

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS

**“CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS DE LaAlO_3 SOBRE
SISTRATOS DE SrTiO_3 MEDIANTE LA TÉCNICA MOD”**

PARA OBTENER EL TÍTULO PROFESIONAL DE:
LICENCIADO EN FÍSICA

ELABORADO POR:
JOSE LUIS AMPUERO TORRES

ASESOR:
Dr. Arturo Fernando Talledo Coronado

LIMA – PERÚ

2018

*A mi esposa e hijos
Pamela, Prissila y Thiago*

Agradecimientos

Mi agradecimiento al Dr. Michel Boudard, asesor de este trabajo en Francia, por sus consejos, paciencia e infundirme ánimos en la elaboración de esta tesis. También al Dr. Arturo Talledo Coronado, jefe del Laboratorio de Sputtering de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería, por permitirme ser parte de él e incluirme en sus proyectos de investigación.

A la “Asociación Puya de Raimondi”, al Dr. Robert Baptist y al LMGP por el financiamiento en la estancia en Grenoble, Francia.

Mi fraterno agradecimiento a Ionela Iliescu por la amistad y los constantes intercambios de ideas.

Tabla de contenidos

Agradecimientos.....	iii
Tabla de contenidos.....	iv
Resumen.....	x
INTRODUCCIÓN.....	1
CAPÍTULO 1	
FUNDAMENTO TEÓRICO.....	4
1.1 Cables Superconductores a Alta Temperatura Crítica.....	4
1.1.1 Primera Generación de Cables Superconductores.....	4
1.1.2 Segunda Generación de Cables Superconductores.....	7
1.2 Perovskitas.....	14
1.2.1 LaAlO ₃	16
1.3 Precursores Orgánicos.....	18
1.3.1 Aluminum Acetylacetonate (Al(acac) ₃).....	18
1.3.2 Lanthanum Acetylacetonate (La(acac) ₃).....	19
1.4 Síntesis Mediante MOD.....	19
1.4.1 Metodo de Dip-Coating.....	21
1.3.1 Descripción de la Técnica Dip-Coating.....	21
1.5 Evolución del Crecimiento de Películas Delgadas Mediante el Depósito de una Solución Química.....	23
1.5.1 Nucleación y Crecimiento.....	23
1.5.2 Crecimiento Epitaxial.....	26
1.6 Técnicas de Caracterización.....	27
1.6.1 Difracción de Rayos X (XRD).....	28
1.6.1.1 Análisis Mediante el Método de Williansom-Hall.....	32
1.6.2 Reflectometría de Rayos X (XRR).....	35
1.6.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	39
1.4.3.1 Preparación de la Muestra.....	40

CAPÍTULO 2

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	42
2.1 Crecimiento de Pleciulas Delgadas de LAO sobre Sustratos de Si y STO Mediante MOD.....	42
2.2 Difraccion de Rayos X.....	47
2.3 Reflectometria de Rayos X.....	48
2.4 Microscopía Electrónica de Transmisión.....	48

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIONES	49
3.1 Difracción de rayos X y análisis de Williamson-Hall	49
3.2 Reflectometria de Rayos X.....	55
4.3 Microscopia Electrónica de Transmisión.....	58

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES.....	64
REFERENCIAS	65

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.0	Se muestra algunas propiedades de los algunos superconductores.....	6
Tabla 1.1	muestra algunos óxidos que pueden usarse como buffer layer	11
Tabla 1.2	Se muestra algunos óxidos obtenidos mediante el depósito de una solución química sobre películas delgadas de YBCO. Además se muestra la densidad de corriente.....	13
Tabla 1.3	Coefficiente de expansión térmica del STO, LAO, MgO	17

Índice de Figuras

Figura 1.0	Esquema de los cables superconductores (HTS).....	2
Figura 1.1	Comparación de los campos de irreversibilidad del YBCO y del BSCCO en función de la temperatura.....	5
Figura 1.2	Esquema del cable superconductor de la primera generación con el superconductor BSCCO	6
Figura 1.3	Diagrama esquema para la el alineamiento de la estructura cristalina. a) alineamiento uniaxial. b) alineamiento biaxial	7
Figura 1.4	Esquema de la texturización del sustrato mediante RABiTS	8
Figura 1.5	Esquema de la estándar arquitectura RABiTS	9
Figura 1.6	Evolución de la densidad de la corriente a 77 K en función del ángulo de desorientación.....	10
Figura 1.7	Esquema de la estructura cubica del perovskita ABO_3	15
Figura 1.8	Esquema de la celda unitaria del perovskita $LaAlO_3$	17
Figura 1.9	Esquema de la estructura molecular del Aluminum Acetylacetonate	18
Figura 1.10	Esquema de la estructura molecular Lanthanum Acetylacetonate	19
Figura 1.11	Bosquejo de la técnica dip-coating usando la síntesis metal-orgánico (MOD), en la cual diferentes razones de los precursores metal-orgánicos se han usado.	22
Figura 1.12	Diagrama del esquema de la energía libre de una película amorfa obtenida de una solución. ΔG es la diferencia en la energía libre entre el estado amorfo y cristalino.....	24
Figura 1.13	Esquema para explicar la Ley de Bragg.....	29
Figura 1.14	Esfera de Ewald.....	30
Figura 1.15	Esquema de la geometría Bragg-Brentano	32
Figura 1.16	Grafica de Williamsom – Hall.....	34
Figura 1.17	Configuración típica para la medición mediante RRX.	36
Figura 1.18	Muestra la curva experimental (línea negra) y curva simulada (línea azul) para la película delgada de LAO sobre el sustrato de STO obtenida mediante MOD, la densidad y el espesor estimados son 4 g/cm^3 y 22 nm, respectivamente.	39
Figura 1.19	Esquema del dispositivo para realizar el fresado con iones de Argón. El dispositivo se encuentra en vacío en el orden de $10^{-5} - 10^{-6}$ bar.....	41

Figura 2.1	Soluciones de lantano y aluminio.....	43
Figura 2.2	Equipo utilizado para obtener las películas delgadas de LAO sobre los sustratos de silicio y STO.....	44
Figura 2.3	Bosquejo de la técnica dip-coating usando la síntesis metal-orgánico (MOD), en la cual diferentes razones de los precursores metal-orgánicos se han usado	45
Figura 2.4	Esquema del tratamiento térmico: a) temperatura en la cual se realiza la pyrolysis y b) indica la temperatura en la cual se realiza la cristalización..	45
Figura 2.5	Muestras obtenidas luego del dip-coating y del tratamiento térmico.....	46
Figura 2.6	Esquema de la geometría Bragg-Brentano, donde θ es ángulo definido entre el rayo X y la superficie de la muestra, y 2θ es el ángulo definido entre el rayo X incidente y el ángulo del detector.....	47
Figura 3.1	a) Difractogramas de rayos X (DRX) de las películas obtenidas con diferentes razones en las concentraciones de los cationes sobre el sustrato de silicio. b) Esquema de la rotación de la red del LaAlO_3 sobre el sustrato de silicio..	50
Figura 3.2	Difractogramas de rayos X (DRX) de las películas obtenidas con diferentes razones en las concentraciones de los cationes sobre el sustrato de STO. Películas de LAO sin impurezas son crecidas epitaxialmente sobre STO usando la razón en la concentración de los cationes $c_{\text{La}}/c_{\text{Al}} = 0.5$	52
Figura 3.3	Difractogramas de rayos X (DRX) de capas apiladas con una y dos inmersiones usando la razón en las concentraciones de los cationes $c_{\text{La}}/c_{\text{Al}} = 0.5$ sobre el sustrato de STO.....	53
Figura 3.4	Tamaño de grano promedio de la muestra obtenida por una sola inmersión ($t_{\text{LAO,1dip}}=16\text{nm}$) en la solución con la razón óptima sobre el sustrato de STO. Este resultado se obtiene mediante al análisis de Williamson-Hall.	54
Figura 3.5	Curva de la reflectometría de rayos X (línea negra) y la curva simulada (línea azul). Esta curva es de la muestra obtenida por una sola inmersión en la solución con la razón óptima sobre el sustrato de silicio. El espesor de la película es aproximadamente 23 nm.	55
Figura 3.6	Curva de la reflectometría de rayos X (línea negra) y la curva simulada (línea azul). Esta curva es de la muestra obtenida por dos inmersiones en la solución con la razón óptima sobre el sustrato de silicio. El espesor de la película es aproximadamente 29 nm.	56

Figura 3.7	Curva de la reflectometría de rayos X (línea negra) y la curva simulada (línea azul). Esta curva es de la muestra obtenida por una sola inmersión en la solución con la razón óptima sobre el sustrato de silicio. El espesor de la película es aproximadamente 26 nm.	57
Figura 3.8	Curva de la reflectometría de rayos X (línea negra) y la curva simulada (línea azul). Esta curva es de la muestra obtenida por una sola inmersión en la solución con la razón óptima sobre el sustrato de STO. El espesor de la película es aproximadamente 8 nm.	58
Figura 3.9	a) Imagen obtenida mediante microscopía de alta resolución para la muestra crecida con la razón óptima, en la cual se observa que la película de LAO está bien orientada sobre el sustrato de STO. b) Imagen de alta resolución para otra muestra obtenida con la razón óptima sobre el sustrato de STO, en la cual el espesor es de 8 nm.	60
Figura 3.10	a) La imagen de alta resolución (HREM) muestra que la primera capa posee un espesor de 16 nm, mientras que la segunda capa un espesor de 37 nm. b) Realizando un aumento en la aparente interfaz entre las dos capas, se observa una capa global crecida epitaxialmente sobre el sustrato de STO.	61
Figura 3.11	Imagen de alta resolución de la muestra obtenida con una sola inmersión en la solución con la razón $c_{La}/c_{Al} = 1$. Solo una pequeña parte de la película tiene LAO que crece epitaxialmente (2 a 10 nm de espesor). La película presenta desorientaciones que pueden estar relacionados con las impurezas identificadas en DRX de la Figure 3.2	63

Resumen

En esta tesis se han obtenido películas delgadas de LAO sobre sustratos de STO mediante la técnica metal organic decomposition (MOD) a partir de disolver precursores de La $(C_5H_7O_2)_3$ y Al $(C_5H_7O_2)_3$ en ácido propiónico. Este proceso consiste en crecer películas delgadas a través de la técnica dip-coating y realizar después un tratamiento térmico. Después de obtener diferentes soluciones con diferentes razones en la concentraciones de los cationes de La y Al, se obtuvo que la razón óptima es 0,5, la cual conduce a obtener películas delgadas de LAO de una sola fase crecidas epitaxialmente sobre el sustrato de STO. Estos recubrimientos fueron analizados mediante la difracción de rayos X para obtener información de la estructura y de las fases obtenidas en los recubrimientos. Así como también se realizó la reflectometría de rayos X para estimar el espesor y la densidad. Y finalmente se analizó mediante la microscopía electrónica de transmisión para verificar si las películas delgadas crecen epitaxialmente.

Abstract

In this thesis LaAlO₃ (LAO) thin films on SrTiO₃ (STO) substrates have been produced by metal organic decomposition using La(C₅H₇O₂)₃ and Al(C₅H₇O₂)₃ as precursors dissolved in propionic acid. The process consists of growing thin layers through dip coating and subsequent annealing. After testing different cationic ratios of La and Al, it was determined that an optimal ratio leads to a single LAO phase film that grows epitaxially (cube on cube) on top of the STO. This was shown by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) analyses. These analyses, as well as additional X-ray reflectivity analysis, also revealed that the LAO's thickness obtained in one dip ranges from 8 nm to 16 nm. Taking advantage of the epitaxial conditions, several layers can be stacked by successive dip coatings and annealing to form an epitaxial structure.

INTRODUCCIÓN

Superconductividad es el fenómeno donde algunos materiales conducen la corriente sin ejercer ninguna resistencia y así evitar la pérdida de energía en el proceso de conducir la corriente a muy bajas temperaturas. A condiciones normales de conducción los materiales como el cobre tienen una resistencia que varía linealmente en función de la temperatura. En 1911 Kamerlingh Onnes descubrió que la resistencia del mercurio decrece cercano a la temperatura crítica $T_c = 4,15$ K, obtenido mediante helio líquido, es decir para temperaturas menores a T_c es el mercurio se comporta como superconductor, mientras que a temperaturas mayores, este se comporta como un conductor normal, el cual su resistencia depende linealmente en función de la temperatura. Hasta 1986, la más alta temperatura crítica de un superconductor fue 23,2 K (Nb_3Ge), en este año el primer superconductor cerámico ($La_{1.85}Ba_{0.15}CuO_4$) fue descubierto con una temperatura crítica de 35 K. En estos días estos superconductores están es su segunda generación, la primera generación está basada en óxido de bismuto estroncio calcio y cobre ($Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$), mientras que la segunda está basada en óxido de ytrio bario y cobre, el cual tiene una temperatura crítica de 93 K, donde para la refrigeración se usa nitrógeno líquido. Una de las aplicaciones de los superconductores es en la construcción de cables superconductores de alta temperatura (*high temperature superconducting wires*: HTS) [1-4], Figura 1.0.

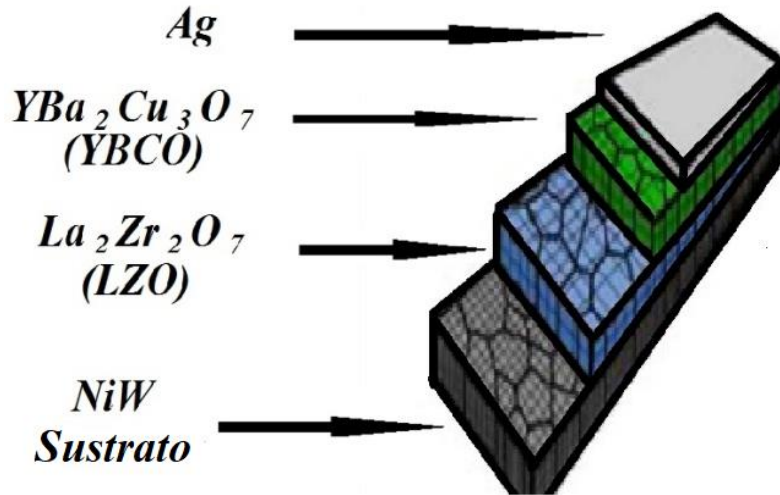


Figura 1.0. Esquema de los cables superconductores (HTS) [31].

Cables superconductores elaborados a partir de sustratos biaxialmente texturizados son los de menos costo en su elaboración [1,2], como por ejemplo sustratos texturizados de níquel son usados para el crecimiento biaxial de capas del superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO) [3]. Una arquitectura sencilla de bajo costo de un cable superconductor se obtiene mediante métodos químicos el cual consiste en $\text{YBCO}_{\text{MOCVD}}/\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7_{\text{MOD}}/\text{NiW}_{\text{RABiTS}}$ (MOCVD = *metal-organic chemical vapor deposition*, MOD = *metal-organic decomposition*) [4]. El objetivo del buffer layer $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ es para asegurar la transmisión de la textura desde los sustratos a la capa superconductora con una buena adaptación de red, y para proteger el sustrato metálico contra la oxidación, y como una barrera de difusión para átomos de Ni desde el sustrato a la película superconductora, ya que al contaminarse la película de YBCO con átomos de Ni conduce a que la T_c disminuya [39]. Como barrera de difusión este no debe reaccionar con la película de YBCO.

Una alternativa para la capa de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ es LaAlO_3 (LAO), el cual tiene una estructura trigonal del tipo perovskita con un pseudo parámetro de red cúbico de 0,3790 nm (ángulos internos, $\alpha = \beta = \gamma = 90,5^\circ$) a temperatura ambiente, conduciendo a una *matching* de -1,56 % con el YBCO y de 6,60 % con el sustrato de NiW. Esta tesis se centra en encontrar las condiciones para obtener películas delgadas de LaAlO_3 de una sola fase y epitaxiada sobre sustratos de SrTiO_3 (STO) mediante MOD para poder reemplazar la capa de LZO en los cables superconductores. LAO se ha escogido como una barrera de difusión debido a su alto constante dieléctrica, favorable estructura de bandas y propiedades termodinámicas estables [2-4]. En los primeros intentos se usa sustratos de silicio monocristalino para luego usar sustratos de STO monocristalino.

LAO posee una estructura trigonal (*space group* $R\bar{3}c$) a temperatura ambiente y cambia a una estructura cúbica (*space group* $Pm\bar{3}m$) para temperaturas superiores a 813 K. El STO posee una estructura cúbica con un parámetro de red de 0,3905 nm, con lo cual el STO y el LAO tienen un buen *matching* (3,07%), el cual permite la fabricación de estructuras epitaxiadas de STO/LAO.

CAPÍTULO 1

FUNDAMENTO TEÓRICO

Este capítulo de la tesis empieza con tratar los cables superconductores de alta temperatura crítica HTS, se da una pequeña presentación de su primera generación y segunda generación. Luego se hace mención del principal óxido usado en los experimentos en particular con su propiedad estructural. Luego de una breve discusión de las perovskitas, se presenta el perovskita LaAlO_3 . Finalmente se presenta los precursores orgánicos usados en esta tesis. También se presenta el método de *dip-coating*, así como también de los métodos para su caracterización como difracción de rayos X (DRX), reflectometría de rayos X (RRX) y microscopía electrónica de transmisión (MET).

1.1 Cables Superconductores a Alta Temperatura Crítica

Los cables superconductores de alta temperatura (*High Temperature Superconducting*: HTS) tiene un alto potencial para solucionar problemas en la energía sostenible, a través de varias aplicaciones en dispositivos de potencia criogénica.

1.1.1 Primera Generación de Cables Superconductores

En la cual se usan los superconductores como el $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10-x}$ (BSCCO-2223) y el $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8-x}$ (BSCCO-2212) con una temperatura crítica de $T_c = 110\text{K}$. Los cables superconductores actualmente fabricados tienen longitudes que abarcan kilómetros y son elaborados por diferentes compañías como Sumitomo Electric Industries, Nexas EAS. Los cables de BSCCO son elaborados por la técnica PIT (*Powder In Tube*), en la cual consiste en comprimir una mezcla estequiométrica de precursores (Bi,

Sr, Ca, Cu) en plata. El tratamiento térmico asociado a la laminación permite obtener superconductores monofilamentos, estos filamentos pueden ser compactados en una matriz de plata y laminados para formar un cable multifilamentos Figura 1.2.

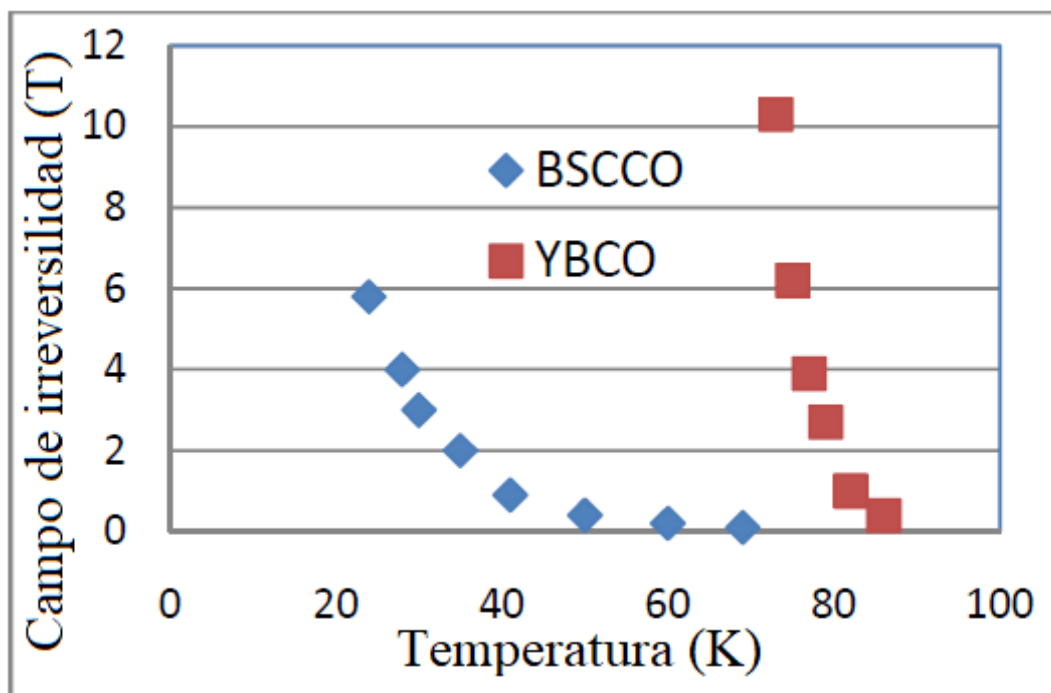


Figura 1.1. Comparación de los campos de irreversibilidad del YBCO y del BSCCO en función de la temperatura [31].

A pesar del control en el proceso para formar estos conductores, este presenta algunos inconvenientes como sus propiedades de campo magnético a 77 K son pequeñas Figura 1.1. Además, la utilización de una gran cantidad de plata para formar el cable hace que el costo en los materiales se incremente, por lo que algunas compañías como AMSC, Theva y Nexas han puesto su esfuerzo sobre la elaboración en cables superconductoras de segunda generación.

Superconductores	T _c (K)	$\mu_0 H(T)$	J _c (A.cm ⁻²)
YBa ₂ Cu ₃ O ₇	92	$\mu_0 H_{77K} = 6 \text{ T}$	$> 10^6$
Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	110	$\mu_0 H_{77K} = 0,1 \text{ T}$	5×10^4
		$\mu_0 H_{4,2K} = 0,1 \text{ T}$	3×10^5
Tl ₂ Ca ₂ Ba ₂ Cu ₃ O ₁₀	125		$> 10^6$
HgCa ₂ Ba ₂ Cu ₃ O ₈	134		$> 10^6$

Tabla 1.0. Se muestra algunas propiedades de los algunos superconductores [31]. El BSCCO se usa actualmente en la industria, mientras que el YBCO está en investigación para su elaboración industrial.

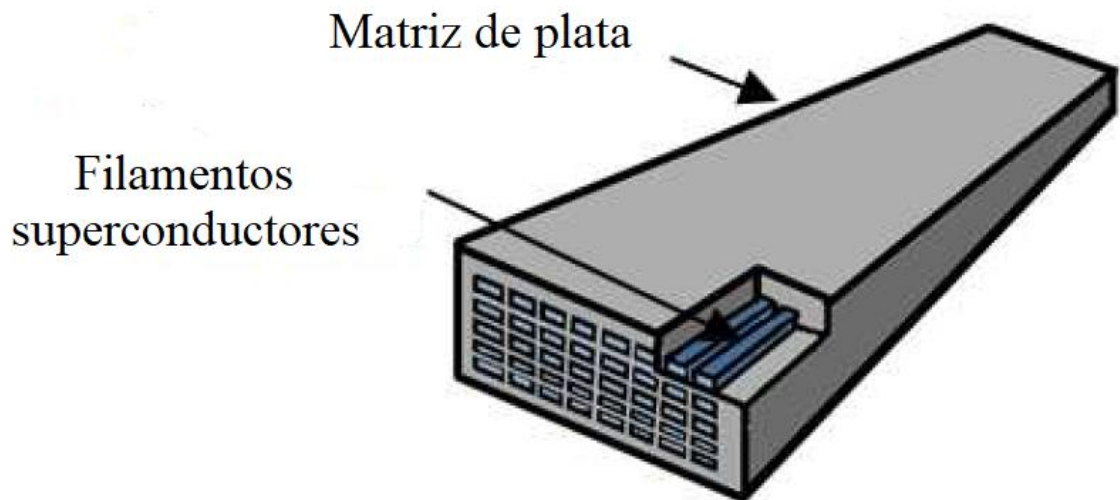


Figura 1.2. Esquema del cable superconductor de la primera generación con el superconductor BSCCO [31].

1.1.2 Segunda Generación de Cables Superconductores

Una alternativa es producir una textura de cubo en el mismo sustrato, por lo que se usa láminas de Ni con un mejoramiento en su textura fue propuesta en 1991 por Ginchbach, pero para conseguir una técnica que logre tales sustratos solo fue posible años después por Norton [75], quien logró fabricar sustratos flexibles texturizados, Figura 1.3, a través de la laminación y recrystalización de cintas de Ni, conocido como *Rolling Assisted Biaxially Textured Substrates* (RABiTS), ver Figura 1.4. Además, Dimos demostró que el valor de la densidad de corriente tiene valores del orden de 10^6 A/cm² para ángulos pequeños menores a 5° de desorientación entre granos adyacentes en la capa de YBCO, ver Figura 1.6 [74].

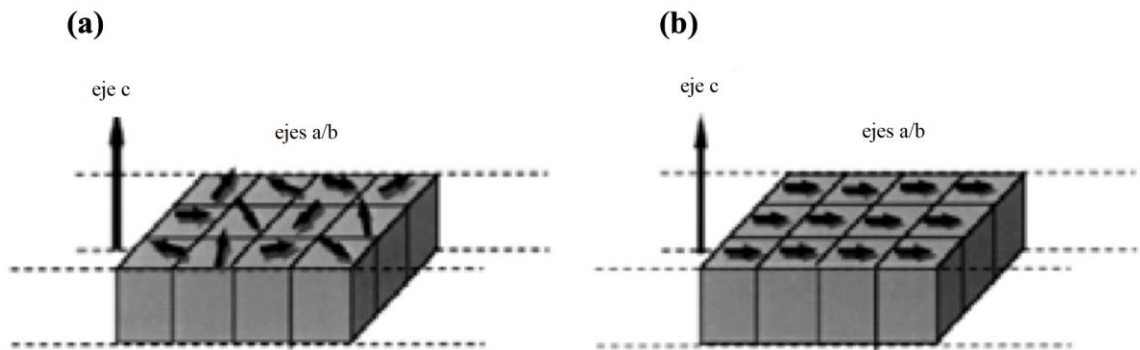


Figura 1.3. Diagrama esquema para la el alineamiento de la estructura cristalina. a) alineamiento uniaxial. b) alineamiento biaxial [73].

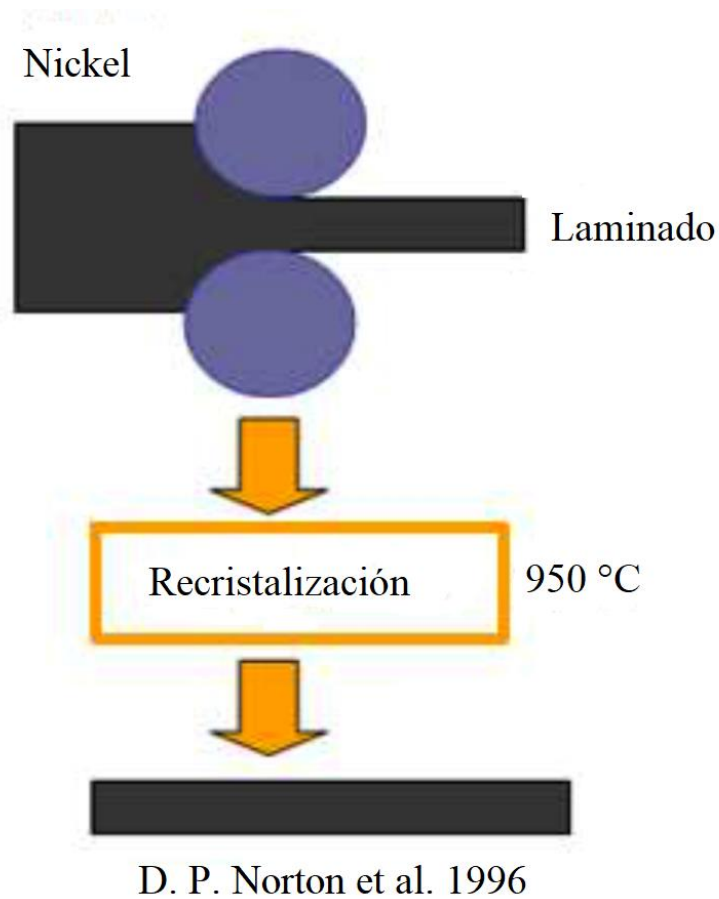


Figura 1.4. Esquema de la texturización del sustrato mediante RABiTS [75].

La arquitectura estándar RABiTS desarrollado por *Oak Ridge National Laboratory and American Superconductor Corporation* [69,70] se muestra en la Figura 1.5. El principal objetivo es reemplazar las tres capas de óxido (Y_2O_3 -YSZ- CeO_2) por una sola capa. El rol de la capa de Y_2O_3 es la mejorar la textura fuera del plano del *buffer layer* comparado con el sustrato Ni-5W. El objetivo de la capa de YSZ es como barrera de difusión, el cual debe evitar la difusión de los átomos de Ni del sustrato al superconductor. Finalmente la capa de CeO_2 se usa debido a que esta es compatible con la capa superconductora para tener una alta densidad de corriente.

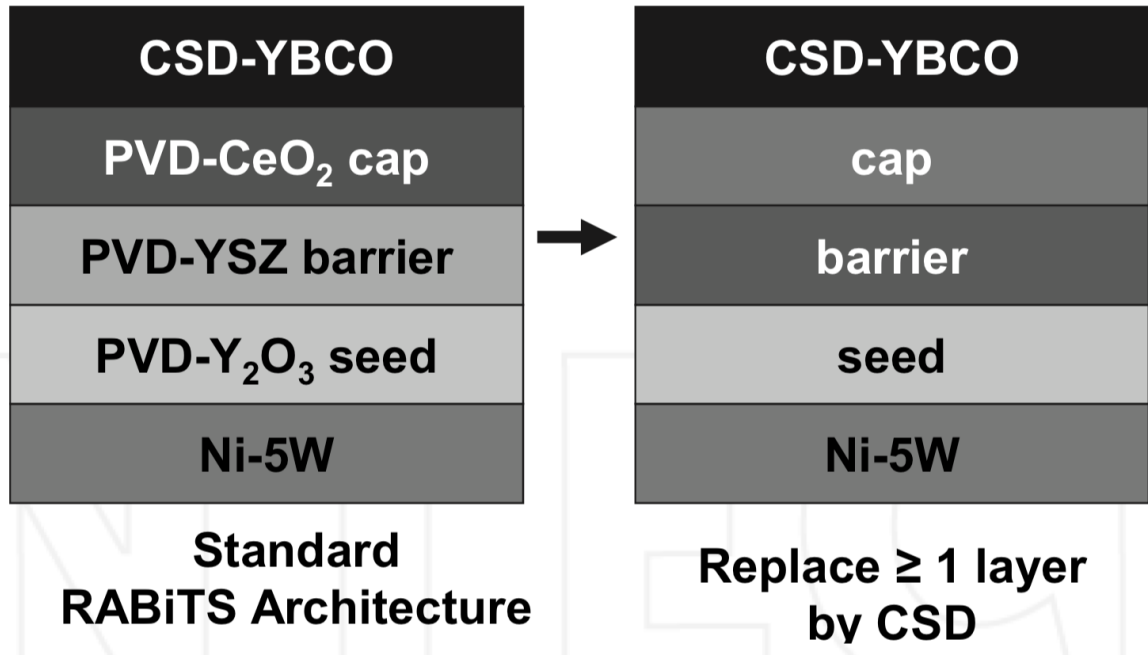


Figura 1.5. Esquema de la estándar arquitectura RABiTS [69,70].

En esta segunda generación de cables HTS, una película superconductora se crece sobre un sustrato texturizado biaxialmente que es flexible para poder usarlos por ejemplo en turbinas de potencia. Según la Tabla 1.0 los superconductores pueden ser usados para la elaboración de cables superconductores debido a que tienen una temperatura crítica superior a 77 K, por lo que se pueden refrigerar con nitrógeno líquido en vez de helio líquido. Los vapores de talio y mercurio son tóxicos por lo que el uso del TBCCO y HBCCO en los cables superconductores no es viable. Además el YBCO tiene una fuerte densidad de corriente crítica (del orden MA.cm⁻²) y un fuerte campo de irreversibilidad, el cual es muy superior al del BSCCO, lo que le permite soportar campos magnéticos elevados (7 T a 77K), por lo que el YBCO es buen candidato para usarlo en la elaboración de cables superconductores.

Cuando se usa el YBCO como superconductor sobre sustratos de nickel-tungsteno es necesario el uso de un *buffer layer* para proteger el sustrato de la oxidación durante el crecimiento de la película de YBCO, por lo que el *buffer layer* debe tener un adecuado coeficiente de difusión de oxígeno. Además, es necesario que haya un buen *lattice matching* con la película de YBCO y el sustrato de Ni-W para asegurar el buen crecimiento epitaxial en cada una de los recubrimientos. Los *buffer layers* pueden ser óxidos de estructura cúbica de tipo fluorita (CeO_2 , YSZ), pirocloro ($\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$) o de perovskita (SrTiO_3 , LaAlO_3).

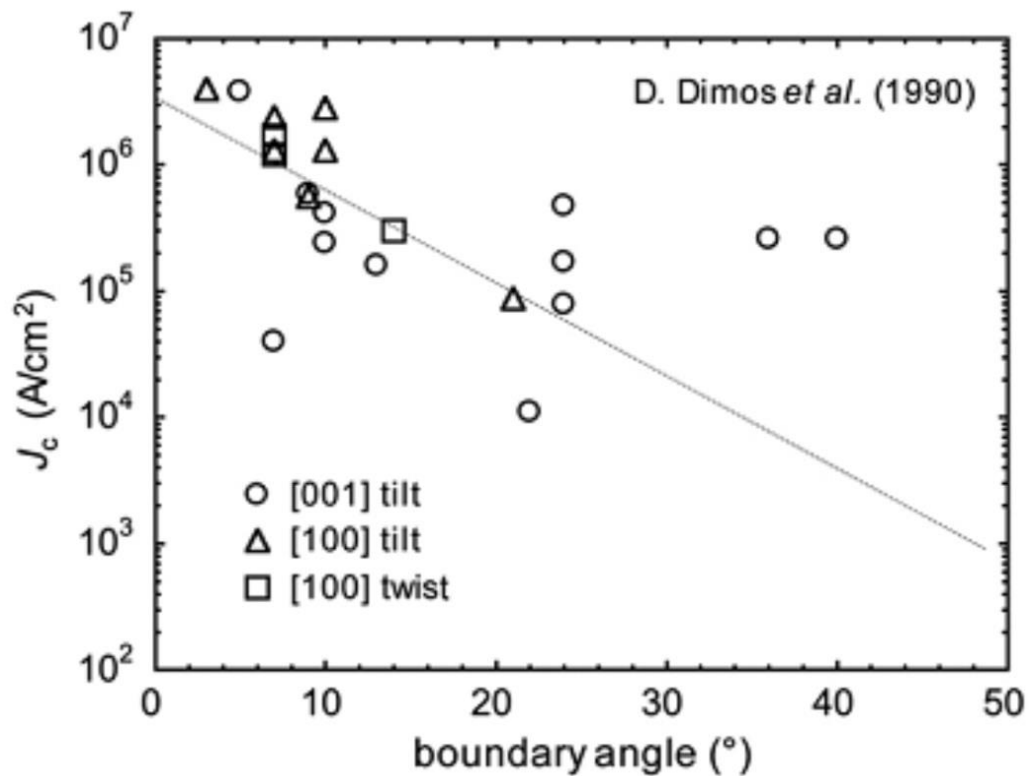


Figura 1.6. Evolución de la densidad de la corriente a 77 K en función del ángulo de desorientación [74].

En la Tabla 1.1 se muestra una lista de óxidos que se pueden usar como *buffer layer*. Mientras que en la Tabla 1.2 se muestra una lista de óxidos obtenidos mediante el depósito de una solución química sobre la película delgada de YBCO.

Material	Tipo de Estructura		<i>Lattice Matching</i>		Referencia
	Parámetro de red (nm)	Parámetro de red pseudocúbica (nm)	Con el YBCO	Con el Ni	
BaCeO ₃	0,4377		13,55	21,59	41
BaZrO ₃	0,4193		9,27	17,34	42
Pb _{0,56} La _{0,3} TiO ₃	0,3916		2,44	10,54	43
La ₃ TaO ₇	1,1054	0,3908	2,37	10,34	44-46
SrTiO ₃	0,3905		2,16	10,26	47, 48
Eu ₂ O ₃	1,0868	0,3843	0,54	8,64	49, 50
CeO ₂	0,5411	0,3826	0,12	8,22	51, 67
Gd ₂ O ₃	1,0813	0,3824	0,07	8,17	52

$\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	1,0604	0,3814	-0,20	7,90	49, 53-55
LaAlO_3	0,5364	0,3793	-0,75	7,35	56, 57
Gd_3NbO_7	1,0659	0,3769	-1,42	6,95	58
Y_2O_3	1,0604	0,3750	-1,89	6,22	59
$\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$	0,5264	0,3722	-2,64	5,47	60, 61
Y_3NbO_7	0,5250	0,3713	-2,88	5,23	58
Yb_2O_3	1,0436	0,3690	-3,50	4,61	62
Ni	0,3524				

Tabla 1.1. Se muestra algunos óxidos que pueden usarse como *buffer layer* [40].

Material	Arquitectura para el YBCO	Jc (MA/cm ⁻²)	Referencia
CeO ₂	YBCO (CSD)/CeO ₂ (<i>sputtered</i>)/YSZ (<i>sputtered</i>)/CeO ₂ (CSD)/Ni-W	3,3	67
YSZ	YBCO (CSD)/CeO ₂ (CSD)/YSZ (CSD)/CeO ₂ (CSD)/Ni	0,5	63
Y ₂ O ₃	YBCO (PLD)/CeO ₂ (<i>sputtered</i>)/YSZ (<i>sputtered</i>)/Y ₂ O ₃ (CSD)/Ni-W	1,2	59
Eu ₂ O ₃	YBCO (ex-situ BaF ₂)/CeO ₂ (<i>sputtered</i>)/YSZ (<i>sputtered</i>)/ Eu ₂ O ₃ (CSD)/Ni	1,1	49
Gd ₂ O ₃	YBCO (PLD)/CeO ₂ (<i>sputtered</i>)/YSZ (<i>sputtered</i>)/ Gd ₂ O ₃ (CSD)/Ni-W-Fe	1,0	64
Ce-Gd-O	YBCO (CSD)/CeO ₂ (CSD)/CGO (CSD)/ Gd ₂ O ₃ (CSD)/Ni	0,1	65
SrTiO ₃	YBCO (CSD)/STO(CSD)/Ni	1,3	66
La ₂ Zr ₂ O ₇	YBCO (e-beam)/CeO ₂ (<i>sputtered</i>)/YSZ (<i>sputtered</i>)/LZO(CSD)/Ni	0,48	54
La _{0,25} Zr _{0,75} O _y	YBCO (PLD)/ La _{0,25} Zr _{0,75} O _y (CSD)/Ni-W	0,55	68
Gd ₂ Zr ₂ O ₇	YBCO (MOCVD)/GZO(CSD)/Ni	1,3	61
Gd ₃ NbO ₇	YBCO (PLD)/GNO(CSD)/Ni-W	1,1	58

Tabla 1.2. Se muestra algunos óxidos obtenidos mediante el depósito de una solución química sobre películas delgadas de YBCO. Además se muestra la densidad de corriente.

1.2 Perovskitas

Perovskitas tienen la fórmula ABX_3 , donde A es para el catión de mayor tamaño, B para el catión menor tamaño, y X para el anión que está enlazado a A y B. El anión X es usualmente el oxígeno o un halógeno. Dependiendo de la composición, el compuesto ABO_3 puede tener diferentes estructuras cristalinas tales como cúbico, ortorrómbico, tetragonal, romboédrico y monoclinico. Las perovskitas de óxidos metálicos pueden presentar el comportamiento de un aislante, superconductor, metal, piezoeléctrico, ferroeléctrico o multiferroico, haciendo que estos materiales tengan un gran interés para diversas aplicaciones [8].

La estructura cúbica del perovskita ABO_3 se muestra en la Figura 1.7, donde en los vértices del cubo se encuentran los iones B, el A en el centro del cubo y los iones de O en los centros de cada arista.

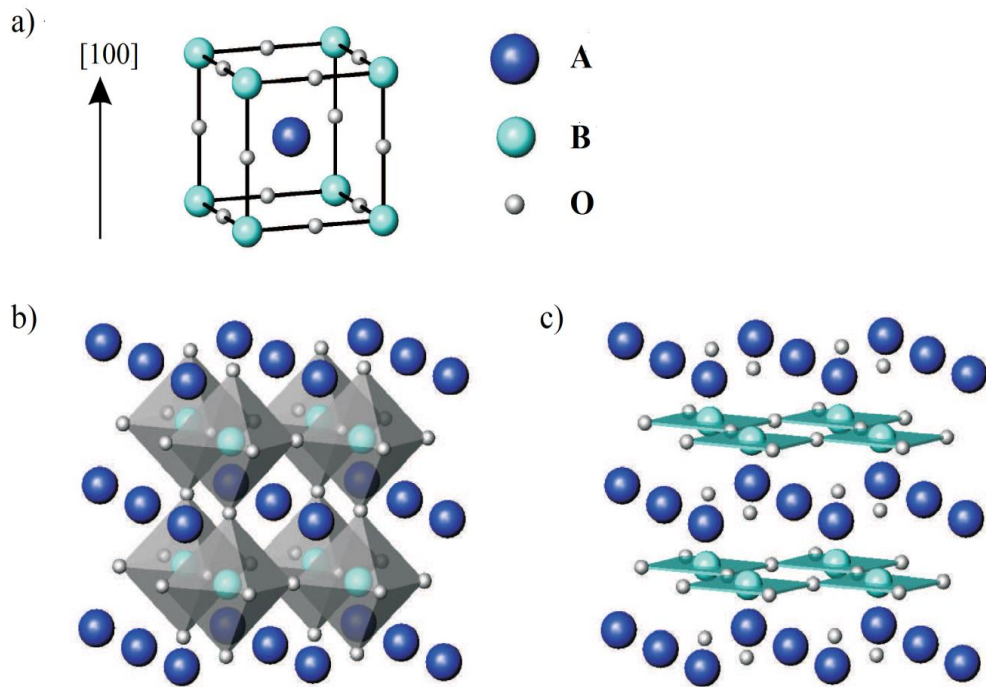


Figura 1.7. Esquema de la estructura cúbica del perovskita ABO_3 [36]. a) En la celda unitaria los iones B se encuentran en los vértices del cubo, mientras que el ión A se encuentra en el centro del cubo, finalmente los iones de O se encuentran el centro de cada arista del cubo. b) Estructura del perovskita con la red octaédrica BO_6 . c) Estructura del perovskita ABO_3 vista como una secuencia de capas de AO y BO_2 .

1.2.1 LaAlO₃

El perovskita LaAlO₃ (LAO) es un dieléctrico con un band gap de 5,7 eV [6], perteneciendo a los óxidos con alta constante dieléctrica k de 23,3 – 24,2 [9, 10, 11], medido de sustratos monocristalinos. A temperatura ambiente el LAO tiene una estructura trigonal, mientras que para temperaturas altas tiene una estructura cúbica (*space group* $Pm\bar{3}m$), desde el punto termodinámico [12,13] a una temperatura aproximada de 813K, este cambia a una estructura romboédrica (*space group* $R\bar{3}c$) el cual puede ser descrito por una celda unitaria hexagonal con $a = 0,5374$ nm y $c = 1,3110$ nm, pero puede ser indexado sobre la base de una estructura cúbica simple con un parámetro pseudocúbico de red de 0,3790 nm y ángulo de $90, 5^\circ$, el cual es debido a las rotaciones del octaedro AlO₆ [13].

LAO está siendo investigado debido a su gran variedad de aplicaciones como en resonadores dieléctricos, sustratos, *buffer layer* (barrera de difusión) para superconductores de alta temperatura, electrolitos o electrodos para celdas de combustibles sólidos, etc. La principal aplicación de cristales de LAO está relacionada con sus propiedades eléctricas.

Material	Estructura	Parámetro de Red (nm)	Coefficiente de Expansión Térmico ($10^6/^\circ\text{C}$)	<i>Lattice Mismatch</i>
YBa ₂ Cu ₃ O ₇ (YBCO)	ortorrómbico	a = 0,383 b = 0,389 c = 1,170	8,5	-----
SrTiO ₃ (STO)	cúbico	0,3905	9,4	1,9
LaAlO ₃ (LAO)	romboédrico	0,379 ($\alpha = 90, 5^\circ$)	9,8	-1,0
MgO	cúbico	0,421	14	9

Tabla 1.3. Coeficiente de expansión térmica del STO, LAO, MgO [71,72].

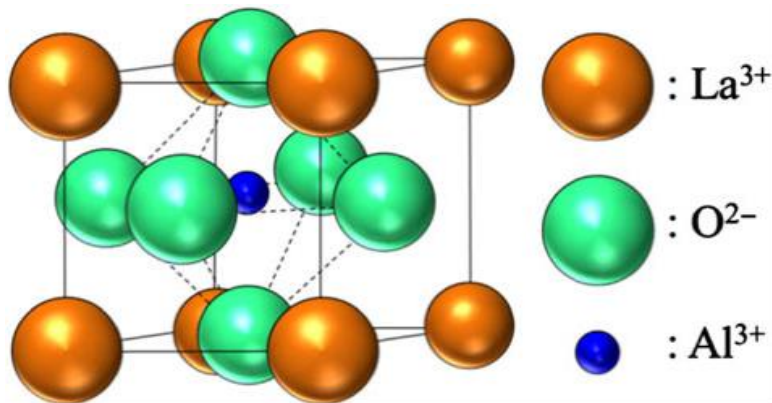


Figura 1.8. Esquema de la celda unitaria del perovskita LaAlO₃ [29].

1.3 Precursores Orgánicos

En esta tesis los precursores orgánicos que se han utilizado son el aluminum acetylacetonate ($\text{Al}(\text{acac})_3$) y lanthanum acetylacetonate ($\text{La}(\text{acac})_3$).

1.3.1 Aluminum Acetylacetonate ($\text{Al}(\text{acac})_3$)

Es una fuente de aluminio que es soluble en solventes orgánicos como un componente metal orgánico, $\text{Al}(\text{acac})_3$ posee una fórmula molecular y peso molecular, $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ and ($\bar{M} = 324,34 \text{ g/mol}$), respectivamente. $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ es tóxico (Material Safety Data Sheet # 30180).

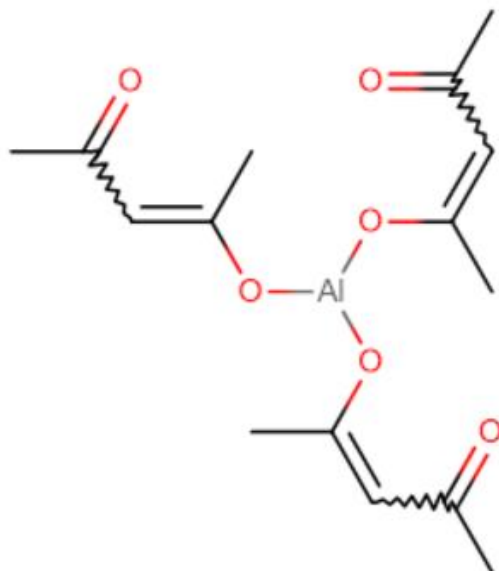


Figura 1.9. Esquema de la estructura molecular del Aluminum Acetylacetonate (Chemical abstract services 13963-57-0).

1.3.2 Lanthanum Acetylacetonate ($\text{La}(\text{acac})_3$)

Es una Fuente de lantano que es soluble en solventes orgánicos como un componente metal orgánico, $\text{La}(\text{acac})_3$ posee una fórmula molecular y peso molecular, $\text{La}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ and ($\bar{M} = 436,27 \text{ g/mol}$), respectivamente.

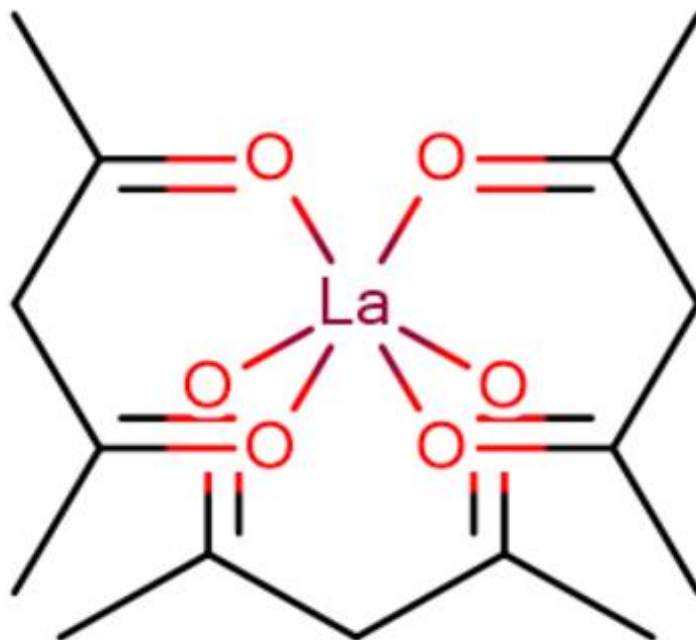


Figura 1.10. Esquema de la estructura molecular Lanthanum Acetylacetonate (Chemical abstract services 14284-88-9).

1.4 Síntesis Mediante MOD

Hay dos métodos usuales para obtener películas de LAO, los cuales incluyen a *molecular beam epitaxy* (MBE) [14, 15], y *pulsar laser deposition* [16, 17, 18]. La elección de la técnica de recubrimiento está determinada por varios factores tales como la calidad y la reproducibilidad de los recubrimientos, el costo y la complejidad del equipo de fabricación. La síntesis usada en esta tesis es *metal-organic deposition* (MOD),

el cual es un método basado en una solución química para obtener películas inorgánicas sin la necesidad de realizarlo en vacío o a través de un gel, este método posee diversas ventajas sobre los métodos que requieren vacío, por ejemplo excelente homogeneidad y corto tiempo en el proceso a baja temperatura, además de no requerir de vacío. El proceso empieza con los componentes metal-orgánicos de los elementos deseados disueltos en un apropiado solvente. Luego los componentes metal-orgánicos individuales se mezclan en adecuadas proporciones para obtener la estequiometría para la película final que se desea obtener, el cual viene a ser la solución final. Esta solución se deposita sobre el sustrato mediante cualquier técnica para producir películas mojadas, las cuales luego son calentadas para primero remover algún solvente que no se evaporó en el proceso de depósito y luego descomponer los compuestos metal-orgánicos para obtener la película inorgánica. En el proceso de película mojada a película inorgánica hay un cambio significativo en el volumen de la película, por lo que la película inorgánica obtenida con una sola inmersión no tiene el espesor esperado, el proceso se puede repetir varias veces hasta obtener el espesor esperado. Después de obtener la película con el espesor deseado, a esta usualmente se le hace un tratamiento térmico para controlar características de la película tales como estequiometría de oxígeno, tamaño de grano y orientación preferencial.

1.4.1 Método de *Dip-coating*

Existen dos técnicas para obtener películas delgadas mediante la síntesis MOD: *spin-coating* y *dip-coating*, estas técnicas son equivalentes en términos químicos. La técnica usada en esta tesis es *dip-coating* debido a que el equipo usado es barato y sencillo de manipular. Además, que se puede recubrir grandes áreas y se realiza a presión atmosférica y usando los iones de oxígenos de la descomposición de los metales orgánicos para obtener la fase requerida.

1.4.1.1 Descripción de la Técnica *Dip-coating*

Dip-coating consiste en sumergir el sustrato inicialmente limpiado en la solución precursora, para luego retirar la muestra a una velocidad constante, Figura 1.11. El espesor de la película depende de la viscosidad de la solución, su concentración y la velocidad con la cual se retira el sustrato de la solución, por lo que es suficiente reducir la velocidad para obtener menor espesor. Diluir la solución reduce la concentración y seguido por una reducción de la velocidad hace reducir la cantidad de material sobre el sustrato.

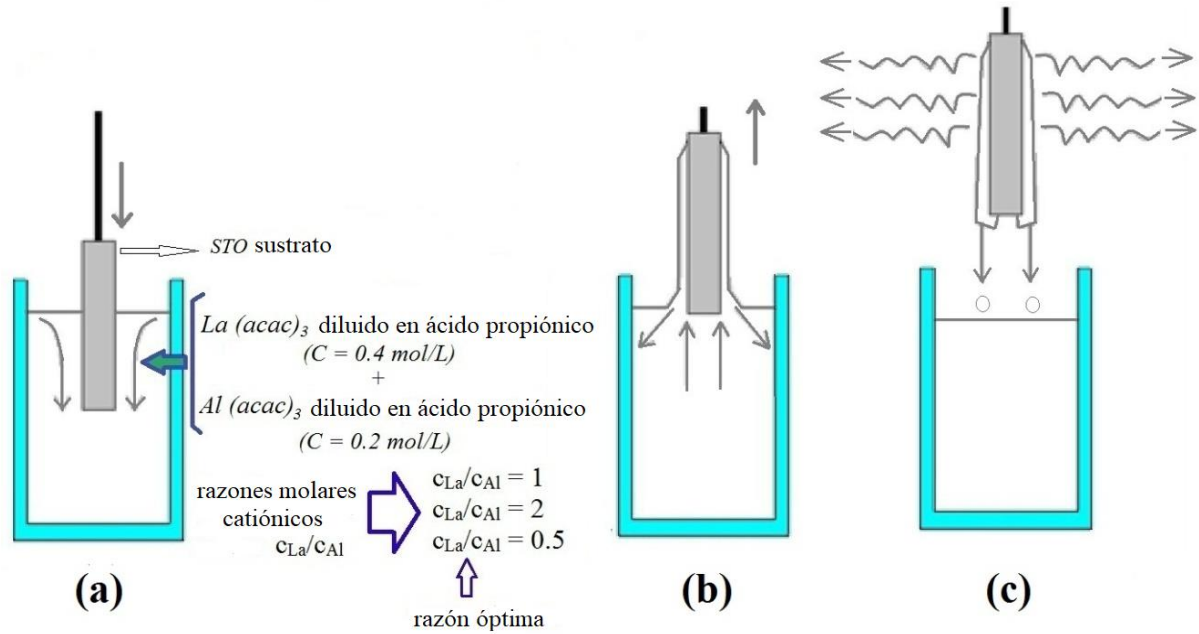


Figura 1.11. Bosquejo de la técnica *dip-coating* usando la síntesis metal-orgánico (MOD), en la cual diferentes razones de los precursores metal-orgánicos se han usado.

La ecuación para el espesor está dada por [31]:

$$t = 0.94 \frac{(\eta v)^{2/3}}{\gamma_{LV}^{1/6} (\rho g)^{1/2}} \quad (1)$$

donde t es el espesor; v la velocidad con la cual se retira el sustrato de la solución; η es la viscosidad de la solución; γ_{LV} es la tensión superficial liquido-vapor; ρ es la densidad; g es la constante gravitacional.

1.5 Evolución del Crecimiento de Películas Delgadas Mediante el Depósito de una Solución Química

Mediante el depósito de una solución química para obtener películas epitaxiadas, la solución solo es el vehículo para obtener películas delgadas con los elementos deseados sobre los sustratos. En la pirolisis la película es típicamente amorfa o cuasiamorfa, la cristalización de la película ocurre mediante la nucleación y el proceso de crecimiento. La descripción teórica de la nucleación y proceso de crecimiento para una película delgada derivada de la solución es similar a la concerniente en la transformación de un gel a vidrio, donde un sólido amorfo se transforma en un cristal [38].

1.5.1 Nucleación y Crecimiento

Las características de la nucleación y del crecimiento afectan a la microestructura de la película. En aquellos donde la nucleación toma parte en la interfaz se tendrá una naturaleza columnar, mientras que, en aquellas donde la nucleación toma lugar en toda la película será policristalino. Desde el punto de vista de la termodinámica, las fuerzas que gobiernan la transformación de una película cuasiamorfa a una cristalina tienen un papel significativo en la nucleación que pueda ocurrir, por lo que influenciara en la microestructura. La Figura 1,12 muestra un diagrama de la energía libre de la película cuasiamorfa obtenida de una solución y de la fase cristalina.

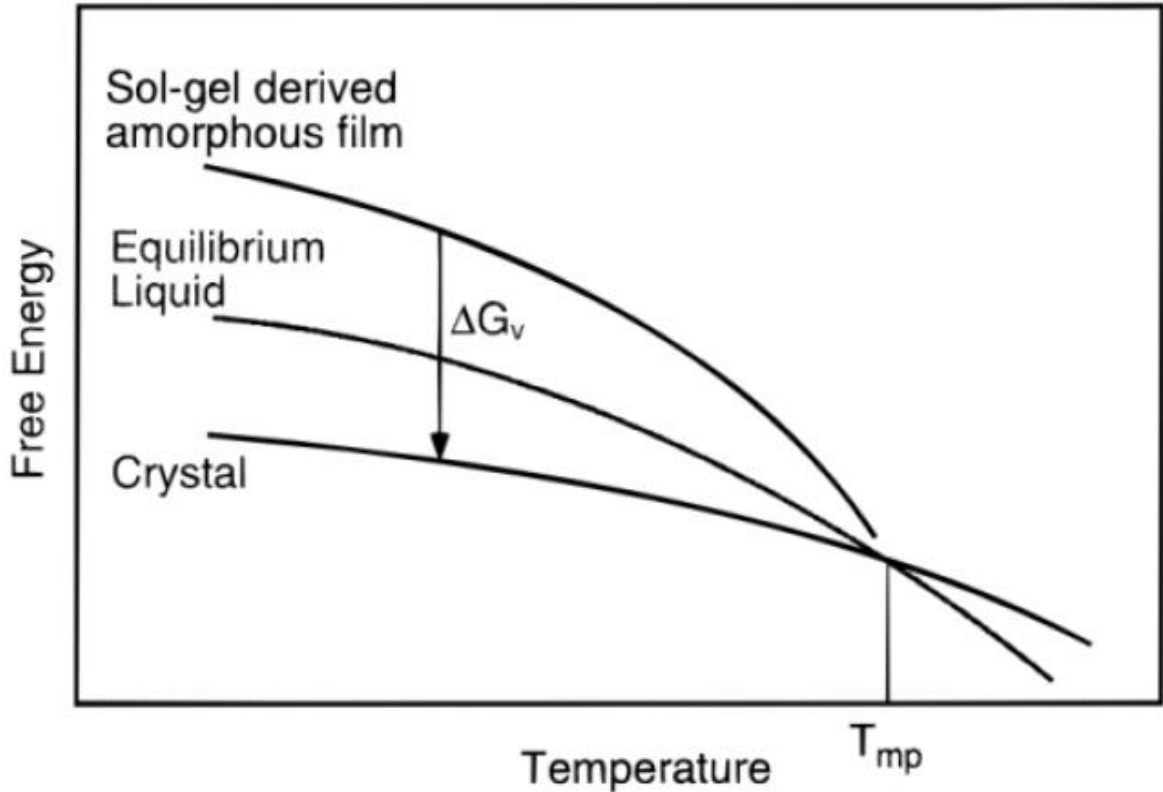


Figura 1.12. Diagrama del esquema de la energía libre de una película amorfa obtenida de una solución. ΔG es la diferencia en la energía libre entre el estado amorfo y cristalino.

ΔG_v es la diferencia en la energía libre entre el estado amorfo y cristalino, la cual conduce a la cristalización. Esta influencia la barrera para la nucleación de la fase cristalina en diferentes lugares dentro de la película, como interfaz en el sustrato, superficie, o el bulk. La energía disponible para superar la barrera de nucleación diferentes define cual de los eventos en la nucleación tendrá lugar y así el resultado en la microestructura.

ΔG_v se la puede llamar la fuerza que conduce a la cristalización, la cual está determinada por la energía libre de los dos estados de material y la temperatura en la cual la cristalización ocurre. La energía libre de fase cristalina es menor que el de la fase

amorfa debido a la estabilidad termodinámica (energía de red). La barrera para la nucleación homogénea y heterogénea, y la dependencia con ΔG_v es:

$$\Delta G_{\text{homo}}^+ = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} \quad (2)$$

y

$$\Delta G_{\text{hetero}}^+ = \frac{16\pi\gamma^3}{3(\Delta G_v)^2} f(\theta) \quad (3)$$

donde γ es la energía interfacial, ΔG_v es la diferencia en la energía por unidad de volumen asociado con la transformación de la película amorfa a cristalina, y $f(\theta)$ es una función relacionada con el ángulo θ de contacto, de acuerdo a la relación:

$$f(\theta) = \frac{2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta}{4} \quad (4)$$

La diferencia en la altura de la barrera para la nucleación en la interfaz, superficie y *bulk* está definida por el término de la energía de la superficie, ΔG_v y el ángulo de contacto entre en sustrato.

El camino en la transformación (camino de película amorfa a película final cristalina) posee un mayor efecto en el comportamiento de la nucleación y el crecimiento. A medida que ΔG_v aumenta, la nucleación *bulk* sería la más probable en ocurrir que la nucleación interfaz. Aunque el término $f(\theta)$ todavía resulta en una barrera de energía baja para la interfaz de nucleación, cuando ΔG_v es alto, hay más que suficiente energía

para vencer las barreras de energía para todos los eventos en la nucleación. La cristalización de la película usualmente empieza durante el calentamiento en la temperatura de crecimiento, a menos que una técnica con un proceso térmico se use. Por lo que, a medida que la temperatura aumenta, más energía se tiene disponible para vencer las barreras de los eventos en la nucleación, tomando en cuenta también al evento energético de nucleación más favorable. La cristalización a altas temperaturas resulta para menor ΔG_v , y debido al término $f(\theta)$, los eventos de nucleación heterogénea a baja energía es la más importante.

1.5.2 Crecimiento Epitaxial

Teniendo en cuenta que para la fabricación de conductores debe haber una gran orientación entre CeO_2 y el YBCO, se requiere el control de la nucleación en la interfaz. Para el caso de YBCO que se obtiene a temperaturas altas, el buen *lattice matching* con el sustrato es un factor importante en la preparación de películas epitaxiadas. Considerando el diagrama de la Figura 1.12, la nucleación a temperaturas altas implica que el proceso de la cristalización ocurre con una menor ΔG_v , el cual causa una nucleación heterogénea en el sustrato.

Cuando la película y el sustrato tienen similares estructuras, a pesar de tener diferente química, y su *lattice matching* es pequeño, se espera que $f(\theta)$ sea menor a uno, por lo que en el desarrollo de películas epitaxiadas se tiene un crecimiento de pequeños granos del orden de nanómetros en la interfaz sustrato - película. Los granos eventualmente crecen a lo largo de la interfaz y luego a través de la película para consumir

granos orientados aleatoriamente. El crecimiento epitaxial del YBCO es más complicado, la cristalización puede demorarse a altas temperaturas, lo cual significa que durante el calentamiento pueden cristalizar fases metaestables.

Cuando existe una interacción química fuerte entre la película y el sustrato, y el *lattice matching* es menor que 4 %, la película puede crecer exitaxialmente capa por capa, vía el mecanismo llamado Frank-van Der Merwe. Sin embargo, cuando la interacción química y el *lattice matching* no son buenos, la película crece en una nucleación en 3D de islas, el cual crece hasta chocar uno con el otro y unirse para formar la película, este mecanismo se denomina mecanismo Volmer-Weber. Un último mecanismo se tiene, en el cual una película policristalina se somete al crecimiento del grano después de un proceso de post-nucleación, el crecimiento de grano se conduce por la reducción en la energía de la frontera conforme el área total de la frontera disminuye. Cuando el tamaño del grano es comparable con el espesor de la película, la energía del grano en una película delgada incluye no solo la energía asociada con el grano de frontera, sino también con la energía de arriba y abajo de la película.

1.6 Técnicas de Caracterización

En esta subsección se presenta un resumen de las técnicas de caracterización que se usan en esta tesis las cuales son: difracción de rayos X (DRX), reflectometría de rayos X (RRX) y microscopía electrónica de transmisión (MET).

1.6.1 Difracción de Rayos X (DRX)

En un experimento de Difracción de Rayos X, un haz monocromático de rayos X de longitud de onda λ incide sobre una muestra de algunos mm^3 , generalmente policristalina. Como consecuencia de la interacción radiación-materia, los electrones de la muestra reemiten rayos X de la misma longitud de onda (dispersión elástica), en todas direcciones posibles. Los rayos dispersados son detectados por un detector móvil colocado a una distancia del orden de un metro de la muestra. La radiación que llega al detector es la superposición de la radiación emitida por todos los electrones de la muestra. Esta superposición será constructiva solo en ciertas posiciones del detector, concretamente, cuando se satisface la condición de Max von Laue:

$$\mathbf{K}_{desv} = \mathbf{K}_{inc} + \mathbf{g} \quad (5)$$

donde \mathbf{K}_{inc} y \mathbf{K}_{disp} son los vectores de onda de los rayos incidente y dispersado respectivamente y \mathbf{g} es un vector de la red cristalina de la muestra.

Es más común analizar este fenómeno considerando que la muestra está constituida por familias de planos paralelos semitransparentes como se muestra en la figura 1.13. La interferencia constructiva ocurre cuando la diferencia de camino óptico entre los rayos 1 y 2 es el producto de un número entero por la longitud de onda de los rayos X.

La diferencia de camino entre los rayos incidentes 1 y 2 es BD , mientras que para los rayos difractados 1 y 2 es BC :

$$\overline{BC} + \overline{BD} = n\lambda \quad (6)$$

donde $BD = d \sin\theta$ y $BC = d \sin\theta$, por lo tanto:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (7)$$

La ecuación (7) es conocida como la ley de Bragg (Guinebretière, 2007).

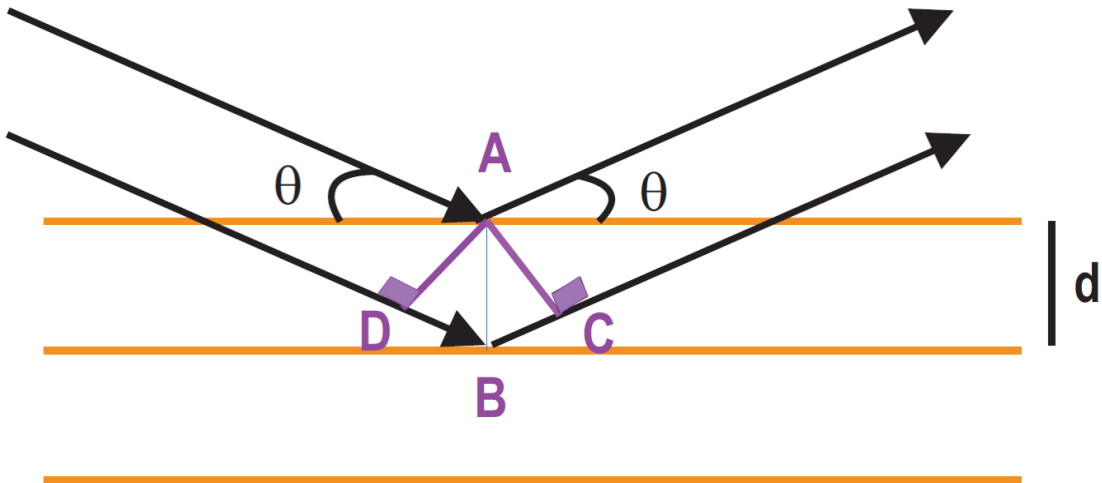


Figura 1.13. Esquema para explicar la Ley de Bragg (René, 2007).

La esfera de Ewald (Figura 1.14) fue propuesta por Paul Peter Ewald en 1919 como una manera geométrica de describir la relación de Laue entre el rayo incidente, el ángulo del rayo difractado por los planos considerados en la ley de Bragg y la red recíproca de un cristal.

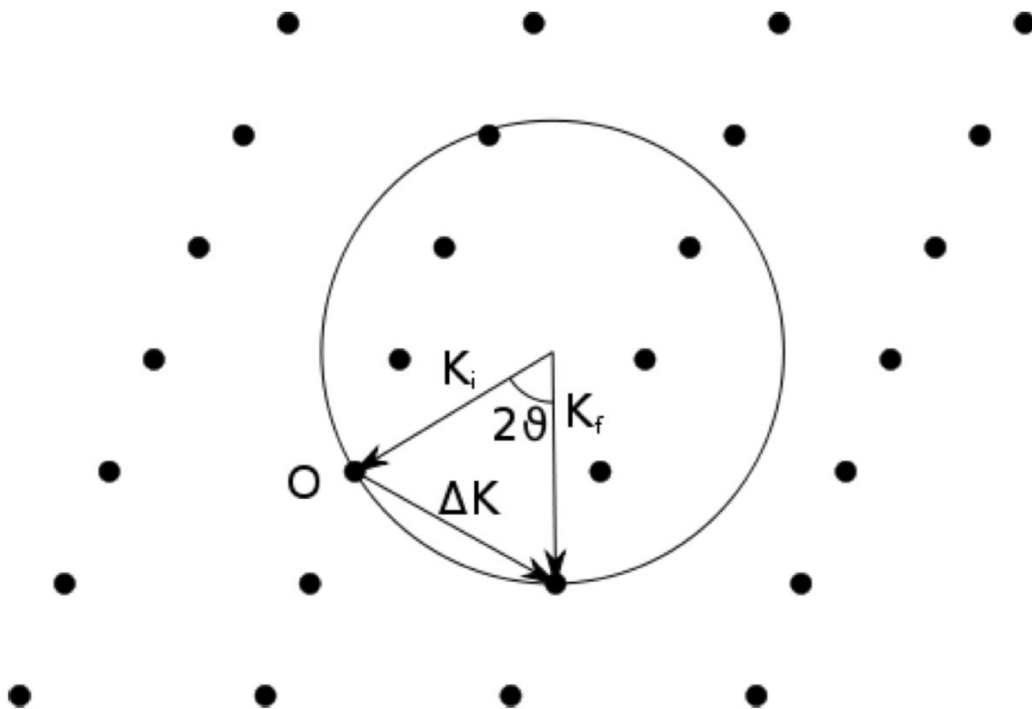


Figura 1.14. Esfera de Ewald (René, 2007).

En la caracterización por difracción de rayos X es usual usar el modo de operación θ - 2θ . El cual nos brinda información de la orientación cristalina de la muestra en la dirección de crecimiento y de la distancia entre planos que son paralelos al plano de la superficie de la película. En este modo el ángulo del haz incidente de rayos X forma un ángulo θ con la superficie de la muestra y el detector también forma un ángulo θ con la superficie de la muestra, por lo que el ángulo entre el detector y el haz incidente es 2θ , estos ángulos θ y 2θ varían simultáneamente.

La difracción de rayos X se llevó a cabo en la geometría Bragg-Brentano (Figura 1.15) usando un difractómetro Bruker D8 Advance con una radiación monocromática $\text{CuK}\alpha_1$ radiation ($\lambda_{\text{CuK}\alpha_1}$ 0.154060 nm) y un detector LynxEye 1. El análisis de los datos y la identificación de fases se realiza con el software The Bruker 'Diffrac Plus EVA' (17.0) y la base de datos PDF4 - ICDD database (2011). En la geometría Bragg-Brentano (Figura 1.15) la fuente de rayos X y el detector se colocan a igual distancia y ángulo de la superficie de la muestra.

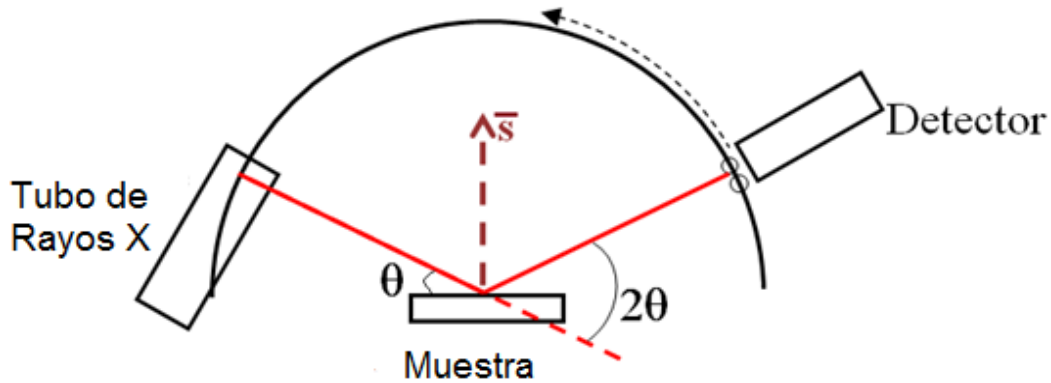


Figura 1.15. Esquema de la geometría Bragg-Brentano, donde θ es ángulo definido entre el rayo X y la superficie de la muestra, y 2θ es el ángulo definido entre el rayo X incidente y el ángulo del detector.

1.6.1.1 Análisis Mediante el Método de Williamson-Hall

La difracción de rayos X se usa comúnmente como un análisis cualitativo de la identificación de fases, sin embargo, si se incrementa la resolución y el conteo estadístico en el experimento de la difracción entonces permite realizar un análisis detallado del patrón de difracción obteniendo un análisis cuantitativo (determinación de la estructura, análisis de la fracción de fases) del material en estudio.

Un cristal perfecto se extiende al infinito en todas direcciones, pero en realidad el cristal no es perfecto ya que posee tamaño finito. La desviación de la cristalinidad conduce al ensanchamiento del pico de difracción. Este ensanchamiento es causado por el tamaño de grano y tensiones de la red. Sin embargo, los instrumentos también contribuyen en el ensanchamiento de los picos que se miden, esta contribución denotaremos como β_{I} .

En esta tesis el análisis de Williamson-Hall [21] se emplea para estimar el tamaño de grano y la tensión de la red la deconvolución en la contribución del ensanchamiento del tamaño β_D y la tensión β_ε . Se asume que la contribución en el tamaño de grano y la tensión son independientes, por lo que considerando funciones Lorentzianas se tiene que el ensanchamiento que se mide (β_m) será una simple suma de las contribuciones del equipo, tamaño de grano y la tensión de la red como:

$$\beta_m = \beta_D + \beta_\varepsilon + \beta_I \quad (8)$$

β representa el ensanchamiento definido como el ensanchamiento del pico a la mitad del máximo pico (*full width at half maximum of the peak-FWHM*).

El tamaño de grano promedio se obtiene mediante la fórmula de Deybe-Scherrer:

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta_D \cos\theta} \quad (9)$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación del $CuK_{\alpha 1}$.

La tensión se calcula mediante:

$$\varepsilon = \frac{\cot\theta}{4\beta_\varepsilon} \quad (10)$$

Sustituyendo β_D y β_ε en la ecuación (8), se obtiene la ecuación:

$$\beta_m - \beta_I = \frac{0.9\lambda}{D \cos\theta} + 4\varepsilon \tan\theta \quad (11)$$

Para realizar la gráfica de Williamson-Hall se grafica $(\beta_m - \beta_l)\cos\theta$ vs $\sin\theta$, y comparando la ecuación (11) a una ecuación lineal, se obtiene el tamaño de grano del intercepto y la tensión de la pendiente, Figura 1.16.

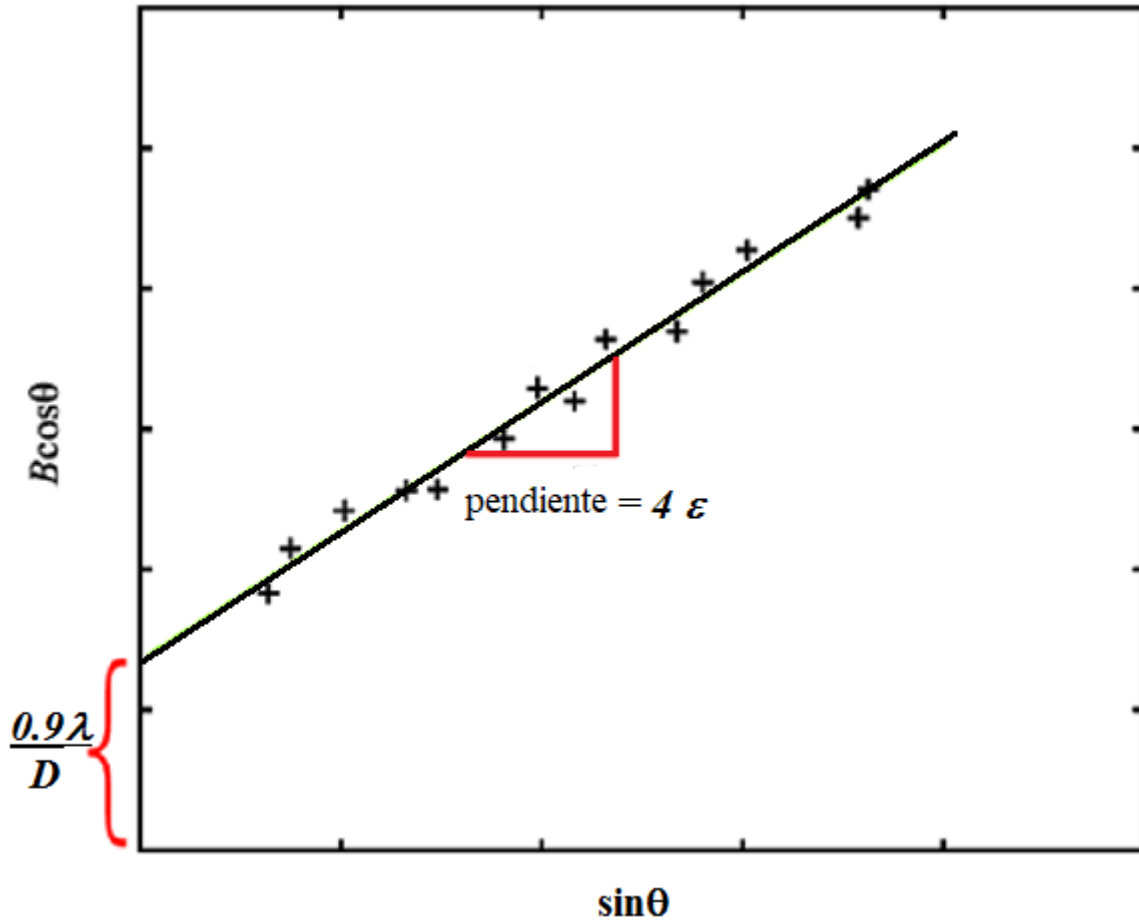


Figura 1.16. Grafica de Williamsom – Hall.

1.6.2 Reflectometría de Rayos X (RRX)

Es una técnica no destructiva usada para la estimación de la densidad, el espesor y la rugosidad de las películas delgadas, el cual puede ser de una sola capa o de multicapas. En la que se usa la interferencia entre el haz reflejado entre las distintas intercaras presentes en una capa fina (con densidades electrónicas diferentes) y la reflejada por la superficie. Las muestras pueden ser cristalinas o amorfas. Esta técnica puede estimar el espesor entre 0,5 y 400 nm, y la rugosidad de la superficie entre 0 y 0,2 nm, ya que se usa la reflexión especular y no la reflexión difusa.

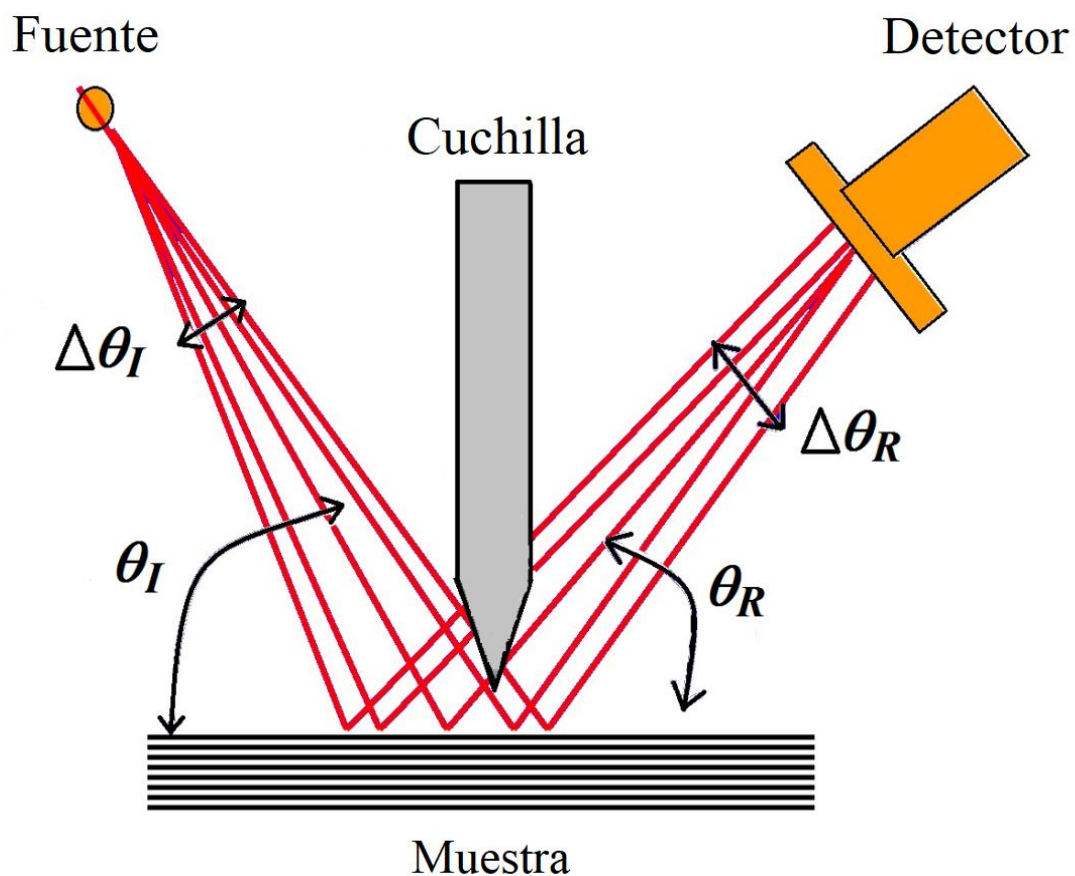


Figura 1.17. Configuración típica para la medición mediante RRX.

Para la reflexión especular, la transferencia de momento \vec{q} es perpendicular a la superficie, como el ángulo incidente y el ángulo reflejado son iguales, se obtiene:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \alpha \quad (12)$$

Para una sola interfaz, la reflexión queda bien descrita por la ley de Fresnel de la óptica clásica:

$$\frac{\cos \theta_I}{\cos \theta_T} = \frac{n_f}{n_0} \quad (13)$$

Donde θ_I es ángulo incidente, mientras que θ_T es el ángulo transmitido. La reflexión total interna ocurre para ángulos incidentes menores que el ángulo crítica θ_c ($\theta_T = 0$).

Los rayos X son dispersados por los cambios en el índice de refracción n_f de cada capa que compone la película, donde para longitudes de onda de rayos X, el índice de refracción de la mayoría de los materiales es menor a uno por lo que el índice de refracción se puede escribir como:

$$n_f = 1 - \delta_f + i\beta_f \quad (14)$$

con $\delta_f = r_e \hat{\lambda}^2 \rho_f / 2\pi$, que describe la dispersión y $\beta_f = \lambda \mu_f / 4\pi$, describe la absorción. Con valores típicos de δ_f entre $10^{-5} - 10^{-6}$ y para β_f es 10 veces menor, por lo que la absorción se puede despreciar, en este caso se tiene:

$$n_f = 1 - \delta_f = \frac{\cos\theta_I}{\cos\theta_T} = \cos\theta_I \quad (15)$$

Expandiendo el coseno:

$$\cos\theta_I = \cos 0 - \text{sen}0(\theta_I) - \cos 0(\theta_I)^2 / 2 + \dots \quad (16)$$

$$\theta_C \approx \sqrt{2\delta_f} = 1.64 * 10^{-3} \sqrt{\rho_f} * \lambda \quad (17)$$

En el caso de unas multicapas, la dispersión de muchas interfaces se debe considerar, Parrat [23, 24, 25] considera dicha situación en su aproximación donde la razón entre la amplitud del campo reflejado y el transmitido se calcula mediante:

$$r_{f,f-1} = a_{f-1}^4 \frac{r_{f,f+1} + F_{f-1,f}}{r_{f,f+1} F_{f-1,f} + 1} \quad (18)$$

Con

$$a_f = \exp(-iq_f d_f / 2), \quad (19)$$

$$F_{f-1,f} = \frac{q'_{f-1} - q'_f}{q'_{f-1} + q'_f} \exp\left[-q_{f-1} q_f \sigma_{f-1}^2 / 2\right], \quad (20)$$

y

$$q'_f = \left(q^2 - q_{c,f}^2 + 8\pi i \mu_f / \lambda\right)^2 \quad (21)$$

Donde $q_{c,f}$ es el momento transferido para el ángulo crítico $\theta_{c,f} = (\delta_f)^2$. La ecuación (18) se resuelve mediante iteración. La rugosidad Gaussianiana se considera mediante el factor exponencial en la ecuación (20). En los cálculos hechos por Parrat se considera

dispersión múltiple y efectos de refracción. Los parámetros que describen la película delgada son obtenidos al ajustar los datos en la ecuación (18). Los espesores d_f de las capas determina el periodo de oscilación en la ecuación (19), la rugosidad en la interfaz σ_f afecta el amortiguamiento de las oscilaciones en la ecuación (20), la densidad ρ_f y el coeficiente absorción μ_f determina la amplitud de las oscilaciones.

A continuación, se muestra un ejemplo de reflectometría de rayos X a bajo ángulo ($< 3^\circ$) para una capa fina de LAO de 22 nm de espesor crecida sobre un sustrato de STO (100) y su ajuste con el software, Figura 1.18.

En esta tesis para obtener la reflectometría de rayos X de las superficies de las muestras se usa el difractómetro D500 X-Ray con una geometría de haz paralelo y un detector de centelleo (*X-ray Cu tube source with Gobel parabolic mirror optic device*). Las medidas se realizaron en el rango de $0 - 6^\circ$ en 2θ con un paso de $0,002^\circ$. El tratamiento de datos y la simulación se realizó con el software Bruker LEPTOS versión 6.02 [26].

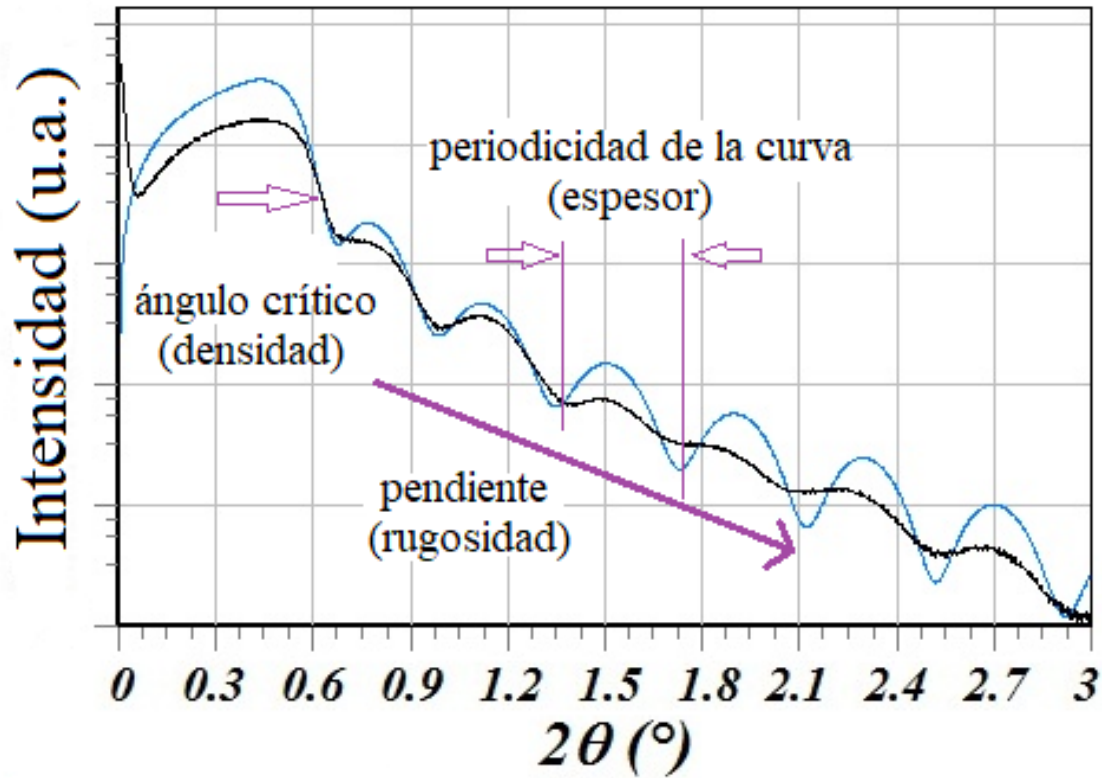


Figura 1.18. Muestra la curva experimental (línea negra) y curva simulada (línea azul) para la película delgada de LAO sobre el sustrato de STO obtenida mediante MOD, la densidad y el espesor estimados son 4 g/cm^3 y 22 nm, respectivamente.

1.6.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La microscopía electrónica es una herramienta muy versátil para las investigaciones en ciencia de los materiales, ya que esta ofrece una gran variedad de información obtenidas de los diferentes modos de operación tales como: *bright field imaging* (BF), *dark field imaging* (DF), *selected area electron difraction* (SAD) y *high resolution lattice imaging* (HREM). Los principios de la microscopía electrónica no se detallan en esta

tesis pero existen excelentes libros que se pueden revisar para una mejor comprensión [33-35].

1.6.3.1 Preparación de la Muestra

La muestra se empieza por cortar en dos partes y luego se pegan con un pegamento epoxi. Es necesario que la presión sea cuidadosa de tal manera que el pegamento entre las dos mitades sea lo más pequeña posible. Luego la muestra se calienta a 80 °C por aproximadamente 8 horas para el pegamento se endurezca por polimerización. Posteriormente la muestra se hace más delgada mediante el pulido con papel de diamante. Una papel de diamante con una rugosidad de 30 μm se usa inicialmente para el pulido, mientras que para un pulido fino se usa un papel de diamante de 6 a 15 μm . En el pulido final se usa un papel de diamante de 1 μm , alcanzado la muestra un espesor de 20 a 30 μm .

El paso final es colocar la muestra en un fresado de iones donde se realiza un pulido fino de la superficie por medio de iones de argón energéticos, el cual bombardean la superficie a pequeños ángulos (5-6°). Este fresado de iones se realiza a diferentes energías de entre 2,5 - 6 kV para lograr que la muestra sea transparente al haz de electrones en la cual el espesor de la muestra es de aproximadamente 10 nm, ver Figura 1.19.

Las observaciones de TEM se llevaron a cabo a 200 kV con un microscopio JEOL 2010 (resolución de 0,19 nm). Las muestras para realizar imágenes de sección transversal se prepararon mediante el método *tripod polishing* [30] usando películas de lapado de diamante para obtener que el espesor de la muestra sea de aproximadamente de 10 a 20 nm. El fresado de un haz de iones a bajo ángulo se usa para la preparación final de las muestras para asegurarse que los electrones puedan traspasar un área grande de la muestra.

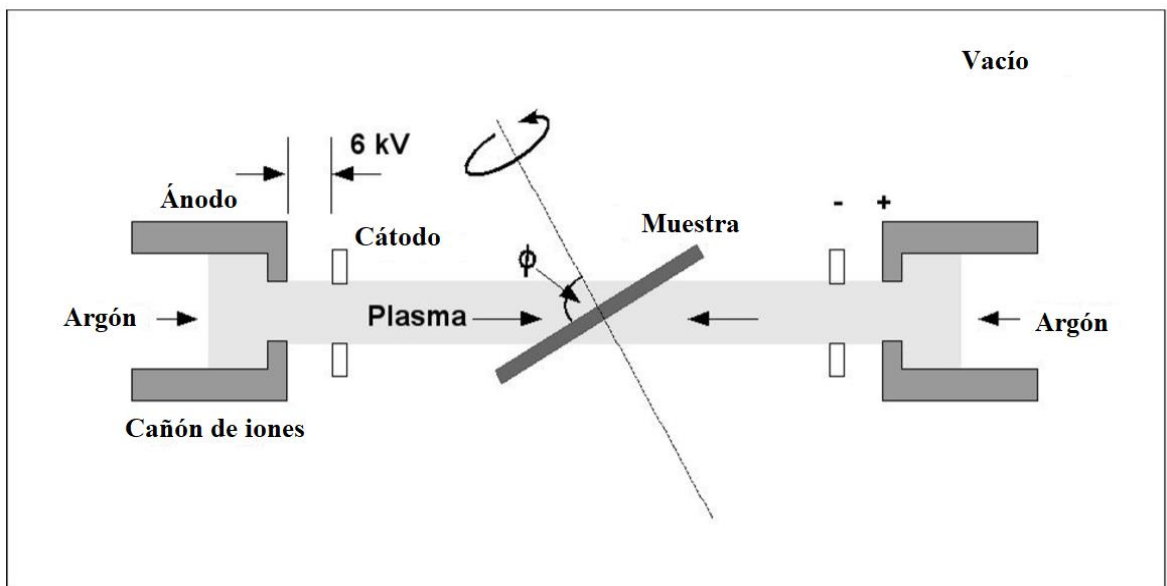


Figura 1.19. Esquema del dispositivo para realizar el fresado con iones de Argón. El dispositivo se encuentra en vacío en el orden de $10^{-5} - 10^{-6}$ bar. [37].

CAPÍTULO 2

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Crecimiento de Películas Delgadas de LAO sobre Sustratos de Si y STO Mediante

MOD

En esta tesis la descomposición metal-orgánico se utiliza debido a sus ventajas tales como costo y fácil operación comparada con otras técnicas de crecimiento físicos. Los precursores orgánicos son La $(C_5H_7O_2)_3$ *lanthanum acetylacetonate* ($\bar{M} = 436,23 \text{ g/mol}$) y Al $(C_5H_7O_2)_3$ *aluminum acetylacetonate* ($\bar{M} = 324,34 \text{ g/mol}$); ambos fueron diluidos en ácido propiónico (CH_3CH_2COOH , 99%) para formar propionatos de lantano y aluminio respectivamente, tal que la concentración para el caso del lantano es $C = 0,4 \text{ mol/L}$ y para el aluminio es $C = 0,2 \text{ mol/L}$. Estas soluciones son transparentes y en el caso del lantano es de color amarillo, Figura 2.1.

Luego se combinan a diferentes proporciones de volumen para lograr una nueva solución con diferentes razones molares catiónicos tales como $c_{La}/c_{Al} = 1$, $c_{La}/c_{Al} = 2$ and $c_{La}/c_{Al} = 0,5$ (c_{La} y c_{Al} son las concentraciones molares de La^{3+} y Al^{3+}). Antes del crecimiento de las películas delgadas, los sustratos se limpian mediante ultrasonido en acetona durante 10 minutos y luego en etanol durante 10 minutos más, para que al final se seque mediante un flujo de nitrógeno.

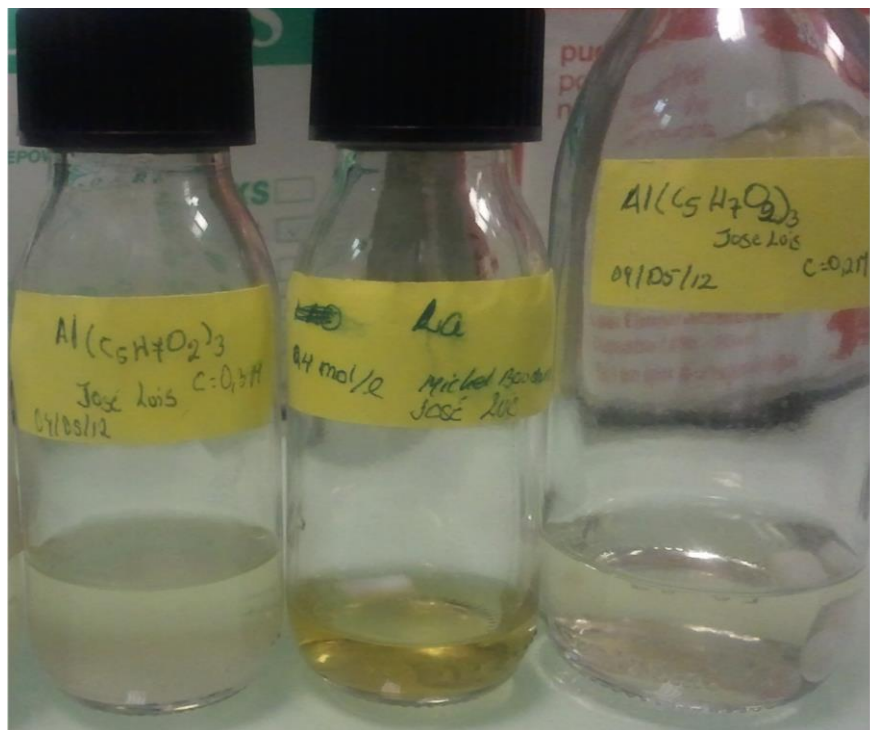


Figura 2.1. Soluciones de lantano y aluminio, obtenidas al diluir $\text{La}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ y $\text{Al}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$ en ácido propiónico. Para una concentración $C=0,3$ mol/L de aluminio se tiene que la solución no es estable ya que se tiene precipitados.

La técnica usada en esta tesis para obtener las películas es *dip-coating*, el cual consiste en sumergir 5 cm del sustrato con una velocidad de $1\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figura 2.2 a) y dejarlo por sumergido por 30 segundos (Figura 2.2b), para luego subirlo 4 cm con una velocidad de $2\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ y dejarlo en esa posición por 10 segundos (Figura 2.2 c), para que finalmente se eleve 1 cm. A continuación, a la muestra se le realiza un tratamiento térmico en ambiente de argón, Figura 2.3, para obtener la cristalización de las películas delgadas.

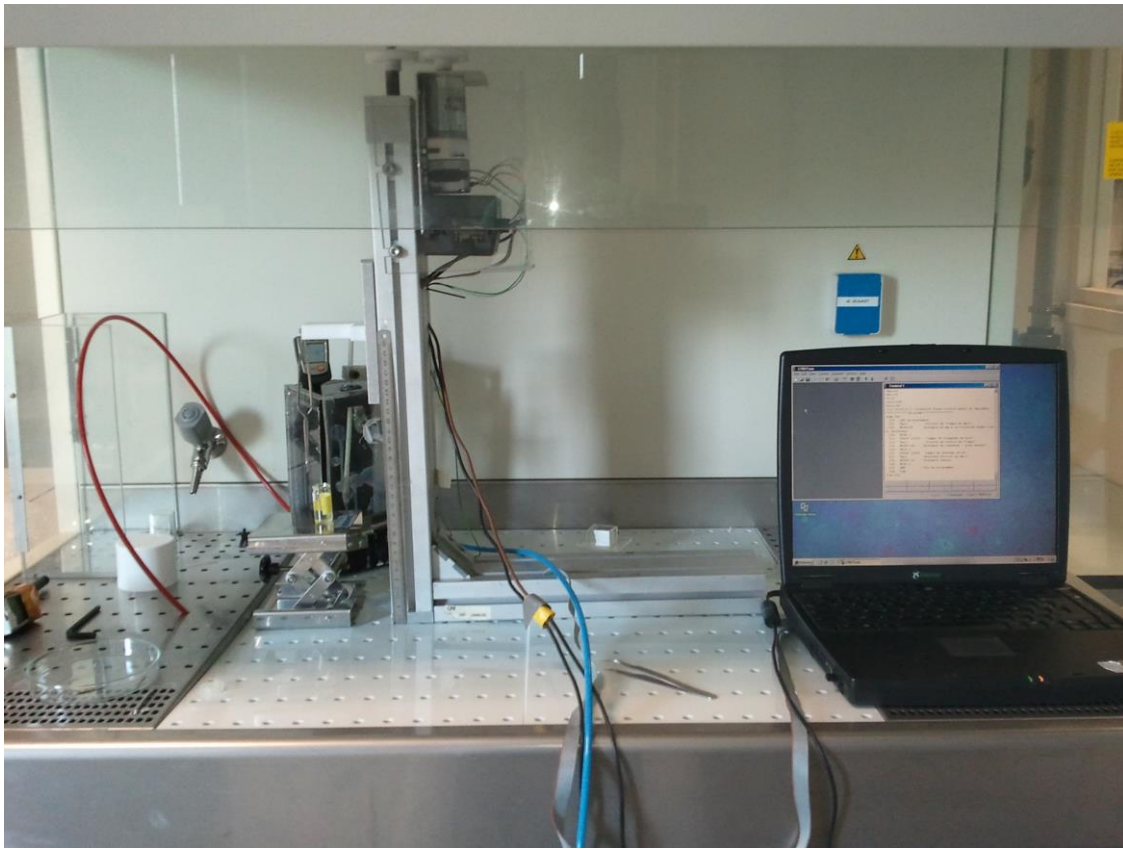


Figura 2.2. Equipo utilizado para obtener las películas delgadas de LAO sobre los sustratos de silicio y STO.

La técnica usada en esta tesis para obtener las películas es *dip-coating*, el cual consiste en sumergir 5 cm del sustrato con una velocidad de $1\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ (Figura 2.3 a) y dejarlo por sumergido por 30 segundos (Figura 2.3b), para luego subirlo 4 cm con una velocidad de $2\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ y dejarlo en esa posición por 10 segundos (Figura 2.3 c), para que finalmente se eleve 1 cm. A continuación, a la muestra se le realiza un tratamiento térmico en ambiente de argón, Figura 2.4, para obtener la cristalización de las películas delgadas.

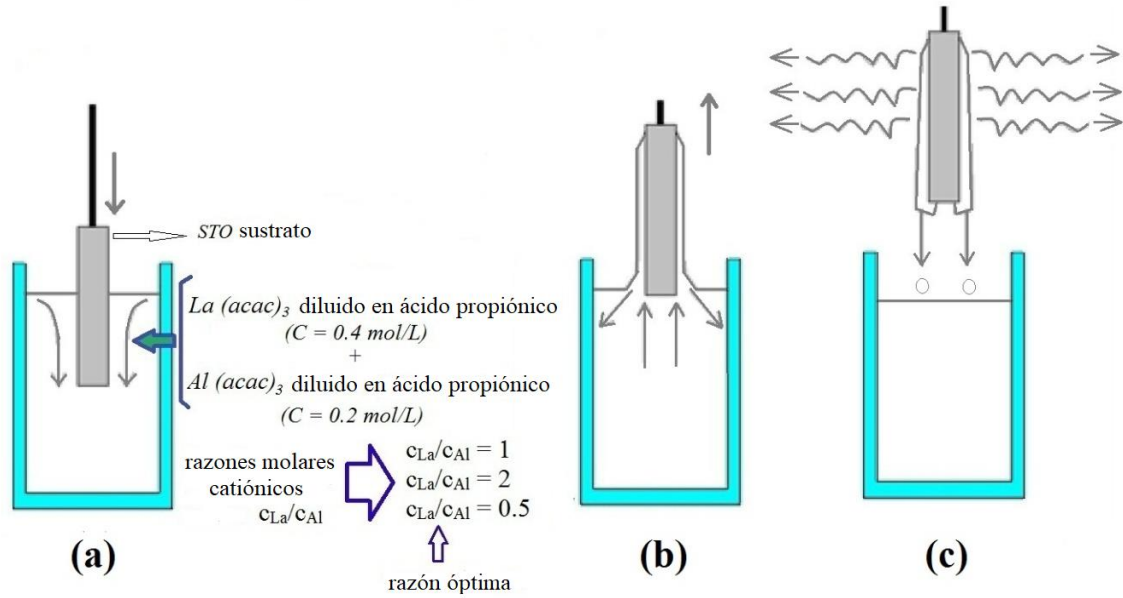


Figura 2.3. Bosquejo de la técnica *dip-coating* usando la síntesis metal-orgánico (MOD), en la cual diferentes razones de los precursores metal-orgánicos se han usado.

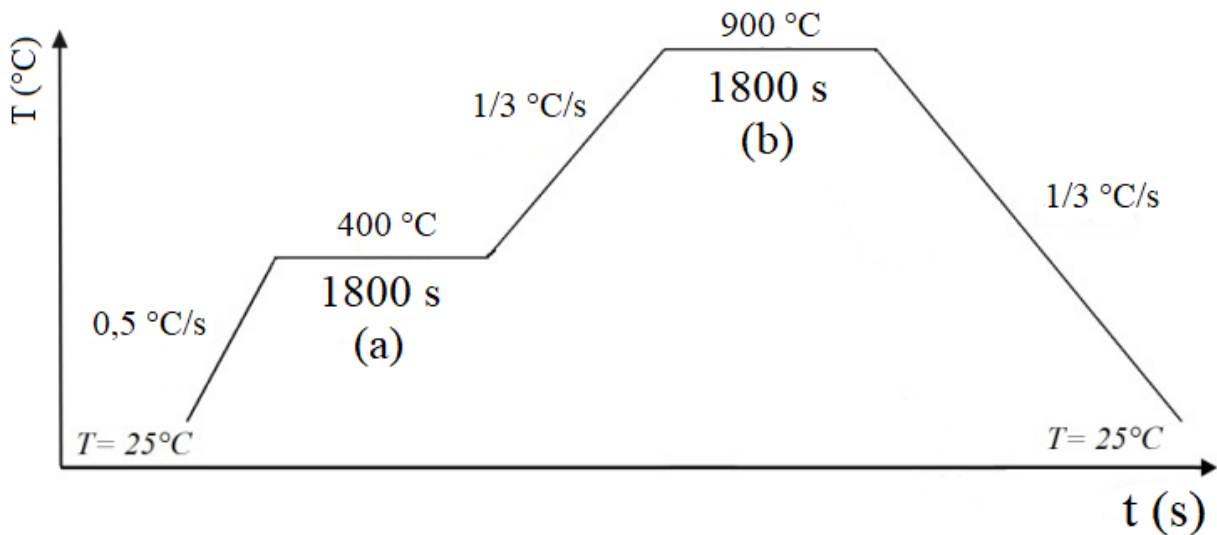


Figura 2.4. Esquema del tratamiento térmico: a) temperatura en la cual se realiza la pirólisis y b) indica la temperatura en la cual se realiza la cristalización.

El tratamiento térmico consiste en dos etapas: la primera a 400 °C por 30 minutos para realizar la descomposición de los precursores orgánicos (pirólisis), mientras que la segunda etapa se realiza a una alta temperatura de 900 °C para lograr la cristalización, Figura 2.4.

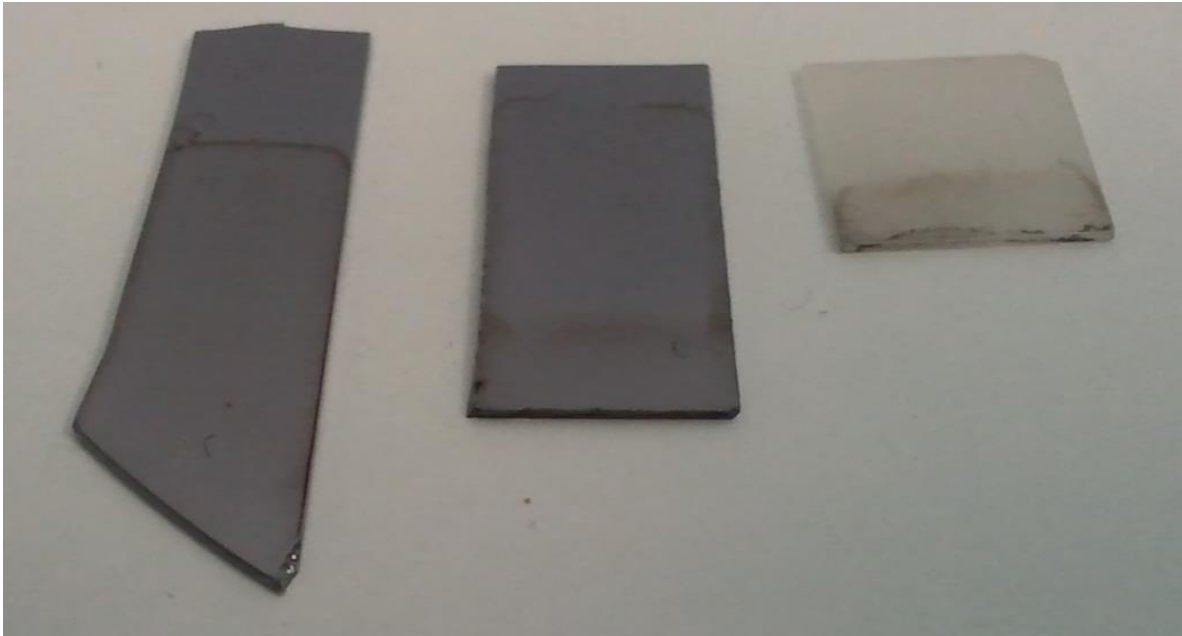


Figura 2.5. Muestras obtenidas luego del *dip-coating* y del tratamiento térmico. Las dos de la izquierda corresponden a la muestra depositada sobre el sustrato de silicio, mientras que, la muestra de la derecha es sobre el sustrato de STO.

2.2 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X se llevó a cabo en la geometría Bragg-Brentano (Figura 2.6) usando un difractómetro Bruker D8 Advance con una radiación monocromática $\text{CuK}\alpha_1$ ($\lambda \approx 0.154060$ nm) y un detector LynxEye 1. El análisis de los datos y la identificación de fases se realiza con el software The Bruker 'Diffrac Plus EVA' (17.0) y la base de datos PDF4 - ICDD database (2011). En la geometría Bragg-Brentano (Figura 2.6) la fuente de rayos X y el detector se colocan a igual distancia y ángulo de la superficie de la muestra.

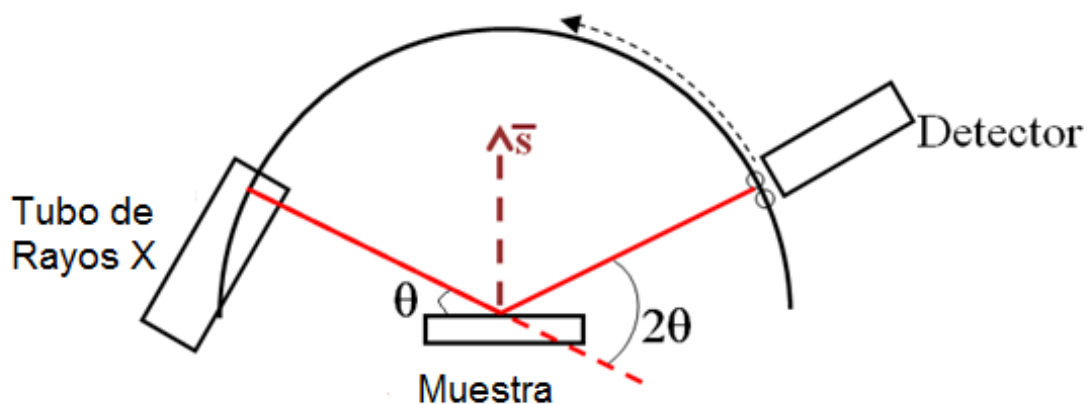


Figura 2.6. Esquema de la geometría Bragg-Brentano, donde θ es ángulo definido entre el rayo X y la superficie de la muestra, y 2θ es el ángulo definido entre el rayo X incidente y el ángulo del detector.

2.3 Reflectometría de Rayos X

En esta tesis para obtener la reflectometría de rayos X de las superficies de las muestras se usa el difractómetro D500 X-Ray con una geometría de haz paralelo y un detector de centelleo (*X-ray Cu tube source with Gobel parabolic mirror optic device*). Las medidas se realizaron en el rango de $0-6^\circ$ en 2θ con un paso de $0,002^\circ$. El tratamiento de datos y la simulación se realizó con el software Bruker LEPTOS versión 6.02 [26].

2.4 Microscopía Electrónica de Transmisión

Las observaciones de TEM se llevaron a cabo a 200 kV con un microscopio JEOL 2010 (resolución de 0,19 nm). Las muestras para realizar imágenes de sección transversal se prepararon mediante el método *tripod polishing* [30] usando películas de lapeado de diamante para obtener que el espesor de la muestra sea de aproximadamente de 10 a 20 nm. El fresado de un haz de iones a bajo ángulo se usa para la preparación final de las muestras para asegurarse que los electrones puedan traspasar un área grande de la muestra.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Difracción de rayos X y análisis de Williamson-Hall

Los difractogramas muestra que dependiendo de razón en las concentraciones de los cationes *dipping* ($c_{La}/c_{Al} = 1$, $c_{La}/c_{Al} = 2$ and $c_{La}/c_{Al} = 0,5$), en la solución se obtienen diferentes resultados como se presenta en las Figuras 3.1 y 3.2. La razón en las concentraciones de los cationes $c_{La}/c_{Al} = 0,5$ conduce a obtener LaAlO₃ (para la indexación en las Figuras 3.1 y 3.2 se usa la estructura pseudocúbica de LAO) sin presencia de otras fases sobre el sustrato de Si como se muestra en la Figura 3.1 que es la de color morado, así como también sobre el sustrato de STO como se muestra en la Figura 3.2 que es la de color negro. Además, los resultados de DRX para las muestras crecidas sobre el sustrato STO con $c_{La}/c_{Al} = 0,5$ muestra picos solo de LaAlO₃ en la orientación preferencial $[100]_{STO} // [100]_{LAO, PC}$ indicando que la película delgada de LAO crece epitaxialmente sobre el sustrato STO, estos dos picos son agudos y angostos, confirmando que la película presenta buena cristalinidad y granos finos, estos resultados son coherentes con los obtenidos por Golalikhani mediante pulsed laser deposition [32]. Kelevnov obtiene que debido a que el parámetro de red del sustrato de Si es 0,543 nm y de la película es 0,379 nm, tienen una incompatibilidad de red de -0,8 %, por lo que la red de LAO realiza una rotación de 45° sobre el plano del sustrato [76], de tal manera que la película de LAO crece sobre el sustrato de Si con una orientación $[100]_{Si} // [100]_{LAO, PC}$, y el resto de LAO crece con una orientación $[100]_{Si} // [110]_{LAO, PC}$, Figure 3.1.

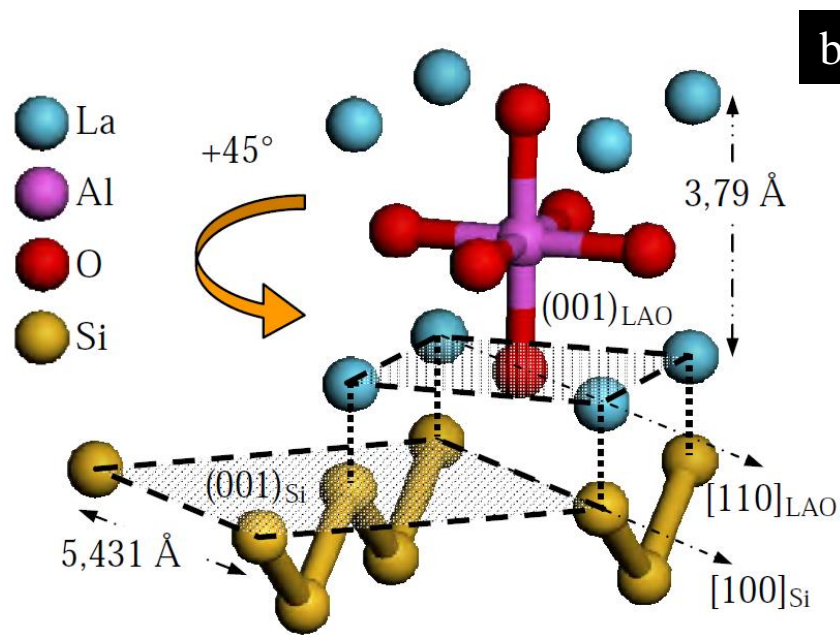
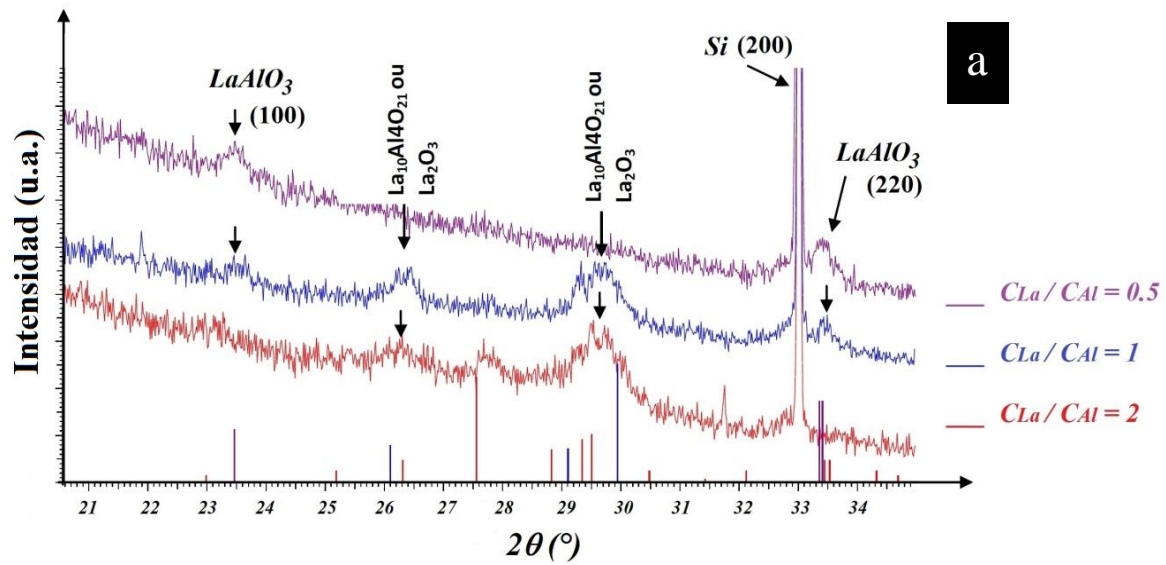


Figura 3.1. a) Difractogramas de rayos X (DRX) de las películas obtenidas con diferentes razones en las concentraciones de los cationes sobre el sustrato de silicio. b) Esquema de la rotación de la red del $LaAlO_3$ sobre el sustrato de silicio [77].

El parámetro de red del STO a temperatura ambiente es 0,3905 nm (*space group* $Pm\bar{3}m$) Tabla 1.3. La cristalización de LAO se llevó acabo a 900 °C, por lo que los parámetros de red estarán dados por:

$$a_N(900\text{ °C}) = a_N(25\text{ °C})(1 + \alpha_N(T-25)) \quad (22)$$

donde $\alpha_{STO} = 9,4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ y $\alpha_{LAO} = 9,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, son los coeficientes de dilatación del STO y LAO respectivamente. Obteniéndose $a_{STO}(900\text{ °C}) = 0,3937 \text{ nm}$ y $a_{LAO}(900\text{ °C}) = 0,3822 \text{ nm}$, por lo que la película de LAO estará bajo tensión (a_{LAO} menor a_{STO}) corroborándose con el análisis de Williamson-Hall.

Haciendo el análisis de Williamson-Hall a la muestra (Figura 3.4) crecida sobre el sustrato de STO con $c_{La}/c_{Al} = 0,5$ y una sola inmersión se obtiene que el espesor estimado es de 16 nm y la deformación unitaria ($\epsilon = \Delta d/d$) estimada es 0,013.

Resultados adicionales de difracción de rayos X, Figura 3.3, muestran que usando la razón en la concentración $c_{La}/c_{Al} = 0,5$ se pueden obtener dos capas de LAO sin la presencia de otras fases y de óxidos de lantano preservando el crecimiento epitaxial en la orientación $[100]_{STO} // [100]_{LAO, PC}$. El análisis de Williamson-Hall para esta película de dos capas de LAO muestra que el espesor estimado es de 43 nm mientras que la deformación unitaria ($\epsilon = \Delta d/d$) estimada es 0,011; la cual es comparable con los resultados de las imágenes TEM, Figura 22, presentado al final de esta sección, con un espesor de 16 nm para la muestra de una sola capa, mientras que para la muestra de dos capas se tiene un espesor total de 53 nm. Se observa que la tensión disminuye al aumentar el espesor.

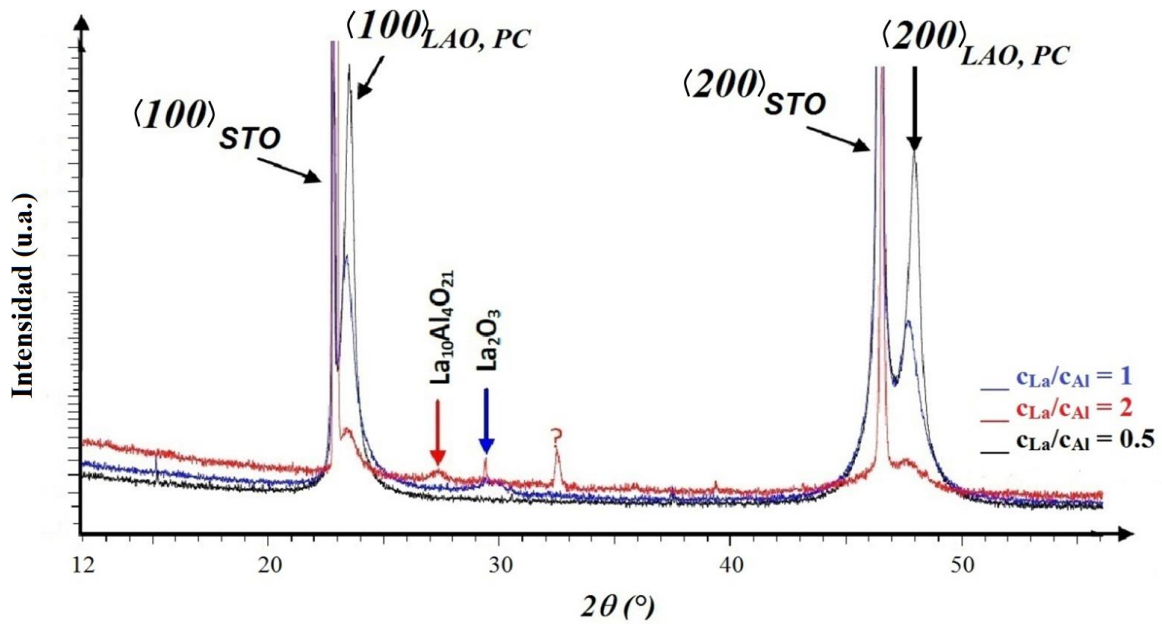


Figura 3.2. Difractogramas de rayos X (DRX) de las películas obtenidas con diferentes razones en las concentraciones de los cationes sobre el sustrato de STO. Películas de LAO sin impurezas son crecidas epitaxialmente sobre STO usando la razón en la concentración de los cationes $c_{La}/c_{Al} = 0.5$.

Para la concentración $c_{La}/c_{Al} = 2$ y el sustrato de Si se obtiene que la muestra presenta La_2O_3 o $La_{10}Al_4O_{21}$ según el difractograma representado por la línea roja en la Figura 3.1. Mientras que para la concentración $c_{La}/c_{Al} = 1$ se obtiene que la muestra presenta LAO y $La_{10}Al_4O_{21}$ or La_2O_3 representado por la línea azul en la Figura 3.1. Es decir, aumentando la concentración desde $c_{La}/c_{Al} = 0,5$ hasta 1 la muestra va aumentando en La por lo que se van formando otras fases del óxido de lantano aluminio donde prevalece el lantano y formándose La_2O_3 .

De otro lado, para la concentración $c_{La}/c_{Al} = 1$ y el sustrato de STO se obtiene que la muestra posee LAO y La_2O_3 según el difractograma representado por la línea azul en la Figura 3.2. Mientras que para la concentración $c_{La}/c_{Al} = 2$ se obtiene que la muestra presenta LAO y $La_{10}Al_4O_{21}$ representado por la línea roja en la Figura 3.2. A mayor concentración se tiene otras fases del óxido de lantano aluminio donde prevalece el lantano y se forma también La_2O_3 . Además, los picos de difracción correspondiente a la orientación $[100]_{LAO, PC}$ son menos intensos y más anchos que los obtenidos por $c_{La}/c_{Al} = 0,5$. Esto podría indicar que hay mayor tensión para aquellas muestras ricas en La, como los resultados obtenidos por Golalikhani [32].

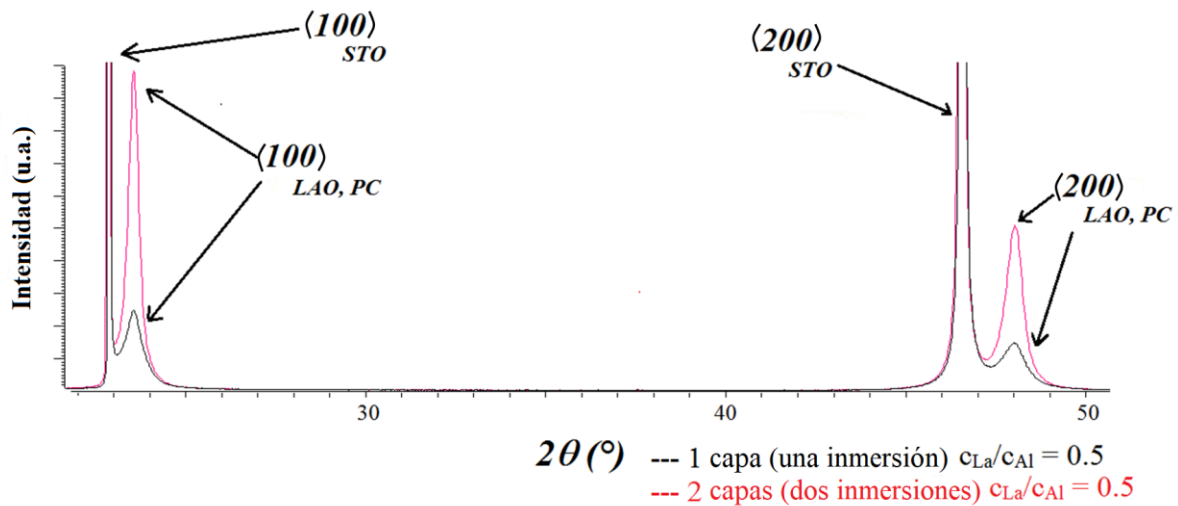


Figura 3.3. Difractogramas de rayos X (DRX) de capas apiladas con una y dos inmersiones usando la razón en las concentraciones de los cationes $c_{La}/c_{Al} = 0.5$ sobre el sustrato de STO.

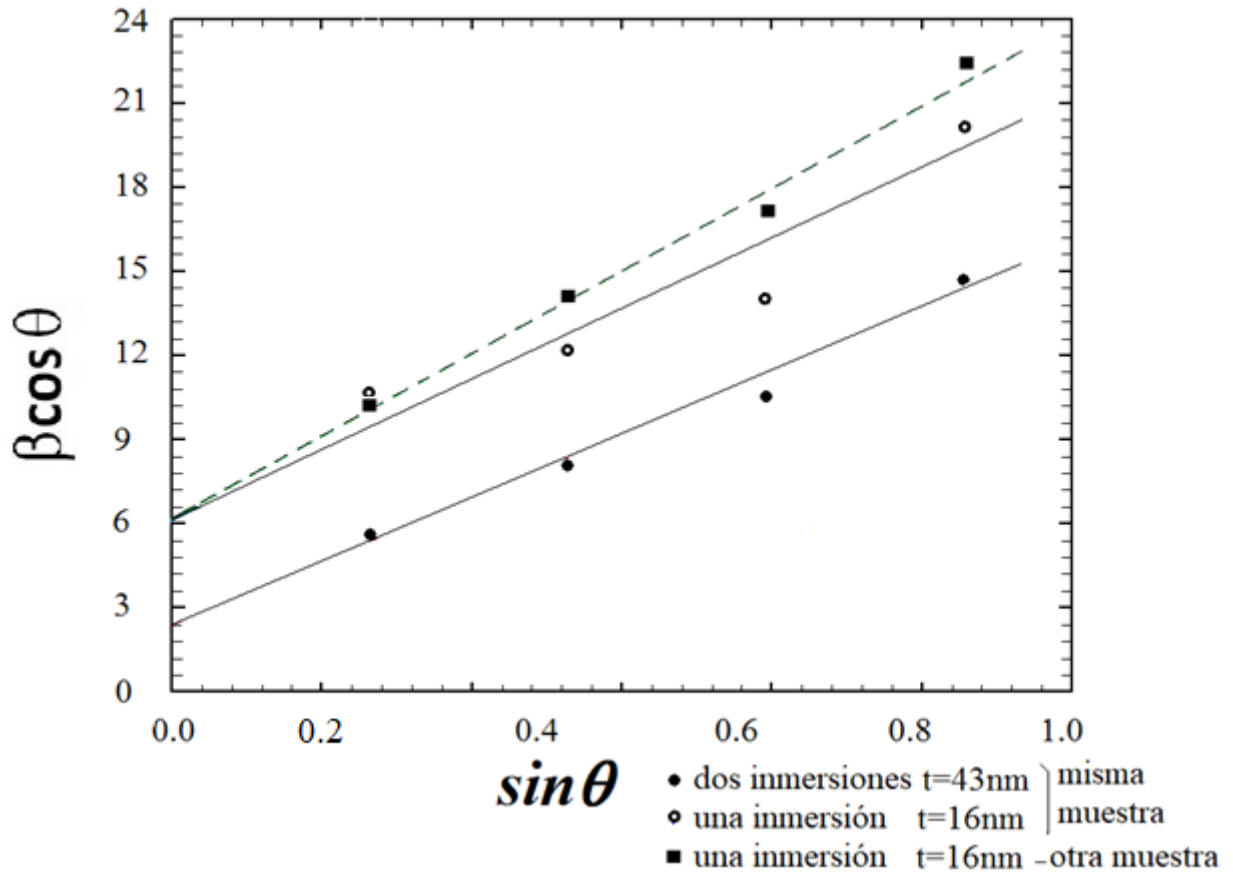


Figura 3.4. Tamaño de grano promedio de la muestra obtenida por una sola inmersión ($t_{\text{LAO, 1dip}}=16\text{nm}$) en la solución con la razón óptima sobre el sustrato de STO. Este resultado se obtiene mediante al análisis de Williamson-Hall.

3.2 Reflectometría de Rayos X

Para la muestra obtenida con una sola inmersión usando la razón en la concentración de los cationes $c_{La}/c_{Al} = 0,5$ sobre el sustrato de silicio la curva experimental de RRX y la simulada se aproximan como se presentan en la Figura 3.5, conduciendo a un espesor de 23 nm y una densidad de 4 g/cm^3 . Además, como se observa a partir del ángulo de $1,2^\circ$ (2θ), la amplitud de la curva experimental empieza a disminuir de la amplitud de la curva simulada, esta variación se debe a la rugosidad de la interfaz sustrato-película.

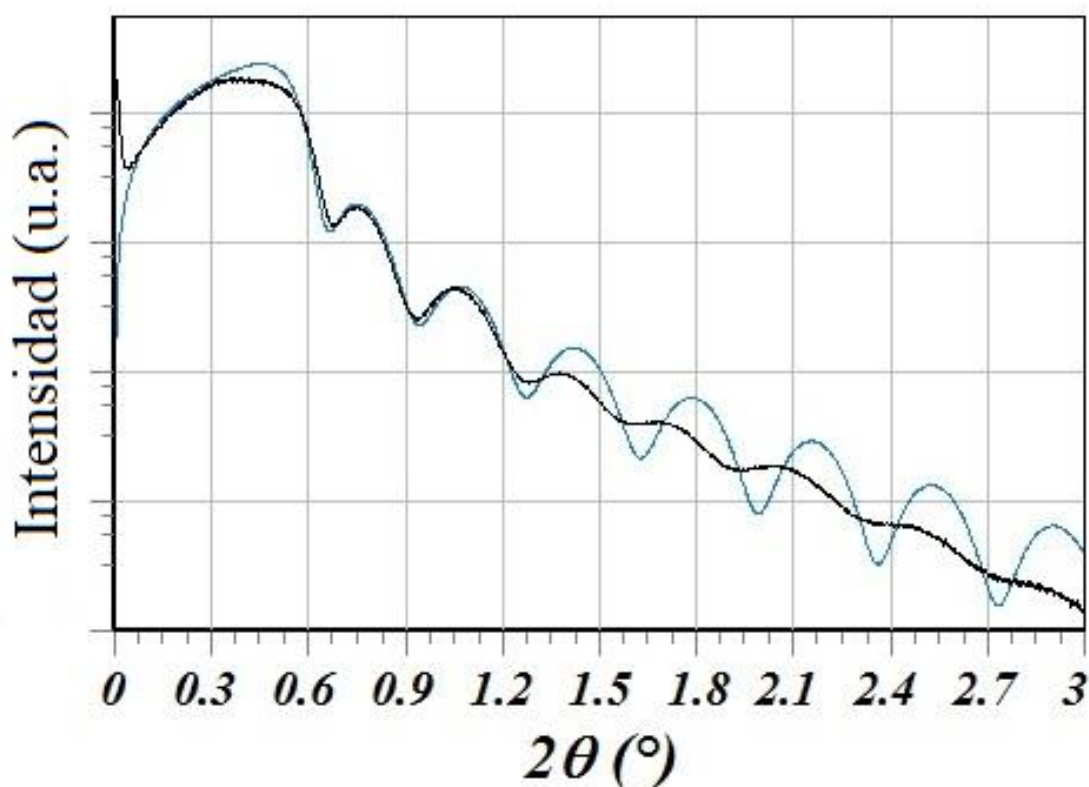


Figura 3.5. Curva de la reflectometría de rayos X (línea negra) y la curva simulada (línea azul). Esta curva es de la muestra obtenida por una sola inmersión en la solución con la razón óptima sobre el sustrato de silicio. El espesor de la película es aproximadamente 23 nm.

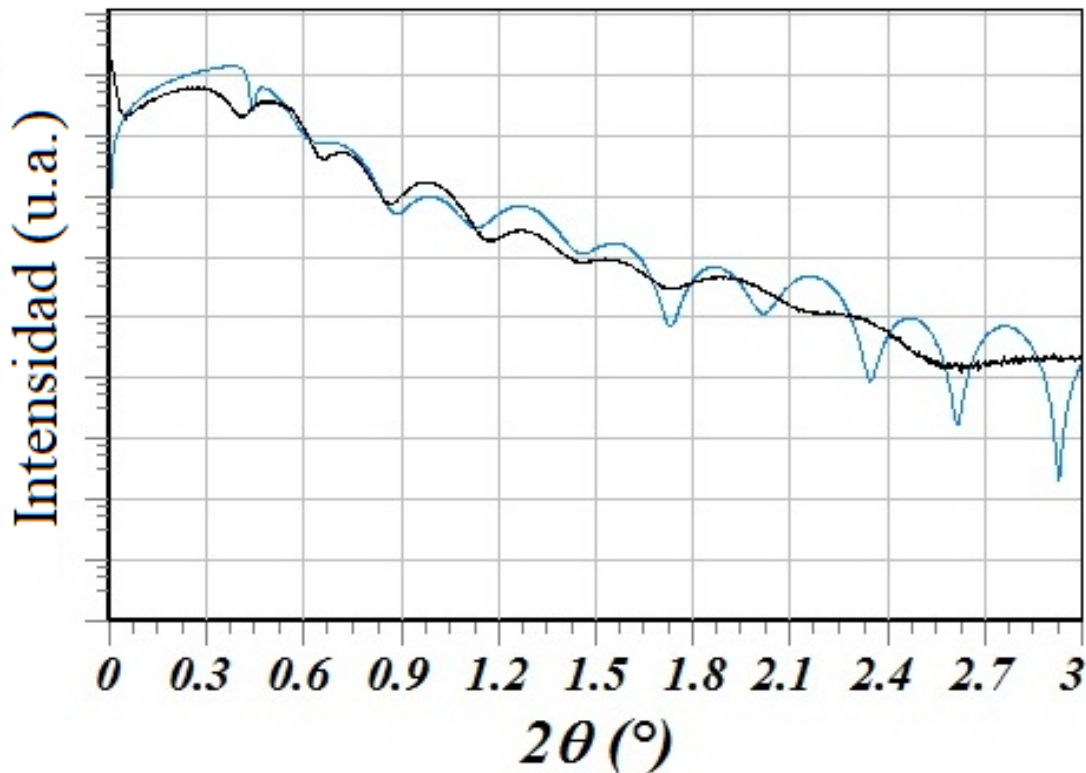


Figura 3.6. Curva de la reflectometría de rayos X (línea negra) y la curva simulada (línea azul). Esta curva es de la muestra obtenida por dos inmersiones en la solución con la razón óptima sobre el sustrato de silicio. El espesor de la película es aproximadamente 29 nm.

La Figura 3.6 muestra los resultados de reflectometría para la muestra obtenida por dos inmersiones usando de la razón en la concentración de los cationes $c_{La}/c_{Al} = 0,5$ sobre el sustrato de silicio la curva experimental de RRX y la simulada se aproximan como se presentan en la Figura 3.6, conduciendo para la primera capa de un espesor de 18 nm y una densidad de $2,05 \text{ g/cm}^3$, mientras que para segunda capa un espesor de 11 nm y una densidad de $2,58 \text{ g/cm}^3$. Esta distinción en dos capas se debe por la diferencia que hay en las densidades, sino fuese así no habría tal distinción. La periodicidad de la curva experimental se incrementa para ángulos mayores a $1,8^\circ$. Sin embargo, conside-

rando que la muestra solo posee una capa global, el espesor es de 26 nm y la densidad es $3,26 \text{ g/cm}^3$ como se muestra en la Figura 3.7. Las Figura 3.6 y 3.7 presentan diferencia en la curva simulada concerniente al ángulo crítico, por lo que para que haya mejor aproximación con la curva experimental se debe considerar que la muestra tiene dos capas.

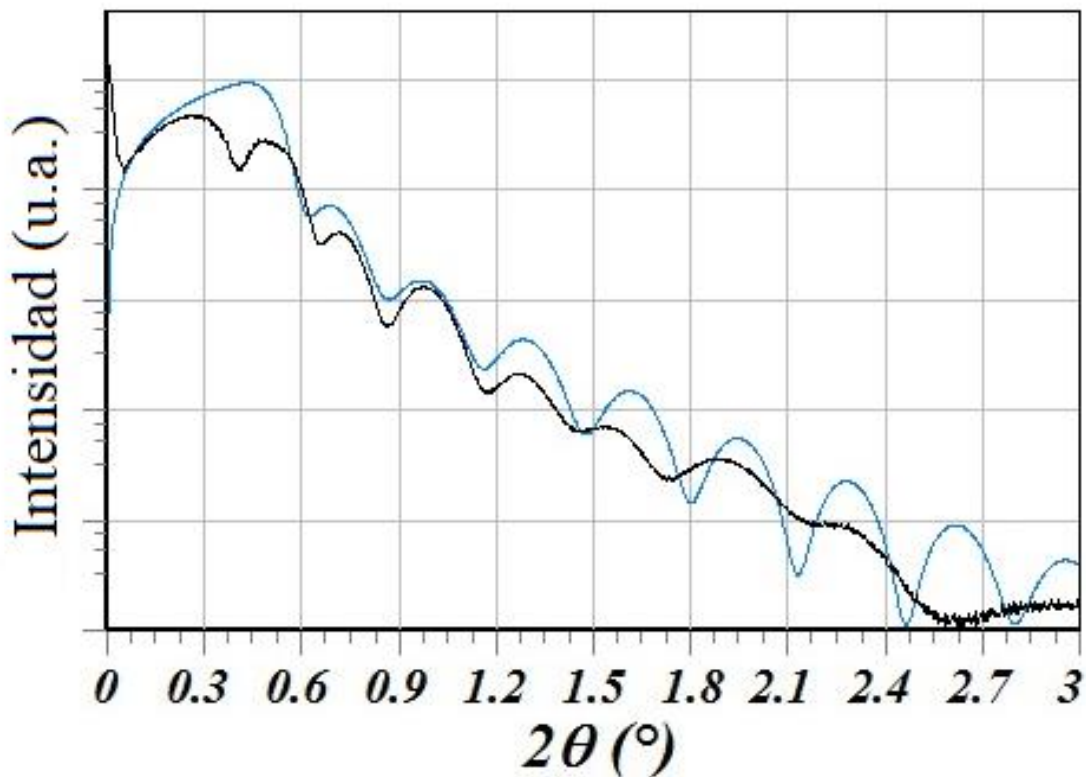


Figura 3.7. Curva de la reflectometría de rayos X (línea negra) y la curva simulada (línea azul). Esta curva es de la muestra obtenida por dos inmersiones en la solución con la razón óptima sobre el sustrato de silicio. El espesor de la película es aproximadamente 26 nm.

Para la muestra obtenida con una sola inmersión usando la razón en la concentración de los cationes $c_{La}/c_{Al} = 0,5$ sobre el sustrato de STO la curva experimental de RRX y la simulada se aproximan como se presentan en la Figura 3.8, conduciendo a un

espesor de 8 nm y una densidad de 6 g/cm^3 la cual comparable con las obtenidas mediante imágenes MET, la cual se presenta al final de esta sección mostrando un espesor de 8 nm.

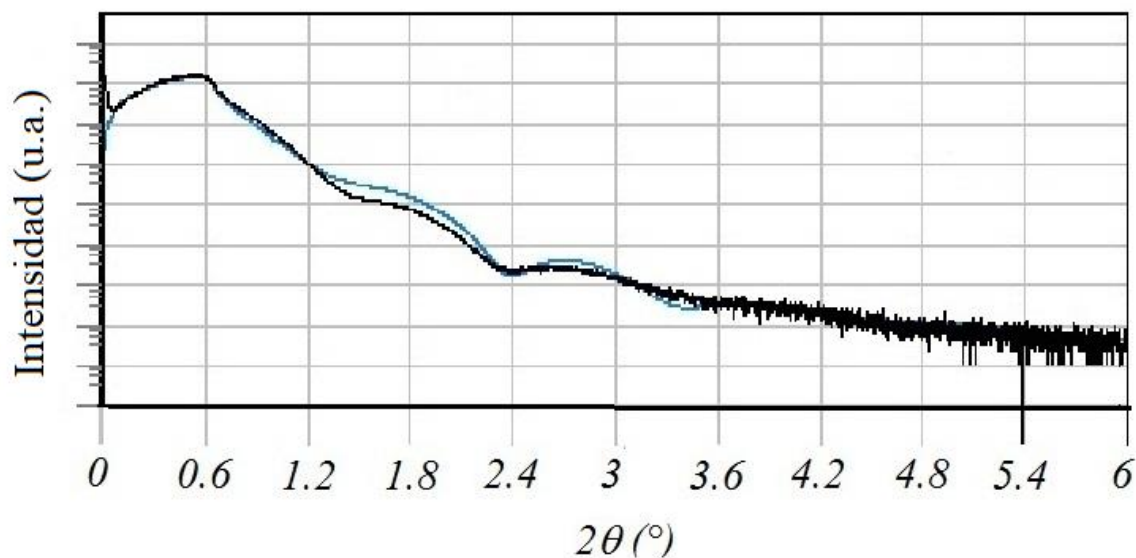


Figura 3.8. Curva de la reflectometría de rayos X (línea negra) y la curva simulada (línea azul). Esta curva es de la muestra obtenida por una sola inmersión en la solución con la razón óptima sobre el sustrato de STO. El espesor de la película es aproximadamente 8 nm.

3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión

La Figura 3.9 muestra que el espesor de las muestras obtenidas con una sola inmersión usando la razón en las concentraciones de los cationes $c_{\text{La}}/c_{\text{Al}} = 0,5$ varía de 8 nm a 16 nm, la cual podría ser debido a pequeñas variaciones en la limpieza de la superficie, la temperatura de la solución, la inestabilidad en el proceso de la inmersión y la inestabilidad de los precursores metal orgánico en la solución. En particular, dependiendo del uso en la razón de la concentración se observa una inestabilidad en la dilu-

ción del Al (acac)₃ en ácido propiónico, el cual se precipita luego de aproximadamente una semana sobre la base del recipiente en forma de cristales transparentes. También se observa que la temperatura por encima de 70 °C durante la agitación también altera la solución de Al (acac)

Las imágenes MET de alta resolución (HREM) de la interfaz entre el STO y el LAO mostrado en la Figura 3.9 muestra claramente que la película delgada de LAO obtenida con la concentración óptima $c_{La}/c_{Al} = 0,5$ crece epitaxialmente (cubo sobre cubo) sobre el sustrato de STO con la orientación $[100]_{STO} // [100]_{LAO, PC}$ and $[010]_{STO} // [010]_{LAO, PC}$, y demuestra que la interfaz entre el sustrato y la película es abrupta.

La imagen MET de alta resolución mostrada en la Figura 3.10 de la muestra obtenida por dos inmersiones con la concentración óptima $c_{La}/c_{Al} = 0,5$ (la misma muestra que la de la Figura 3.3 línea roja) muestran que la primera capa de LAO crece epitaxialmente sobre el STO con un espesor de 16 nm, mientras que la segunda capa de LAO crece epitaxialmente sobre la primera capa de LAO con un espesor de 37 nm, es decir, la segunda capa crece coherentemente con la misma orientación que la primera capa.

Para el caso de la muestra obtenida por una sola inmersión con la concentración $c_{La}/c_{Al} = 1$ la imagen TEM de alta resolución, Figura 3.11, muestra que solo de 2 a 10 nm de LAO crece epitaxialmente sobre el sustrato de STO en la misma orientación que el mostrado en la Figura 21, mientras que el resto de la película muestra nanocristales desorientados, en total el espesor de la película es 24 nm. Estos nanocristales se pueden identificar como fases secundarias observadas en la Figura 3.2.

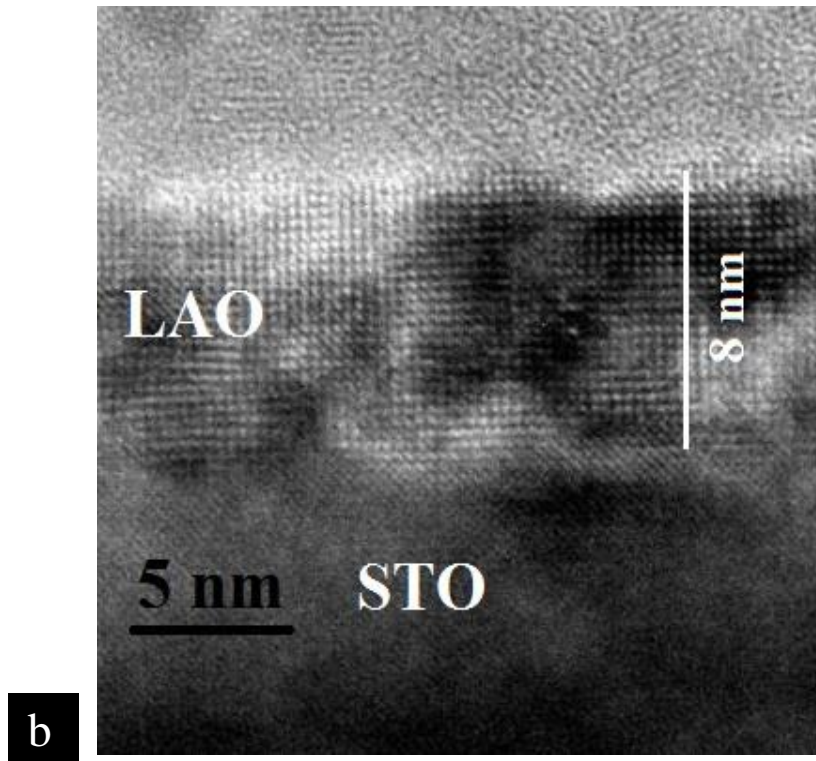
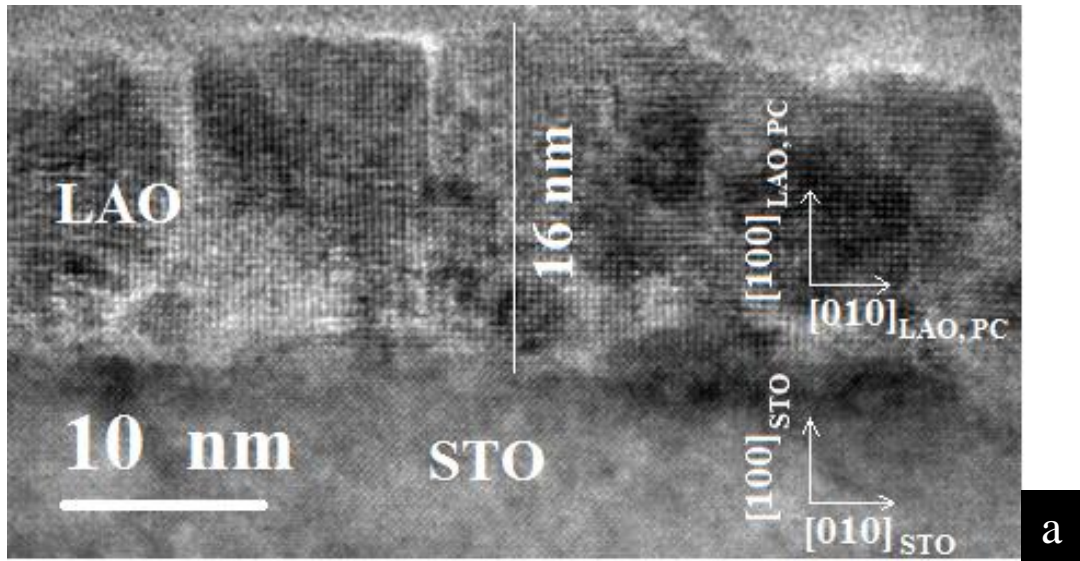
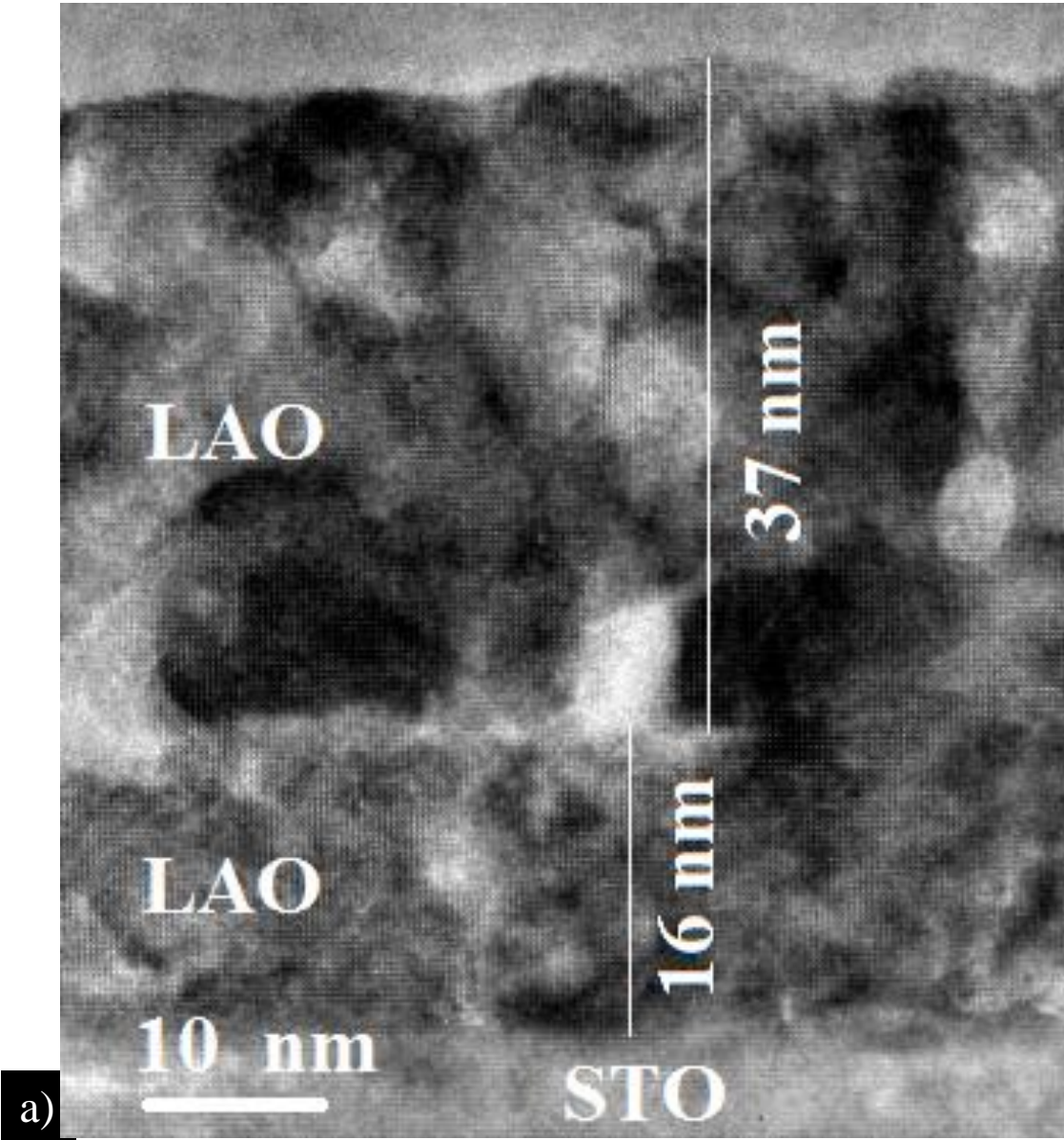


Figura 3.9. a) Imagen obtenida mediante microscopía de alta resolución para la muestra crecida con la razón óptima, en la cual se observa que la película de LAO está bien orientada sobre el sustrato de STO. b) Imagen de alta resolución para otra muestra obtenida con la razón óptima sobre el sustrato de STO, en la cual el espesor es de 8 nm.



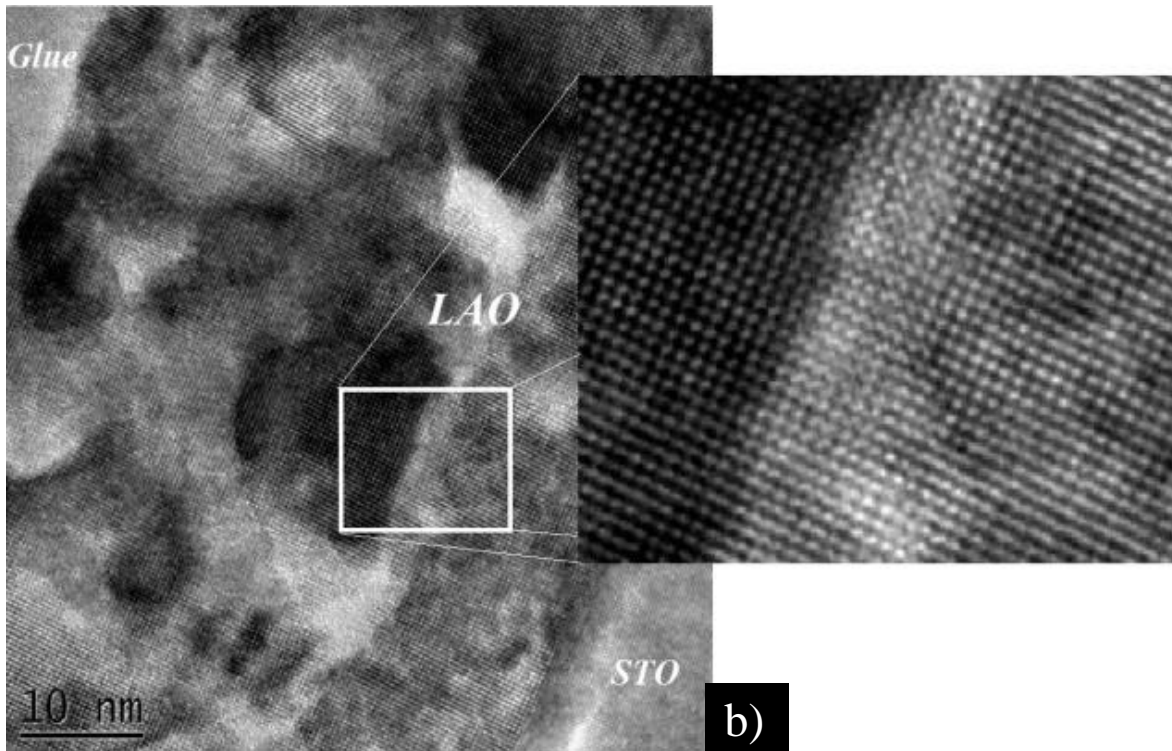


Figura 3.10. a) La imagen de alta resolución (HREM) muestra que la primera capa posee un espesor de 16 nm, mientras que la segunda capa un espesor de 37 nm. b) Realizando un aumento en la aparente interfaz entre las dos capas, se observa una capa global crecida epitaxialmente sobre el sustrato de STO.

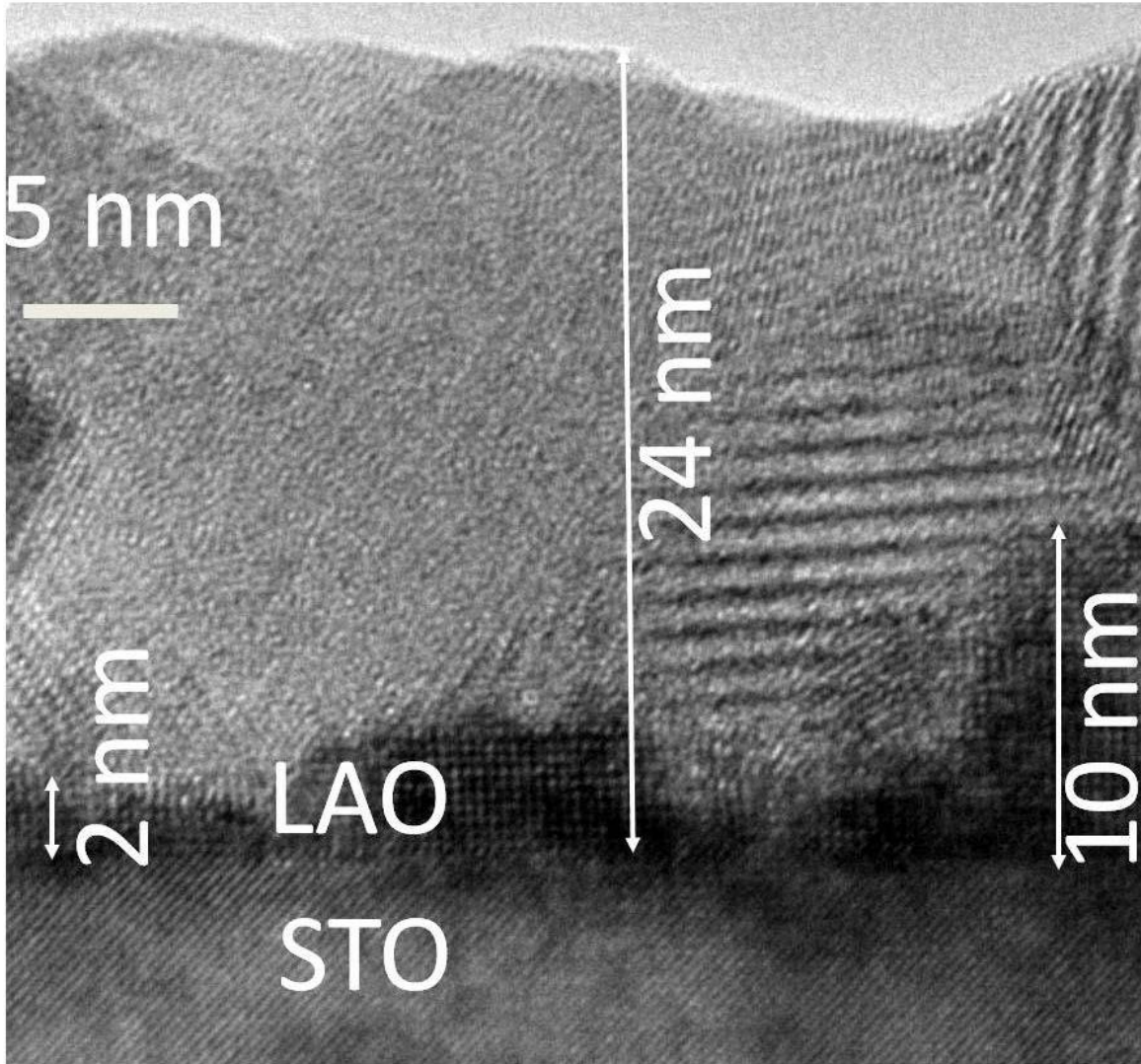


Figura 3.11. Imagen de alta resolución de la muestra obtenida con una sola inmersión en la solución con la razón $c_{La}/c_{Al} = 1$. Solo una pequeña parte de la película tiene LAO que crece epitaxialmente (2 a 10 nm de espesor). La película presenta desorientaciones que pueden estar relacionados con las impurezas identificadas en DRX de la Figure 3.2.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

Películas delgadas de LaAlO₃ (LAO) han sido crecidas a partir de precursores orgánicos Al (acac)₃ y La (acac)₃ sobre sustratos de Si y SrTiO₃ (STO) mediante MOD y subsecuentemente tratadas térmicamente.

La razón de las concentraciones de los cationes óptima es $c_{La}/c_{Al} = 0,5$; la cual conlleva a obtener películas delgadas de una sola fase de LAO sobre el sustrato de Si, mientras que para otras razones se obtienen diferentes fases. El espesor obtenido mediante RRX para la muestra obtenida con una sola inmersión resulta en el rango de 20 a 24 nm y para la muestra obtenida con dos inmersiones resulta en el rango de 27 a 29 nm.

De otro lado, la razón óptima conduce a obtener películas delgadas de una sola fase de LAO sobre el sustrato de STO crecidas epitaxialmente (cubo sobre cubo), mientras que para la razón $c_{La}/c_{Al} = 1$ la película presenta de 2 a 10 nm de LAO crecidas epitaxialmente y el resto de nanocristalitos desorientados de diferentes fases.

Dos capas de LAO epitaxiadas se pueden obtener sobre el sustrato de STO. Para las muestras obtenidas por una sola inmersión y usando la razón óptima el espesor se encuentra entre 8 a 16 nm, mientras que para las muestras obtenidas por dos inmersiones y usando la razón óptima el espesor se encuentra entre 45 a 54 nm.

REFERENCIAS

[1] Goyal A, Norton DP, Budai JD, Paranthaman M., Specht ED, Kroeger DM, Christen DK, He Q, Saffian B, List FA, Lee DF, Martin PM, Klabunde CE, Hartfield E, Sikka VK. High critical current density superconducting tapes by epitaxial deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ thick films on biaxially textured metals. *Appl. Phys. Lett.* 1996; 69 (12):1795–1797.

[2] Norton DP, Goyal A, Budai JD, Christen DK, Kroeger DM, Specht ED, He Q, Saffian B, Paranthaman M, Klabunde C, Lee DF, Sales BC, List FA. Epitaxial $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ on biaxially textured nickel (001): an approach to superconducting tapes with high critical current density. *Science* 1996; 274: 755–757.

[3] Shiohara Y, Yoshizumi M, Izumi T, Yamada Y. Present status and future prospect of coated conductor development and its application in Japan. *Supercond. Sci. Technol.* 2008; 21: 034002.

[4] Caroff T, Morlens S, Abrutis A, Decroux M, Chaudouët P, Porcar L, Saltyte Z, Jimenez C, Odier P, Weiss F. $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ single buffer layer for YBCO RABiTS coated conductors. *Supercond.Sci. Technol.* 2008; 21: 075007.

[5] Park BE, Ishikawa H. Formation of LaAlO_3 films on Si (100) substrates using molecular beam deposition. *Appl. Phys. Lett.* 2003; 82: 1197–1199.

[6] Lim SG, Kriventsov S, Jackson TN, Haeni JH, Schlom DG, Balbashov AM, Uecker R, Reiche P, Freeouf JL, Lucovsky G. Dielectric functions and optical bandgaps of high-K dielectrics for metal-oxide-semiconductor field-effect transistors by far ultraviolet spectroscopic ellipsometry. *J. Appl. Phys.* 2002;91:4500–4505.

[7] Malosemoff et al., ICMC, June 2002.

[8] E. Dagotto. Complexity in Strongly Correlated Electronic. *Science* 2005; 309: 257-262.

[9] J. Konopka, I. Wolff. Dielectric properties of substrates for deposition of high-Tc thin films up to 40 Ghz, *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* 1992; 40 (12): 2418–2423.

[10] J. Krupka, R. G. Geyer, M. Kuhn, J. H. Hinken, Dielectric properties of single crystals of Al_2O_3 , LaAlO_3 , NdGaO_3 , SrTiO_3 , and MgO at cryogenic temperatures. *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* 1994; 42 (10): 1886–1889.

[11] P. Delugas, V. Fiorentini et A. Filippetti, Dielectric properties and longwavelength optical modes of the high-oxide LaAlO_3 . *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* 2005; 71 (13), (2005): 134302–134306.

[12] C. J. Howard, B. J. Kennedy et B. C. Chakoumakos. Neutron powder diffraction study of rhombohedral rare-earth aluminates and the rhombohedral to cubic phase transition. *Journal of Physics : Condensed Matter* 2000; 12 (4): 349–365.

- [13] S. A. Hayward, F. D. Morrison, S. A. T. Redfern et al. Transformation processes in LaAlO₃: Neutron diffraction, dielectric, thermal, optical, and Raman studies. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* 2005; 72 (5), 054110–054117.
- [14] Droopad R, Yu Z, Li H, Liang Y, Overgaard C, Demkov A, et al. *J Crys Growth* 2003;251:638.
- [15] Norga GJ, Guiller A, Marchiori C, Locquet JP, Siegwart H, Halley D, et al. *Mater Res Soc Symp Proc* 2004;786:E7.3.1.
- [16] D. Fuchs, M. Adam, P. Schweiss, R. Schneider, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 5288.
- [17] A. Ohtomo, H.Y. Hwang, *Nature (London)* 427 (2004) 423.
- [18] J.-L. Maurice, C. Carretero, M.-J. Casanove, K. Bouzehouane, S. Guyard, E. Larquet and J.-P. Contour, *Arxiv preprint cond-mat/ 0511123*, 2005.
- [19] Ray F. Egerton. *Physical Principles of Electron Microscopy: An Introduction to TEM, SEM, and AEM.* (2005) Springer Science+Business Media, Inc.
- [20] Ayache J, Albarede PH. Application of the ionless tripod polisher to the preparation of YBCO superconducting multilayer and bulk ceramics thin films. *Ultramicroscopy* 1995; 60: 195–206.

- [21] René Guinebretière. X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials. (2007) ISTE Ltd.
- [22] J. Daillant & A. Gibaud. X-ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications. (2009) Springer – Verlag Berlin Heidelberg.
- [23] M. Tolan. X-Ray Scattering From Soft-Matter Thin Films, Springer Tracts in Modern Physics 1999; 148.
- [24] M. Deutsch, B.M. Ocko. Encyclopaedia of Applied Physics. Wiley, New York, 1998; 23: 479.
- [25] L.G. Parratt. Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays. Phys. Rev. 1954; 95 (2) 359-369.
- [26] LEPTOS R [Internet]. DIFFRAC.SUITETM. Billerica, MA: Bruker. Available from: <http://www.bruker.com/en/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-raydiffraction/xrdsoftware/leptos/leptos-r.html>
- [27] D. de Ligny and P. Richet. “High-temperature heat capacity and thermal expansion of SrTiO₃ and SrZrO₃ perovskites”. Phys. Rev. B, 53, 3013, 1996.
- [28] B.C. Chakoumakos, D.G. Schlom, M. Urbanik, and J. Luine. “Thermal expansion of LaAlO₃ and (La,Sr)(Al,Ta)O₃, substrate materials for sup.

- [29] Masayuki Harima, Takaaki Morimoto, Yoshimichi Ohki, IEEJ Trans 2016; **11**: 5–9
(DOI:10.1002/tee.22181)
- [30] Ayache J, Albarede PH. Application of the ionless tripod polisher to the preparation of YBCO superconducting multilayer and bulk ceramics thin films. *Ultramicroscopy* 1995;60:195–206.
- [31] Tristan Caroff et al., I-MEP2, November 2008.
- [32] Golalikhani M., Lei Q. Y., Chen G., Spanier J. E., Ghassemi H., Johnson C. L., Taheri M. L., and Xi, X. X., Stoichiometry of LaAlO_3 films grown on SrTiO_3 by pulsed laser deposition, *Journal of Applied Physics* 114, 027008 (2013).
- [33] Williams D. B. and Carter C. B., *Transmission Electron Microscopy. A Textbook for Materials Science*, Plenum Press. New York (1996).
- [34] Wat I. M.m *The Principles and Practice of Electron Microscopy*, Cambridge University Press, New York (1985).
- [35] Von Helmdahl M., *Electron Microscopy of Materials*, Academic Press, New York (1980).
- [36] Stefan Patrick Thiel et al., Universitat Augsburg, January 2009.

- [37] Mogck, S. et al., University of Groningen, April 2004.
- [38] R. Roy, Gel Route to Homogeneous Glass Preparation, Journal of The American Ceramics Society, 52, 344 (1969).
- [39] R. S. HOWLAND, T. H. GEBALLE, S. S. LADERMAN, A. FISCHER- COLBRIE, M. SCOTT, J. M. TARASCON and P. BARBOUX.: Determination of dopant site occupancies in Cu-substituted $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ by differential anomalous X-ray scattering. Phys. Rev. B 39 (1989) 9017.
- [40] A. Goyal, M. Paranthaman, and U. Schoop, "The RABiTS Approach: Using Rolling-Assisted Biaxially Textured Substrates for High-Performance YBCO Superconductors," MRSBulletin 29 (2004)552-561.
- [41] G.N. Glavee, R.D. Hunt and M. Paranthaman, "Low Temperature Preparation of BaCeO_3 and $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ Thin Films Using Sol-gel Processing Techniques," Materials Research Bulletin 34 (1999) 817-825.
- [42] M. Paranthaman, S.S. Shoup, D.B. Beach, R.K. Williams and E.D. Specht, "Epitaxial Growth of BaZrO_3 Films on Single Crystal Oxide Substrates Using Sol-gel Alkoxide Precursors," Materials Research Bulletin 32 (1997) 1697-1704.
- [43] N.J. Ali, P. Clem and S.J. Milne, "Synthesis of sols for the production of La-modified PbTiO_3 thin films," J. Mater. Sci. Lett. 14 (1995) 837-840.

- [44] M. P. Paranthaman, M. S. Bhuiyan, S. Sathyamurthy, L. Heatherly, C. Cantoni and A. Goyal, "Improved textured $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ buffer on La_3TaO_7 seed for all-MOD Buffer/YBCO coated conductors," *Physica C* 468 (2008) 1587.
- [45] M.S. Bhuiyan, M. Paranthaman, S. Sathyamurthy, "Chemical solution-based epitaxial oxide films on biaxially textured Ni-W substrates with improved out-of-plane texture for YBCO coated conductors," *J. Electronic Mater.* 36 (2007) 1270.
- [46] M.S. Bhuiyan, M. Paranthaman, A. Goyal, L. Heatherly and D.B. Beach, "Deposition of rare earth tantalite buffers on textured Ni-W substrates for YBCO coated conductor using chemical solution deposition approach," *J. Mater. Res.* 21 (2006) 767-773.
- [47] J.T. Dawley, R.J. Ong and P.G. Clem, "Improving sol-gel $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ film morphology using high-boiling-point solvents," *J. Mater. Res.* 17 (2002) 1678-1685.
- [48] S. Sathyamurthy and K. Salama, "Application of metal-organic decomposition techniques for the deposition of buffer layers and Y123 for coated-conductor fabrication," *Physica C* 329 (2000) 58-68.
- [49] M. Paranthaman, T.G. Chirayil, F.A. List, X. Cui, A. Goyal, D.F. Lee, E.D. Specht, P.M. Martin, R.K. Williams, D.M. Kroeger, J.S. Morrell, D.B. Beach, R. Feenstra and D.K. Christen, "Fabrication of Long Lengths of Epitaxial Buffer Layers on Biaxially Textured-Ni Substrates using a Continuous Reel-to-reel Dip-coating Unit," *J. Amer. Ceram. Soc.* 84 (2001) 273-278.

[50] Y. Akin, Z.K. Heiba, W. Sigmund and Y.S. Hascicek, "Engineered oxide thin films as 100% lattice match buffer layers for YBCO coated conductors," *Solid-State Electronics* 47 (2003) 2171-2175.

[51] M.S. Bhuiyan, M. Paranthaman, S. Sathyamurthy, T. Aytug, S. Kang, D. F. Lee, A. Goyal, E. A. Payzant, and K. Salama, "MOD approach for the growth of epitaxial CeO₂ buffer layers on biaxially textured Ni-W substrates for YBCO coated conductors," *Superconductor Science & Technology* 16 (2003) 1305-1309.

[52] J.S. Morrell, Z.B. Xue, E.D. Specht, A. Goyal, P.M. Martin, D.F. Lee, R. Feenstra, D.T. Verebelyi, D.K. Christen, T.G. Chirayil, M. Paranthaman, C.E. Vallet and D.B. Beach, "Epitaxial Growth of Gadolinium Oxide on Roll-Textured Nickel Using a Solution Growth Technique," *J. Mater. Res.* 15 (2000) 621-628.

[53] T.G. Chirayil, M. Paranthaman, D.B. Beach, D.F. Lee, A. Goyal, R.K. Williams, X. Cui, D.M. Kroeger, R. Feenstra, D.T. Verebelyi, and D.K. Christen, "Epitaxial growth of La₂Zr₂O₇ thin films on rolled Ni-substrates by sol-gel process for high T_c superconducting tapes," *Physica C* 336 (2000) 63-69.

[54] S. Sathyamurthy, M. Paranthaman, H.Y. Zhai, H.M. Christen, P.M. Martin and A. Goyal, "Lanthanum zirconate: A single buffer layer processed by solution deposition for coated conductor fabrication," *J. Mater. Res.* 17 (2002) 2181-2184.

- [55] M. Parans Paranthaman, T. Aytug, S. Sathyamurthy, D.B. Beach, A. Goyal, D.F. Lee, B.W. Kang, L. Heatherly, E.D. Specht, K.J. Leonard et al., "Bulk Solution Techniques to Fabricate High Jc YBCO Coated Conductors," *Physica C* 378-381 (2002) 1009-1012.
- [56] S. S. Shoup, M. Paranthaman, A. Goyal, E. D. Specht, D. F. Lee, D. M. Kroeger and D. B. Beach, "Epitaxial Thin Film Growth of Lanthanum and Neodymium Aluminate Films on Roll-Textured Nickel Using a Sol-Gel Method," *J. Amer. Ceram. Soc.* 81 (1998) 3019-3021.
- [57] M.W. Rupich, W. Palm, W. Zhang, E. Siegal, S. Annavarapu, L. Fritzemeier, M.D. Teplitsky, C. Thieme and M. Paranthaman, "Growth and Characterization of Oxide Buffer Layers for YBCO Coated Conductors," *IEEE Trans. on Appl. Supercond.* 9 (1999) 1527-1530.
- [58] M. Paranthaman, M.S. Bhuiyan, S. Sathyamurthy, H.Y. Zhai, A. Goyal and K. Salama, "Epitaxial Growth of Solution Based Rare Earth Niobate, RE₃NbO₇ Films on Biaxially Textured Ni-W Substrates," *J. Mater. Res.* 20 (2005) 6-9.
- [59] M.S. Bhuiyan, M. Paranthaman, S. Kang, D.F. Lee, and K. Salama, "Growth of epitaxial Y₂O₃ buffer layers on biaxially textured Ni-W substrates for YBCO coated conductors by MOD approach," *Physica C* 422 (2005) 95-101.
- [60] T. Aytug, M. Paranthaman, K.J. Leonard, H.Y. Zhai, M.S. Bhuiyan, E.A. Payzant, A. Goyal, S. Sathyamurthy, D.B. Beach, P.M. Martin, D.K. Christen, X. Li, T. Kodenkandath, U. Schoop, M.W. Rupich, H.E. Smith, T. Haugan, P.N. Barnes, "Assessment of chemical

solution synthesis and properties of $Gd_2Zr_2O_7$ thin films as buffer layers for second-generation high-temperature superconductor wires” *J. Mater. Res.* 20 (2005) 2988-2996.

[61] Y.X. Zhou, X. Zhang, H. Fang, R.T. Putman and K. Salama, “Development of Single Solution Buffer Layers on Textured Ni Substrate for HTS Coated Conductors,” *IEEE Trans. On Appl. Supercond.* 15 (2005) 2711-2714.

[62] T.G. Chirayil, M. Paranthaman, D.B. Beach, J.S. Morrell, E.Y. Sun, A. Goyal, R.K. Williams, D.F. Lee, P.M. Martin, D.M. Kroeger, R. Feenstra, D.T. Verebelyi and D.K. Christen, “Epitaxial Growth of Yb_2O_3 Buffer Layers on Biaxially Textured-Ni (100) substrates by Sol-gel Process,” *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* (1999) 51-56.

[63] Y. Akin, Z. Aslanoglu, E. Celik, L. Arda, W. Sigmund and Y.S. Hascicek, “Textured Growth of Multi-Layered Buffer Layers on Ni tape by Sol-Gel Process,” *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 13 (2003) 2673.

[64] T. Aytug, M.P. Paranthaman, B.W. Kang, D.B. Beach, S. Sathyamurthy, E.D. Specht, D.F. Lee, R. Feenstra, A. Goyal, D.M. Kroeger, K.J. Leonard, P.M. Martin and D.K. Christen, “Reel-to-reel continuous chemical solution deposition of epitaxial Gd_2O_3 buffer layers on biaxially textured metal tapes for the fabrication of $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ coated conductors,” *Journal of The American Ceramic Society* 86 (2003) 257-265.

[65] Y. Takahashi, Y. Aoki, T. Hasegawa, T. Watanabe, T. Maeda, T. Honjo and Y. Shihara, "In-plane textured buffer layer for the TFA-MOD method on $\langle 100 \rangle \{001\}$ Ni tapes using MOD process," *Physica C* 392–396 (2003) 887.

[66] M.P. Siegal, P.G. Clem, J.T. Dawley, R.J. Ong, M. A. Rodriguez and D.L. Overmyer, "All solution-chemistry approach for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ coated conductors," *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 2710.

[67] M. P. Paranthaman, X. Qiu, K. Kim, Y. Zhang, X. Li, S. Sathyamurthy, C. Thieme, and M. W. Rupich, "Development of Solution Buffer Layers for RABiTS Based YBCO Coated Conductors," *IEEE Trans. On Appl. Supercond.* (2011) in press.

[68] M. P. Paranthaman, S. Sathyamurthy, X. P. Li, E. D. Specht, S. H. Wee, C. Cantoni, A. Goyal, and M. W. Rupich, "Modified Lanthanum Zirconium Oxide buffer layers for low-cost, high performance YBCO coated conductors," *Physica C* 470 (2010) 352.

[69] A. Goyal, D.P. Norton, J.D. Budai, M. Paranthaman, E.D. Specht, D.M. Kroeger, D.K. Christen, Q. He, B. Saffian, F.A. List, D.F. Lee, P.M. Martin, C.E. Klabunde, E. Hatfield, V.K. Sikka, "Fabrication of Long Range, Biaxially Textured, High Temperature Superconducting Tape on Rolled Ni Substrates," *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 1795.

[70] A. Goyal, M. Paranthaman, and U. Schoop, "The RABiTS Approach: Using Rolling-Assisted Biaxially Textured Substrates for High-Performance YBCO Superconductors," *MRS Bulletin* 29(2004)552-561.

[71] F. C. Wellstood, J. J. Kingston and John Clarke J. Appl. Phys. 75(2), 683 (1994)

[72] Rajiv K. Singh, D. Kumar Matt. Sci. & Engg. R22, 113 (1998).

[73] Y. Iijima and K. Matsumoto, "High-temperature-superconductor coated conductors: technical progress in Japan," Superconductor Science & Technology 13 (1), 68-81 (2000).

[74] D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart, Superconducting transport properties in YBCO bicrystals, Physical Review B, Vol. 41, 1990, pp. 4038-4049

[75] A. Goyal, D.P. Norton, J . D. Budai, M. Paranthaman, E.D. Specht, D. M. Kroeger, D.K. Christen, Q. He, B. Saffian, F.A. List, D.F. Lee, P.M. Martin, C.E. Klabunde, E. Hartfield, V.K. Sikka, "High critical current density superconducting tapes by epitaxial growth of YBCO thick films on biaxially textured metals", Appl. Phys. Lett. 69, 12 (1996), 1795-1797, (17 October 1996)

[76] D.O. Klenov, D.G. Schlom, H. Li and S. Stemmer, "The Interface between Single Crystalline (001) LaAlO₃ and (001) Silicon", Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005) L617

[77] Clément Merckling et al., Ecole Centrale de Lyon, Octobre 2007.