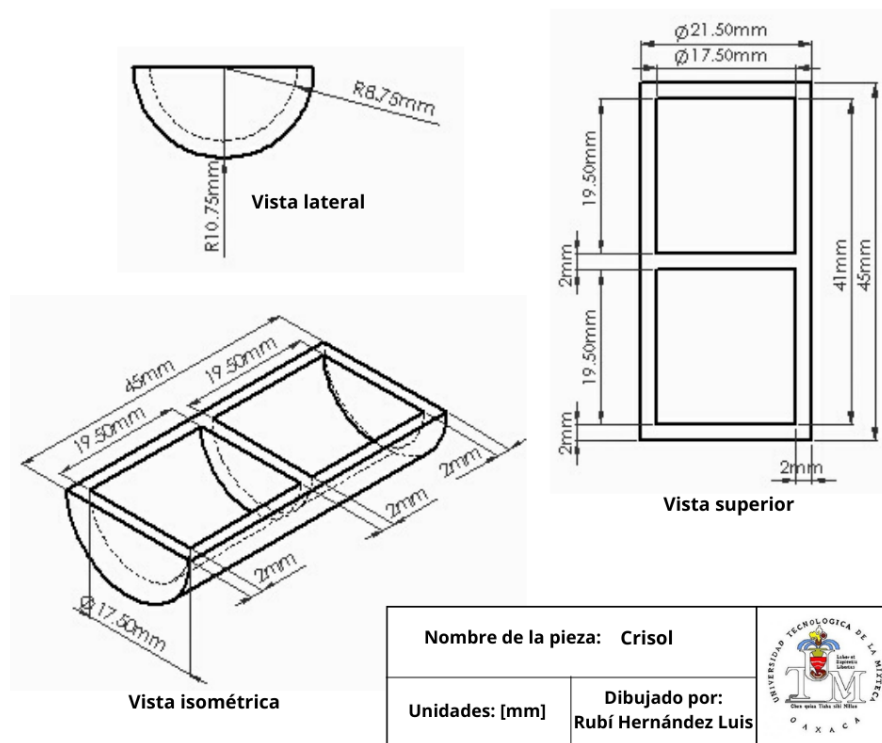


Figura 3.4: Diseño del crisol de doble cavidad con geometría semicilíndrica.

En la figura 3.4 se muestra un esquema del crisol manufacturado a partir de un tubo sólido de acero inoxidable 304 y maquinado en el Laboratorio de Tecnología Avanzada de Manufactura de la Universidad Tecnológica de la Mixteca utilizando una fresadora CNC.

## 3.2. Crecimiento de películas precursoras

El procedimiento utilizado en este trabajo de investigación se basa en las referencias [10, 12, 25] donde se encuentran ejemplos de materiales precursores obtenidos mediante la técnica MO-CVD para la aplicación en superconductividad.

La metodología que se siguió se divide en tres partes, la limpieza de los sustratos, el crecimiento de las películas y los tratamientos térmicos para reducir carbono y oxígeno en las películas precursoras obtenidas, cada parte del procedimiento se describe a continuación.

### 3.2.1. Limpieza de sustratos.

El crecimiento de las películas se realizó sobre sustratos de lantanato de aluminio ( $\text{LaAlO}_3$ ) un material con estructura cristalina orientado en la dirección (111), con una geometría cuadrada de 0.5 cm de lado. Fue necesario limpiar los sustratos antes de su uso, para esto, se colocaron en baño ultrasónico con Extran Ma 05 y de manera subsecuente en baño ultrasónico

utilizando agua destilada durante cinco minutos con la intención de retirar residuos jabonosos. Tras repetir el baño jabonoso y la limpieza mediante el uso de agua destilada, el sustrato se colocó en etanol durante cinco minutos para retirar posibles residuos salinos. Finalmente, los sustratos se dejaron sumergidos en etanol hasta el momento de ser utilizados.

Por otro lado, la limpieza de los crisoles consistió en sumergirlos en Extran por 24 horas, transcurrido este tiempo se enjuagaron con agua, después con etanol y se mantuvieron en un recipiente con etanol limpio hasta su uso.

### 3.2.2. Crecimiento de películas.

Para el crecimiento de las películas fueron utilizados los precursores metalorgánicos hierro (III) 2,4-pentanodionato ((Fe-acac)<sub>3</sub>), cobalto (III) 2,4-pentanodionato (Co (acac)<sub>3</sub>) y samario (III) (2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato) (Sm (TMHD)<sub>3</sub>); los cuales tienen todos una pureza de 99.9%, una masa molar de 353.17, 356.26 y 700.16 g/mol; y una temperatura de fusión a presión atmosférica de 182, 211 y 192 °C, respectivamente.

El vapor de los precursores metalorgánicos que se produce durante su calentamiento es conducido al interior de la cámara principal del reactor de CVD utilizando nitrógeno como gas de arrastre. La temperatura de depósito de los sustratos ( $T_s$ ) debe fijarse a diferentes valores dependiendo del tipo de material a depositar, de forma similar los tiempos de crecimiento, estos están relacionados con la cantidad de precursores a evaporar y la tasa de evaporación de los mismos. La determinación de los parámetros iniciales utilizados en la obtención de las películas precursoras se basa en los resultados reportados en [10, 12, 25] y están relacionados con el uso de los nuevos crisoles utilizados para evaporar los precursores así como de la presión basal de la cámara.

El primer conjunto de experimentos consistió en depositar los precursores Fe(acac)<sub>3</sub> y Co(acac)<sub>3</sub> regulando su tasa de evaporación mediante la variación de la temperatura de los crisoles que los contienen,  $T_{Fe}$  y  $T_{Co}$  respectivamente (Tabla 3.1). Para este grupo de experimentos se fijaron los siguientes parámetros: temperatura del sustrato  $T_s = 380$  °C, presión de la cámara  $P = 17$  Torr, flujo de gas de arrastre  $\varnothing_{N_2} = 0.965$  l/min, tiempo de depósito  $t = 60$  min, distancia del sustrato al crisol más próximo (para este trabajo, el que contenía al Sm y el Co)  $D_{s-c} = 21.5$  cm y la masa del Fe(acac)<sub>3</sub> y el Co(acac)<sub>3</sub> en 0.05 g.

Una segunda serie de depósitos se realizó modificando la distancia del sustrato a los crisoles, el flujo del gas de arrastre y la cantidad de Fe(acac)<sub>3</sub> utilizada. En esta ocasión se decidió variar la temperatura del sustrato dejando fijos el resto de los parámetros.

Las condiciones de depósito para el segundo grupo de experimentos se resumen en las tablas 3.2 y 3.3.

Tabla 3.1: Temperatura de evaporación de precursores de las películas crecidas durante el primer conjunto de experimentos.

<b>Película</b>	<b>T<sub>Fe</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>Co</sub> (°C)</b>
P01	129	129
P02	126	129
P03	126	128

Tabla 3.2: Parámetros de crecimiento del segundo grupo de experimentos.

D <sub>s-c</sub>	20.0 cm
∅ <sub>N<sub>2</sub></sub>	1.28 l/min
P	17.0 Torr
m <sub>Fe</sub>	0.1 g
m <sub>Co</sub>	0.05 g
T <sub>Fe</sub>	126 °C
T <sub>Co</sub>	128 °C

Tabla 3.3: Temperatura del sustrato de las películas crecidas durante el segundo grupo de experimentos.

<b>Película</b>	<b>T<sub>s</sub> (°C)</b>
P04	390
P05	350
P06	400

En el tercer grupo de experimentos realizado se variaron las T<sub>Fe</sub> y T<sub>Co</sub>. Se decidió mantener fijas la temperatura del sustrato T<sub>s</sub> = 400 °C, la presión de la cámara a 16.9 Torr, D<sub>s-c</sub> = 20 cm. Se utilizó una masa de 0.05 g de Co(acac)<sub>3</sub> y 0.1 g del precursor Fe(acac)<sub>3</sub>; y se incrementó el flujo de gas de arrastre a ∅<sub>N<sub>2</sub></sub> = 1.4870 l/min, así como el tiempo de depósito a t= 90 min (Tabla 3.4).

Tabla 3.4: Temperatura de evaporación de precursores de las películas crecidas durante el tercer conjunto de experimentos.

<b>Película</b>	<b>T<sub>Fe</sub> (°C)</b>	<b>T<sub>Co</sub> (°C)</b>
P07	121	121
P08	122	122
P09	121	122

Se realizó un cuarto conjunto de experimentos en el que se introdujo el Sm(TMHD)<sub>3</sub> como un tercer compuesto precursor, utilizando para este propósito un crisol de doble cavidad. Se modificaron el tiempo de depósito a t=120 min y a 0.17 la cantidad de Fe(acac)<sub>3</sub>, dejando constantes el resto de los parámetros, variando únicamente las temperaturas de los precursores

para cada depósito (Tabla 3.5 ).

Tabla 3.5: Temperatura de evaporación de precursores de las películas crecidas durante el cuarto grupo de experimentos.

<b>Película</b>	<b><math>T_{Fe}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{Sm,Co}</math> (°C)</b>
P10	122	122
P11	122	134
P12	115	133
P13	110	133

Tabla 3.6: Temperatura de evaporación del Fe y cantidad del precursor Co de las películas crecidas en el quinto conjunto de experimentos.

<b>Película</b>	<b>Co(g)</b>	<b><math>T_{Fe}</math>(°C)</b>
P14	0.05	108
P15	0.03	108
P16	0.08	108
P17	0.12	110

Finalmente, un quinto conjunto de experimentos se llevó a cabo modificando el tiempo de depósito de 90 a 150 minutos, variando las cantidades de  $Co(acac)_3$  y dejando el resto de los parámetros fijos (Tabla 3.6).

### 3.2.3. Tratamientos térmicos para reducir C y O.

El análisis de EDS que se realizó sobre cada película obtenida con un microscopio de barrido con electrones marca TESCAN VEGA 3 junto con un detector BRUKER para espectroscopia de rayos X de dispersión de energía (EDS), mostró la presencia de carbono y exceso de oxígeno. Este es un fenómeno común en el crecimiento de películas delgadas a partir de MO-CVD y fue previsto de acuerdo con los resultados reportados en [10].

Con la finalidad de remover el carbono que es un elemento no deseado y reducir la cantidad de oxígeno, las películas fueron sometidas a un tratamiento térmico bajo una atmósfera al 92% N y 8% H a presión atmosférica en un horno tubular Lindberg Blue M marca Thermo Scientific. El perfil de temperaturas utilizado se esquematiza en el diagrama de la figura 3.5, la temperatura de las películas fue incrementada hasta 880 °C a razón de 15 °C/min, se mantuvo a esa temperatura por siete horas en esas condiciones y transcurrido ese tiempo se redujo la temperatura a 30 °C en 30 minutos mediante enfriamiento libre.

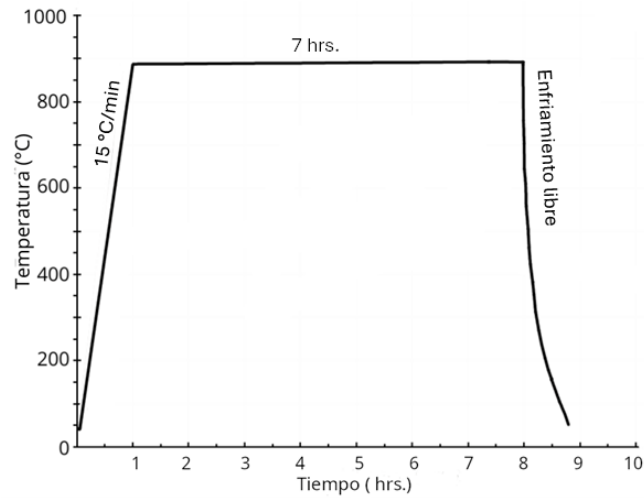


Figura 3.5: Esquema del perfil de temperaturas del tratamiento térmico realizado para eliminar carbono y exceso de oxígeno en las películas precursoras.

Cabe señalar que estos tratamientos térmicos fueron realizados en el laboratorio de CVD perteneciente al Departamento de Física del Centro de Investigaciones y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Zacatenco (CINVESTAV Zacatenco).

### 3.3. Procesos de difusión de arsénico sobre las películas precursoras

Con el propósito de incorporar el arsénico y sintetizar la fase superconductora en las películas precursoras obtenidas según la metodología descrita en la sección anterior, se aplicó a ellas un proceso de difusión de arsénico. Este proceso fue también realizado en las instalaciones del Departamento de Física del CINVESTAV Zacatenco y consistió en colocar las películas precursoras, después de ser tratadas térmicamente, junto con una pastilla del compuesto  $\text{SmFe}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{AsO}_{0.40}$  envueltas en una lámina de tántalo dentro de una cápsula de cuarzo en vacío de aproximadamente  $10^{-3}$  mbar. Posteriormente, fueron sometidas a procesos de recocido a diferentes temperaturas y lapsos de tiempo dentro de un horno tubular. Este procedimiento se dividió en las tres etapas que se describen a continuación.

La primera parte del proceso de difusión comprende la preparación de pastillas del siguiente compuesto  $\text{SmFe}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{AsO}_{0.40}$ . En esta etapa se calcularon y pesaron las cantidades necesarias para obtener una mezcla estequiométrica de Sm, As, Co, Fe y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , las cuales son 0.0681 g de As, 0.1368 g de Sm, 0.00804 g de Co, 0.0301 g de Fe y 0.0193 g de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  cuyas especificaciones se muestran en la tabla 3.7. De manera subsecuente se molieron y mezclaron

los materiales que componen la pastilla en un mortero de ágata por aproximadamente 2 horas y media dentro de una cámara de guantes en una atmósfera de argón, con una concentración de  $O_2 \leq 0.1$  ppm (figura 3.6a). La mezcla obtenida se colocó en un pastillero al que se le aplicó con una prensa hidráulica una presión de 6.1 GPa durante 40 minutos.

Tabla 3.7: Especificaciones de los materiales utilizados en preparación de pastillas de  $SmFe_{0.85}Co_{0.15}AsO_{0.40}$

Material	Pureza (%)	Proveedor
As	99.9	Sigma Aldrich
Co	99.5	Alfa Aesar
Fe	99.5	Alfa Aesar
Sm	99.9	Sigma Aldrich
$Fe_2O_3$	99.9	Alfa Aesar

Durante la segunda etapa del proceso, se envolvieron la pastilla obtenida, junto con una película precursora en una lámina de tántalo, para posteriormente introducirse en una ampolla de cuarzo que se selló en vacío y cuyo resultado se muestra en la figura 3.6b.

Finalmente, se colocaron las ampollas en un horno tubular (Figura 3.6c) para someterlas a un proceso de recocido.



(a) Preparación de pastillas dentro de una cámara de guantes. (b) Cápsulas de cuarzo en vacío. (c) Horno tubular utilizado para el tratamiento térmico.

Figura 3.6: Proceso de difusión

Se tiene el conocimiento, de acuerdo a los resultados reportados en [24], que la última meseta en los tratamientos térmicos modifica la incorporación de As y la síntesis de la fase superconductora en las películas delgadas; tomando en cuenta esta información se realizaron tres diferentes procesos de difusión a películas precursoras con contenido reducido de carbono y oxígeno.

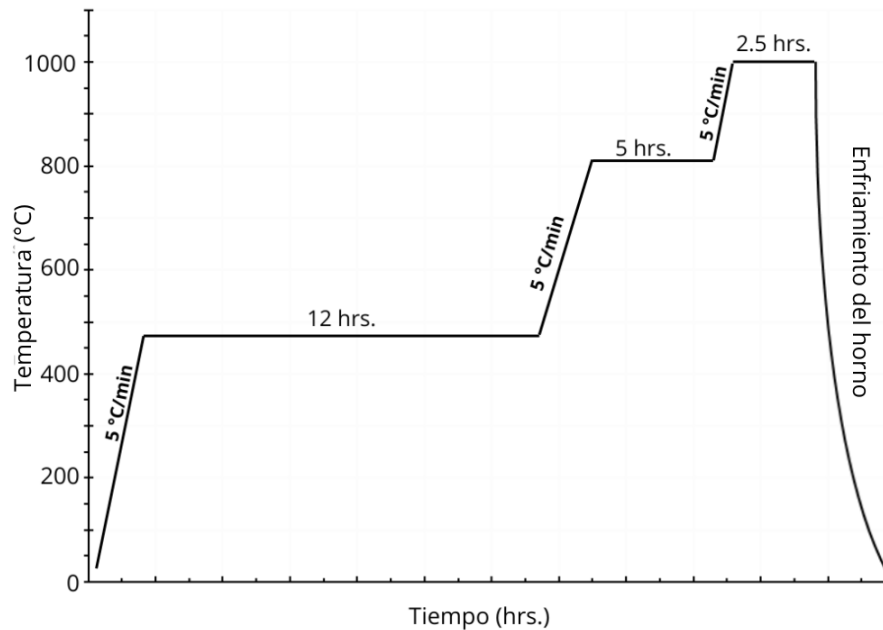


Figura 3.7: Esquema del perfil de temperaturas del tratamiento térmico para el proceso de difusión

Tabla 3.8: Películas sometidas a proceso de difusión, composición atómica relativa y condiciones del tratamiento térmico.

<b>Película</b>	<b>% atómico de Fe</b>	<b>% atómico de Co</b>	<b><math>T_D</math>(°C)</b>
P14	90.8	9.2	510 / 820 / 980
P15	91.52	8.48	510 / 820 / 980
P15*	91.52	8.48	510 / 820 / 1000
P16	84.31	15.69	510 / 820 / 1000
P17	91	9	510 / 1000

El primer proceso de difusión consta de un tratamiento térmico en un horno tubular con las siguientes características: una primera meseta de 510 °C por 12 horas, la segunda en 820 °C por 5 horas y finalmente una meseta de 980 °C por 2.5 horas; con rampas entre cada meseta de 5 °C/min (figura 3.7). Para el segundo proceso de difusión se modificó únicamente la temperatura de la última meseta a 1000 °C por 2.5 horas. Y el último proceso de difusión se llevó a cabo realizando una primera meseta a los 510 °C por 12 horas, y una meseta a los 1000 °C por 3 horas. En la tabla 3.8 se resumen los parámetros de cada proceso de difusión al que fueron sometidas las películas precursoras.



# Capítulo 4

## Resultados y su análisis

### Acondicionamiento del equipo: crisol manufacturado

Se manufacturó e implementó un crisol de acero inoxidable con geometría semicilíndrica y doble cavidad (figura 4.1).

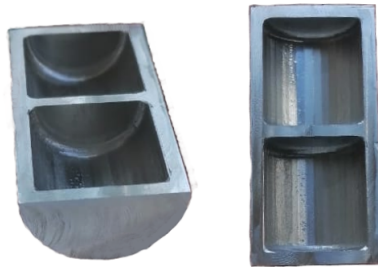


Figura 4.1: Crisol de doble cavidad con geometría semicilíndrica manufacturado.

La nueva geometría del crisol permite que exista una mayor zona de contacto entre sus paredes y el tubo confinador, lo que implica una mejor transferencia de calor y propicia una distribución más conveniente del vapor generado alrededor del tubo confinador. Como resultado de esta modificación se redujo en 3 °C la temperatura utilizada para la evaporación de los precursores Sm y Co, en comparación con el valor reportado en [12].

#### 4.1. Precursoras y su tratamiento térmico

La primera parte de este trabajo consistió en encontrar los parámetros de crecimiento que proporcionaran películas delgadas con porcentaje atómico de 85 % Fe(acac)<sub>3</sub> y 15 % Co(acac)<sub>3</sub>

de acuerdo con resultados reportados para compuestos de la familia “1111” obtenidos de forma semejante [43]. A continuación, se presentan las composiciones en porcentaje atómico obtenidas mediante un análisis de EDS realizado a cada película cuyas condiciones de crecimiento fueron descritas en la sección 3.

Tabla 4.1: Temperatura de evaporación de precursores y porcentaje atómico de las películas crecidas a una presión de 17 Torr, temperatura del sustrato  $T_s = 380$  °C y flujo de nitrógeno  $\varnothing_{N_2} = 0.965$  l/min.

<b>Película</b>	<b><math>T_{Fe}</math> (°C)</b>	<b><math>T_{Co}</math> (°C)</b>	<b>% atómico de Fe</b>	<b>% atómico de Co</b>
P01	129	129	1.6	98.4
P02	126	129	4.1	95.9
P03	126	128	8.5	91.5

La tabla 4.1 muestra la temperatura de evaporación de los precursores, así como el porcentaje atómico de las películas que conforman el primer grupo de experimentos realizado. Se presenta poca cantidad de hierro en comparación con la cantidad de Co existente en las películas. Con la intención de incrementar la cantidad de Fe en las películas se llevó a cabo un nuevo conjunto de experimentos variando la temperatura del sustrato. Las composición en porcentaje atómico de las películas que resultó de esta modificación se muestran en la tabla 4.2 .

Tabla 4.2: Temperatura del sustrato y composición en porcentaje atómico de las películas crecidas a una presión de 17 Torr, flujo de nitrógeno  $\varnothing_{N_2} = 1.28$  l/min, temperatura del Fe  $T_{Fe} = 126$  °C y temperatura del Co  $T_{Co} = 128$  °C.

<b>Película</b>	<b><math>T_s</math> (°C)</b>	<b>% atómico de Fe</b>	<b>% atómico de Co</b>
P04	390	28.74	71.26
P05	350	22.93	77.07
P06	400	76.0	24.0

Existe un incremento considerable en la incorporación del Fe al aumentar la temperatura del sustrato. Las películas con las concentraciones más próximas a las deseadas se obtienen con una temperatura del sustrato  $T_s = 400$  °C. Partiendo de esta información y con la intención de incrementar aún más la composición atómica del Fe, se realizó un nuevo conjunto de crecimientos modificando en esta ocasión las temperaturas de los precursores  $T_{Fe}$  y  $T_{Co}$ .

De acuerdo con los resultados de la Tabla 4.3, existe una mayor incorporación de Fe al aumentar la temperatura del crisol que lo contiene, además se observa una estequiometría cercana a la deseada cuando  $T_{Fe} = 122$  °C y  $T_{Co} = 122$  °C.

La siguiente etapa del proceso de experimentación consistió en incorporar el Sm como un tercer precursor y obtener películas delgadas con diferentes concentraciones [Fe/Co], tal que,

Tabla 4.3: Temperatura de evaporación de precursores y composición en porcentaje atómico de las películas crecidas a una presión de 16.9 Torr, temperatura del sustrato  $T_s = 400$  °C y flujo de nitrógeno  $\varnothing_{N_2} = 1.487$  l/min.

Película	$T_{Fe}$ (°C)	$T_{Co}$ (°C)	% atómico de Fe	% atómico de Co
P07	121	121	82.2	17.8
P08	122	122	83.45	16.55
P09	121	122	81.67	18.33

presentaran un porcentaje atómico relativo igual a 50 % Sm y 50 % Fe/Co.

Al introducir el nuevo elemento, se observó una modificación en las tasas de incorporación tanto del Fe como del Co. Los resultados del análisis de EDS realizado a este conjunto de experimentos (Tabla 4.4) muestran que las películas presentan un exceso de Fe en comparación con su cantidad de Co y Sm. De acuerdo con el conocimiento adquirido durante la etapa experimental anterior, y con el objetivo de reducir la cantidad de Fe en las películas, se redujó la  $T_{Fe}$  y se incrementó la temperatura y cantidad de Co utilizada durante los depósitos.

Tabla 4.4: Temperatura de evaporación de precursores y composición en porcentaje atómico de las películas crecidas a una presión de 16.4 Torr, temperatura del sustrato  $T_s = 400$  °C y flujo de nitrógeno  $\varnothing_{N_2} = 1.487$  l/min.

Película	$T_{Fe}$ (°C)	$T_{Sm,Co}$ (°C)	% atómico		
			Fe	Co	Sm
P10	122	122	83.88	12.85	3.27
P11	122	134	39.81	4.11	56.07
P12	115	133	61.52	2.5	35.98
P13	110	133	44.75	7.91	47.34

Los resultados obtenidos al variar la masa del precursor Co y aumentar el tiempo de depósito se muestran en la tabla 4.5. Se puede notar que la tasa de incorporación del Fe juega un papel crucial en la modificación de la incorporación y las cantidades relativas de los elementos presentes en las películas.

Tabla 4.5: Composición en porcentaje atómico de las películas crecidas a una presión de 16.4 Torr, temperatura del sustrato  $T_s = 400$ °C, flujo de nitrógeno  $\varnothing_{N_2} = 1.487$  l/min, masa de Fe y Sm  $m_{Fe} = 0.17$  g,  $m_{Sm} = 0.1$  g; temperatura del Sm y el Co  $T_{Sm,Co} = 133$  °C y tiempo de depósito  $t = 150$  min.

Película	Co(g)	$T_{Fe}$ (°C)	% atómico de Fe	% atómico de Co
P14	0.05	108	90.8	9.2
P15	0.03	108	91.52	8.48
P16	0.08	108	84.31	15.69
P17	0.12	110	91.0	9.0

Como resultado de incrementar el tiempo de depósito de 90 a 150 minutos, las películas se mostraron más gruesas, lo que mejora sus características y las hace más adecuadas para recibir tratamientos posteriores.

Una vez que se obtuvo un esquema completo con diferentes concentraciones de Co en películas de un espesor adecuado, se realizó un estudio por SEM y EDS con la intención de obtener información sobre su morfología y composición química. Utilizando la información proporcionada por el análisis de EDS se pudo realizar un análisis de forma cualitativa, considerando las intensidades de los picos en el espectro de EDS y la proporción que guardan entre sí. En la figura 4.2 se puede observar que los picos correspondientes al Fe, Co o Sm, se encuentran por debajo de aquellos que corresponden al C y O esto indica un exceso de estos elementos en las muestras con respecto al resto de los elementos presentes en las películas precursoras.

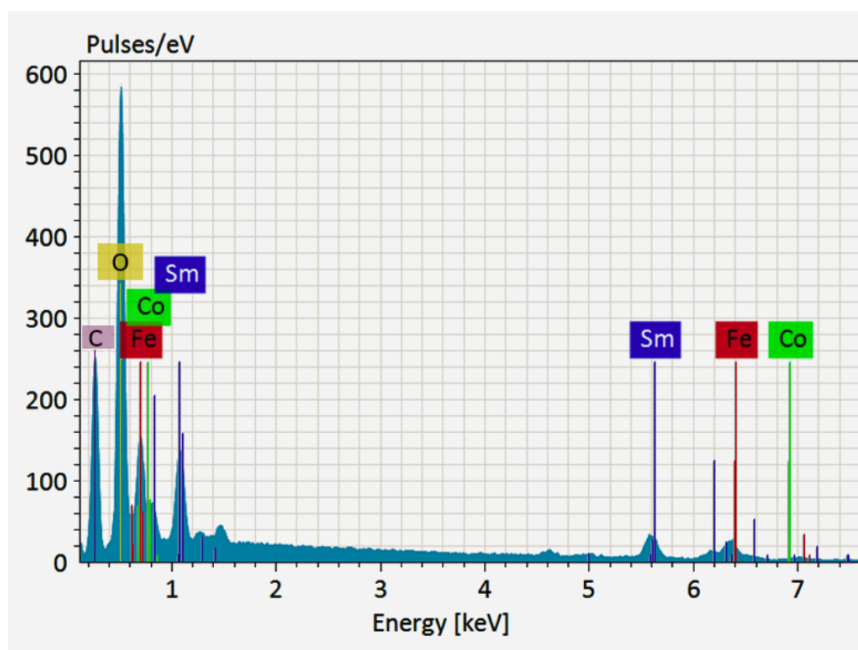


Figura 4.2: Espectro de EDS de la muestra P13 previo al tratamiento térmico.

Con la intención de remover el C que es un elemento no deseado y reducir la cantidad de O en las películas, se sometieron al tratamiento térmico descrito en la sección 3.2.3. Después de este procedimiento, se realizó un análisis de EDS a las películas resultantes. El resultado se muestra en el espectro de EDS de la figura 4.3, en donde el pico correspondiente al C se encuentra por debajo del resto de los elementos que conforman a la película, lo que indica una reducción considerable de la cantidad de este elemento en las muestras. Por otro lado, la

proporción que guarda el pico correspondiente al O y el resto de los elementos se redujo en un 25% tras haber sido sometidas al tratamiento térmico.

En la tabla 4.6 se muestran los porcentajes atómicos de los elementos que forman a las películas precursoras antes y después de recibir el tratamiento térmico; como se esperaba, no hay una modificación significativa de los porcentajes atómicos correspondientes a los elementos precursores.

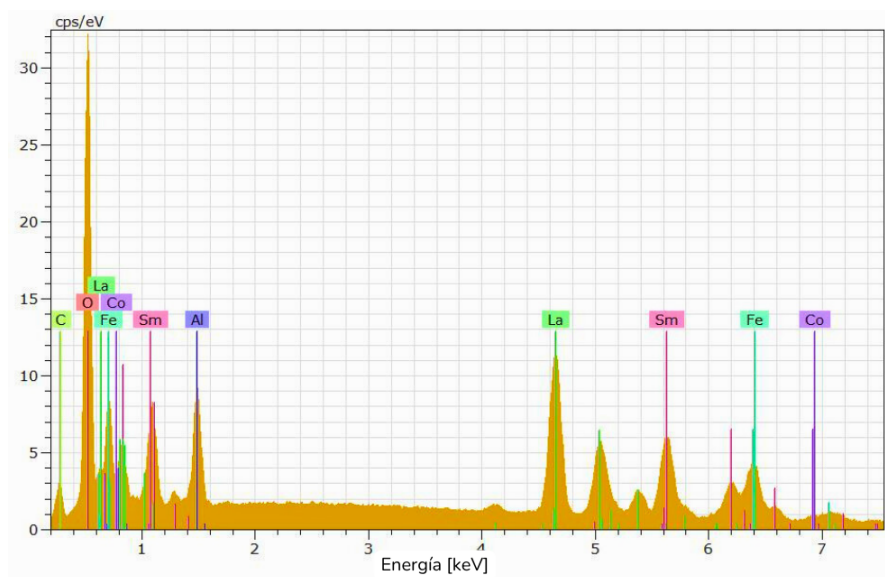


Figura 4.3: Espectro de EDS de la muestra P13 después del tratamiento térmico.

Tabla 4.6: Composición en porcentaje atómico, Fe, Sm y Co de la película P13 antes y después de un tratamiento térmico a 880 °C/7 horas.

Elemento	% atómico antes de tratamiento térmico.	% atómico después de tratamiento térmico.
Fe	44.75	48.29
Sm	47.34	46.1
Co	7.91	5.61

La morfología de las películas precursoras tras ser sometidas al tratamiento térmico muestra la formación de cúmulos o granos en las películas, como se puede observar en las micrografías de la figura 4.4, los cúmulos esféricos presentes muestran estequiometría similar al resto de la superficie según estudios puntuales de EDS realizados.

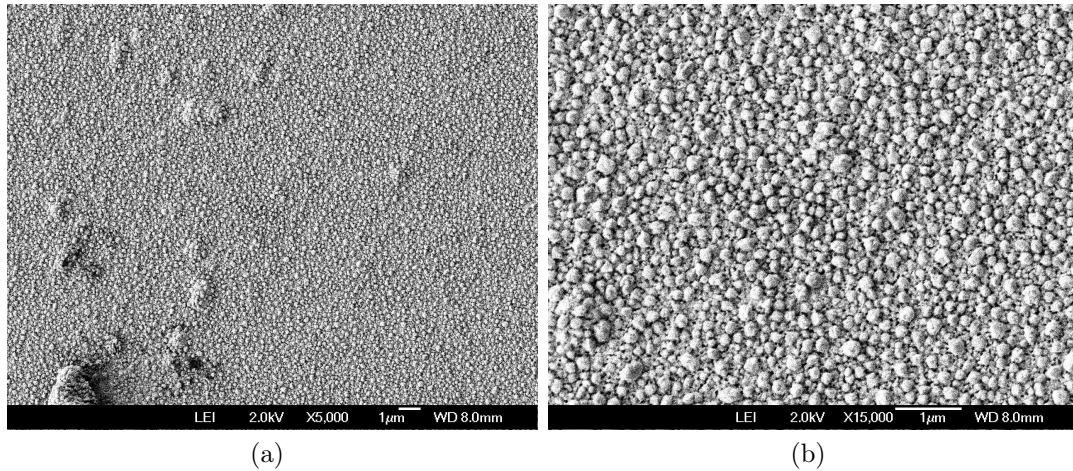


Figura 4.4: Micrografías de P13 a 5000 y 15000 aumentos a) y b) respectivamente, después de recibir un tratamiento térmico a 880 °C/7 hrs.

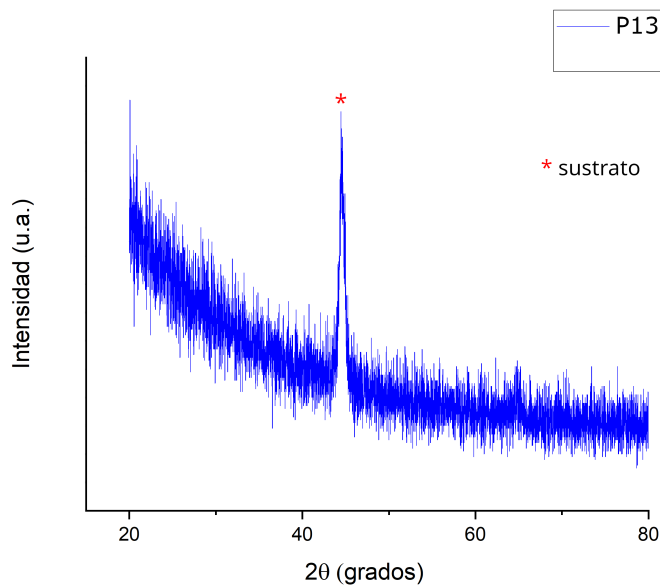


Figura 4.5: Difractograma de la muestra P13 después del tratamiento térmico.

En cuanto a la estructura de las películas, de acuerdo con el análisis de XRD realizado con un difractómetro marca Rigaku Smartlab con radiación  $\text{CuK } \alpha$  ( $\lambda = 1.54186\text{\AA}$ ) en las instalaciones del Departamento de Física del CINVESTAV unidad Zacatenco, se puede notar de la figura 4.5 que se trata de películas amorfas en donde no es posible asociar un patrón de difracción.

## 4.2. Películas delgadas de $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$

Con el objetivo de inducir la fase superconductor en las películas precursoras obtenidas a partir de MO-CVD, se realizó un proceso de difusión de As mediante los tratamientos térmicos descritos en la sección 3.3. Después de cada tratamiento de difusión se realizaron caracterizaciones morfológicas, estructurales y del comportamiento eléctrico como función de la temperatura de las películas esto último utilizando un Sistema de Medición de Propiedades Físicas (PPMS) de la marca Quantum Design en el modo DC continuo con una toma de datos cada 0.5 K, los resultados obtenidos son presentados y discutidos en esta sección.

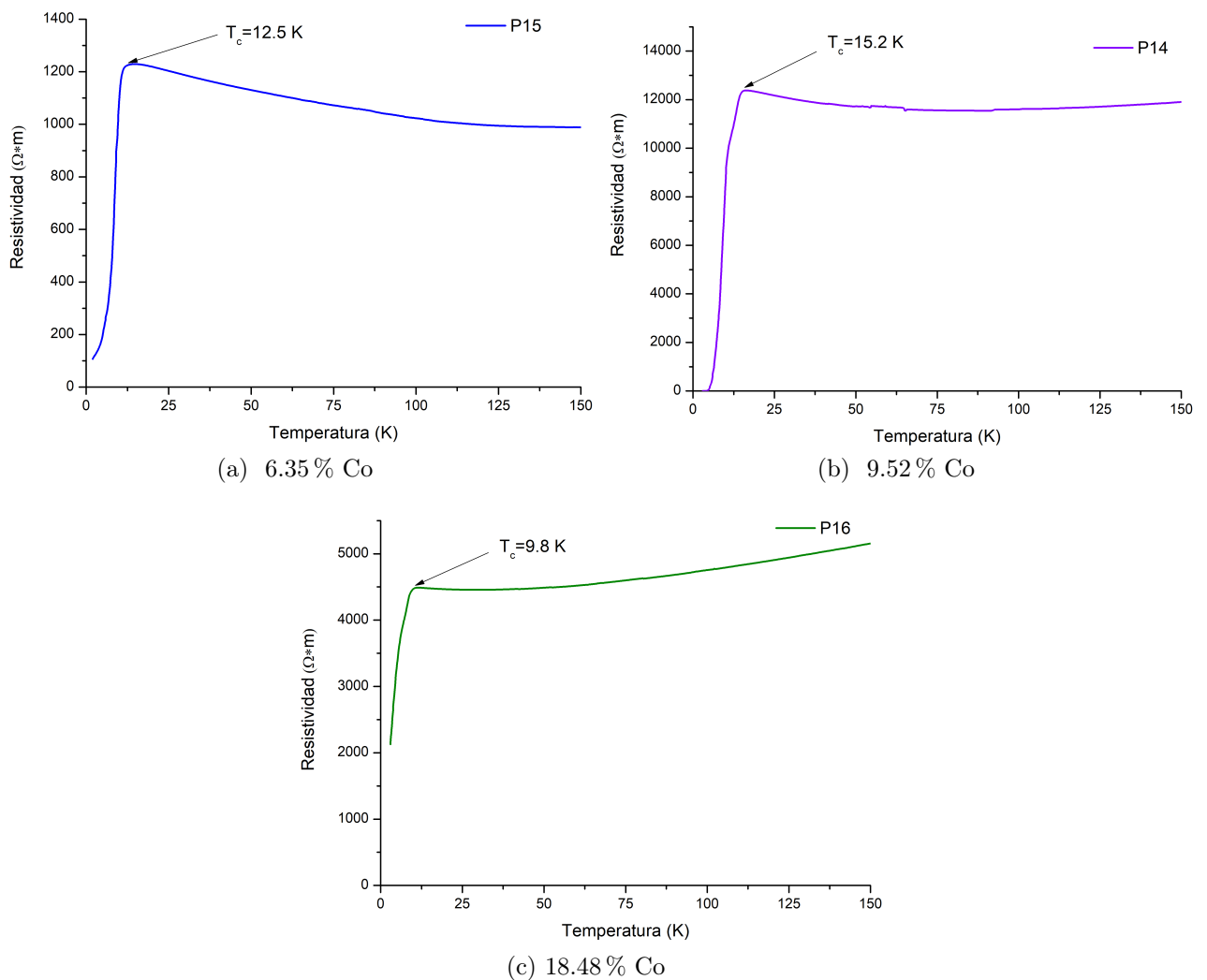


Figura 4.6: Comportamiento eléctrico de películas delgadas con diferentes concentraciones de cobalto contra temperatura.

Se obtuvieron películas delgadas que presentaron una transición al estado superconductor en un rango de temperaturas de 9.8 a 17.6 K. La figura 4.6 muestra el comportamiento de la

resistividad de películas con diferentes concentraciones [Fe/Co] en función de la temperatura. Se encontró que un factor determinante para la aparición de la superconductividad en las muestras es la concentración [Fe/Co]. En películas delgadas con un porcentaje atómico relativo de 90 % Fe y 10 % Co se obtuvo un valor máximo de la temperatura de transición (figura 4.6b), por otro lado, en películas con concentraciones diferentes a este valor, ocurre alguno de los dos fenómenos siguientes: no se presenta una caída completa de la resistividad a cero (figura 4.6a) o el ancho de esta caída es amplia (figura 4.6c). Lo anterior coincide con lo reportado en [44] para este mismo compuesto, pero en su configuración en polvo, en la cual se observó una  $T_c$  máxima de 14 K cuando en el compuesto  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$ ,  $x=0.1$ .

Las condiciones para la obtención de películas delgadas de  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$  con una concentración óptima de  $x=0.1$  consisten en el crecimiento de películas precursoras mediante la técnica MO-CVD a una  $T_s = 400$  °C, con  $T_{Fe} = 108$  °C,  $T_{Sm,Co} = 133$  °C, el flujo del gas de arrastre de 1.487 l/min, la presión de la cámara=16.5 Torr, y un tiempo de depósito de 150 minutos. Seguido de un tratamiento térmico para reducir C y O en las películas realizado bajo una atmósfera al 92 % N y 8 % H a presión atmosférica bajo la siguiente dinámica: la temperatura de las películas incrementada hasta 880 °C en una hora, manteniéndola por siete horas en esas condiciones y reduciendo la temperatura a 30 °C en 30 minutos mediante enfriamiento libre.

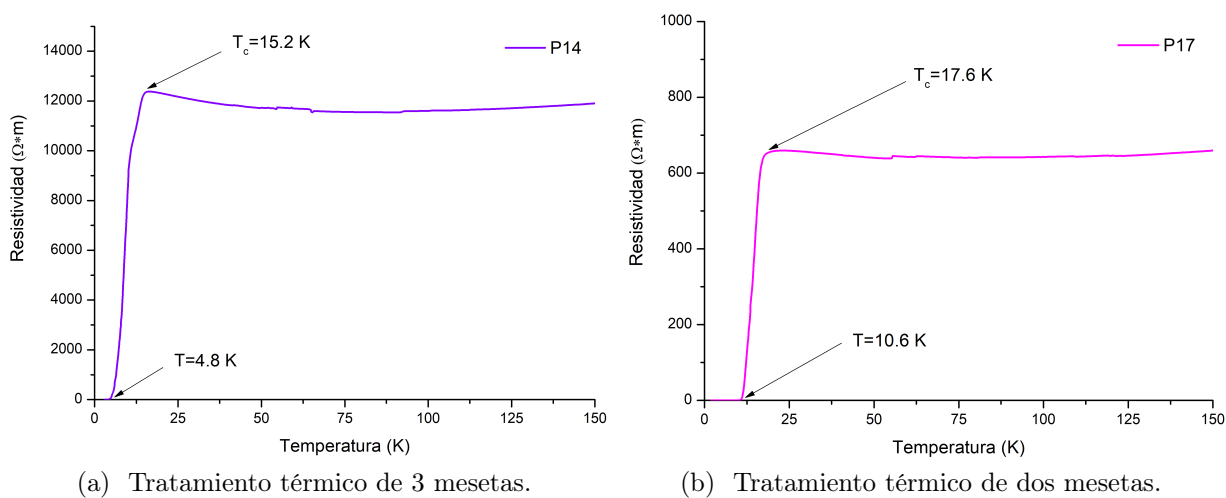


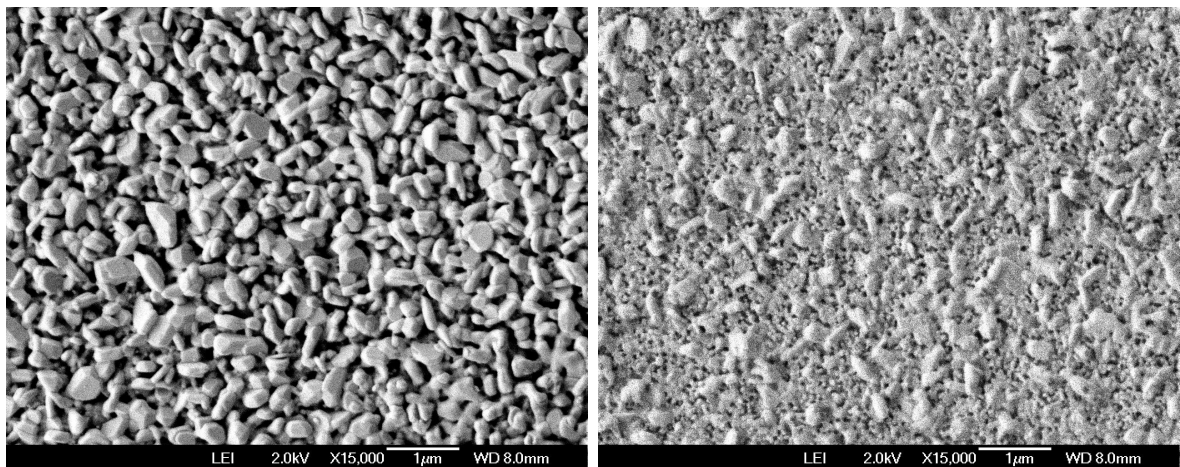
Figura 4.7: Comportamiento eléctrico de películas delgadas sometidas a diferentes tratamientos de difusión de As contra temperatura.

Los resultados indican que el tratamiento térmico aplicado durante el proceso de difusión de As desempeña un papel fundamental en la caída de la resistividad de las películas con concentraciones de Co similares. Las gráficas de la figura 4.7 presentan los comportamientos de dos películas delgadas con concentraciones de Co similares pero sometidas a diferentes



tratamientos de difusión, la figura 4.7a corresponde a una película cuyo tratamiento térmico consistió en 3 mesetas de temperatura, la primera a 510 °C por 12 horas, 820 °C por 5 horas y finalmente una meseta de 980 °C por 2.5 horas; por otro lado la figura 4.7b corresponde a una película cuyo tratamiento consistió en únicamente dos mesetas la primera a 510 °C por 12 horas y la segunda de 1000 °C durante 3 horas, ambos tratamientos con rampas de 5 °C/min entre cada meseta. Se puede observar como la caída en la película de la figura 4.7a es más ancha que la de la figura 4.7b la cual tiene un ancho aproximado de 8 grados.

Se asume que el segundo tratamiento térmico brinda películas cuya caída de la resistividad es más abrupta, esto puede deberse a que este tratamiento permite que los granos comiencen a coalescer como se observa en las micrografías de la figura 4.8 esto reduce la cantidad de fronteras de granos lo que permite una mejor conducción de la electricidad, mejorando en gran medida la calidad de las películas superconductoras.

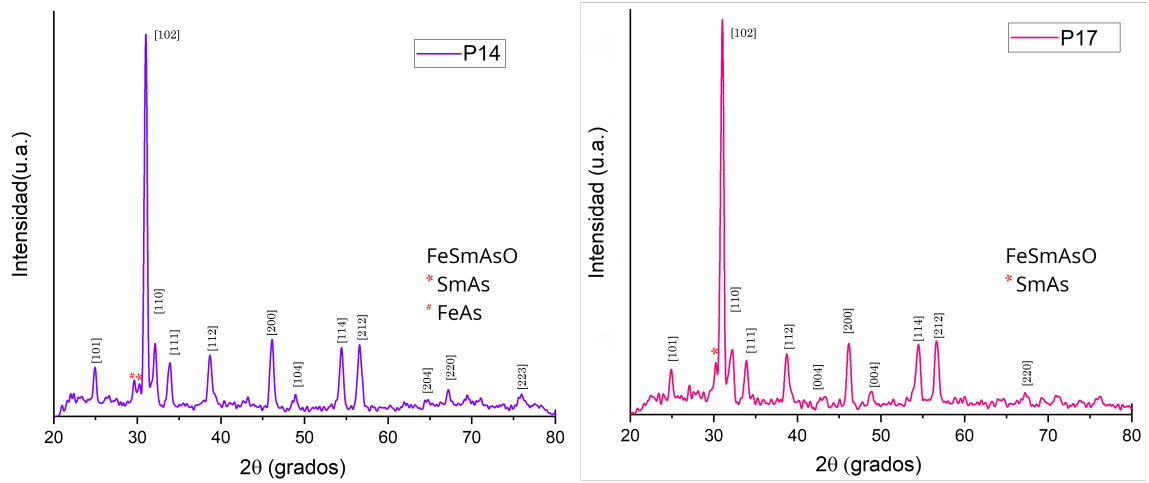


(a) Resultado del tratamiento térmico de 3 mesetas. (b) Resultado del tratamiento térmico de 2 mesetas.

Figura 4.8: Morfología de películas delgadas sometidas a diferentes tratamientos de difusión de As.

En los difractogramas de la figura 4.9 se observa que las películas delgadas superconductoras obtenidas presentan la misma estructura, sin embargo, existe una mejora en la definición de los patrones de difracción y la ausencia de fases espurias cuando las muestras son sometidas al segundo tratamiento térmico (500 °C/12 hrs seguido de 1000 °C/3 hrs).

Con base en los resultados expuestos se puede asegurar que la combinación del crecimiento de películas precursoras mediante MO-CVD y un posterior proceso de difusión proporciona una opción viable para la obtención de películas superconductoras basadas en hierro del compuesto  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$  de buena calidad, con un costo de producción menor en comparación con otras técnicas de crecimiento de películas delgadas.



(a) Sometida al tratamiento térmico de 3 mesetas. (b) Sometida al tratamiento térmico de 2 mesetas.

Figura 4.9: Difractogramas de películas delgadas sometidas a diferentes tratamientos de difusión de As.

Los resultados obtenidos en la presente tesis, aunados a los previamente publicados en las referencias [15, 25] indican que el método es viable para sintetizar prácticamente todos los compuestos de la familia “1111”.

# Capítulo 5

## Conclusiones

Se obtuvieron películas delgadas de  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$  mediante el crecimiento de películas precursoras de óxidos de Sm, Fe y Co sobre sustratos de  $(\text{LaAlO}_3)$  a través de la técnica MO-CVD y un subsecuente proceso de difusión de As, que presentaron una transición al estado superconductor con una  $T_c$  máxima de 17.6 K. Esta se obtuvo en películas delgadas con concentraciones  $[\text{Fe}/\text{Co}]$  cercanas a 10 % Co y 90 % Fe, para concentraciones menores o mayores de Co, la caída de la resistividad en las muestras no es completa o tiene un ancho de caída superior a 8 K.

Las condiciones para la obtención de películas delgadas precursoras con un porcentaje atómico cercano a 10 % Co y 90 % Fe, consisten en el crecimiento de películas precursoras mediante la técnica MO-CVD a una temperatura del sustrato  $T_s = 400$  °C, con la temperatura de los precursores  $T_{\text{Fe}} = 108$  °C y  $T_{\text{Sm,Co}} = 133$  °C; el flujo de nitrógeno  $\varnothing_{\text{N}_2} = 1.487$  l/min, la presión de la cámara igual a 16.5 Torr, y un tiempo de depósito  $t=150$  minutos. Seguido de un tratamiento térmico para reducir C y O en las películas realizado bajo una atmósfera al 92 % N y 8 % H a presión atmosférica bajo la siguiente dinámica: la temperatura de las películas incrementada hasta 880 °C en una hora, manteniéndola por siete horas en esas condiciones y reduciendo la temperatura a 30 °C mediante enfriamiento libre.

Se determinó que las condiciones de los tratamientos térmicos para la difusión de As en las películas precursoras influyen en el ancho de la caída de la resistividad de las películas, siendo un tratamiento de dos mesetas, la primera a 510 °C por 12 horas, y una meseta a los 1000 °C por 3 horas, con rampas de 5 °C/min entre cada meseta, el que brinda películas con mejores comportamientos.

Se concluye que es posible obtener películas delgadas superconductoras de  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$  mediante el crecimiento de películas precursoras de óxidos de Sm, Fe y Co sobre sustratos de  $(\text{LaAlO}_3)$  a través de técnica MO-CVD y un subsecuente proceso de difusión de As.

# Capítulo 6

## Trabajos a futuro

Se plantea la posibilidad de generar un procedimiento para obtener películas delgadas precursoras mediante el crecimiento de óxidos de tierras raras (Rn) y hierro (Fe) sobre sustratos de fluoruro de calcio ( $\text{CaF}_2$ ) a través de la técnica MO-CVD. El objetivo es obtener películas delgadas de compuestos superconductores basados en hierro de la familia “1111” ( $\text{RnFeAsO}$ ) y establecer condiciones que mejoren su morfología superficial, reduzcan las fronteras de grano y se evite la migración de átomos de oxígeno desde el sustrato hacia la película.

# Bibliografía

- [1] G. Tavizón and F. Morales. Los elementos de la tabla periódica y la superconductividad. *Boletín de la Sociedad Química de México*, 14(1), 2020.
- [2] J. F. Annett. *Superconductivity, superfluids and condensates*, volume 5. Oxford University Press, 2004.
- [3] H. K. Onnes. Leiden communications. *KAWA*, Paper(15):269, 1911.
- [4] C. Kittel. *Introducción a la Física del Estado Sólido*. Reverté, 2012.
- [5] L. F. Magaña. *Los superconductores*. Fondo de Cultura Económica, 2013.
- [6] F. Reif. *Fundamentals of statistical and thermal physics*. Waveland Press, 2009.
- [7] Callister W. *Ciencia e ingeniería de materiales*. Reverté, 1993.
- [8] K. Fossheim and A. Sudbø. *Superconductivity: physics and applications*. John Wiley & Sons, 2004.
- [9] Bland J. *A Mössbauer Spectroscopy and Magnetometry Study of Magnetic Multilayers and Oxides*. PhD thesis, University of Liverpool, Junio 2002.
- [10] K. C. 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*. Tesis de licenciatura, Universidad Tecnológica de la Mixteca, Junio 2018.
- [11] N. L. Wang, H. Hosono, and P. Dai. *Iron-based superconductors: materials, properties and mechanisms*. CRC Press, 2012.
- [12] Olivera I. *Crecimiento y caracterización de películas delgadas de  $SmFe_{1-x}Co_xO$* . Tesis de licenciatura, Universidad Tecnológica de la Mixteca, enero 2019.

- [13] S. K. Shrivastava and G. Kumar. High-Tc superconductivity in iron-based pnictides and chalcogenides. *International Journal of Emerging Technologies and Innovative Research*, 6:417–426, 2019.
- [14] K. Kuroki, H. Usui, S. Onari, R. Arita, and H. Aoki. Pnictogen height as a possible switch between high-Tc nodeless and low-Tc nodal pairings in the iron-based superconductors. *Physical Review B*, 79(22), 2009.
- [15] I. Corrales-Mendoza, J. Labias-Romero, N. Castillo, and A. Conde-Gallardo. Growth of  $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$  and  $\text{NdFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$  thin films by metal–organic chemical vapor deposition and post diffusion processes. *Superconductor Science and Technology*, 32(5), 2019.
- [16] Y. Kamihara, T. Watanabe, M. Hirano, and H. Hosono. Iron-based layered superconductor  $\text{La}[\text{O}_{1-x}\text{F}_x]$  (x= 0.05- 0.12) with  $T_c = 26$  K. *Journal of the American Chemical Society*, 130(11), 2008.
- [17] H. Wen and S. Li. Materials and novel superconductivity in iron pnictide superconductors. *Condens. Matter Phys.*, 2(1):121–140, 2011.
- [18] Z. Ren, W. Lu, J. Yang, W. Yi, X. Shen, C. Zheng, G. Che, and X. Dong. l. l. sun, f. zhou, and zx zhao: *Chin. Phys. Lett*, 25, 2008.
- [19] O. Rodríguez León. Superconductores de alta temperatura crítica a base de hierro. *MOMENTO-Revista de Física*, 2009.
- [20] A. T. Nientiedt. Jitschko winorg. *Cheme*, (37):386, 1998.
- [21] K. Kuroki, H. Usui, S. Onari, R. Arita, and H. Aoki. Pnictogen height as a possible switch between high-Tc nodeless and low-Tc nodal pairings in the iron-based superconductors. *Physical Review B*, 79(22), 2009.
- [22] C. de La Cruz, Q. Huang, J. Lynn, J. Li, W. R. Li, J. L. Zarestky, H. Mook, G. Chen, J. Luo, N. Wang, et al. Magnetic order close to superconductivity in the iron-based layered  $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$  systems. *nature*, 453(7197):899–902, 2008.
- [23] T. Nomura, S. Kim, Y. Kamihara, M. Hirano, P. V. Sushko, K. Kato, M. Takata, A. L. Shluger, and H. Hosono. Crystallographic phase transition and high-Tc superconductivity in  $\text{LaFeAsO:F}$ . *Superconductor Science and Technology*, 21(12), 2008.

- [24] I. Corrales Mendoza. *Crecimiento de películas superconductoras basadas en hierro-arsénico de la familia 1111 mediante depósito por vapores químicos metal-orgánicos y procesos de difusión*. PhD thesis, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, Departamento de Física, Mayo 2015.
- [25] I. 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*, 24(2):111–116, 2013.
- [26] K. L. Choy. Chemical vapour deposition of coatings. *Progress in materials science*, 48(2):57–170, 2003.
- [27] X. Yan and Y. Xu. *Chemical vapour deposition: an integrated engineering design for advanced materials*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [28] D. A. Glocker, S. I. Shah, and C. A. Morgan. *Handbook of thin film process technology*, volume 2. Institute of Physics Bristol, 1995.
- [29] W. Kern and V. S. Ban. Chemical vapor deposition of inorganic thin films. *Thin film processes*, 1:257, 1978.
- [30] M. L. Hitchman and K. F. Jensen. *Chemical vapor deposition: principles and applications*. Academic Press, 1993.
- [31] H. O. Pierson. *Handbook of chemical vapor deposition: principles, technology and applications*. William Andrew, 1999.
- [32] D. R. Askeland, W. J. Wright, et al. *Ciencia e ingeniería de materiales*. Cengage learning, 2017.
- [33] A. Vásquez Aguilar. *Similaridad entre estructuras cristalinas de compuestos AB*. Tesis de licenciatura, Instituto Tecnológico de Toluca, Junio 2017.
- [34] M. Lee. *X-Ray diffraction for materials research: from fundamentals to applications*. CRC Press, 2017.
- [35] J. Tolosa and C. A. Ortiz. Caracterización de películas delgadas mediante el difractómetro X’Pert-PRO PANalytical. *Momento*, (48E):38–51, 2014.
- [36] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. Ritchie, J. H. Scott, and D. C. Joy. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. Springer, 2017.

- [37] L.C. Sawyer, D. Grubb, and G. Meyers. Polymer microscopy: Third edition. *Polymer Microscopy: Third Edition*, 01 2008.
- [38] S. M. Sze. *Semiconductor devices: physics and technology*. John wiley & sons, 2008.
- [39] L. E. Vidal Salgado. *Diseño y construcción de un sistema de medidas de efecto Hall basado en la técnica de Van der Pauw*. PhD thesis, 2006.
- [40] ASTM F76-08 (2016) e1. Standard test methods for measuring resistivity and hall coefficient and determining hall mobility in single-crystal semiconductors, 2016.
- [41] A. Vásquez Aguilar. *Diseño y Construcción de un Sistema de Medidas de Efecto Hall DC y AC*. Tesis de licenciatura, Universidad Nacional de Colombia, Junio 2011.
- [42] Quantum Design North America. Physical property measurement system quantum design ppms®.
- [43] V.P. Awana, A. Pal, A. Vajpayee, R. Singh, H. Kishan, M. Husain, R. Zeng, S. Yu, K. Yamaura, and E. Takayama-Muromachi. Superconductivity in  $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{AsO}$  ( $x = 0.0$  to  $0.30$ ). *Journal of Applied Physics*, 107, 06 2010.
- [44] Yanpeng Qi, Zhaoshun Gao, Lei Wang, Dongliang Wang, Xianping Zhang, and Yanwei Ma. Superconductivity in Co-doped  $\text{SmFeAsO}$ . *Superconductor Science and Technology*, 21, 09 2008.