



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

**“Síntesis de películas superconductoras de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$
sobre sustratos de ZnO para aplicaciones en cintas
superconductoras”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES

PRESENTA

LUIS MANUEL RIOS OCHOA

DIRIGIDA POR

Dr. FRANCISCO JAVIER DE MOURE FLORES

CO-DIRECTOR: DR. JOSÉ GUADALUPE QUIÑONES

GALVÁN

Santiago de Querétaro, Qro. 2022.



Dirección General de Bibliotecas y Servicios Digitales
de Información



Síntesis de películas superconductoras de
 $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ sobre sustratos de ZnO para
aplicaciones en cintas superconductoras

por

Luis Manuel Rios Ochoa

se distribuye bajo una [Licencia Creative Commons
Atribución-NoComercial-SinDerivadas 4.0
Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/).

Clave RI: FQLIC-228858



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTAD DE QUÍMICA

“Síntesis de películas superconductoras de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$
sobre sustratos de ZnO para aplicaciones en cintas
superconductoras”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO EN MATERIALES

PRESENTA

LUIS MANUEL RIOS OCHOA

DIRIGIDO POR

Dr. FRANCISCO JAVIER DE MOURE FLORES

SINODALES

Dr. FRANCISCO JAVIER DE MOURE FLORES

DIRECTOR

DR. JOSÉ GUADALUPE QUIÑONES GALVÁN

CO-DIRECTOR

Dr. JOSÉ DE JESUS CORONEL HERNÁNDEZ

SINODAL

Dr. JOSÉ SANTOS CRUZ

SINODAL

ÍNDICE GENERAL

ÍNDICE GENERAL	i
ÍNDICE DE CUADROS	ii
ÍNDICE DE FIGURAS	iii
RESUMEN	
1. ANTECEDENTES	1
1.1 Historia	1
1.2 Definición de un superconductor	5
1.3 Teoría BCS	7
1.4 Superconductividad de alta temperatura	9
1.5 Películas delgadas	11
1.6 Aplicaciones de los superconductores	13
2. MÉTODOS	15
2.1 Técnica de ablación laser (PLD)	15
2.2 Nd-YAG Laser	20
2.3 Técnica de erosión catódica magneto planar	23
2.4 Difracción de rayos X	29
2.5 Espectroscopía Raman	31
3. OBJETIVOS	37
3.1 Objetivo general	37
3.2 Objetivos específicos	37
4. METODOLOGÍA	38
4.1 Obtención de sólido superconductor $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sb}_{0.06}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ mediante la técnica de reacción en estado sólido.	38
4.3 Obtención de sustratos de ZnO por la técnica de erosión catódica magneto planar.	39
4.4 Obtención de películas delgadas por ablación laser	39
4.5 Tratamiento Térmico	39
4.6 Caracterización	40
5. RESULTADOS	41

5.1 Pruebas Meissner	41
5.2 Espectroscopia Raman de películas delgadas	42
5.3 Microscopia Electrónica de Barrido de Películas Delgadas de BSCCO	45
5.4 Difracción de rayos X	50
6. CONCLUSIONES	61
7. BIBLIOGRAFÍA	63

ÍNDICE DE CUADROS

Tabla 1. Aplicaciones típicas de cables o cintas Bi-HTS.	14
Tabla 2. Fases e índices de Miller asignados a difractogramas de muestras sometidas a tratamientos térmicos a diferente temperatura.	57
Tabla 3. Fases e índices de Miller asignados a difractogramas de muestras sometidas a tratamientos térmicos durante diferente tiempo.	60

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Fases de un superconductor Tipo II, en términos del campo aplicado y de la temperatura (Magaña, 1997).	6
Figura 2. Intercambio de un fonón entre dos electrones que genera cambio de momento (Fujita, 2001).	9
Figura 3. Estructuras de superconductor base Bismuto (Kumar, 2010).	10
Figura 4. Esquema de la técnica de ablación Laser (Eason, 2007).	16
Figura 5. Esquema láser Nd-YAG (Stafe, 2014).	21
Figura 6. Esquema de 4 niveles de energía. τ es el tiempo de relajación del nivel. W es la tasa de transición del nivel 0 al 3 dado por el bombeo (Alvarez, 2016).	22
Figura 7. Esquema de proceso físico de erosión (Seshan, 2002).	23
Figura 8. La distribución de emisión angular de los átomos pulverizados para la pulverización catódica (Seshan, 2002).	25
Figura 9. Sistemas de depósito por erosión a) DC; b) RF (Seshan, 2002).	26
Figura 10. La configuración del campo magnético para un cátodo magneto planar circular (Seshan, 2002).	27
Figura 11. Sistema de depósito de erosión con magnetrón (Seshan, 2002).	29
Figura 12. Esquema de un difractor (Waseda, 2011).	30
Figura 13. Diagrama de Feynman para dispersión Raman de un fonón (Stokes). k_1, ω_1 y k_2, ω_2 son las frecuencias y los vectores de ondas de fotones dispersos e incidentes, q y ω son de la excitación elemental creada. H_A y H_{EL} son las interacciones de los electrones con la radiación y la red, respectivamente (Chalmers, 2002).	35
Figura 14. Levitación de imán sobre blanco superconductor enfriado con nitrógeno líquido.	41
Figura 15. Espectros Raman de películas delgadas con diferentes temperaturas en tratamiento térmico.	43
Figura 16. Espectros Raman de películas delgadas con diferentes temperaturas en tratamiento térmico.	44

Figura 17. Micrografía obtenida por MEB correspondiente a la película de BSCCO, muestra 1 con tratamiento térmico tiempo de 10 min.	46
Figura 18. Micrografía obtenida por MEB correspondiente a la película de BSCCO, muestra 2 con tratamiento térmico tiempo de 13 min.	47
Figura 19. Micrografía obtenida por MEB correspondiente a la película de BSCCO, muestra 3 con tratamiento térmico tiempo de 16 min.	47
Figura 20. Micrografía obtenida por MEB correspondiente a la película de BSCCO, muestra con tratamiento térmico a 400 °C.	48
Figura 21. Micrografía obtenida por MEB correspondiente a la película de BSCCO, muestra con tratamiento térmico a 500 °C.	48
Figura 22. Micrografía obtenida por MEB correspondiente a la película de BSCCO, muestra con tratamiento térmico a 600 °C.	49
Figura 23. Micrografía obtenida por MEB correspondiente a la película de BSCCO, muestra con tratamiento térmico a 700 °C.	49
Figura 24. Micrografía obtenida por MEB correspondiente a la película de BSCCO, muestra con tratamiento térmico a 800 °C.	50
Figura 25. Difracción de rayos X de películas delgadas con diferentes temperaturas durante tratamiento térmico.	53
Figura 26. Difracción de rayos X de películas delgadas con diferentes temperaturas durante tratamiento térmico, mediciones de 20° a 38°.	54
Figura 27. Difracción de rayos X de películas delgadas con diferentes temperaturas durante tratamiento térmico, mediciones de 32.2° a 33.6°.	55
Figura 28. Difracción de rayos X de películas delgadas con diferentes temperaturas durante tratamiento térmico, mediciones de 20.5° a 24.5°.	56
Figura 29. Difracción de rayos X de películas delgadas con diferentes tiempos en tratamiento térmico.	58
Figura 30. Difracción de rayos X de películas delgadas con diferentes tiempos en tratamiento térmico, mediciones de 20° a 28°.	59

RESUMEN

Los superconductores tienen un gran número de aplicaciones, así como futuras vías de investigación y tecnología, debido a sus propiedades eléctricas y magnéticas. Cobran cada vez mayor importancia los superconductores de alta temperatura, pero tienen esquemas de preparación estrictos como consecuencia de las propiedades específicas del material, las condiciones de formación de fase y la reactividad. Se requieren en ellos crecimiento cristalino alineado, buena conectividad de grano y fijación efectiva del flujo para asegurar altas corrientes. Como consecuencia, la modificación es bastante limitada, y aún más dentro las aplicaciones técnicas. Los fenómenos que se dan en los superconductores están regidos por la microestructura. Por lo que las investigaciones detalladas del transporte eléctrico, térmico y las interacciones magnéticas en superconductores preparados en forma de monocristales, películas delgadas o policristalinas son de suma importancia para entender la superconductividad. Por lo tanto, en este proyecto se llevó a cabo la obtención de pastillas superconductoras de BSCCO por medio de reacción en estado sólido, que se sometieron a enfriamiento con nitrógeno líquido para evaluar la presencia de efecto Meissner, seguido de un depósito por ablación láser a partir de estos blancos obtenidos. El depósito de las películas de BSCCO se realizó sobre sustratos de Si recubiertos por una película de ZnO. Por último, para conocer la composición, características y orientación cristalográfica del material, la caracterización consistió en análisis de difracción de rayos X, espectroscopia Raman y SEM. Donde se determinó la obtención de las fases Bi-2201 y Bi-2212 en las películas delgadas.

1. ANTECEDENTES

1.1 Historia

En el siglo XIX algunas de las cuestiones más importantes en el campo de fisicoquímica giraban en torno a cuestiones referentes a los estados de la materia en sustancias puras y si éstas podían alcanzar dichos estados (gas, líquido y sólido) por medio de la cantidad de calor suministrado o sustraído. Es decir, las sustancias no solo estaban definidas por sus propiedades químicas, sino también por sus propiedades físicas. Otro cuestionamiento era la gran reducción del volumen de un gas al disminuir la temperatura, era inevitable por lo tanto la curiosidad de que es lo que ocurriría al acercarse al cero absoluto. El descubrimiento de la superconductividad está íntimamente relacionado con estos cuestionamientos, que llevaron al desarrollo de tecnología criogénica y a la licuefacción de gases permitiendo así también el estudio de materiales a bajas temperaturas.

En 1908 Heike Kamerlingh Onnes por primera vez en el mundo pudo obtener helio líquido que tiene una temperatura de ebullición de 4.22 K, una vez con un baño térmico a disposición se dispuso a investigar la resistividad eléctrica de los metales. Realizó sus investigaciones utilizando platino, oro y finalmente mercurio debido a la pureza a la cual este se podía obtener, sus resultados para este último mostraron que a una temperatura de 4.15 K la resistividad desaparecía abruptamente, los experimentos fueron realizados por su asistente Gilles Holst y en un primer momento los resultados fueron atribuidos a cortos circuitos en el cableado, sin embargo los fallos en el montaje experimental fueron descartados llegando a la conclusión que el efecto medido se debía al material, descubriendo así un nuevo estado de la materia, el estado superconductor en el año de 1911.

Así como la caída a cero en la resistividad es un fenómeno espectacular, la respuesta a un campo magnético fue igualmente inesperada. En 1933 Walter Meissner y Robert Ochsenfeld demostraron que los superconductores expulsaban el campo magnético

B, es decir que cuando se someten a un campo magnético externo las líneas de campo son desviadas y en su interior el campo magnético se desvanece, sumando a sus propiedades ser un perfecto diamagneto además de un conductor perfecto.

A pesar de las características espectaculares de la superconductividad, resultó ser también uno de los problemas más difíciles para los físicos de siglo XX, al carecer de un modelo microscópico, los físicos atacaron el problema con análisis fenomenológicos, modelos basados en las leyes inferidas por los experimentos independientes del modelo microscópico de la materia. En 1933 siguiendo el trabajo de Meissner y Ochsenfeld, los hermanos Fritz Wolfgang London y Heinz London reconocieron la condición $B = 0$ como la propiedad fundamental del estado superconductor, el desafío era explicar el diamagnetismo perfecto, el estado donde el sistema responde a un campo magnético externo desarrollando una supercorriente que genera como respuesta un campo igual, pero contrario al campo aplicado. Para ello inventaron el concepto de la existencia de un estado cuántico macroscópico, formularon la hipótesis de que el sistema superconductor puede considerarse como un único enorme "átomo" diamagnético. Fue el primer modelo satisfactorio en el marco de la electrodinámica, describió de manera precisa el efecto Meissner, mostró que el campo magnético desaparece en el interior del superconductor, pero no en la superficie, donde penetra una distancia λ_L llamada longitud de penetración de London, la primera escala de longitud característica que surgió para el estado superconductor. Con el fin de obtener valores más cercanos a los experimentales Brian Pippard generalizó las ecuaciones de London para incluir efectos no locales, introduciendo la longitud de coherencia ξ , la distancia máxima entre electrones en un par de Cooper en los cuales su movimiento está correlacionado.

En 1950 Vitali Lázarevich Guinzburg y Lev Davidovich Landáu describieron la superconductividad utilizando la teoría general de Landáu de las transiciones de fase, un enfoque asociando electromagnetismo y termodinámica. Una teoría fenomenológica que proponía una serie de ecuaciones (ecuaciones Ginzburg-

Landau) que describen la fase superconductor a través de una pseudofunción de onda, más tarde se demostró que esta se puede deducir de la teoría BCS.

Resolviendo las ecuaciones de Ginzburg-Landau, A. Abrikosov mostró que la energía superficial en la interface normal-superconductor depende de la relación entre las longitudes características de la penetración de campo magnético λ_L y la longitud de coherencia ξ . Para materiales donde $\xi > \lambda$ la entalpía libre en la superficie resulta negativa cuando es sujeto a un campo mayor a H_{c1} , lo que lleva al sistema a desarrollar “líneas de fase normal” en su interior (Vortices), lo que explica el decremento en la densidad de magnetización en los superconductores tipo II. En materiales donde $\xi < \lambda$ la entalpía libre en la superficie es siempre positiva y el material resulta uniformemente superconductor hasta la transición de fase cuando el campo alcanza el valor de H_c .

Pasaron más de 40 años desde el descubrimiento del estado superconductor hasta que en 1957 John Bardeen, Leon N. Cooper y John Robert Schrieffer resolvieron el problema con su teoría BCS y en 1972 recibieron el Premio Nobel. En esta teoría los electrones se aparean formando pares de Cooper que generan una nueva entidad que se puede condensar en un estado cuántico colectivo. El mecanismo o que hace posible que los electrones se apareen proviene de las vibraciones de los átomos de la red. Una de sus predicciones más importantes fue la existencia del gap superconductor que explicaba numerosos experimentos y predecía otros.

Las mediciones de magnetización mostraron que la superconductividad existía en un rango limitado tanto por la temperatura como por el campo magnético, sin embargo, había confusión y los resultados experimentales eran contradictorios. El análisis de un académico ruso, Abrikósov mostró que la superconductividad puede desaparecer a través de dos escenarios distintos, obteniendo la clasificación de materiales tipo I y tipo II, en el primero el estado superconductor se desvanece en un valor crítico H_{c1} de campo magnético, en el tipo II no se aprecia una discontinuidad, sino más bien un

debilitamiento en la respuesta magnética a partir de un valor de campo magnético crítico inferior H_{c1} de no más de 0.1 teslas y la supresión completa de la superconductividad ocurre cuando el campo alcanza un valor crítico H_{c2} que puede ser muy alto, de varias decenas de, o incluso 100 teslas (Philippe, 2017).

En 1960 Ivar Giaver descubrió el efecto túnel en la unión metal-aislante-superconductor con lo que pudo medir el gap superconductor. Descubrimiento clave para el desarrollo del microscopio por efecto túnel (STM). En 1962 en un artículo de Brian Josephson que conmocionó a la comunidad científica, describe que una corriente eléctrica puede fluir entre dos superconductores separados por una fina capa aislante incluso cuando no hay diferencia de potencial entre los dos, además su teoría predijo que la aplicación de un potencial constante conduce a la aparición de una corriente alterna entre los superconductores. Estas predicciones, basadas en un tipo de condensado de BOSE de las cargas y la fijación de las fases de las funciones de onda asociadas, fueron inmediatamente confirmadas experimentalmente. La formación de un estado macroscópico cuántico, que implica la cuantización del flujo magnético es la base para el desarrollo de técnicas ultrasensibles para la medición de campos magnéticos, así como otros efectos. Las uniones Josephson se utilizan en los voltímetros y magnetómetros más sensibles del mundo (SQUIDS) que son la base para los magnetoencefalogramas que registran la actividad del cerebro.

El gran salto a temperaturas críticas más altas se dio en el año 1986. En la reunión de la Sociedad de Investigación en Materiales en Boston de ese año se notó un trabajo que había pasado casi inadvertido. En este se mencionaba el compuesto LaSrCuO superconductor con una T_c de 36 K. Un año después sus autores K, A. Müller y J. G. Bednorz recibieron el premio Nobel de Física. Empezando así una revolución científica, que en nuestros días ya tiene resultados con superconductores con T_c por arriba del nitrógeno líquido y las posibles perspectivas tecnológicas son inmensas.

Recientemente en el 2008 se descubrió una nueva familia de superconductores basados en planos de hierro, sin embargo, no se conoce el mecanismo de superconductividad de estos compuestos, al igual que no con los cupratos, los cuales han resultado difíciles de entender. Quizá al igual que con el descubrimiento de Onnes, la teoría no estaba preparada aún (Magaña, 1997; O'Callaghan y col., 1996).

1.2 Definición de un superconductor

Para el estado superconductor existen ciertos parámetros críticos para que este se presente en el material. El primero de ellos es la temperatura crítica T_c por debajo de la cual el material es superconductor. Otro parámetro es la corriente crítica, ya que una densidad de corriente puede circular por este material indefinidamente sin pérdidas, sin embargo, cuando excede el valor crítico el estado superconductor se destruye. En los superconductores tipo I la densidad de corriente está relacionada intrínsecamente con el campo H_c , mientras que en los de tipo II la corriente crítica depende fuertemente en la microestructura del material.

La longitud de penetración λ es la distancia a la cual puede penetrar un campo magnético en un superconductor, la densidad de corriente es inversamente proporcional a este parámetro, y la longitud de coherencia ξ es la distancia que ocupa un par de cooper, la cual varía para cada material.

Por último, tenemos al campo crítico, a partir de esta característica los materiales superconductores se clasifican en dos tipos I y II. Un superconductor Tipo I exhibe dos propiedades características, cero resistencia eléctrica y ser un perfecto diamagneto, cuando es enfriado por debajo de su temperatura crítica T_c . Por encima de dicha temperatura se comporta como un metal común. La segunda característica, de ser un perfecto diamagneto, también es llamado efecto Meissner, donde un campo magnético no puede existir dentro del material. El campo magnético crítico H_c tiene la propiedad que a temperatura 0 K un campo magnético aplicado igual o

mayor al crítico destruirá el estado superconductor. La dependencia con la temperatura del campo crítico puede ser descrita por la siguiente formula:

$$H_c(T) = H_c \left(1 - \left[\frac{T}{T_c} \right]^2 \right)$$

En los superconductores Tipo II existe también una conducción perfecta de la electricidad, pero sus propiedades magnéticas son más complejas. Presenta el efecto Meissner solo por debajo del campo crítico más bajo H_{c1} y se encuentra en un estado Mixto cuando flujo magnético es expulsado solo parcialmente, justo cuando el campo aplicado se encuentra entre H_{c1} y H_{c2} , y finalmente el material vuelve al estado normal por arriba de H_{c2} . Como se muestra en la Figura 1.

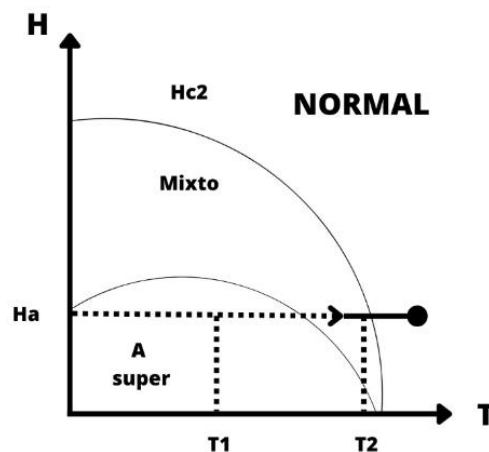


Figura 1. Fases de un superconductor Tipo II, en términos del campo aplicado y de la temperatura (Magaña, 1997).

En el estado Mixto puede tener cero resistencia y la penetración parcial del campo se debe a vórtices, los cuales son esencialmente filamentos en estado normal que se mueven a través del material, conforme aumenta el campo aplicado lo hace el número de vórtices hasta que el campo supera el valor crítico y la muestra vuelve a estado normal, esta propiedad ha permitido que los superconductores se puedan utilizar para crear campos magnéticos muy intensos.

Se denominan vórtices por que la corriente del superconductor circula en movimiento espiral de tal forma que permite el paso de campo magnético, en la teoría de Abrikosov de 1956 se muestra que el flujo magnético a través de los vórtices está cuantizado $\Phi_0 = h/2e$ y este valor de Φ_0 indica que los electrones están apareados.

En presencia de una corriente los vórtices experimentan una fuerza de Lorentz, que tiende a moverlos hacia un lado y en este caso se produce un voltaje resistivo longitudinal. Por lo tanto, la corriente crítica disminuye y ya no es un conductor perfecto. La resistencia que generan los vórtices es uno de los problemas técnicos más desafiantes para la construcción de cables e imanes superconductores (Poole, 2000).

1.3 Teoría BCS

Según la física clásica la resistividad se debe a las colisiones entre los electrones libres y los iones de la red cristalina, además de la dispersión de los electrones por impurezas o defectos del metal. Este modelo por si solo es incapaz de explicar el estado superconductor al igual que tampoco podría entenderse a través de un modelo de mecánica cuántica, donde se toma el electrón de manera individual como una onda independiente que viaja por el material.

Para el año de 1950 desarrollos importantes condujeron a una mejor comprensión de la superconductividad. En particular, el efecto isotópico, cuando grupos de investigación informaron que las temperaturas críticas de un metal disminuyeron con el aumento de la masa atómica en muestras constituidas por distintos isotopos. Dando como resultado una evidencia temprana en que el movimiento de la red estaba íntimamente relacionado con el estado superconductor.

En la teoría completa de la superconductividad presentada en 1957 por Bardeen, Cooper y Schrieffer los electrones se aparean formando pares de Cooper que generan una nueva entidad que se puede condensar en un estado cuántico colectivo.

Se sabe que en un metal cristalino existe un arreglo periódico constituido por iones y electrones, los iones son los átomos inicialmente neutros, pero desprovistos de sus electrones más exteriores los cuales son cedidos y compartidos por todos los iones formando un “gas” dentro del metal, el cual apantalla o enmascara la carga de cada ion positivo; de esta manera, los iones son atraídos hacia la nube de carga negativa a una cierta separación de equilibrio donde se encuentran vibrando, formando de esta manera una estructura estable.

Es usual, en el estudio de sólidos utilizar una aproximación armónica, que describe la forma efectiva en que dos iones interactúan dentro del metal, como similar al potencial producido por un resorte, el potencial de un oscilador armónico. De este modo la red puede ser estudiada como un arreglo tridimensional de osciladores armónicos. Cuando se hace el análisis siguiendo métodos de la mecánica cuántica de la dinámica de la red, se encuentra que la energía de vibración está cuantizada. El cuanto de energía de vibración recibe el nombre de fonón. Cuando un electrón viaja a través de la red cristalina va tirando de cada ion moviéndolos hacia él, generando una onda de perturbación en la red, creando localmente, un aumento en la densidad de carga positiva de manera que otro electrón podrá ser atraído por el desbalance de carga positiva. Teniendo de esta manera bajo ciertas condiciones, que el intercambio de un fonón entre dos electrones genera una interacción atractiva similar a una fuerza electrostática que sigue la ley de Coulomb (Fujita, 2001).

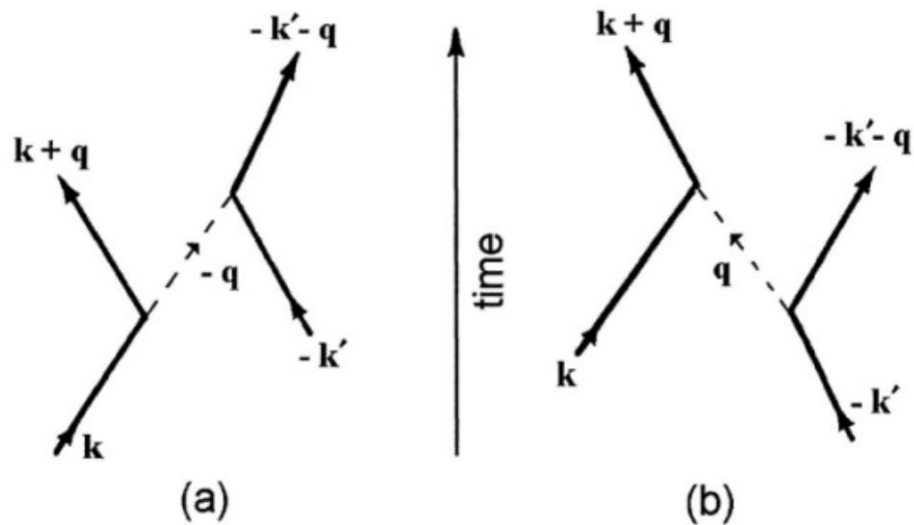


Figura 2. Intercambio de un fonón entre dos electrones que genera cambio de momento (Fujita, 2001).

Los pares de Cooper se pueden condensar entonces por que adquieren otra entidad al estar formado por dos electrones con spin contrario de $\frac{1}{2}$, mientras que el par de Cooper tiene un spin 0 (son bosones) diferente a los electrones (fermiones), siendo así colectivo por que los pares se encuentran en el mismo estado y cuántico por que viene descrito por una función de onda que se extiende por todo el volumen del material. Una de sus predicciones más importantes de esta teoría fue la existencia del gap superconductor que explicaba numerosos experimentos y predecía otros (Seeber, 1998).

1.4 Superconductividad de alta temperatura

Durante muchos años los científicos buscaron materiales que fueran superconductores a altas temperaturas, hasta antes de 1986 el compuesto Nb_3Ge tenía la temperatura crítica más alta conocida, 23.2 K. Incluso las predicciones teóricas indicaban un valor máximo cercano a los 30K. Fueron J. Georg Bednorz Karl Alex Müller quienes hicieron el descubrimiento que marcaría el comienzo de una nueva era para la superconductividad cuando encontraron un compuesto base Ba-

La-Cu-O con una temperatura crítica de 36 K en el año 1986 (Serway, 2005). Su hallazgo lo encontraron al investigar superconductividad en compuestos con estructura de perovskita a base de níquel y cobre. Intentaron con óxidos de níquel, sin éxito, cambiaron a óxidos de cobre en base a los informes de conductividad en el cuprato $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13}$ dados por el grupo dirigido por el químico francés Bernard Raveau.

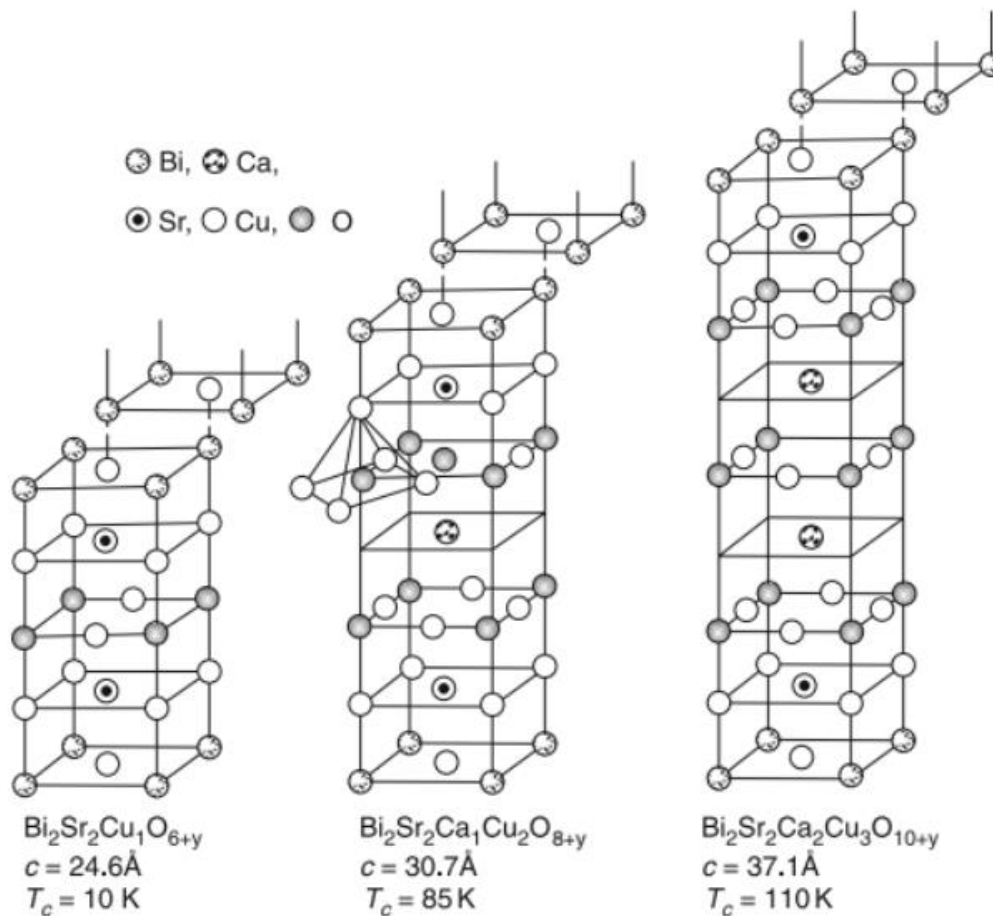


Figura 3. Estructuras de superconductor base Bismuto (Kumar, 2010).

A principios de 1987 grupos de investigación de la universidad de Huntsville y la universidad de Houston anunciaron el descubrimiento de superconductividad cerca de los 92 K, en el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, un hito importante pues la temperatura de transición del compuesto se encuentra por encima del punto de ebullición del

nitrógeno líquido (77 K), un refrigerante más barato, más fácil de manejar y de mayor disponibilidad que el helio líquido. En este compuesto también se observó que tenía dos capas de CuO_2 muy cercanas y una estequiometría de oxígeno muy variable, lo cual determinaba si era superconductor o no.

El grupo de Bernard Raveau anunció por entonces la existencia de un nuevo superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$, con una estructura diferente al superconductor de itrio. Sin embargo, su T_c era menor a 10 K, a pesar de esto T. Maeda en Japón empezó a experimentar con la muestra y encontró que al agregarle calcio incremento a más de 80K con la estructura $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$, el cual tiene dos capas de planos de CuO_2 . Finalmente se logró una temperatura de 110 K con este tipo de sistema con la estructura $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ con tres conjuntos de planos de CuO_2 (Figura 3). Los cupratos de bismuto tienen una fórmula general $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_y$ y normalmente se les conoce por el número de planos de CuO_2 por celda unitaria, como Bi-2201, Bi-2212, Bi-2223 y Bi-2234 ($n=1, 2, 3$ y 4 respectivamente). En el mismo año de este descubrimiento, 1988, se encontró una temperatura crítica de 125 K en un compuesto base TI-Ba-Ca-Cu-O. A principios de 1995 el compuesto $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ estableció un record con una temperatura de 134 K. Hoy en día el Bi-2223, estabilizado con sustitución parcial de plomo y el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ son los que cuentan con mayor probabilidad de aplicación práctica (Cava, 2000).

1.5 Películas delgadas

Los superconductores cerámicos obtenidos por reacción en estado sólido sufren de una baja densidad de corriente, si dicha corriente se incrementa en la muestra, la destrucción del estado superconductor se vuelve un problema. Además, la superconductividad es un efecto sumamente anisotrópico en una muestra policristalina y se vuelve inevitable una disminución en las propiedades en el superconductor debido a todas las orientaciones cristalinas de las que se compone la muestra. Sin embargo, una vez que se logra un crecimiento epitaxial, la densidad de supercorriente puede ser incrementada.

Superconductores en bulto, obtenidos a partir de compresión y posterior tratamiento térmico, son apropiados solo para unas pocas aplicaciones debido a sus propiedades químicas, mecánicas y eléctricas. Superconductores más cercanos a la aplicación práctica son los obtenidos en películas delgadas, tanto como para circuitos híbridos superconductor/semiconductor o dispositivos de microondas y ondas milimétricas. Las películas delgadas son también importantes en el estudio de superficies, nucleación y crecimiento, en la producción de estructuras metaestables y materiales compuestos, consecuentemente estos hechos exigen la síntesis de superconductores en la forma de películas delgadas.

En general, el procedimiento de obtención de películas delgadas superconductoras consiste en un depósito sobre un sustrato a bajas temperaturas seguido de un tratamiento térmico, la obtención de estequiometría deseada involucra el depósito controlado de diferentes constituyentes, tras el cual se obtiene una película policristalina. La posibilidad de obtener la microestructura cristalina deseada yace en un tratamiento térmico posterior de sinterizado y en un tratamiento térmico para el control de vacancias de oxígeno.

Debido a que la preparación de películas delgadas requiere un sustrato, la elección de un compuesto óptimo con el que se obtenga una buena densidad de corriente, busca que durante el proceso se pueda llevar a cabo un crecimiento sin un gran ángulo entre granos, ya que esta condición puede propiciar problemas de unión débil, también la formación de fases secundarias durante los tratamientos térmicos es un efecto deseado para el anclaje de los vórtices (Kumar, 2010).

El sustrato ideal debe ser químicamente no contaminante, tener una buena correspondencia en cuanto a expansión térmica y constantes de red, barato en forma de monocristales, una constante dieléctrica baja y que sea fácil de cortar o pulir. En este trabajo se investigó la factibilidad del uso de Si como sustrato con una capa buffer de ZnO para el crecimiento de películas superconductoras evaluando si el uso de dicho sustrato junto con el buffer semiconductor resulta en un medio

químicamente no contaminante, que la expansión térmica y constante de red de los compuestos involucrados sean compatibles, si es posible un crecimiento epitaxial.

1.6 Aplicaciones de los superconductores

Los dispositivos eléctricos superconductores para la industria energética dependen fundamentalmente de cables que soporten altas densidades de corriente críticas a temperaturas criogénicas. Esto restringe la elección a prácticamente dos cupratos superconductores, $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ y $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, y posiblemente a MgB_2 (recientemente descubierto para superconducir a 39 K). La estructura cristalina y la anisotropía del material imponen restricciones fundamentales en las propiedades, especialmente en forma policristalina. Hasta ahora, las aplicaciones de energía han seguido un enfoque en gran medida empírico, de vía del desarrollo para nuevos materiales y en la construcción de nuevos prototipos de dispositivos. Se ha comprobado la viabilidad de cables de alimentación superconductores, dispositivos de almacenamiento de energía magnética, transformadores, limitadores de corriente de falla y motores, que utilizan en gran medida $(\text{Bi,Pb})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$. Las aplicaciones generalizadas ahora dependen significativamente de la resolución rentable de la materia prima y problemas de fabricación, que controlan la producción, buscando bajo costo y alto rendimiento.

El inicio de las aplicaciones prácticas de los superconductores fue evidente desde un inicio incluso para Onnes, que en 1913 se planteó el diseño de imanes muy potentes que superarían a los de hierro, pero el prototipo perdió el estado superconductor en campos de menos de 50 mT. Se atribuyó el revés a fallos en el cable, creyendo que este sería un problema que pronto se solucionaría. Sin embargo, no fue hasta 1961 que L.E. Kunzler y sus colaboradores demostraron que las aplicaciones de grandes campos eran posibles, lo lograron con hebras de Sn en un cable de Nb haciéndolo reaccionar para formar la fase intermetálica Nb_3Sn , alcanzando densidades de corriente altas a 8.8 T y 4.2 K. en la actualidad la aplicación de estos campos se ha expandido, como en los casos de los centros de investigación Fermilab, Brookhaven,

DESY y CERN que tienen aceleradores compuestos de kilómetros de imanes superconductores. También la técnica médica de resonancia magnética se desarrolló utilizando dicho tipo de imanes, siendo hoy un negocio que supera los billones de dólares al año (Larbalestier, 2001).

Todas estas aplicaciones se basan en superconductores de baja temperatura (LTS), aleaciones de Nb-Ti ($T_c = 9 \text{ K}$) o Nb₃Sn ($T_c = 18 \text{ K}$). La problemática principal es que el enfriamiento con helio tiende a ser demasiado costoso para reemplazar tecnología convencional basada en cobre o hierro, que son dos materiales baratos y bien entendidos. Se exploraron varias aplicaciones de energía, pero se encontraron demasiado complejas y caras, relegando la superconductividad a aplicaciones médicas y de alta tecnología donde no tienen competidores. La perspectiva cambió drásticamente con el descubrimiento de 1986 con el descubrimiento de alta temperatura en los cupratos. El reemplazo del cobre y hierro se discutió ampliamente y se implementaron grandes programas públicos y privados para construir dispositivos superconductores de servicios eléctricos en Japón, Europa y los Estados Unidos, dando como resultado una nueva etapa de desarrollo (Larbalestier, 1997).

Tabla 1. Aplicaciones típicas de cables o cintas Bi-HTS (Kitaguchi, 2001).

Aplicaciones típicas de cables o cintas Bi-HTS	
De frecuencia comercial (ac)	Aplicaciones de baja frecuencia (dc)
Cable de energía eléctrica	Sistemas de almacenamiento de energía magnética superconductora (SMES)
Transformadores	Separadores magnéticos
Motores	Imanes para crecimiento de cristal de Si
Generadores	Imanes de alto campo (resonancia magnética nuclear)
Limitadores de corriente de falla	Current leads
Current leads	

Las recientes investigaciones de superconductores de alta temperatura (HTS) a base Bi han permitido anticipar aplicaciones prácticas, las aplicaciones típicas de los cables o cintas Bi-HTS se pueden agrupar en dos categorías (Tabla 1) (Kitaguchi, 2001).

El futuro desarrollo e implementación de estas tecnologías es de suma importancia, pues se ha ganado un papel importante en los mercados de electricidad, en la disminución de CO₂ y otros impactos ambientales, pero la penetración significativa en las aplicaciones prácticas aún requiere de cables que exploten por completo su capacidad de corriente, por lo tanto, la investigación es fundamental.

2. MÉTODOS

2.1 Técnica de ablación laser (PLD)

El uso de un láser pulsado como fuente de energía dirigida para el crecimiento de películas delgadas se ha explorado desde el descubrimiento de los láseres. Las actividades iniciales tenían un alcance limitado e involucraban láseres de onda continua y pulsada. Los primeros experimentos en depósito por láser pulsado se llevaron a cabo en la década de 1960; Esfuerzos limitados continuaron en los años setenta y ochenta. Luego, a fines de la década de 1980, el depósito por láser pulsado se popularizó como una técnica de crecimiento de película de óxido rápida y reproducible a través de su éxito en el crecimiento de películas superconductoras de alta temperatura (Eason, 2007). El desarrollo significativo del depósito por láser pulsado ha continuado, y hoy en día se utiliza en el depósito de aislantes, semiconductores, metales, polímeros e incluso materiales biológicos.

El depósito por láser pulsado es un proceso físico de depósito de vapor, llevado a cabo en un sistema de vacío, que comparte algunas características del proceso

comunes con el depósito por pulverización catódica. En PLD (Figura 4), un láser pulsado se enfoca en un blanco del material a depositar, donde se aplica un pulso láser que vaporiza o elimina una pequeña cantidad del material, la absorción láser por el material expulsado crea una pluma de plasma. El material es expulsado del blanco en una pluma dirigida hacia adelante. La pluma proporciona el flujo de material para el crecimiento de la película.

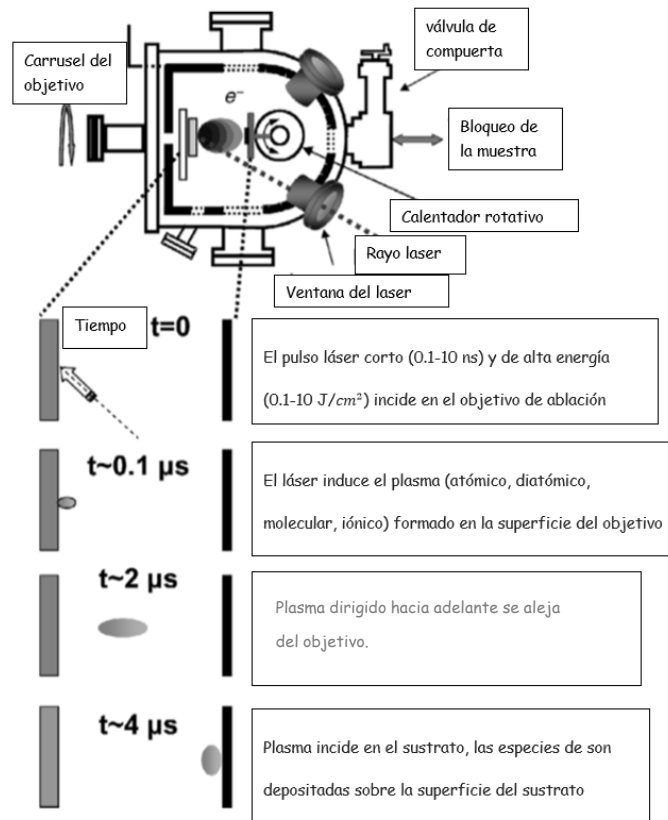


Figura 4. Esquema de la técnica de ablación Láser (Eason, 2007).

Para materiales inorgánicos y multicomponentes, ha demostrado ser notablemente efectiva para producir películas. En este caso, las condiciones se eligen de manera que la ablación consista principalmente de especies atómicas y diatómicas. Es importante considerar la longitud de onda a utilizar, ya que se requiere llegar a estados excitados, del material que se sufre ablación, con temperaturas mayores a las temperaturas de evaporación del material. Generalmente se requiere que el pulso

láser sea de corta duración, alta densidad de energía y altamente absorbido por el blanco.

En el caso de los materiales cerámicos, es común el uso de láseres de longitud de onda corta que funcionan en el ultravioleta. Los pulsos de láser ultravioleta de alta energía se pueden proporcionar fácilmente a través de láseres excímeros o láseres de estado sólido Nd: YAG triplicados o cuadruplicados. Pero es importante remarcar que, para algunos casos, una fuente más eficiente es un láser infrarrojo cuya energía corresponde a un modo vibratorio del blanco (Eason, 2007). En el caso del superconductor Bi-Sr-Ca-Cu-O se ha reportado el uso de laser ultravioleta para generar el depósito de películas delgadas, durante este proceso se ha implementado el calentamiento del sustrato y el uso de una atmosfera de gas reactivo, sin embargo, se ha observado variaciones en el contenido de Ca, Cu y Sr en los resultados, así como también deficiencia de Bi cuando el sustrato se eleva a altas temperaturas. Como alternativa, la implementación de un proceso con el uso de laser infrarrojo, sin una atmosfera de gas reactivo ni con un calentamiento del sustrato, pero con un tratamiento térmico a la película posterior al depósito, se ha realizado con éxito resultando en una estequiometría y propiedades eléctricas en la película similares al blanco ocupado (De vero, 2010).

Varias características hacen que la técnica sea particularmente atractiva, por ejemplo, la transferencia estequiométrica de material desde el blanco, la generación de especies energéticas, la reacción entre los cationes y el gas de fondo, y la compatibilidad con presiones que van desde el ultra alto vacío hasta 1 Torr (Eason, 2007). Con PLD, la distribución de espesores de una pluma puede ser no uniforme. Sin embargo, la rotación del sustrato puede producir una cobertura uniforme de la película.

La transferencia estequiométrica de material desde los blancos depende de la naturaleza de no equilibrio del proceso de ablación, debido a la absorción de alta densidad de energía por un pequeño volumen de material. Para baja absorción o

baja densidad de energía, el pulso simplemente calentará el blanco, y el gas expulsado dependerá mayoritariamente de la evaporación térmica de las especies. En este caso, el flujo de evaporación estaría determinado por las presiones de vapor de los constituyentes. A medida que aumenta la absorción de energía del láser, mayor que la necesaria para la evaporación, se genera ablación que depende del coeficiente de absorción del material y, por lo tanto, depende de la longitud de onda, lo que resulta en la formación de un plasma en la superficie del blanco. Con la elección adecuada de la longitud de onda de ablación y teniendo en cuenta la absorción del blanco, la energía es absorbida por un pequeño volumen de material, lo que resulta en una vaporización que no depende de las presiones de vapor de los cationes constituyentes.

En el depósito por láser pulsado, se puede introducir un gas de fondo para cumplir dos propósitos. Primero, la formación de materiales multicapa de película delgada a menudo requiere una especie reactiva (Oxígeno molecular para los óxidos) como componente del flujo. Además de participar activamente en la química del crecimiento de la película, el gas de fondo también se puede utilizar para reducir las energías cinéticas de las especies (cientos de eV). El vapor formado por la ablación con láser comprime el gas de fondo circundante, lo que resulta en la formación de una onda de choque. La interacción con el gas ambiente ralentiza la expansión de la pluma de ablación.

Para el depósito de materiales de multicapa, la selección del blanco tiene un impacto significativo en las propiedades de crecimiento de la película, la cantidad de material ablacionado, la epitaxia, la formación de fases y la velocidad de depósito. La ablación requiere un material que posea un alto coeficiente de absorción óptica en la longitud de onda láser seleccionada. Para blancos cerámicos, se prefieren materiales que son altamente densos, ya que esto reducirá la formación de partículas durante el proceso de ablación. Como alternativa a la cerámica policristalina, se ha investigado el uso de monocristales como blanco (Li, 1998).

En la ablación con láser, cada pulso de ablación proporcionará típicamente material suficiente para comenzar con el depósito de la fase deseada, ideal para el crecimiento de capas e interfaces. La cantidad de crecimiento de la película por pulso láser dependerá de múltiples factores, incluida la separación entre el blanco y el sustrato, la presión de gas de fondo, el tamaño del haz láser y la densidad de energía del láser. En condiciones típicas, la tasa de depósito por pulso láser puede variar de 0.001 a 1 Ångstroms por pulso.

La variación de las energías cinéticas de los iones y las especies durante la ablación son suficientes para modificar el estado de estrés de las películas a través de la formación de defectos. La consecuencia más común es el origen de estrés compresivo debido al bombardeo energético que causa daño superficial, lo que lleva a defectos intersticiales. En este caso, los átomos energéticos desplazan a los átomos subyacentes en la película, lo que resulta en átomos desplazados a sitios intersticiales. Para sustratos delgados, este esfuerzo de compresión puede ser suficiente para inducir la inclinación de la estructura. Para los óxidos, los cationes de bombardeo energético también pueden pulverizar preferentemente átomos de oxígeno de la superficie, dando como resultado películas que son deficientes en oxígeno. La energía cinética de las especies ablacionadas depende en gran medida de la energía del láser y las colisiones en fase gaseosa. Afortunadamente, el uso de un gas de fondo suele ser eficaz para eliminar este problema.

Otro problema potencial con la técnica es la expulsión de partículas de tamaño en el orden de micrómetros en el proceso de ablación. Esto a menudo se observa cuando la profundidad de penetración del pulso láser en el blanco es grande. Si estas partículas se depositan sobre el sustrato, presentan problemas obvios en la formación de estructuras de dispositivos multicapa. El uso de blancos de ablación altamente densos y longitudes de onda de ablación que son fuertemente absorbidos por el blanco tiende a reducir o eliminar la formación de partículas. Se han desarrollado técnicas mecánicas para reducir la densidad de partículas en el caso de que la densidad del blanco y / o la optimización de la longitud de onda del láser no

eliminen las partículas. Estos incluyen filtros de velocidad, depósito láser fuera del eje y máscaras de sombra de línea de visión.

Además de las partículas expulsadas de los materiales usados como blancos de ablación, también se pueden observar nanopartículas que se forman en la fase gaseosa cuando la presión de fondo es suficientemente alta para la nucleación de partículas heterogéneas. Estas partículas pueden incrustarse en una película de depósito. Si bien la formación de nanopartículas es generalmente indeseable para el crecimiento de películas delgadas, esta nucleación heterogénea en fase gaseosa ha sido explotada intencionalmente en la síntesis y el estudio de nanomateriales, incluidos los óxidos y semiconductores.

Si bien la técnica presenta ventajas y una mayor factibilidad para casi todos los materiales, esto no garantiza el crecimiento de la película de manera estequiométrica, debido a una temperatura elevada y si alguna de las especies de cationes posee altas presiones de vapor (Eason, 2007).

2.2 Nd-YAG Laser

La mayor parte del trabajo de ablación con láser de nanosegundos y picosegundos se realiza con láser de estado sólido pulsado, como el láser de Nd-YAG. Es un granate de itrio y aluminio ($Y_3Al_5O_{12}$) dopado con impurezas de neodimio (Nd^{3+}), su emisión característica posee una longitud de onda de 1064 nanómetros. Este material tiene una excelente estabilidad térmica y propiedades adecuadas tanto para la operación de pulso corto como continuo.

Estos láseres funcionan a partir de lámparas de arco (como lámparas de criptón o xenón) o láseres de diodo. Se ocupan fuentes de alimentación para altos voltajes, E ($\sim 1,000$ V) utilizando condensadores (C) y resistencias (R) (Stafe, 2014).

El resonador esférico (formado a través de dos espejos esféricos M_1 y M_2 , (Figura 5) es una parte importante del dispositivo, ya que tiene dos funciones: hacer que el láser esté alimentado, y limitar el número de frecuencias que puede ser amplificadas. En un resonador, la luz sufrirá múltiples reflexiones antes de salir por uno de los extremos. Entonces, se debe buscar la forma que deben tener los espejos para que la energía quede encerrada dentro del resonador. De esta manera, se habla de un resonador estable, al menos desde el punto de vista de la óptica geométrica, una vez que la luz entra en el resonador se queda atrapada de forma indefinida

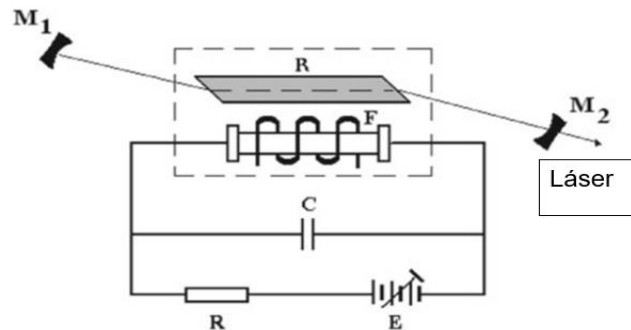


Figura 5. Esquema láser Nd-YAG (Stafe, 2014).

El material activo debe contar con una estructura de niveles adecuada, en el cual se pueda generar una inversión de población, situación en la que el material cuenta con más átomos excitados en alguna banda de absorción que en estado base, contrario al equilibrio termodinámico donde los niveles de menor energía cuentan con una población mayor, el objetivo será crear una inversión y mantenerla. A continuación, los átomos bajan al nivel 2 mediante un proceso rápido descrito por una probabilidad estadística que es inversamente proporcional al tiempo de vida de un nivel más alto. Entre el nivel 2 y el 1 se produce la transición por emisión estimulada donde un fotón incidente provoca la emisión de uno idéntico al primero. El nivel 1, al no ser el estado base, tendrá una población baja, de tal forma que lograr la inversión de población es posible con incluso con poca energía de bombeo, se le conoce como bombeo al proceso que lleva a cabo el incremento en el número de átomos excitados (Kenichi, 1994).

Este sería el proceso ideal, pero es posible que ocurran transiciones prohibidas las cuales provocarían pérdidas en el sistema. Esto se puede mitigar buscando materiales en los que los tiempos de relajación sean los adecuados.

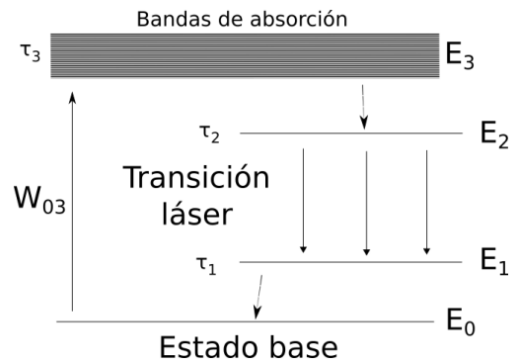


Figura 6. Esquema de 4 niveles de energía. τ es el tiempo de relajación del nivel. W es la tasa de transición del nivel 0 al 3 dado por el bombeo (Alvarez, 2016).

Al operar con un láser, es preferible operar con intensidades altas aun teniendo que trabajar con una señal pulsada. Un ejemplo de ello ha aparecido al tratar la generación de segundo armónico: el proceso depende explícitamente de la potencia de la radiación fundamental, por lo que es interesante lograr pulsos intensos. Una técnica que permite esto es el Q-switch. Consiste en elevar las pérdidas del resonador mediante algún mecanismo, es decir, reducir el factor de calidad Q (es un parámetro adimensional que describe cuán amortiguado es un oscilador o resonador; la energía máxima almacenada en el resonador en un ciclo de oscilación y la energía perdida por radiación del ciclo) hasta el punto en el que el láser no pueda oscilar. De esta manera, la energía de bombeo produce una diferencia de población anormalmente alta. Si de repente se restaura la cavidad al nivel de pérdidas habitual, el material activo se desexcita rápidamente, emitiendo de esta manera un pulso corto e intenso (Alvarez, 2016).

2.3 Técnica de erosión catódica magneto planar

Esta técnica generalmente funciona por medio de plasmas que generan partículas cargadas que pueden acelerarse hacia una superficie. La pulverización es simplemente el proceso de erosión de esa superficie por las partículas energéticas, una especie de bombardeo de iones. El depósito no es más que la acumulación de estos átomos en la superficie de una muestra cercana.

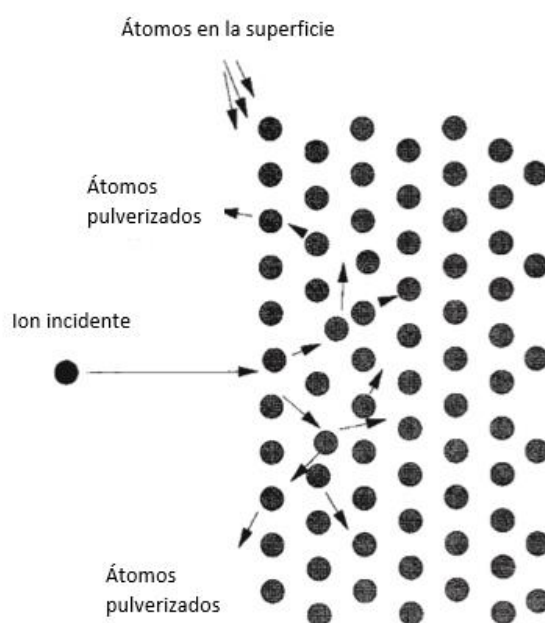


Figura 7. Esquema de proceso físico de erosión (Seshan, 2002).

La pulverización puede ocurrir con prácticamente cualquier especie incidente, incluidos átomos, iones, electrones, fotones y neutrones, así como moléculas y iones moleculares. Para los casos prácticos, la erosión catódica casi siempre utiliza bombardeo de iones, ya sea con iones de gas inerte como Ar^+ y Kr^+ , o pequeños iones moleculares como N_2^+ , O_2^+ , etc. El rendimiento con un ion o un átomo de la misma energía será prácticamente idéntico; La técnica se basa en la transferencia del momento y la energía cinética de la partícula incidente a los átomos de la superficie, y esto es independiente de la carga de la partícula.

Durante el proceso, una partícula incidente impacta los átomos de la superficie o cercanos a la superficie del sólido con suficiente energía para romper enlaces y desalojar átomos (Figura 7). Al número de átomos expulsados por ion incidente se le conoce como rendimiento de pulverización (sputter yield) y se define como:

$$S = \frac{\text{Número de partículas emitidas}}{\text{Número de partículas incidentes}}$$

Es una medida importante de la eficiencia del proceso. Algunos factores que influyen en este parámetro, son la energía de los iones incidentes, sus masas y el ángulo incidente, para los blancos ocupados influye la masa de los átomos constituyentes, la estructura cristalina en la superficie y por ende la energía de enlace del sólido (Kiyotaka, 2012).

Durante el proceso, una partícula incidente impacta los átomos de la superficie o cercanos a la superficie del sólido con suficiente energía para romper enlaces y desalojar átomos (Figura 7). El número de átomos expulsados por ion incidente es el rendimiento de pulverización y es una medida importante de la eficiencia del proceso. Algunos factores que influyen en este parámetro, son la energía de los iones incidentes, sus masas y la de los átomos del blanco y la energía de enlace del sólido.

El proceso físico se puede describir en cuatro rangos de energía generales desde energías cercanas a los enlaces del sólido hasta muchos MeV. El primer rango de energías muy bajas va de unos pocos eV hasta 30-50 eV, los rendimientos en este rango son típicamente menores a 10^{-2} , sin embargo, representan tasas de erosión aún significativas. El segundo rango abarca aproximadamente desde los 40 hasta los 1000 eV, el ion incidente tiene energía más que suficiente para desalojar decenas a cientos de átomos, pero la secuencia de colisión llega a ser errática y depende exactamente de dónde impacta la partícula incidente. Después de esta primera colisión, la partícula incidente y la impactada avanzan hacia el material causando

más y más colisiones. El tercer rango abarca 1 keV a quizás 50 keV, la partícula incidente tiene energía suficiente para romper todos los enlaces entre los átomos en una región esférica alrededor del sitio de impacto. Si bien este régimen generalmente tiene rendimientos más altos, las energías más altas (y voltajes) hacen que sea poco práctico de usar para la mayoría de las aplicaciones de depósito de pulverización catódica a escala industrial. A energías iónicas superiores a 50 keV, la partícula incidente puede viajar en la mayor parte del sólido antes de depositar su energía. Si bien esto puede crear un daño significativo a más de una micra debajo de la superficie, se produce poca o nula pulverización, porque la energía se deposita muy lejos de la superficie. Además, la partícula incidente a menudo queda atrapada o implantada dentro de la muestra (Seshan, 2002).

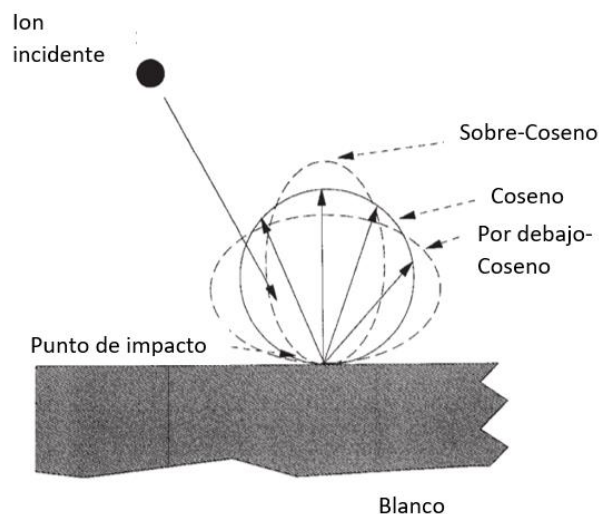


Figura 8. La distribución de emisión angular de los átomos pulverizados para la pulverización catódica (Seshan, 2002).

Los átomos pulverizados difieren de los átomos evaporados en su cinética, debido a la dinámica del proceso de emisión, en general, la energía promedio para los átomos pulverizados es mucho mayor que para los átomos evaporados, y las cualidades de las películas depositadas también serán diferentes. Estos átomos son emitidos desde la superficie en su mayoría con una forma aleatoria, aunque la distribución angular que describen estas partículas se suele representarse como una función coseno.

Dependiendo de la configuración seleccionada para el proceso, es decir, la partícula incidente que se ocupa, las especies en el blanco y la orientación que se seleccione, puede resultar en desviaciones para la distribución que siguen los átomos pulverizados. Esto puede generar ligeros efectos en la dirección de crecimiento o el control de la composición de las películas depositadas (Rosnagel, 1995). En tres dimensiones, esto aparecería como una esfera centrada en el punto de impacto (Figura 8).

En la práctica se utilizan diferentes tipos de configuraciones como el de diodo de corriente directa (DC), diodo de radiofrecuencia (RF), diodo magnetrón, y erosión por haz de iones, Donde la diferencia más significativa es la forma en la que se obtiene el plasma para cada configuración.

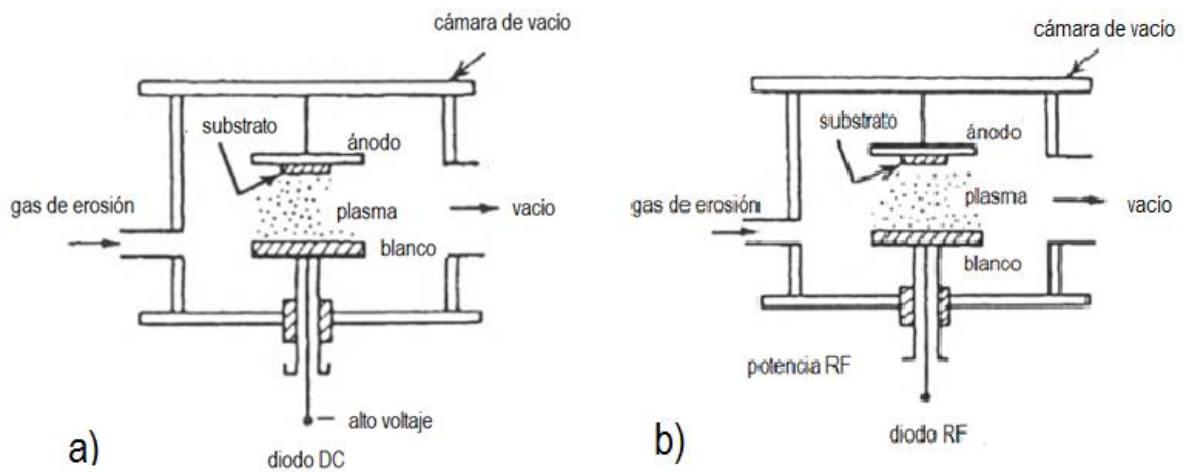


Figura 9. Sistemas de depósito por erosión a) DC; b) RF (Seshan, 2002).

En el caso de diodo de corriente directa (DC) se ocupa el dispositivo más simple para la generación de plasma, es simplemente un ánodo y un cátodo dentro de un sistema de vacío (Figura 9). En las condiciones adecuadas, con cierto voltaje a través de los electrodos y la presión de gas adecuada, el gas se descompondrá en una descarga de plasma. Los iones se aceleran rápidamente y golpean el cátodo, generando en esta colisión (que puede causar erosión), emisión de electrones ocasionales,

conocidos como electrones secundarios, desde la superficie. Estos electrones se aceleran de nuevo obtienen una energía significativa. Esta energía se usa, a través de colisiones con átomos de gas, para formar más iones para mantener la descarga. Los rendimientos de electrones secundarios suelen ser bastante bajos.

Su aplicación actual ha sido limitada por las bajas tasas y la dificultad de bombardear o depositar aisladores. Las bajas tasas se deben a la baja ionización debido a que los electrones secundarios pueden pasar a través del plasma y golpear el ánodo. Lo que significa que no se forman nuevos iones. Esto limita el flujo de corriente neto y, por lo tanto, la tasa de pulverización catódica. El proceso también empeora con voltajes cada vez más altos; el aumento de la potencia o las dimensiones de la herramienta no da como resultado un aumento de las tasas. Además, los plasmas de diodos convencionales no se pueden operar si la superficie del cátodo es aislante debido a la acumulación inmediata en la superficie de carga de iones positivos. Este sería el caso si el cátodo fuera en sí mismo un aislante, o si el cátodo se usara en un gas como el oxígeno que podría aislar la superficie del cátodo. El resultado en cualquier caso son corrientes de descarga extremadamente bajas y muy poca erosión.

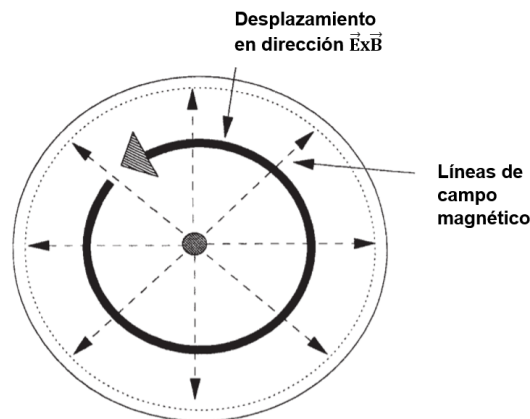


Figura 10. La configuración del campo magnético para un cátodo magneto planar circular (Seshan, 2002).

La configuración diodo de radiofrecuencia (RF) es visualmente lo mismo (Figura 9). La única diferencia real es que, la fuente de alimentación funciona a alta frecuencia. La frecuencia más común es 13.56 MHz, donde el cátodo y el ánodo se invierten eléctricamente. Esto elimina la acumulación de carga en una superficie aislante, por lo tanto, permite que los aislantes se pulvericen, también funciona con metales en entornos reactivos. Una segunda ventaja es que la oscilación de campos en el plasma produce un movimiento adicional de electrones dentro del plasma. Descrito en algunas ocasiones como "surf" de electrones en las ondas de campo eléctrico en el plasma. El resultado es que la probabilidad de una colisión ionizante aumenta para un electrón secundario dado, y esto da como resultado un aumento en la densidad del plasma. Este aumento de densidad da como resultado una corriente de iones más alta hacia el cátodo y un proceso de pulverización catódica más rápido.

En cuanto al magnetrón, que originalmente son tubos utilizados para generar energía de microondas para aplicaciones de radar. Se pueden utilizar haciendo uso del mismo efecto para hacer un cátodo de pulverización extremadamente eficiente, utilizado para la mayoría de las aplicaciones de erosión catódica. Estos cátodos funcionan ya sea en modo RF o DC. Un magnetrón usa un campo magnético estático configurado en la ubicación del cátodo. El campo magnético se encuentra paralelo a la superficie del cátodo donde los electrones secundarios que se emiten desde el cátodo debido al bombardeo de iones están obligados por este campo magnético a moverse en una dirección perpendicular tanto al campo eléctrico (normal a la superficie) como al campo magnético. Esto produce un movimiento cicloidal y el centro de esta órbita se desplaza en la dirección $\vec{E} \times \vec{B}$ con una velocidad de \vec{E}/\vec{B} , donde \vec{E} y \vec{B} denotan el campo eléctrico en la descarga y el campo magnético superpuesto de manera transversal, respectivamente. Esta deriva hace que los electrones se muevan paralelos a la superficie del cátodo en una dirección a 90 grados del campo magnético. Si el campo magnético está configurado correctamente, se puede organizar para cerrarse sobre sí misma, formando un circuito de corriente de electrones secundarios (Figura 10). El resultado de esta

configuración es un plasma extremadamente denso, lo cual lleva a incrementar la densidad de corriente en el cátodo blanco, incrementando la rapidez de erosión.

Los magnetrones vienen en muchos diseños físicos, aunque cada uno se basa en el criterio único de un circuito de ruta cerrada para electrones secundarios. En la práctica son más utilizados dos tipos de sistemas de erosión con magnetrón. Uno cuenta con un magnetrón plano y el otro con un magnetrón cilíndrico (Figura 11) (Seshan, 2002).

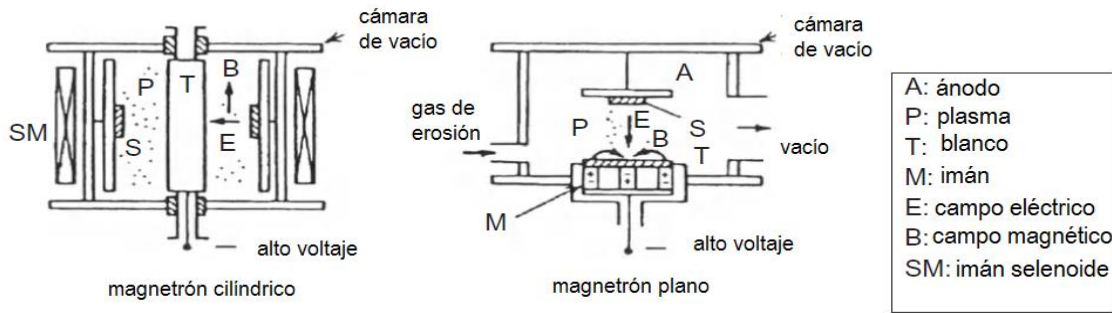


Figura 11. Sistema de depósito de erosión con magnetrón (Seshan, 2002).

2.4 Difracción de rayos X

Un difractómetro de rayos X nos permite obtener datos de intensidad de un haz de rayos x difractado en función del ángulo por medio de dos ejes de rotación, eje 2θ y el eje ω , para satisfacer la ley de Bragg a través de una longitud de onda conocida. Dicha ley está basada en el fenómeno de difracción dado por ondas dispersadas que se encuentran en fase, dado que estos se hacen incidir en átomos que se encuentran agrupados de forma periódica y ordenados (cristales) que difractan el haz produciendo interferencia, tanto constructiva como destructiva. Los componentes básicos (Figura 12) son los siguientes:

- Tubo de rayos X: consiste en una lámpara de vacío en cuyo interior se encuentra un filamento de tungsteno y un blanco metálico. Entre el filamento

y el blanco hay un potencial elevado que acelera los electrones emitidos por el filamento y los hace chocar contra el blanco. Debido a la colisión de los electrones se emite un espectro de rayos X con ciertas líneas de alta intensidad características del material del blanco y de la tensión de aceleración utilizada. En los difractómetros corrientes el blanco es de cobre y las líneas de emisión más intensas son el doblete $K\alpha_{1,2}$.

- Óptica primaria de acondicionamiento del haz: el haz de rayos X emitido por el tubo no es monocromático (dispersión espectral) y tiende a ensancharse a medida que avanza (divergencia angular). La óptica primaria se encarga de eliminar todas las componentes espectrales del haz excepto la línea de emisión que más interese y elimina la divergencia angular. Su funcionamiento se basa en un sistema de reflexiones múltiples sobre cristales de alta calidad cristalina.

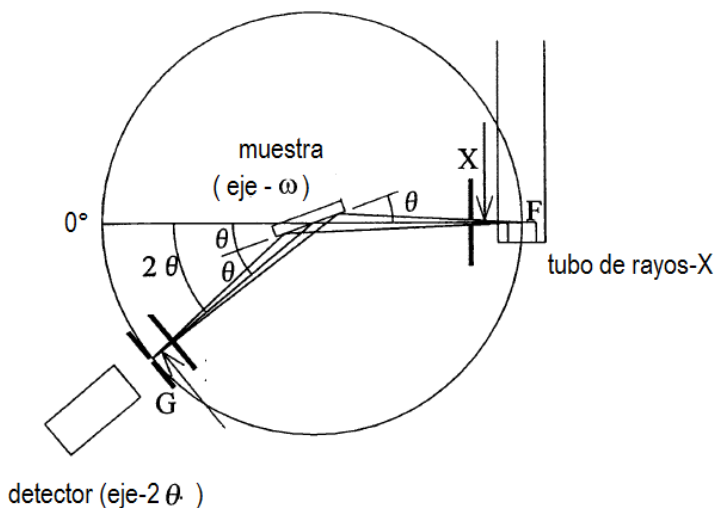


Figura 12. Esquema de un difractómetro (Waseda, 2011).

- Portamuestras: es una pieza desmontable sobre la que se coloca la muestra. Está montada sobre un conjunto de goniómetros que permiten alinear correctamente la muestra respecto al haz incidente y rotar la muestra durante el experimento.

- **Detector:** se encarga de registrar la intensidad difractada por la muestra. Generalmente es un detector de centelleo, capaz de medir con gran linealidad en un gran rango dinámico y con bajo ruido de fondo. Está montado sobre un goniómetro que permite su alineación respecto al haz y girarlo durante el experimento concéntricamente a la rotación de la muestra.
- **Rendijas:** a lo largo del recorrido del haz se pueden colocar distintas rendijas. En la configuración más simple se usa una rendija a la salida de la óptica primaria para ajustar la sección del haz incidente al tamaño de la muestra y otra rendija se sitúa frente al detector para disminuir el ruido.

Tres de estos componentes se encuentran en la circunferencia de un “circulo”, conocido como circulo de enfoque. Durante el curso de las mediciones el eje 2θ gira dos veces más que el eje ω , esta configuración recibe comúnmente el nombre $\text{scan } \theta/2\theta$. Dicha geometría de medición es la que se usa con mayor frecuencia, la muestra debe exhibir preferentemente una superficie plana, este tipo de análisis también se puede aplicar a la investigación de películas delgadas, especialmente si la capa es policristalina y se ha depositado sobre un sustrato plano como suele ser el caso.

Se denomina indexación de patrón de difracción de rayos-X al análisis de los datos de difracción. Para realizar el análisis estructural de los datos obtenidos es necesario calcular la posición e intensidad de los ángulos de dispersión 2θ , correspondientes a la localización de los picos de difracción. Debido a que las mediciones se realizan bajo control de una computadora, Estos resultados obtenidos pueden ser comparados con una biblioteca con patrones de difracción de especies conocidas y de esta manera obtener la especie o estructura de la cual se trata (Waseda, 2011).

2.5 Espectroscopía Raman

Cuando un líquido transparente, gas o cristal es iluminado con un rayo de luz monocromática de número de onda $\bar{\nu}_0$, la mayor parte de la luz incidente es

transmitida sin cambio, mientras que una pequeña porción es dispersada de la dirección de la propagación original. El análisis espectral de la luz muestra que, además de la luz dispersada sin cambio en el número de onda de la luz incidente (Dispersión Rayleigh), esta contiene componentes discretos de números de onda alterados. En general, aparecen pares de líneas en el espectro con números de onda posicionados de manera simétrica con respecto a la línea de dispersión Rayleigh, $\nu = \bar{\nu}_0 \pm \bar{\nu}_M$, donde el número de onda $\bar{\nu}_M$ corresponde a la transición rotacional o vibracional entre niveles de energía en el sistema molecular. La aparición de estos números de onda alterados es el llamado efecto Raman o dispersión Raman.

En el caso de los sólidos la dispersión Raman, la dispersión inelástica de la radiación electromagnética (fotones), crea o aniquila excitaciones elementales. Las excitaciones elementales pueden, entre otras, ser fonones, plasmones, excitones o fluctuaciones de spin. Este fenómeno ha llevado al desarrollo de la técnica de espectroscopia Raman usada en química y física de la materia condensada para estudiar estos modos de baja frecuencia, durante los análisis generalmente se usa un láser en el rango de luz visible, el infrarrojo cercano o el rango ultravioleta cercano.

La dispersión Raman es un efecto muy débil y es siempre acompañado de una dispersión Rayleigh con una intensidad de 3 a 5 órdenes de magnitud mayor, además hay que tomar en cuenta que la que la dispersión Raman por sí misma es solamente alrededor de 10^{-4} a 10^{-3} de la intensidad de la radiación incidente (Keresztury, 2002). Estos nuevos componentes aparecen en el espectro con número de onda desplazados, las bandas Raman con números de onda menores a los incidentes ($\bar{\nu}_0 - \bar{\nu}_M$) se conocen como líneas Stokes, mientras que las que aparecen con números de onda más altos ($\bar{\nu}_0 + \bar{\nu}_M$) como líneas Anti-Stokes.

El efecto Raman es tratado con un enfoque mecánico cuántico como una perturbación o de manera clásica como un cambio microscópico en la susceptibilidad

eléctrica, también existe un tratamiento parcial que refina la descripción clásica usando los resultados de la mecánica cuántica en la descripción de las moléculas, mientras que la radiación es descrita de manera clásica. Entonces, para la interacción de la luz con la materia, la radiación electromagnética es considerada una fuente de perturbación del sistema molecular. Este tratamiento reproduce resultados correctos para la mayoría de los procesos espectroscópicos incluyendo absorción, emisión y dispersión Ryleigh y Raman.

La dispersión en un sólido surge de un acoplamiento lineal del campo eléctrico con el sistema electrónico del sólido. El cristal responde a la perturbación con un cambio en la polarizabilidad χ , lo cual describe un cambio en la susceptibilidad eléctrica por una excitación en el cristal. En mecánica cuántica el análogo de la polarizabilidad es el tensor Raman, para determinarlo en una vibración particular en el sólido se lleva a cabo una expansión en serie en las coordenadas normales X , el segundo término de esta expansión define el tensor Raman de primer orden

$$\chi = \chi^0 + \left(\frac{\partial \chi}{\partial X} \right) X$$

Los tensores en general son operadores que describen propiedades físicas responsables por la conexión entre cantidades vectoriales que son usualmente representados por matrices, en este caso se puede considerar que este tensor describe la flexibilidad de la nube de electrones, la facilidad con la que esta puede deformarse o desplazarse bajo la influencia de un campo eléctrico externo para producir un dipolo eléctrico, cualquier transición directa entre niveles energéticos está acompañada por la emisión o absorción de radiación si el momento dipolar en este proceso es diferente de cero.

La fracción de luz dispersada en una determinada dirección con un elemento pequeño en el ángulo sólido $d\Omega$ es denominada sección transversal diferencial Raman y viene dada por

$$\frac{dS}{d\Omega} \approx \left(\frac{\omega_i}{c}\right)^4 \frac{V}{(4\pi)^2} (n+1) |\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{R} \cdot \mathbf{e}_s|^2$$

En donde V es el volumen dispersado, \mathbf{R} es el tensor Raman, ω_i es la longitud de onda incidente de luz, n es el factor Bose que describe el número de partículas en un mismo estado dado. La simetría del tensor Raman determina los modos vibracionales permitidos en una configuración particular de dispersión, Los vectores del campo eléctrico de la luz incidente y la luz dispersada se expresan como \mathbf{e}_i y \mathbf{e}_s , respectivamente y definen la configuración de dispersión con respecto los ejes del cristal. Como por ejemplo en la notación usual $z(x, x)\bar{z}$ significa que la luz incidente se propaga sobre el eje z y es polarizada sobre el eje x , y la polarización de la luz dispersada es analizada de nuevo paralela a x mientras se propaga en la dirección menos z (geometría de retrodispersión).

En el caso de los superconductores de alta temperatura, las excitaciones se han observado y estudiado a fondo, por lo que la dispersión Raman ha contribuido de manera significativa a su comprensión. El mecanismo de dispersión Raman (Figura 13) incluye tres pasos:

- El campo externo se acopla con el sistema electrónico del sólido. Simultáneamente con la absorción de la luz incidente, se produce un par electrón-agujero y el sistema electrónico cambia de su nivel inicial a un nivel intermedio virtual.
- La transición del par electrón-agujero a otro estado produce un fonón u otra excitación elemental.
- La recombinación del par electrón-agujero crea el fotón disperso.

Desde el descubrimiento de este efecto por C.V. Raman en 1928, los experimentos en sólidos avanzaron con la llegada de láseres y detectores cada vez más sensibles. Estos desarrollos en tecnología compensaron las señales más débiles de los volúmenes de dispersión más pequeños. En el caso de los superconductores de alta

temperatura crítica, la dispersión Raman ha abordado casi todos los aspectos de la superconductividad de alta T_c debido a su versatilidad experimental y al acoplamiento de las excitaciones elementales a pares de electrones-hueco. Es de suma importancia pues se pueden estudiar los efectos de los parámetros externos sobre la superconductividad. En el caso de muestras pequeñas se analizan de forma no destructiva a bajas temperaturas, bajo el efecto campos eléctricos o magnéticos, en función de la energía de excitación, y bajo alta presión.

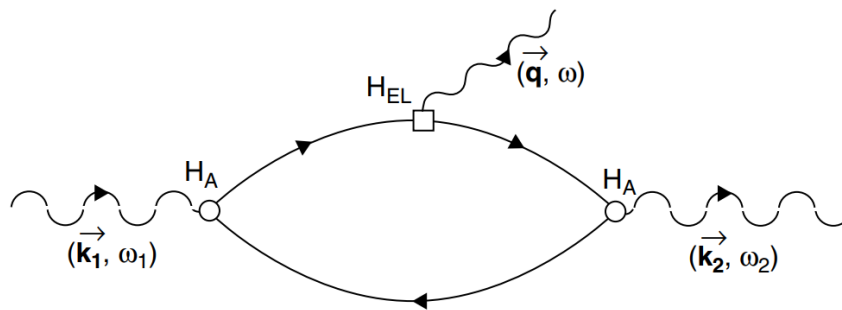


Figura 13. Diagrama de Feynman para dispersión Raman de un fonón (Stokes). k_1 , ω_1 y k_2 , ω_2 son las frecuencias y los vectores de ondas de fotones dispersos e incidentes, q y ω son de la excitación elemental creada. H_A y H_{EL} son las interacciones de los electrones con la radiación y la red, respectivamente (Chalmers, 2002).

Otros métodos para estudiar las vibraciones en los superconductores son el infrarrojo lejano y la espectroscopía de neutrones inelástica. Estos son útiles para estudiar las vibraciones activas infrarrojas (IR) y para investigar la dependencia del vector de onda de los fonones en la zona de Brillouin. Su desventaja es que se necesitan muestras relativamente grandes para obtener datos precisos.

Las investigaciones de dispersión Raman pueden clasificarse de acuerdo con los fenómenos físicos que abordan o los aspectos sobre los que proporcionan información, es decir, caracterización. Este último, se divide en la determinación de la composición, en particular el contenido de oxígeno, la detección de fases extrañas,

la orientación y el grado de epitaxia. La física fundamental que tiene relación con la superconductividad, está enfocada en la interacción de la red y los electrones y también aborda la interacción electrón-fonón en los materiales de alta T_c . El gap relacionado con la superconductividad también se puede medir a través de la dispersión electrónica directa, un tema de gran controversia en los últimos años y muy importante para la simetría del parámetro de orden y, por lo tanto, del mecanismo de acoplamiento (Chalmers, 2002).

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo general

Obtener películas de superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ sobre sustratos de Si/ZnO para su posible aplicación en cintas superconductoras.

3.2 Objetivos específicos

- Fabricar blancos cerámicos superconductores de $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sb}_{0.06}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ por el método de reacción en estado sólido.
- Obtener películas de ZnO por la técnica de erosión catódica magneto planar, sobre sustratos de silicio.
- Depositar películas de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$ por medio de PLD sobre las películas de ZnO obtenidas previamente.
- Caracterizar estructuralmente las heteroestructuras obtenidas.

4. METODOLOGÍA

4.1 Obtención de sólido superconductor $\text{Bi}_{1.6}\text{Pb}_{0.4}\text{Sb}_{0.06}\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ mediante la técnica de reacción en estado sólido.

Se llevó a cabo la obtención del superconductor Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O por reacción en estado sólido o ruta cerámica. La cual consistió en realizar una mezcla de polvos de alta pureza de los siguientes reactivos Bi_2O_3 (99.9 %), PbO (99.9 %), Sb_2O_3 (99.9 %), SrCO_3 (99.9 %), CaCO_3 (99 %) y CuO (99 %). Con la finalidad de llegar a la composición nominal Bi:Pb:Sb:Sr:Ca:Cu = 1.6:0.4:0.06:2:2:3, la impurificación con Pb y Sb busca la estabilización de la fase 2223 con la mayor temperatura crítica (Sánchez, 2016). El siguiente paso consiste en obtener una mezcla homogénea de los polvos, para lo cual se usó un mortero de ágata en el cual se realizó la homogenización de los polvos por 40 min usando alcohol isopropílico como lubricante seguido de una molienda adicional en un molino de bolas por 30 min.

A continuación, se aplicó un proceso de calcinación a los polvos para obtener el material reactivo, descomponiendo así los carbonatos en óxidos. El proceso de calcinación consistió en tres ciclos de calentamiento con una duración de 12 horas a una temperatura de 1073 K, entre cada ciclo de calentamiento se realizó una molienda adicional de 30 min en un molino de bolas, en total el polvo fue sometido a tres procesos de calentamiento a 1073 K y dos moliendas adicionales, esto con la finalidad de asegurar la conversión total en el producto deseado y un tamaño de los polvos adecuados para el siguiente paso.

Los polvos fueron sometidos a una compresión en un dado de acero inoxidable con un diámetro de una pulgada donde se les aplicó una presión de 2100 psi, obteniendo una pieza compactada en verde con cierta consistencia mecánica para

poder ser manipulada, por último, se le aplicó un proceso de sinterización que se realizó a una temperatura de 1128 K por un periodo de 140 h.

4.2 Obtención de sustratos de ZnO por la técnica de erosión catódica magneto planar.

Sobre sustratos de silicio se llevó a cabo el depósito de una película de ZnO que desempeñaría la función de buffer para la siguiente película delgada de superconductor, los parámetros para la obtención de los sustratos de ZnO fueron los siguientes, potencia de 50 W, una presión de trabajo de 5.3 mTorr, temperatura de sustrato de 300 °C, un flujo de argón de 10 centímetros cúbicos estándar por minuto y un tiempo de pulverización de 75min.

4.3 Obtención de películas delgadas por ablación laser

Una vez obtenidas las películas de ZnO, se obtuvieron películas de BSCCO mediante la técnica de depósito por láser pulsado usando un láser Nd-YAG ($\lambda=532\text{nm}$) operando a una frecuencia de disparo de 10 Hz, a temperatura ambiente y con una distancia de 2.5 cm entre el blanco y el sustrato dentro de la cámara de vacío a una presión aproximada del orden de 2×10^{-5} torr, por un tiempo de 20 min. (Sajjadi, 1993).

4.4 Tratamiento Térmico

Al finalizar el depósito de las películas delgadas se sometieron a dos diferentes vías en el tratamiento térmico, la primera de ellas evaluando diferentes temperaturas, 5 películas delgadas, con un rango de temperaturas de 400 °C a 800 °C obteniendo muestras cada 100 °C durante un tiempo de 10 minutos, la precisión en las muflas es una limitante importante, el tratamiento se realizó con exposición a aire y con un enfriamiento lento. La siguiente vía consistió de 3 muestras a 800 °C con tiempos de 10 min, 13 min y 16 min.

4.5 Caracterización

Los blancos superconductores obtenidos por reacción en estado sólido se sometieron a un enfriamiento con nitrógeno líquido y con la aproximación de un imán se evaluó la presencia de efecto Meissner. Las propiedades estructurales de las películas delgadas se evaluaron mediante espectroscopia Raman, difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido.

5. RESULTADOS

5.1 Pruebas Meissner

La pastilla superconductora obtenida por reacción en estado sólido fue sometida a un baño de nitrógeno líquido el cual posee una temperatura de ebullición de 77 K a una atmosfera de presión, sobre esta misma se posó un pequeño fragmento de imán, acercándolo lentamente con el uso de un par de pinzas, entre las dos piezas se presentó repulsión y en algunas configuraciones de posición de estas dos mismas piezas, se observó el fenómeno de levitación y anclaje como se observa en la figura 14. Teniendo en cuenta este resultado podemos inferir que la pastilla obtenida se encuentra conformada por dos posibles estructuras, la primera siendo $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ con una temperatura crítica de 80 K y por $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ con una temperatura crítica de 110 K.



Figura 14. Levitación de imán sobre blanco superconductor enfriado con nitrógeno líquido.

La explicación cualitativa de este fenómeno yace en los vórtices superconductores, el efecto aparece cuando un superconductor es enfriado en la presencia de un campo magnético o una vez enfriado hasta su T_c , se aproxima un imán lo suficientemente fuerte para que el campo penetre la muestra, dicho campo es atrapado en su estructura generando vórtices descritos físicamente como “objetos” cilíndricos alrededor de los cuales circulan pequeñas corrientes superconductoras y a través de estos fluyen fluxones (cuanto de flujo magnético). En su centro existen

cero electrones superconductores los cuales aumentan hasta llegar a una densidad máxima en una distancia igual a una longitud de coherencia ξ , interpretada como la distancia promedio entre dos electrones en un par de Cooper, en el centro se alcanza también un máximo de campo magnético B que disminuye a cero dentro de una longitud de penetración λ_L .

En este caso el imán es sometido a fuerzas de reacción cuando este se mueve a zonas donde el campo magnético no se mantiene topológicamente igual, la suspensión y estabilidad lateral se mantiene siempre y cuando se conserve la cantidad de flujo llevado por el “último vórtice”. Cuando la muestra deforma las líneas externas de campo magnético ocasiona un aumento en la energía del sistema y en cierto sentido los vórtices actúan como resortes (Philippe, 2017).

5.2 Espectroscopia Raman de películas delgadas

Para la familia de superconductores $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$ tres fases han sido identificadas: $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ cercana a una fase ortorrómbica con un grupo espacial A_{2mm} (centrada en las bases) con una T_c de ~ 22 K, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ cercana a una fase pseudo-tetragonal con un grupo espacial $I4/mmm$ y una $T_c \sim 85$ K y la tercera fase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_3\text{O}_{10}$ también con una fase pseudo-tetragonal con una $T_c \sim 100$ K. (Thomsen, 2002).

Las tres estructuras difieren básicamente en la cantidad de capas de CuO_2 por celda unidad y la existencia de Ca que separa dichas capas, al compartir características similares los espectros Raman tienden a ser casi idénticos. Las dificultades emergen por la existencia de complicadas distorsiones atómicas en los sitios de simetría en la celda unidad, sumado a modulaciones de la superestructura que pueden ser casos inconmensurables, donde se puede perder toda simetría de traslación en una dirección en particular.

En el material con una capa de CuO_2 los modos A_{1g} se componen de las vibraciones simétricas en el eje c de los átomos en las capas de BiO y SrO (Bi , Sr , O_{Bi} , O_{Sr}). En

la fase del superconductor con dos capas y tres capas de CuO_2 los átomos de Cu y O se vuelven activos en Raman por lo que contribuyen con más modos A_{1g} y los átomos extra de O dan lugar a los modos B_{1g} así como a vibraciones fuera de fase.

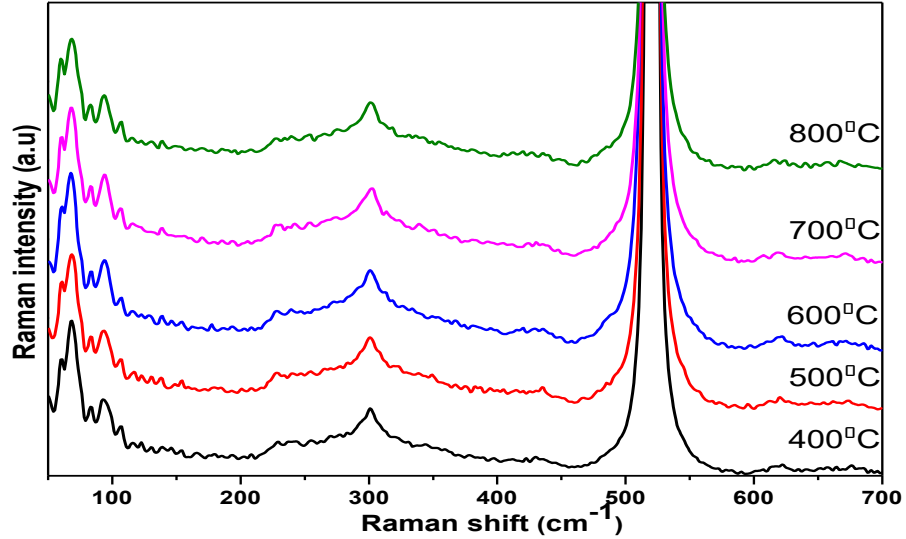


Figura 15. Espectros Raman de películas delgadas con diferentes temperaturas en tratamiento térmico.

En la figura 15 se muestran los espectros Raman de 5 películas de BSCCO obtenidas por ablación láser, sometidas a diferentes temperaturas de tratamiento térmico posterior al depósito sobre ZnO, una segunda vía de obtención se llevó a cabo usando diferentes tiempos durante el tratamiento térmico, los resultados se pueden visualizar en la figura 16 de tres muestras.

En la figura 15 podemos observar en la zona de baja frecuencia dos bandas adyacentes a 60 cm^{-1} y a 68 cm^{-1} con una mayor intensidad esta segunda banda, en estas líneas los fonones pueden ser asignados a vibraciones A_{1g} de átomos de Bi en las fases Bi_{2212} y Bi_{2201} respectivamente (Liu, 1992). En la figura 16 estas mismas bandas se encuentran presentes, pero con el aumento de tiempo en el tratamiento térmico se puede observar una disminución en la intensidad de la señal

a 68 cm^{-1} , lo cual puede ser un indicador del aumento de fase Bi_{2212} conforme un tiempo mayor de recocido.

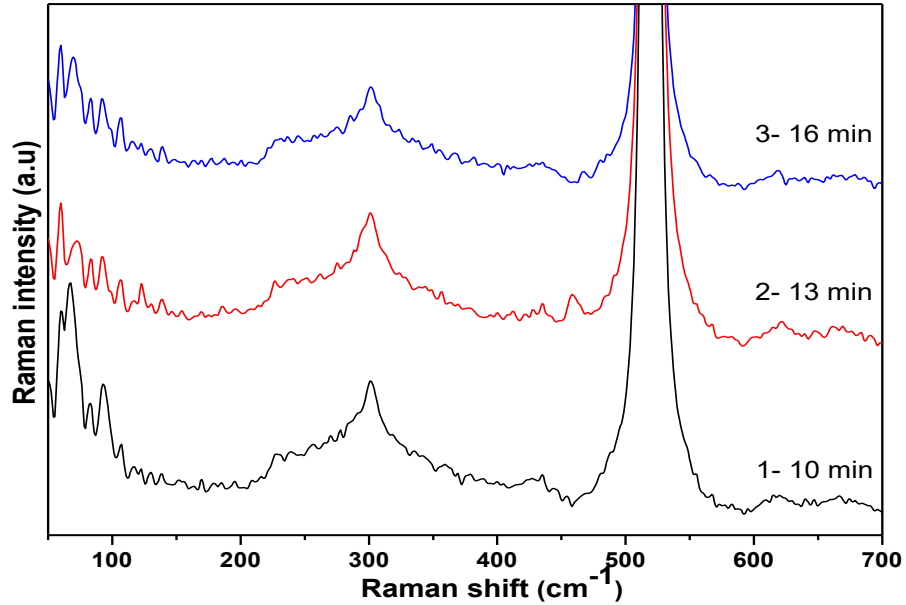


Figura 16. Espectros Raman de películas delgadas con diferentes tiempos en tratamiento térmico.

En esta misma zona de baja frecuencia se encuentran dos señales de baja intensidad a 83 cm^{-1} y a 93 cm^{-1} , la asignación tentativa para estos fonones son vibraciones fuera de fase de Bi o pequeñas cantidades de material Bi_2O_3 sin reaccionar, tomando como referencia los espectros Raman de los óxidos iniciales en el sistema Bi-Ca-Sr-Cu-O (Popovic, 1998). La línea a 106 cm^{-1} se atribuye al modo B_{1g} de los átomos de Bi causados por distorsión en las capas de BiO.

Para un átomo más ligero como lo es el Sr los modos de vibración esperados rondan los 150 cm^{-1} , sin embargo, no hay asignación posible en este rango de actividad, pero las anchas líneas alrededor de 227 cm^{-1} pueden corresponder a modos de vibración en átomos de Sr. Partiendo del hecho que la longitud en los

enlaces O-Sr-O en el plano SrO es mayor que en el eje C, por lo que se puede predecir una frecuencia mayor en este modo A_g .

Para las líneas de mayor frecuencia los fonones son atribuidos a vibraciones de modos B_{1g} correspondientes a átomos de oxígeno fuera de fase, se han reportado picos en Bi_{2212} cercanos a 293 cm^{-1} y en 252 cm^{-1} para la fase Bi_{2223} , resultados obtenidos también a partir de películas delgadas, las diferencias entre las fases se deben a los distintos enlaces que se forman al existir una cantidad distinta de planos de CuO_2 y Ca (Holiastou, 1997). Aunque en los espectros Raman presentan actividad cercana a esta zona, la asignación tentativa para el pico ubicado en 301 cm^{-1} es de fonones correspondientes a silicio (Iatsunskyi, 2014). Por último, se observan picos muy débiles ubicados a 434 cm^{-1} y 624 cm^{-1} modos de vibración en átomos de O_{Sr} y O_{Bi} , una asignación generalmente aceptada (Liu, 1992).

5.3 Microscopia Electrónica de Barrido de Películas Delgadas de BSCCO

Las micrografías obtenidas mediante, microscopia electrónica de barrido, se muestran a continuación, las figuras identificadas como número 17 hasta el número 19 muestran las películas ZnO/BSCCO cuya vía de obtención consistió de diferentes tiempos durante el tratamiento térmico, mientras que las figuras número 20 a número 24 muestran los resultados de la vía de obtención con diferentes temperaturas durante el tratamiento térmico.

En general podemos observar en los resultados una de las pocas limitaciones de la técnica de ablación laser, siendo la aglomeración de partículas en la superficie y la irregularidad de los espesores obtenidos (Loaiza, 2021). En la Figura 17 se observan los resultados de la muestra sometida a un tiempo de 10 min durante el tratamiento térmico, la morfología superficial tiene un resultado particular con respecto a todas las demás muestras, se aprecia una estructura geométrica parcialmente definida que podría ser resultado del crecimiento de una fase tetragonal, la formación de los cristales parte de zonas brillantes no homogéneas

en la película que actúan como centros de nucleación, la estructura presenta un crecimiento horizontal con respecto a la superficie, cuyas dimensiones van desde los 50 micrómetros hasta los 140 micrómetros aproximadamente.

Para la muestra 2 y 3, con tiempos de 13 min y 16 min respectivamente, la morfología presenta una apariencia similar a las muestras sometidas a diferentes temperaturas, se distinguen zonas brillantes donde se observa la formación de estructuras en forma de láminas rodeadas por cristales más pequeños, los límites de grano son irregulares y podrían tener un impacto negativo en propiedades como la morfología de la película en este rango del análisis.

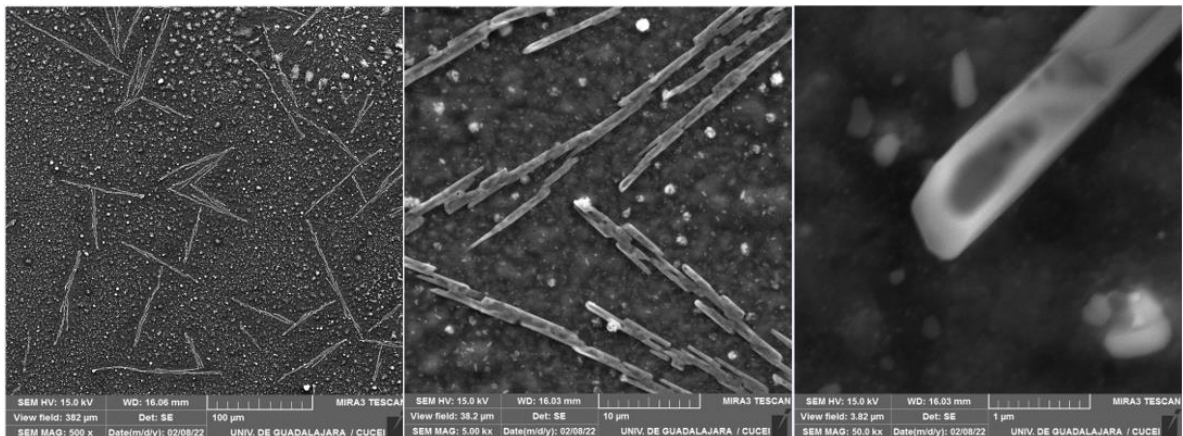


Figura 17. Micrografía obtenida por MEB correspondiente a la película de BSCCO, muestra 1 con tratamiento térmico tiempo de 10 min.

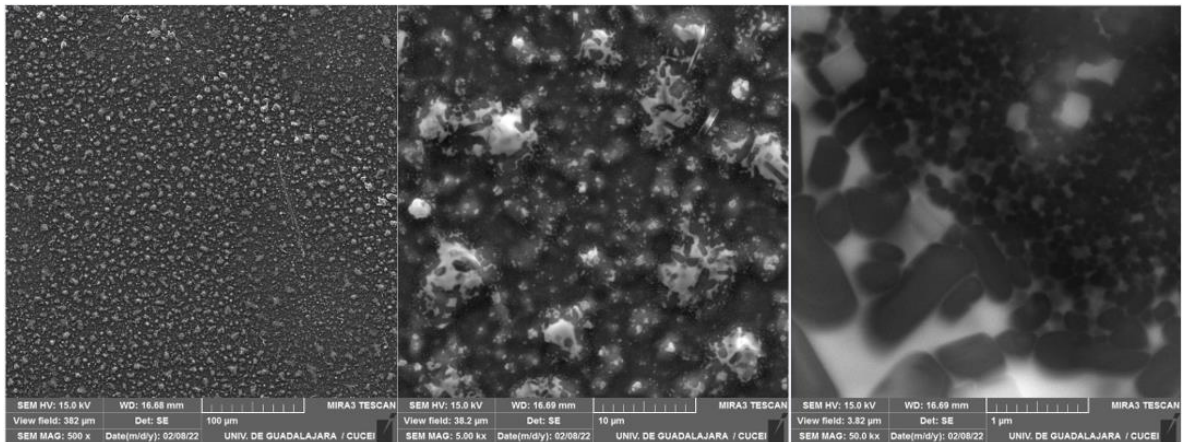


Figura 18. Micrografía obtenida por MEB correspondiente a la película de BSCCO, muestra 2 con tratamiento térmico tiempo de 13 min.

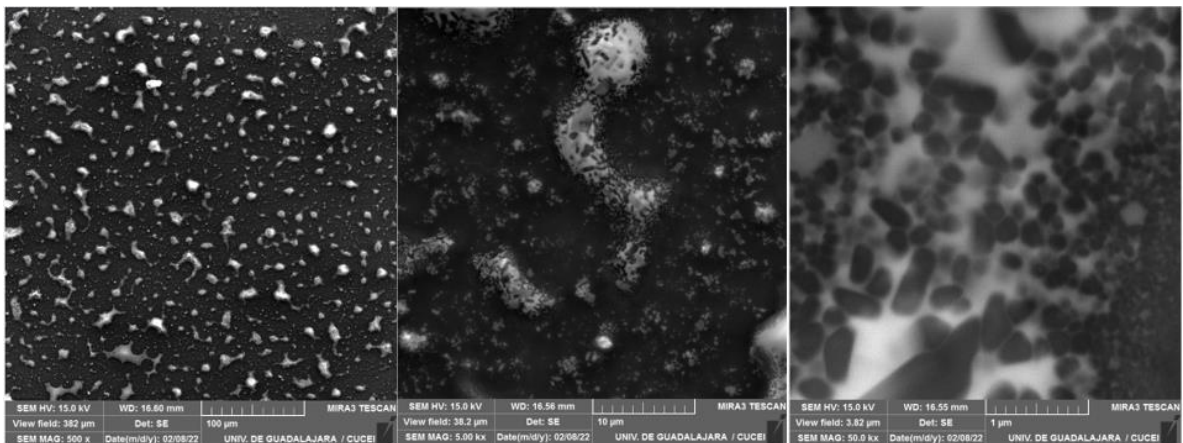


Figura 19. Micrografía obtenida por MEB correspondiente a la película de BSCCO, muestra 3 con tratamiento térmico tiempo de 16 min.

En cuanto a los cambios morfológicos durante la exposición de los diferentes tratamientos térmicos, en las figuras 20 a 24 podemos observar cúmulos de diferentes tamaños en toda la superficie en los que en las partes centrales de los mismos se presenta formación de cristales, paquetes en forma de láminas o placas con dimensiones alrededor de 1 micrómetro a los 3 micrómetros; estas características se mantienen prácticamente iguales hasta los 600 °C, en la figura 24 en la imagen central se puede observar un tamaño mayor en estas placas o laminas que crecen en direcciones aleatorias en la superficie, que van desde los 5

micrómetros a los 8 micrómetros aproximadamente, presumiblemente podría tratarse de cristales de la fase Bi_{2201} en la que su grado de crecimiento se mantiene prácticamente nulo desde los 400 °C hasta los 600 °C, por encima de los 600 °C y cercano a los 700 °C existe un aumento en el grado de crecimiento de los cristales Bi_{2201} y por encima de los 800 °C la formación de la fase Bi_{2212} y Bi_{2223} se puede llevar a cabo a expensas de las fases anteriores presentes, en la muestra sometida a 800 °C no se observa una estructura similar a la muestra uno a pesar de tener parámetros similares durante su obtención (Matheis, 1993).

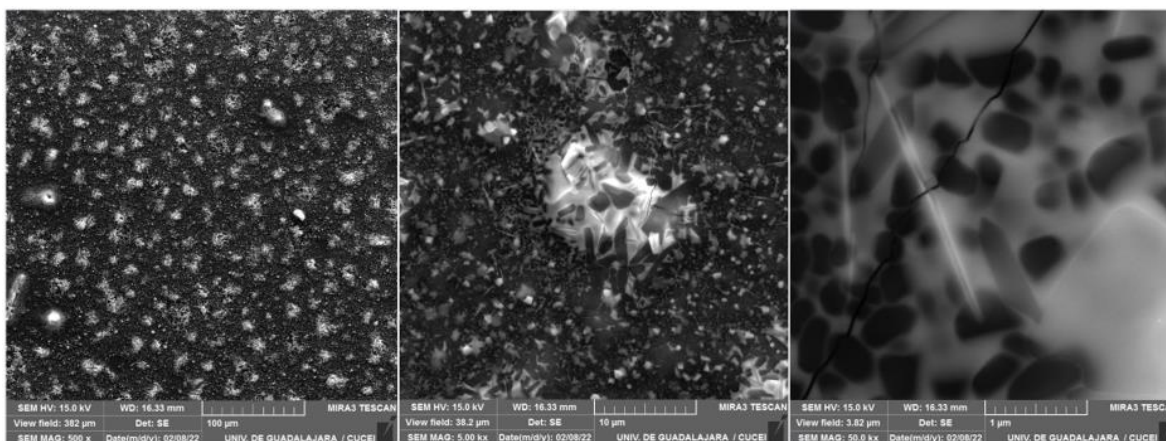


Figura 20. Micrografía obtenida por MEB correspondiente a la película de BSCCO, muestra con tratamiento térmico a 400 °C.

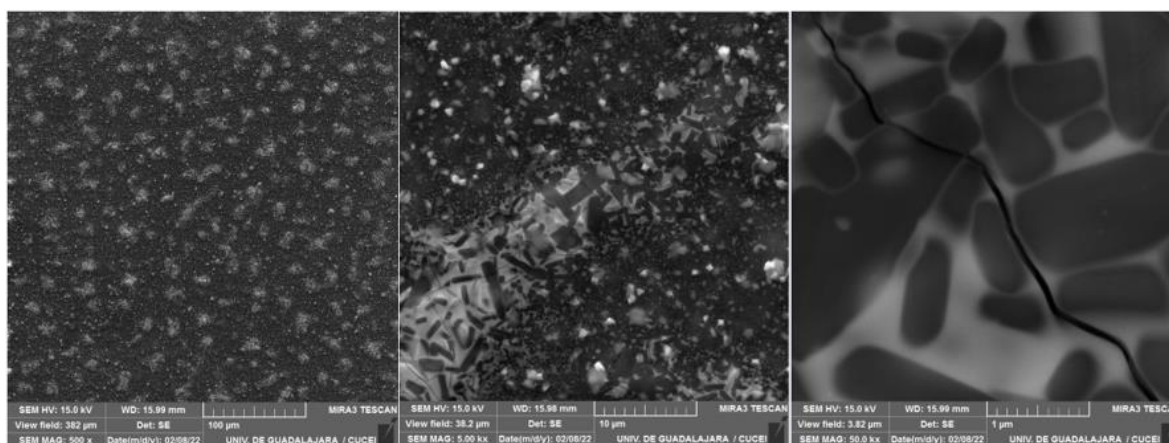


Figura 21. Micrografía obtenida por MEB correspondiente a la película de BSCCO, muestra con tratamiento térmico a 500 °C.

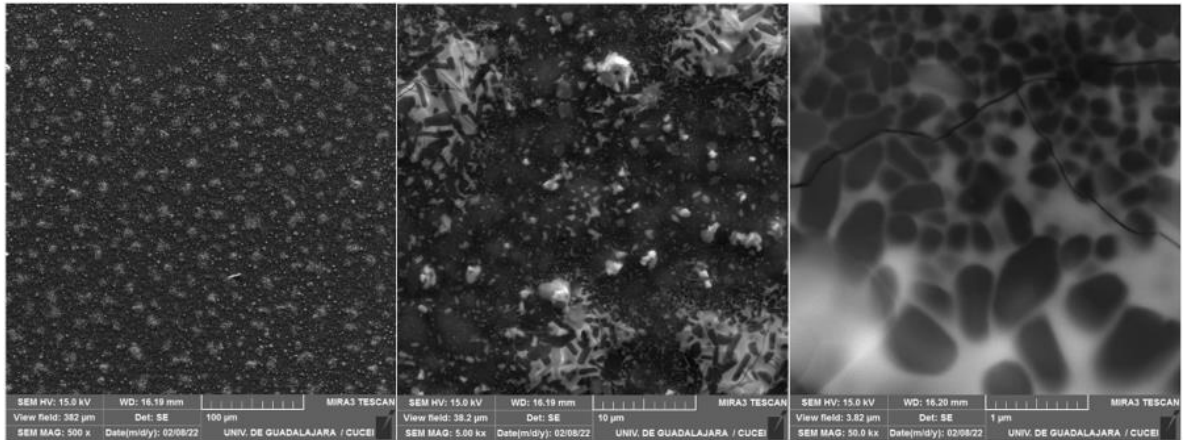


Figura 22. Micrografía obtenida por MEB correspondiente a la película de BSCCO, muestra con tratamiento térmico a 600 °C.

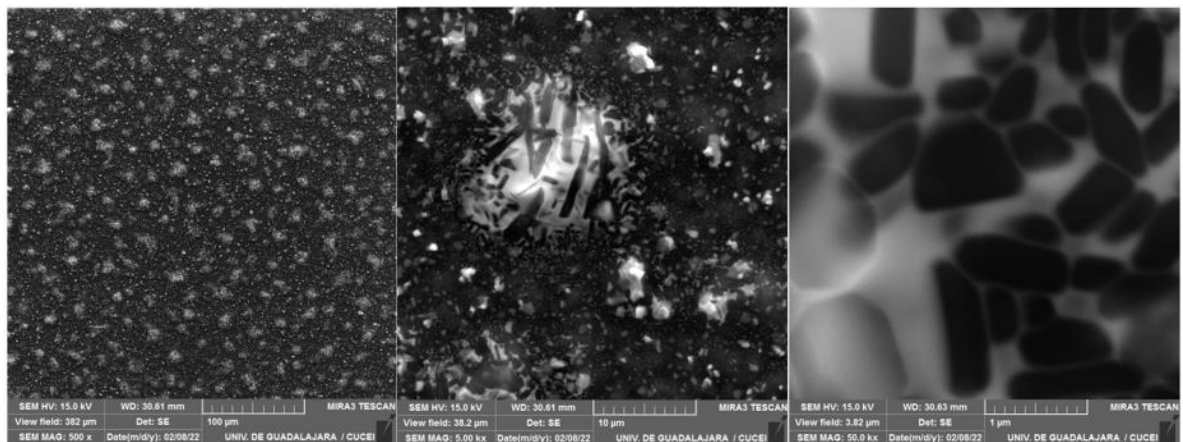


Figura 23. Micrografía obtenida por MEB correspondiente a la película de BSCCO, muestra con tratamiento térmico a 700 °C.

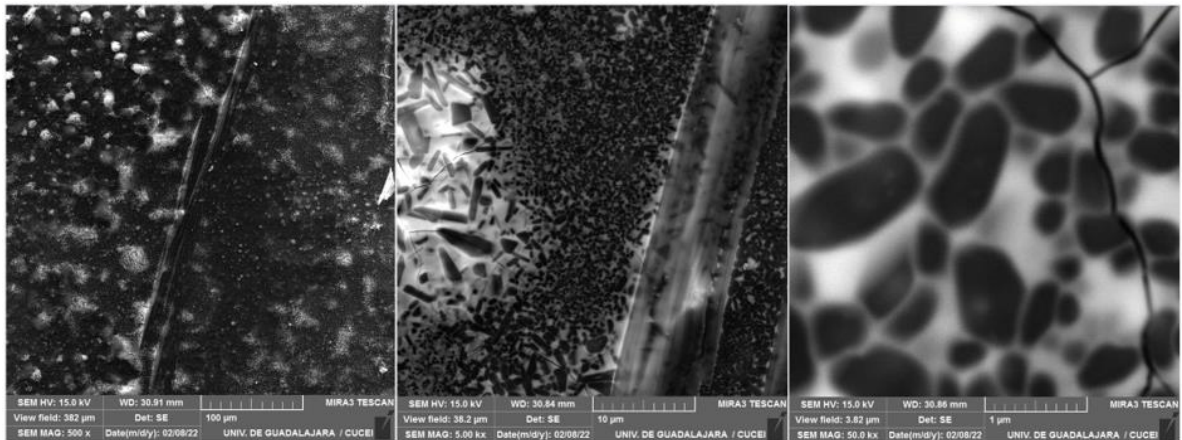


Figura 24. Micrografía obtenida por MEB correspondiente a la película de BSCCO, muestra con tratamiento térmico a 800 °C.

5.4 Difracción de rayos X

Los cupratos superconductores de alta temperatura están compuestos por una estructura de perovskita, de manera general la estructura cristalina es ABX_3 , donde “A” y “B” son dos cationes de diferente tamaño, siendo “A” un catión más grande y “X” un anión unido a ambos. En el caso del BSCCO la composición consta de capas de CuO_2 intercaladas en medio de capas unidas por medio de cargas residuales. Esta base estructural puede dar origen a patrones cristalográficos complicados o no convencionales, cambios en el eje C de un sistema de cuprato a otro, la sustitución por medio de dopantes, modulaciones inconmensurables debido a la distribución intersticial de oxígeno en las capas de SrO y BiO, puede provocar tanto picos de difracción débiles y difusos, así como agudos e intensos (Poccia, 2020).

En la Figura 25 se muestran los difractogramas obtenidos de las muestras sometidas a distintas temperaturas durante el tratamiento térmico y en la figura 26 se muestran en un rango de medición más corto donde se presentan las señales de mayor intensidad y en la figura 28 se muestra la asignación del plano correspondiente al ángulo de desviación de las señales asignadas a una fase superconductora.

Los resultados de los difractogramas muestran débiles reflexiones asignadas a las fases Bi_{2201} y Bi_{2212} junto con un pico de alta intensidad correspondiente a la reflexión del plano 200 que se presenta en todas las muestras cercano a los 32.9° , el cual es solamente dependiente del arreglo de los átomos en el plano a-b y no en el espaciamiento de los planos en la dirección del eje c, en la Figura 27 se muestra esta misma señal en un rango más corto de medición en la que se puede observar que para algunas muestras se compone de dos señales, con una diferencia no realmente significativa, atribuible a la presencia de las dos fases en la película (Matheis, 1993).

La asignación detallada de las señales con la fase y plano se muestran en la Tabla 2 y 3, en dichas tablas se reporta la intensidad de las señales, el ángulo de desviación y la distancia entre planos de todas las muestras. La asignación de los índices de Miller y las fases correspondientes son en base a resultados reportados en los patrones de las distintas fases de este superconductor (Matheis, 1990), en las muestras sometidas de $400\text{ }^\circ\text{C}$ hasta $700\text{ }^\circ\text{C}$ los picos con mayor intensidad muestran reflexiones en las mismas localizaciones, sin reflejar un cambio en la estructura significativo, solo cambios en la intensidad de las señales que pertenecen a dos fases distintas. La diferencia entre las fases de BSCCO consiste prácticamente en la cantidad de capas de óxido de calcio y cobre, durante la fabricación este material es muy sensible a la concentración local de los constituyentes y por ende dificulta la obtención de materiales puros.

Durante el tratamiento térmico los precursores del sistema BSCCO tienden a formar la fase Bi_{2201} por debajo de los $700\text{ }^\circ\text{C}$ que persisten en pequeñas cantidades a mayor temperatura, esta fase tiene un bajo grado de simetría y una estructura compleja debido a las distorsiones de la celda unitaria a causa de la ausencia de calcio (Matheis, 1990).

En la muestra sometida a $800\text{ }^\circ\text{C}$ se obtuvieron reflexiones que no se observan en las demás películas, Figura 26 y Figura 28, las reflexiones pertenecen a Bi_{2212} ,

convirtiéndose esta en la fase dominante. Se presentan dificultades en identificación y por lo tanto la obtención de la fase de mayor temperatura crítica Bi_{2223} (Manfredotti, 2001), es posible que se haya formado, sin embargo, el rango de temperaturas para la estabilización de dicha composición es muy reducido, mientras que para Bi_{2212} la estabilidad termodinámica tiene un rango más amplio de temperatura (Shalaby, 2016).

La dificultad en la obtención de la fase de Bi_{2223} , involucra múltiples factores, deficiencia en el contenido de oxígeno que puede producir fases secundarias, altas temperaturas y tiempos largos durante los tratamientos térmicos, tanto en la reacción en estado sólido como en el tratamiento posterior al depósito, pueden inducir la volatilización de bismuto, así como del dopante añadido, plomo. Este último jugando un papel importante en los mecanismos de formación de la fase (Nhien, 1996) y disminuyendo la energía de activación de las fases Bi_{2212} y Bi_{2223} , en especial la segunda lo que termina favoreciendo el crecimiento de la fase con mayor temperatura crítica (Gao, 1994), una posible solución es el uso de presiones parciales de O_2 altas durante los tratamientos térmicos.

En la Figura 29 se presentan los resultados de las muestras sometidas a diferentes tiempos de tratamiento térmico tras el depósito de la película delgada y en la Figura 30 se muestra la asignación de los planos correspondientes en un rango de medición más corto, al igual que las muestras anteriores la reflexión con mayor intensidad se observa cercana a los 32.9° asignándose a el plano 002, las demás señales débiles y difusas se presentan en un ángulo menor, en Tabla 2 se encuentra la asignación de los planos de manera detallada. Un tiempo más prolongado durante el tratamiento térmico no favoreció el aumento de las fases Bi_{2212} y Bi_{2223} , de acuerdo a la intensidad de las señales, las diferencias con respecto a la muestra sometida a $800^\circ C$ en la otra vía de obtención puede ser un reflejo de la variación de concentraciones de los constituyentes en la superficie y la sensibilidad del crecimiento de cristales de BSCCO a estos cambios.

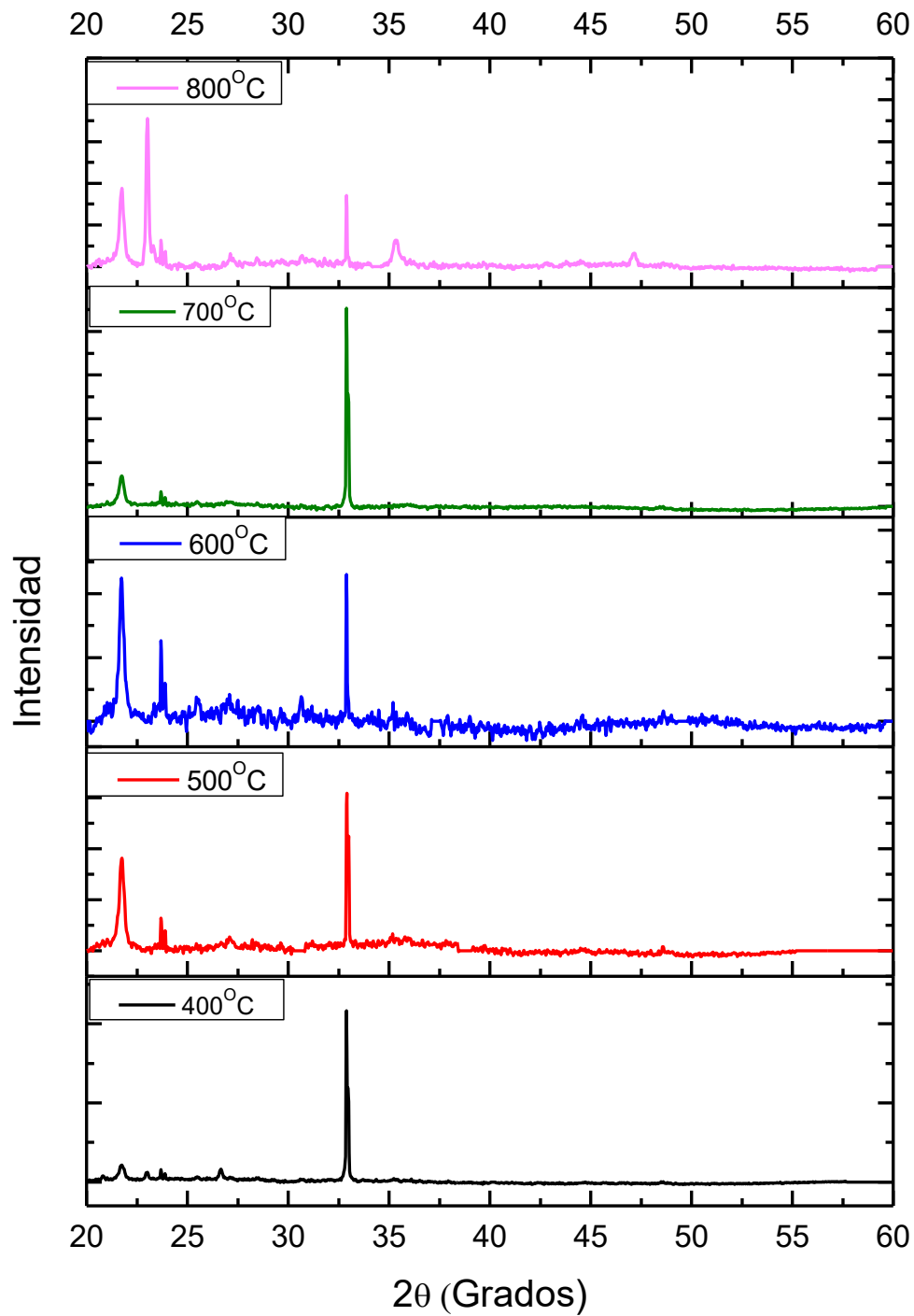


Figura 25. Difracción de rayos X de películas delgadas con diferentes temperaturas durante tratamiento térmico.

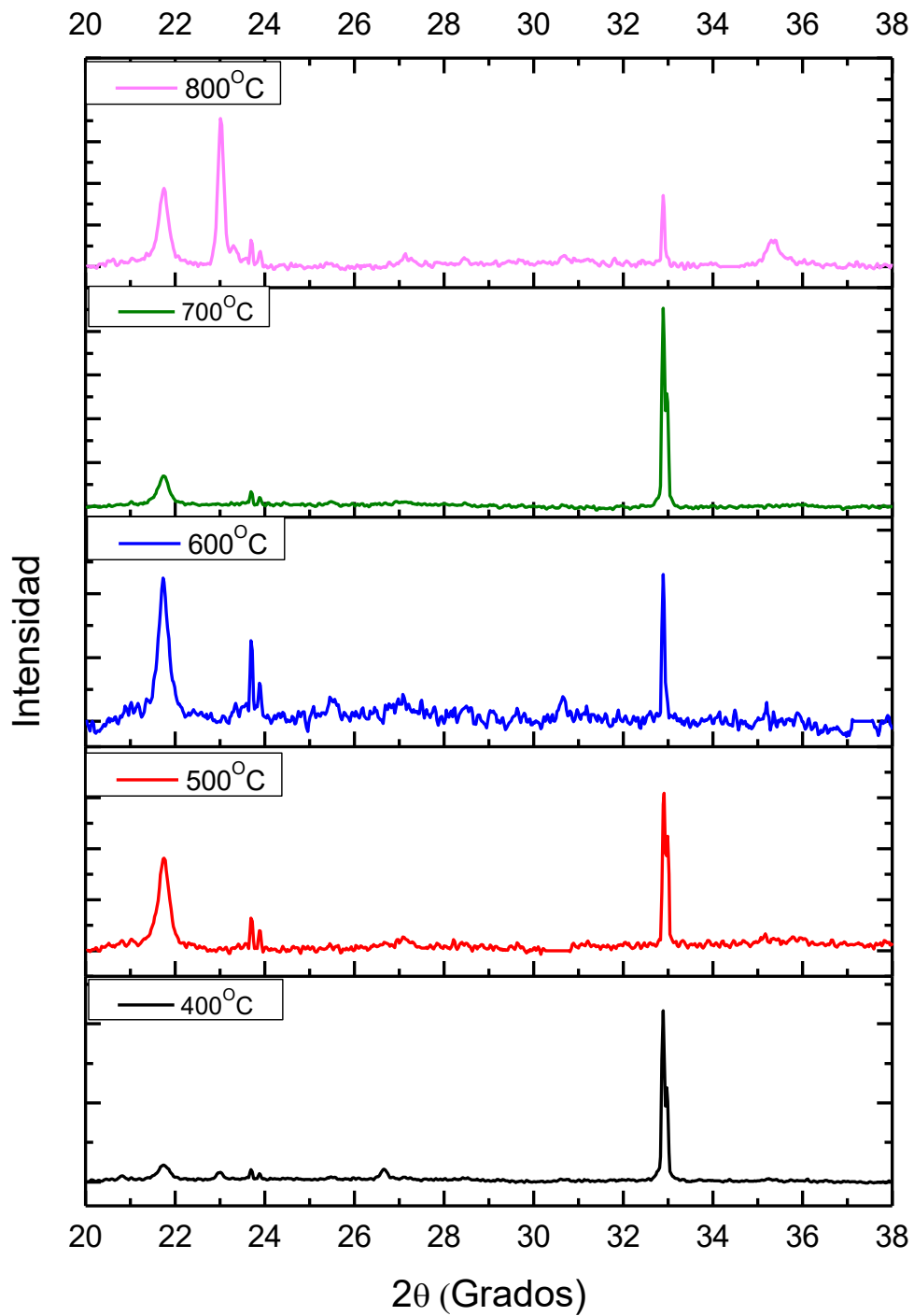


Figura 26. Difracción de rayos X de películas delgadas con diferentes temperaturas durante tratamiento térmico, mediciones de 20° a 38° .

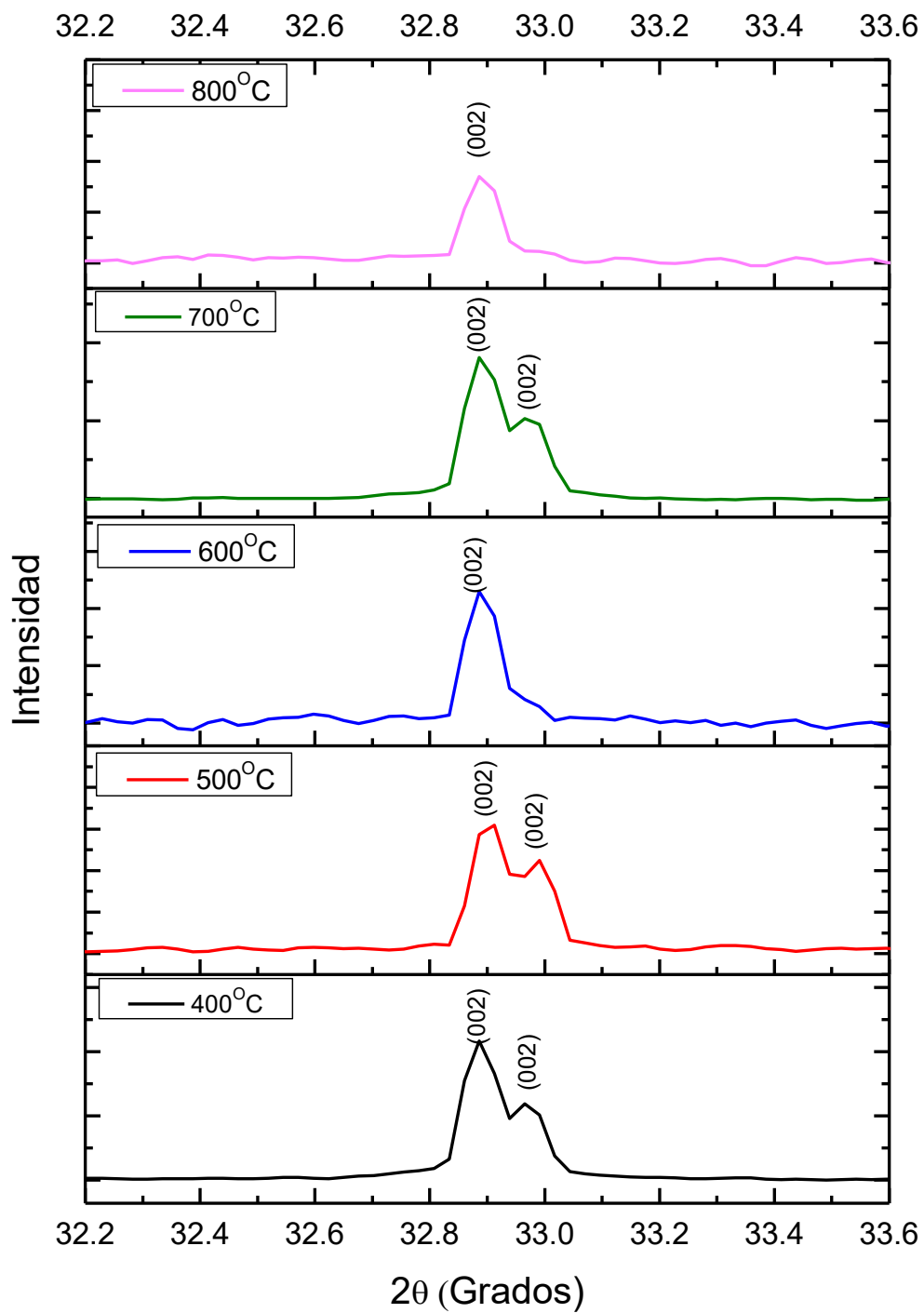


Figura 27. Difracción de rayos X de películas delgadas con diferentes temperaturas durante tratamiento térmico, mediciones de 32.2° a 33.6°.

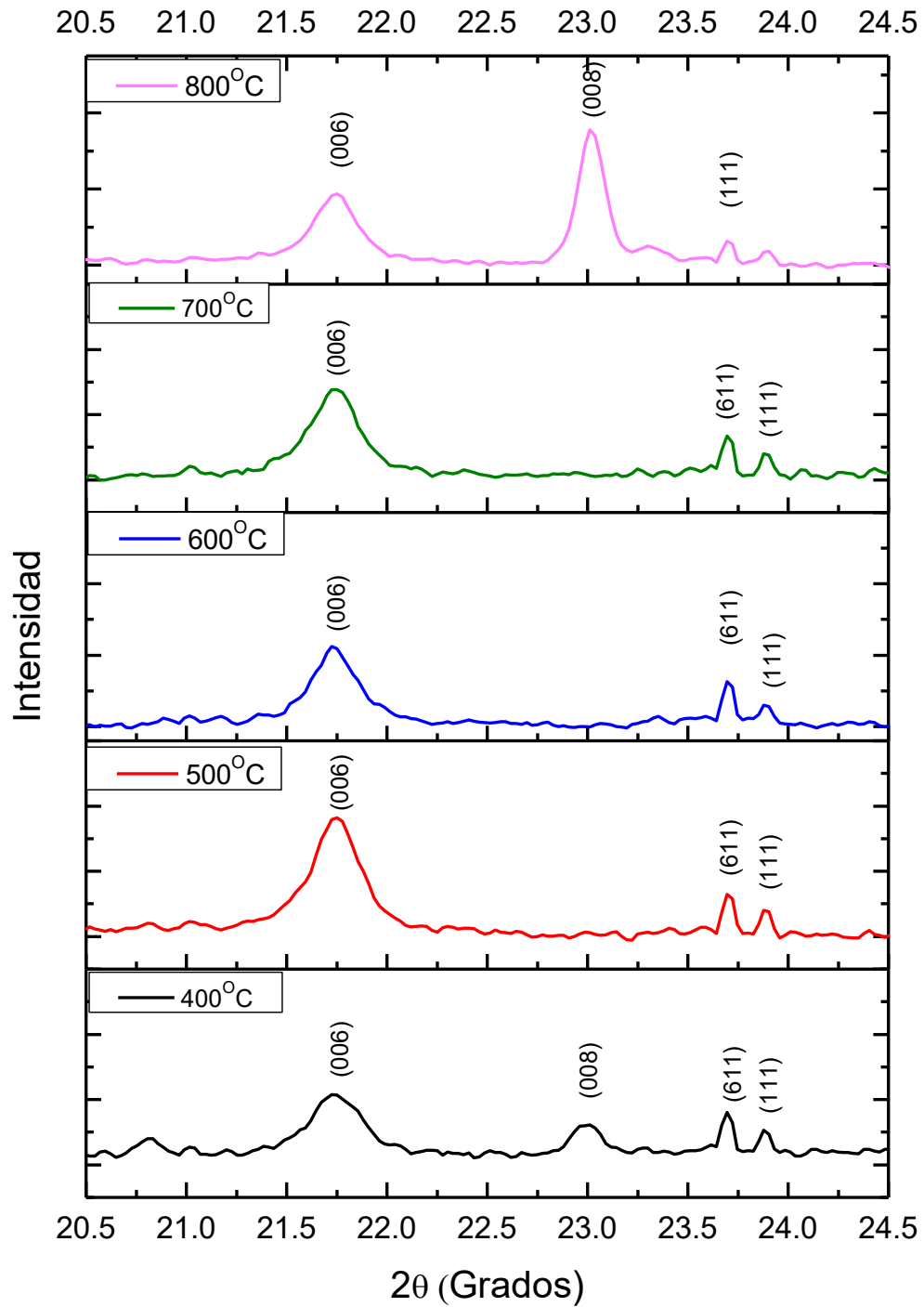


Figura 28. Difracción de rayos X de películas delgadas con diferentes temperaturas durante tratamiento térmico, mediciones de 20.5° a 24.5°.

Tabla 2. Fases e índices de Miller asignados a difractogramas de muestras sometidas a tratamientos térmicos a diferente temperatura.

a)

Muestra 400 °C				
d	I _{obs}	2θ	Fase	hkl
4.26	4	20.81	-	-
4.08	11	21.73	Bi-2201	006
3.86	6	22.99	Bi-2212	008
3.75	5	23.69	Bi-2212	111
3.72	3	23.88	Bi-2201	111
3.34	8	26.66	Bi-2212	611
2.72	100	32.89	Bi-2212	200
2.71	55	32.89	Bi-2201	200

b)

Muestra 500 °C				
d	I _{obs}	2θ	Fase	hkl
4.08	68	68.21	Bi-2201	006
3.75	21	23.69	Bi-2212	111
3.72	1	23.88	Bi-2201	111
3.29	9	27.08	Bi-2212	611
2.71	100	32.91	Bi-2212	200
2.71	73	32.99	Bi-2201	200

c)

Muestra 600 °C				
d	I _{obs}	2θ	Fase	hkl
4.08	97	21.73	Bi-2201	006
3.33	55	23.69	Bi-2212	611
3.72	25	23.88	Bi-2201	111
3.48	1.6	25.51	Bi-2201	113
3.29	1.8	27.08	Bi-2201	115
2.91	1.65	30.65	Bi-2212	117
2.72	100	32.88	Bi-2212	200

d)

Muestra 700 °C				
d	I _{obs}	2θ	Fase	hkl
4.08	18	21.75	Bi-2201	006
3.33	8	23.69	Bi-2212	611
3.72	<1	25.48	Bi-2201	111
3.48	1.6	32.89	Bi-2201	113

e)

Muestra 800 °C				
d	I _{obs}	2θ	Fase	hkl
4.06	54.3	21.85	Bi-2201	006
3.84	100	23.11	Bi-2212	008
3.73	1.13	23.79	Bi-2212	111
3.70	1	24.00	-	-
3.27	7.2	27.23	Bi-2212	115
3.12	5.64	28.55	Bi-2212	802
2.90	7.23	30.78	Bi-2212	117
2.85	4.74	31.31	Bi-2212	219
2.71	47.5	32.99	Bi-2212	200
1.92	9.6	47.24	Bi-2212	220

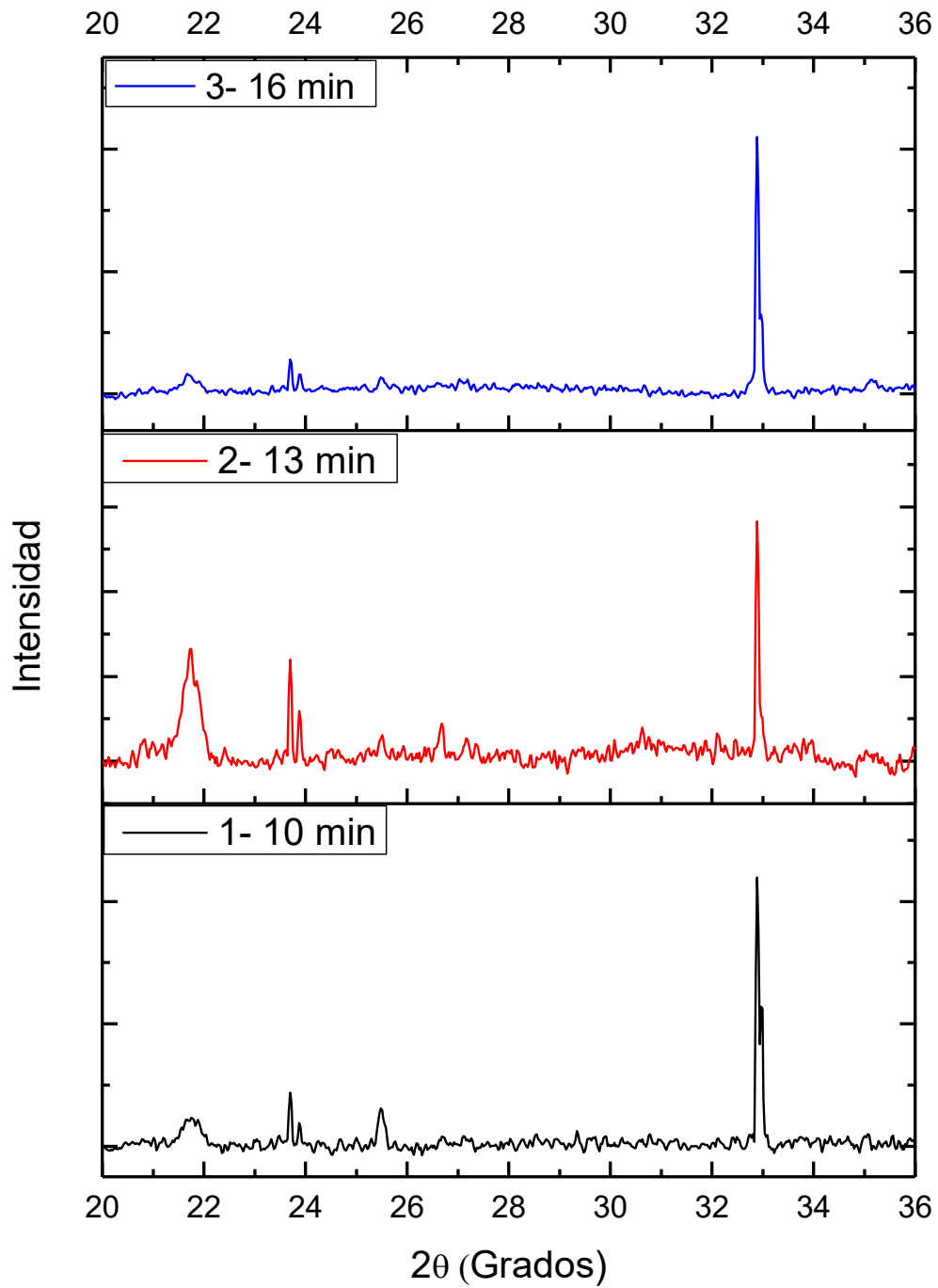


Figura 29. Difracción de rayos X de películas delgadas con diferentes tiempos en tratamiento térmico.

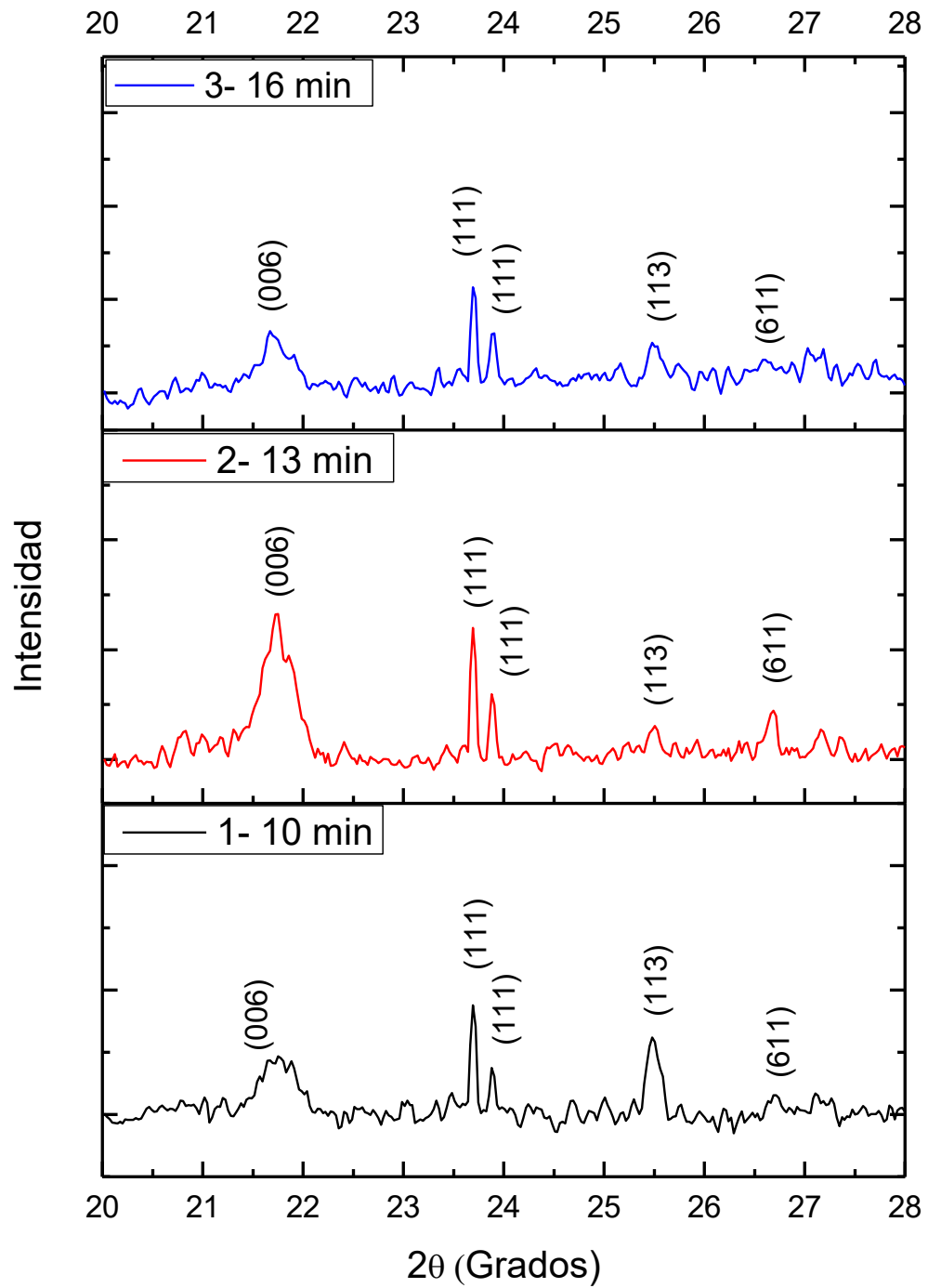


Figura 30. Difracción de rayos X de películas delgadas con diferentes tiempos en tratamiento térmico, mediciones de 20° a 28°

Tabla 3. Fases e índices de Miller asignados a difractogramas de muestras sometidas a tratamientos térmicos durante diferente tiempo.

a)

Muestra 1-10 min				
d	2θ	I_{obs}	Fase	hkl
4.08	21.75	1	Bi-2201	006
3.75	23.69	2	Bi-2212	111
3.72	23.88	<1	Bi-2201	111
3.49	25.48	1.5	Bi-2201	113
3.48	25.51	<1	Bi-2201	113
3.33	26.69	<1	Bi-2212	611
2.72	32.82	100	Bi-2212	200
2.71	32.96	31	Bi-2201	200

b)

Muestra 2-13 min				
d	2θ	I_{obs}	Fase	hkl
4.08	21.73	5	Bi-2201	006
3.75	23.69	4	Bi-2212	111
3.72	23.88	2	Bi-2201	111
3.48	25.51	1	Bi-2201	113
3.33	26.69	2	Bi-2212	611
3.28	27.16	1	Bi-2212	115
2.72	32.89	100	Bi-2212	200

c)

Muestra 3-16 min				
d	2θ	I_{obs}	Fase	hkl
4.08	21.67	5	Bi-2201	006
3.75	23.69	4	Bi-2212	111
3.72	23.90	2	Bi-2201	111
3.48	25.48	<1	Bi-2201	113
3.33	26.69	<1	Bi-2212	611
3.28	27.16	1	Bi-2212	115
2.72	32.89	100	Bi-2212	200

6. CONCLUSIONES

Se obtuvieron blancos superconductores por medio de reacción en estado sólido con composición nominal de Bi:Pb:Sb:Sr:Ca:Cu = 1.6:0.4:0.06:2:2:3, estos constituyentes se sometieron a múltiples ciclos de molienda y calcinado, seguido por un paso final de compresión y sinterizado. Una vez obtenida la pastilla, se enfrió empleando nitrógeno líquido y la evaluación de efecto Meissner fue positiva.

La capa buffer de ZnO se preparó sobre una oblea de silicio usando la técnica de erosión catódica magneto planar, sobre esta se depositó la película de BSCCO por medio de la técnica de ablación laser.

Se evaluó el impacto de los parámetros tiempo y temperatura en el tratamiento térmico posterior al depósito de las películas, cinco muestras se sometieron a las siguientes temperaturas: 400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C y 800 °C, durante 10 min. Tres muestras más fueron expuestas a 800 °C, pero durante tres diferentes periodos de tiempo, durante 10 minutos, 13 minutos y 16 min respectivamente.

La caracterización y evaluación estructural mostró en los resultados de la técnica MEB poca homogeneidad en la superficie de las películas y un crecimiento de cristales localizado en las aglomeraciones formadas durante el depósito, dando como resultado un límite de grano bastante irregular. La espectroscopia Raman muestra señales características de las fases superconductoras que a pesar de las similitudes entre fases la asignación tentativa es Bi_{2212} , un resultado corroborado tras la difracción de rayos X en las que los planos que presentan reflexiones pertenecen a las fases Bi_{2201} y Bi_{2212} .

La fase de mayor temperatura crítica Bi_{2223} no fue identificada en ninguna de las muestras, de las condiciones evaluadas, el mejor resultado en la difracción de rayos X fue aquella sometida a 800 °C perteneciente a la evaluación de temperaturas mostrando la fase Bi_{2212} como la estructura dominante, la presencia de las fases

superconductoras coloca al ZnO como un buen candidato como capa buffer en esta interfaz. En la muestra 1 de la evaluación de distintos tiempos la presencia de crecimiento de cristales orientados corrobora las condiciones de 800 °C y 10 min como las más eficientes alcanzadas, sin embargo, la poca homogeneidad en la película de BSCCO resulta la mayor limitante en la optimización del estado estructural de este sistema policristalino y predetermina la anisotropía de las propiedades físicas del material.

7. BIBLIOGRAFÍA

Alvarez A. Estudio y construcción de un láser de Nd:YAG en configuración fundamental y de segundo armónico. Universidad del País Vasco **2016**:8-12.

Cáceres D, Colera I, Vergara I, González R, Román E. Characterization of MgO thin films grown by rf-sputtering. Vacuum **2002**;67:577-581.

Cava R. Oxide Superconductors. Journal of the American Ceramic Society **2000**;83:5-28.

Chalmers J, Griffiths P. Handbook of vibrational spectroscopy. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, **2002**; vol.1:952-963.

De Vero J, Blanca G, Vitug J, Garcia W. Infrared pulsed laser deposition of yttrium doped BSCCO superconducting films. Advances in Optoelectronics and Micro/nano-optics **2010**;1-3.

Eason R. Pulsed Laser Deposition of Thin Films: Applications-Led Growth of Functional Materials. Hoboken: John Wiley & Sons, **2007**:3-8.

Fujita S, Godoy S. Theory of High Temperature Superconductivity. Dordrecht; Springer, **2001**;vol.1:45-58.

Gao X, Gao D, Li J. The kinetic relationships and activation energy of Bi-based superconducting phase formation. Physica C **1994**;229:124-128.

Gupta T. Sintering of MgO: Densification and grain growth. Journal Of Materials Science **1971**;6:25-32.

Kiyotaka W, Shigeru H. Handbook of sputter deposition technology Principles, Technology and Aplications. 2a edición. Santa clara: William Andrew, **2012**;3:42-45.

Hirota K, Okabayashi N, Toyoda K, Yamaguchi O. Characterization and sintering of reactive MgO. Materials Research Bulletin **1992**;27:319-326.

Holiastou M, Poulakis N, Palles D. XRD and micro Raman characterization of epitaxial Bi-2201, Bi-2212 and Bi-2223 thin films. Physica C **1997**:282-287.

Huong P, Cavagnat R, Verma A, Kitahama A, Kawai A, Lahaye M. Microstructure of Bi2212 and (Bi/Pb)2212 single crystals and effect of electron donors and acceptors. Journal of Alloys and Compounds **1993**;195:133-136.

Iatsunskiy I, Jurga S, Smyntyna V. Raman spectroscopy of nanostructured silicon fabricated by metal-assisted chemical etching. The International Society for Optical Engineering **2014**; 9132:17.

Kaneko Y, Mikoshiba N, Yamashita T. Preparation of MgO Thin Films by RF Magnetron Sputtering. Japanese Journal of Applied Physics **1991**;30:1091-1092.

Kenichi I, Richard B. Fundamentals of laser optics. New York: Plenum Press, **1994**;15:285.

Keresztury G. Raman Spectroscopy: Theory. Budapest: Hungarian Academy of Sciences **2002**:2-12.

Kitaguchi H, Kumakura H. Advances in Bi-Based High-Tc Superconducting Tapes and Wires. MRS Bulletin **2001**;26:121-125.

Kumar A. High Temperature Superconductors. Berlin: Springer series in Material Science, **2010**;98-111.

Larbalestier D, Blaugher R, Schwall R, Sokolowski R, Suenaga M, Willis J. Power Applications of Superconductivity in Japan and Germany. Baltimore: World Technology Evaluation Center **1997**:1-6.

Li Y, Yao X, Tanabe K. Improved surface morphology of NdBa₂Cu₃O_{7-δ} films grown by pulsed laser deposition using a large single crystal target. Phys. C **1998**:304,239

Liu R, Klein M, Han P, Payne D. Raman scattering from Ag and B_{1g} phonons in Bi₂Sr₂Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4} (n=1,2). Phys. Rev. B, **1992**;7392:45.

Larbalestier D, Gurevich A, Feldmann D, Polyanskii A. High-Tc superconducting materials for electric power applications. Nature **2001**;414:368-377.

Loaiza C. Efecto de la impurificación con La y Pb sobre las propiedades eléctricas del superconductor Bi₂ Sr₂ Ca₂ Cu₃ O_{10+x}, para su aplicación en cintas superconductoras. Universidad Autónoma de Querétaro **2021**:41-45

Magaña LF. Los superconductores. 2a. edición. Ciudad de México: Fondo de Cultura Económica, **1997**:9-21.

Matheis D, Misture S, Snyder R. Phase formation and growth mechanisms in Bi₂Sr₂CaCu₂O₈ glass ceramics. Physica C **1993**;207:134-142.

Manfredotti C, Trucatto M, Rinaudo G. Annealing temperature dependence of the 2223 phase volume fraction in the Bi-Sr-Ca-Cu-O system. *Physica C* **2000**;353:184-194.

Matheis D, Misture S, Snyder R. The Crystal Structures and Powder Diffraction Patterns of the Bismuth and Thallium Ruddlesden-Popper Copper Oxide Superconductors. *Powder Diffraction* **1990**;5:8-25.

Nhien S, Desgardin G. Synthesis and reaction mechanism of the high-T_c 2223 phase in the (Bi,Pb)-Sr-Ca-Cu-O system. *Physica C* **1996**;272:308-318.

O'Callaghan J. Superconductividad. Historia y fundamentos. *Buran* **1996**; 8: 55-58.

Philippe M, Kahn R. Superconductivity an introduction. Springer International Publisher **2017**:1-12.

Poccia N, Frank Y, Yoo H. Spatially correlated incommensurate lattice modulations in an atomically thin high-temperature Bi_{2.1} Sr_{1.9} Ca Cu_{2.0} O_{8+y} superconductor. *Physical review materials* **2020**;4:114007

Poole C, Farach H, Creswick R. Handbook of superconductivity. 1a. edición. San Diego: Academic Press **2000**;43-52.

Popovic, C. Thomsen, M. Cardona, R. Liu, G. Stanistic, R. Kremer. Phonon characterization of Bi₂ (Sr_{1-x}Ca_x)₂ CuO_{6+δ} by infrared and Raman spectroscopy. *Solid State Communications* **1988**:66,965.

Rosnagel S. Directional and preferential sputtering-based physical vapor deposition. *Thin Solid Films* **1995**;Vol.263:1-12.

Sánchez T. Fabricación de superconductor de alta temperatura BSCCO dopado con Pb y Sb por reacción en estado sólido. Universidad Autónoma de Querétaro **2016**: 38-40.

Sajjadi A, Boyd I. Synthesis of (BiPb)₂Sr₂Ca₂Cu₃O_{10.10} superconducting thin films on MgO using a multilayered pulsed laser deposition method. *Applied Physics Letters* **1993**;63:3373-3375.

Seeber B. Handbook of applied superconductivity. Bristol: IOP Publishing, **1998**:53-62.

Serway R, Moses C, Moyer C. Modern physics. 3a. edición. Belmont: Thomson Brooks/Cole, **2005**:443-447.

Seshan K, Handbook of thin-film deposition processes and techniques. 2a edición. California: William Andrew, **2002**:319-334.

Shalaby M, Hashem H, Hammad T. Higher critical current density achieved in Bi-2223 High-Tc superconductors. Journal of Radiation Research and Applied Sciences **2016**:vol.9:1-7

Stafe M, Marcu A, Puscas N. Pulsed Laser Ablation of Solids: Basics, Theory and Applications. Berlin: Springer Science & Business Media, **2014**;53:15-20.

Thomsen C, Kaczmarczyk G. Vibrational Raman Spectroscopy of High temperature Superconductors. Technical University of Berlin **2002**:1-16.

Waseda Y, Matsubara E, Shinozoda. X-ray diffraction crystallography. Sendai: Springer Science & Business Media, **2011**:107-114.