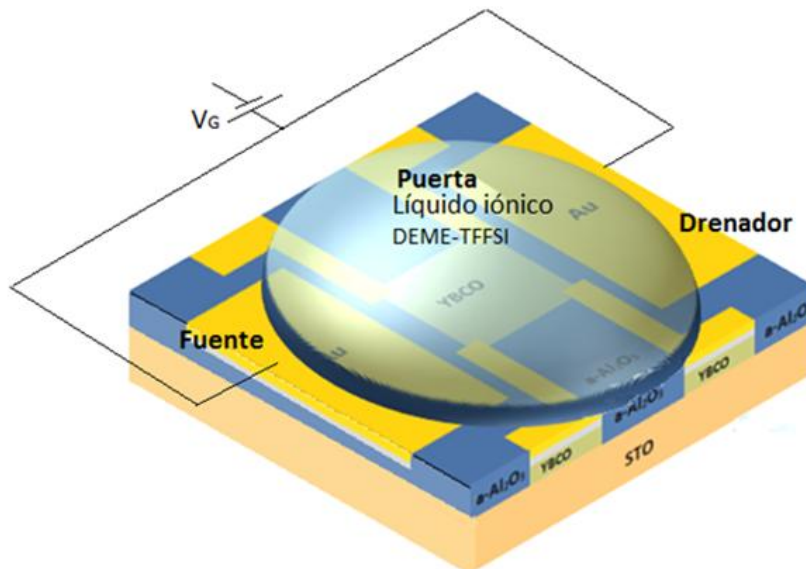


UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID.
GRUPO DE FÍSICA DE MATERIALES COMPLEJOS.



DOPADO ELECTROSTÁTICO EN SISTEMAS FUERTEMENTE CORRELACIONADOS

Electrostatic doping in strongly correlated systems



Trabajo presentado como requisito para optar al grado de Máster de Física Aplicada.
Especialidad Nanoelectrónica.

Autora: Ana M^a Pérez Muñoz

email: anaperezmu@gmail.com

Directores: Dr. Javier García Barriocanal

email: jgarciab@fis.ucm.es

Dr. Jacobo Santamaría Sánchez-Barriga

email: jacsan@fis.ucm.es

Madrid Junio 2012

A mis padres, mi hermano y mi familia

*“We have been created for greater things,
to love and to be loved”
(Mother Teresa)*

AGRADECIMIENTOS

Es imposible comenzar este trabajo sin agradecer primero la dedicación y ayuda que me han brindado mis directores Javier García Barriocanal y Jacobo Santamaría Sánchez-Barriga. Gracias a ellos y a la oportunidad que me han dado hoy me es posible estar escribiendo este proyecto.

Agradecer también a mis compañeros del Grupo de Física de Materiales Complejos, Carlos León, Zouhair Sefrioui, María Varela, Alberto Rivera, Norbert Nemes, Rainer Schmidt, Fabián Cuellar, Javier Tornos, Mirko Rocci, Gabriel Sánchez, David Hernández y por cómo no Mariona Cabero y nuestra visitante Regina Calcerán, por su buena acogida, sus enseñanzas en estos primeros pasos de mi inicio en la investigación y su siempre disponibilidad para ayudarme.

Quiero también expresar mi más sincera gratitud al programa de becas PICATA del Campus de Excelencia Moncloa por permitirme el inicio de mis estudios de doctorado.

Mis amigos son también una parte importante de este trabajo, su apoyo y ayuda durante tantos años me ha permitido llegar hasta aquí. Comenzar agradeciendo a mi Superpandi, mis amigos del colegio con quienes desde los 3 años he crecido y madurado. Gracias por la cantidad de momentos que hasta hoy hemos pasamos juntos. Y cómo no a los de la universidad, en especial a Andrés y Noe, con quienes me une además de increíbles experiencias en tierras extranjeras, un sentimiento conjunto de afición por la ciencia. No olvidarme tampoco de dar las gracias a la gente de mi barrio, y por supuesto a Diego, con quienes comparto una gran parte interior de mí misma. Y sin la menor duda mencionar también a las HAM, por ayudarme a comprender el sentido de la vida y a Tí que siempre estás a mi lado.

Nadie se merece más que mis padres mi mayor agradecimiento en estas líneas. De ellos he aprendido que con esfuerzo, honestidad y humildad todo es posible. Son un ejemplo de vida. Gracias Pedro, tenerte como hermano es todo un regalo.

Quiero agradecer también a vosotros tíos, primos y abuelos vuestro cariño y vuestra educación recibida durante todos estos años.

A todos vosotros familia, va dedicado este trabajo. Os quiero.

Palabras clave: transistor de doble capa, dopado electrostático, óxidos complejos superconductores

Keywords: Double layer transistor, electrostatic doping, superconductor complex oxides,

RESUMEN

Las interacciones electrostáticas entre los electrones en los sistemas fuertemente correlacionados generan fases estables que son altamente influenciadas por la concentración de portadores. El efecto campo, permite el control y el cambio reversible de la concentración de portadores sin alterar el desorden, lo que lo convierte en una herramienta muy adecuada para investigar la física de estos sistemas. En este trabajo se presenta un experimento de efecto campo llevado a cabo usando un transistor de doble capa (EDLT) para dopar electrostáticamente una lámina delgada, de 3 celdas unidad, del superconductor de alta temperatura $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO). Para ello, hemos crecido películas de YBCO ultradelgadas sobre SrTiO_3 (STO) y diseñado el dispositivo, el cual está definido mediante alúmina amorfa crecida utilizando máscaras mecánicas. Las propiedades de transporte (resistencia frente a la temperatura) muestran una transición superconductor aislante a altos niveles de dopado, que demuestra la capacidad de los EDLT de controlar la concentración de portadores en un amplio margen.

SUMMARY

In strongly correlated electron systems, electrostatic interactions give rise to a complex equilibrium between phases which is delicately influenced by the carrier concentration. Field effect experiments allow the control and the reversible change of the carrier concentration without introducing disorder and constitute, thus, a very adequate tool to investigate the physics of these systems. In this project we describe a field effect experiment carried out using a double-layer transistor (EDLT) to electrostatically dope a thin film, 3- unit cell thick, of the high temperature superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO). To this end, we have grown ultrathin YBCO films on SrTiO_3 (STO) and patterned the device using an amorphous alumina template previously deposited using mechanical masks. Transport properties (resistance versus temperature) show a superconductor insulator transition at high doping levels, which evidences the ability of the EDLT to control carrier concentration over a wide range.

ÍNDICE:

1. MOTIVACIÓN E INTRODUCCIÓN.....	2
2. EFECTO DE CAMPO EN SISTEMAS DE ÓXIDOS CORRELACIONADOS.....	5
2.1 TRANSISTOR DE EFECTO CAMPO (FETS).....	5
2.2 TRANSISTORES ELÉCTRICOS DE DOBLE CAPA (EDLTS).....	7
2.3 SUPERCONDUCTIVIDAD EN ÓXIDOS CORRELACIONADOS.....	9
3. PROPIEDADES FÍSICAS DEL YBCO.....	12
4. EXPERIMENTAL.....	15
4.1 CRECIMIENTO DE PELICULAS DELGADAS: SPUTERING.....	15
4.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.....	17
4.2.1 Difracción de rayos X.....	17
4.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	20
4.2.3 Microscopio atómico de fuerzas (AFM).....	21
4.3 MEDIDAS DE TRANSPORTE ELÉCTRICO.....	22
4.3.1 Criostato de helio cerrado.....	22
5. PROCEDIMIENTO SEGUIDO Y RESULTADOS.....	23
5.1 CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE YBCO.	
5.1.1 Películas superconductoras ultradelgadas: PYPs.....	23
5.1.1 A) Caracterización estructural.....	24
5.1.1 B) Propiedades superconductoras.....	26
5.2 DISEÑO DEL DISPOSITIVO.....	27
5.2.1 Máscaras utilizadas.....	27
5.2.2 Crecimiento de la alúmina usando la máscara 1.....	28
5.2.3 Crecimiento de YBCO y PBCO sin máscara.....	29
5.2.4 Deposición de contactos usando la máscara2	31
5.2.5 Método de medida: resistencia frente a temperatura.....	31
5.2.6 Discusión de los resultados.....	35
6. RESUMEN Y CONCLUSIONES.....	37
7. BIBLIOGRAFÍA.....	38

MOTIVACIÓN E INTRODUCCIÓN

Los transistores de efecto de campo (FETs) basados en semiconductores son la base de la tecnología electrónica actual.

Nuestro día a día se encuentra repleto de transistores de efecto de campo. En torno a 10^8 de estos microdispositivos electrónicos son producidos cada año para hacer funcionar aparatos que son imprescindibles para nosotros tales como nuestros coches, ordenadores, teléfonos móviles, aplicaciones en la cocina... Estos dispositivos funcionan a través de una modulación de la densidad de portadores por un campo eléctrico. Este control de la densidad de portadores de carga a través del campo eléctrico ha sido la llave tecnológica de una gran revolución en la industria semiconductor moderna.

El funcionamiento de los actuales transistores está basado pues en la posibilidad de controlar la conductividad de un canal semiconductor utilizando un campo eléctrico. Teniendo en mente este simple principio, el reciente desarrollo de un nuevo concepto de transistores, los denominados transistores de doble capa (EDLT) y el descubrimiento de otros compuestos más allá de los semiconductores, los materiales electrónicamente correlacionados, ofrecen una doble alternativa y da un paso más, generando nuevos y excitantes desafíos para la ciencia básica y sus aplicaciones.

En materiales que van desde aislantes y semiconductores elementales hasta los simples metales, el modelo de estructura de bandas asociado a la descripción del líquido de Fermi da un profundo conocimiento de las propiedades físicas fundamentales. En este marco y a $T=0$, los aislantes y semiconductores intrínsecos tienen solo bandas llenas o vacías mientras que los metales tienen al menos una banda parcialmente llena. Esta imagen alcanza un límite cuando las interacciones entre electrones son importantes o la dimensionalidad del sistema es reducida. Cuando las interacciones electrostáticas de Coulomb se vuelven dominantes, resulta en un tipo especial de aislante que generalmente se denomina aislante de Mott. Superconductores de alta temperatura sin dopar son ejemplos de este tipo de aislante. En estos materiales, a pesar de mostrar una densidad de estados finita en el nivel de Fermi, los electrones están localizados debido a la acción conjunta de la repulsión electrostática y del Principio de exclusión de Pauli.

El desorden tiene también un importante papel en estos sistemas electrostáticamente correlacionados. A bajas densidades, dependiendo del balance entre el desorden y la fuerza de las correlaciones electrostáticas, uno espera tener localización de Anderson o una cristalización de los electrones en un cristal Wigner, ambos esquemas generan en un estado aislante. [15,16]

Así, estas interacciones electrostáticas combinadas con la reducción de las dimensiones generan fases estables que son fuertemente influenciadas por la concentración de portadores. Por lo tanto, el efecto de campo permitiendo el control y el cambio reversible de la concentración de portadores sin alterar el desorden es una herramienta perfecta para investigar la física de estos sistemas.

Una nueva clase de materiales, pertenecientes a estos sistemas electrónicamente correlacionados, son los óxidos complejos de metales de transición que tienen mucho que decir en esta área.

Los óxidos complejos de metales de transición son compuestos basados en combinaciones de oxígeno con elementos de número atómico comprendido entre 22 y 29 (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu). Pertenecientes a estos materiales nos encontramos con la antigua magnetita (Fe_3O_4) que ya era conocida en la antigua Grecia, sin embargo, con el paso del tiempo han aparecido nuevos materiales como los cupratos superconductores o las manganitas. Todos ellos son sistemas que presentan correlaciones electrónicas y sus propiedades físicas tales como la superconductividad a alta temperatura o la magnetoresistencia colosal dependen fuertemente de la concentración de portadores. Dichas propiedades, no pueden ser explicadas en base a su estructura electrónica de una manera sencilla.

Estos materiales cerámicos permiten la obtención estable de toda una serie de comportamientos eléctricos pasando desde el estado aislante hasta el superconductor. Y su importancia en este trabajo radica en que son muy sensibles a la densidad de carga, permitiendo así una drástica modificación de su comportamiento al aplicar campos eléctricos intensos. Además, la interacción entre electrones no apantallados genera una fuerte interacción entre los diferentes grados de libertad del sistema, lo que da lugar a diagramas de fase muy complejos en los que sus fases compiten entre sí por tener

energías características muy similares. Pequeños cambios en la densidad de carga permiten pasar de uno a otro. En la figura 1, se muestra un diagrama de fases en el que puede apreciarse esto.

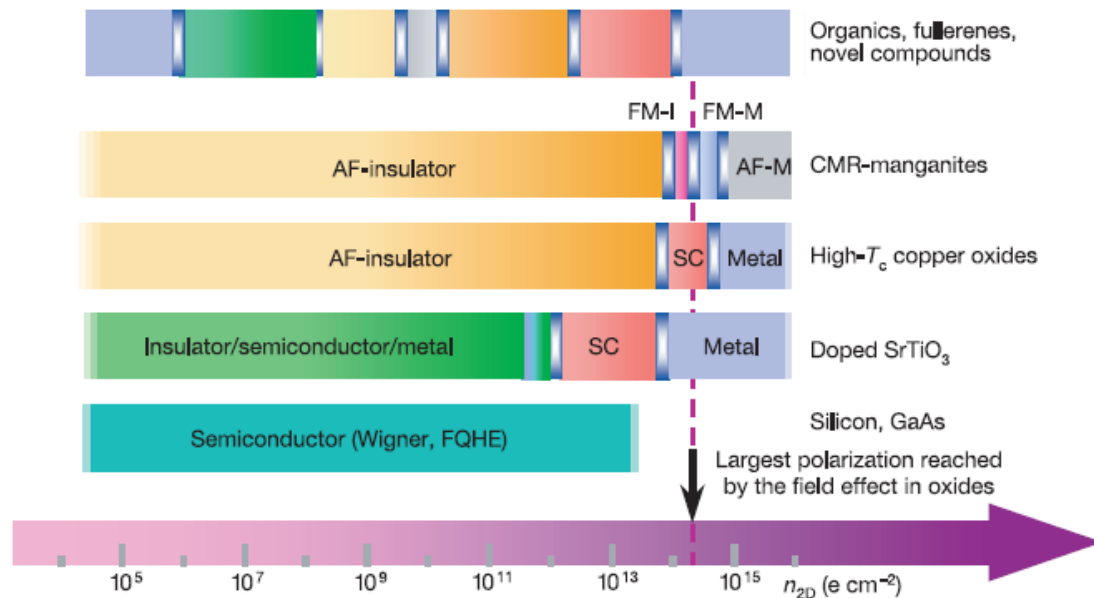


Figura 1. Muestra el comportamiento a temperatura cero de distintos materiales correlacionados y sus propiedades en función de la densidad de carga en 2D. El silicio se muestra como referencia. Los ejemplos de superconductores de alta T_c y de manganitas de magnetoresistencia colosal (GMR) vienen representados respectivamente por $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ y $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$. Las barras muestran el espectro de fases de las mismas. AF, antiferromagnético; FM, ferromagnético; I, aislante; M, metal; SC, superconductor; FQHE, Efecto Hall cuántico fraccional; Wigner, cristal de Wigner. [1]

Recientemente se han conseguido aplicar campos eléctricos muy altos gracias al llamado transistor de doble capa (EDLT), un dispositivo que utiliza un electrolito líquido como dieléctrico de puerta [17,18]. Cuando una muestra sólida se introduce en este electrolito líquido, una doble capa eléctrica de Helmholtz (EDL) se autorganiza en la intercarra (figura 2). Esta doble capa puede entenderse como un capacitor formado por una serie de iones en el electrolito y otra serie en la superficie del sólido formada por la carga imagen acumulada. Estas dos capas están separadas por menos de 1nm, lo que permite al transistor EDL alcanzar valores de n_{2D} tan altos como $8 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ gracias a un mecanismo electrostático, un orden de magnitud por encima de los actuales transistores.

La combinación de estos nuevos transistores electroquímicos, de alto campo, junto con los óxidos complejos, de alta sensibilidad al campo, dan la posibilidad de cambiar drásticamente el comportamiento un material, de superconductor a aislante y viceversa tan solo encendiendo el botón de la fuente de energía.

Motivados por estas perspectivas, cientos de grupos alrededor de todo el mundo han trabajado con el objetivo de estudiar el control de dichas transiciones y sus propiedades a partir de una manipulación de este campo eléctrico.

En este escenario se enmarca el trabajo realizado en este proyecto, el cual se centra en el estudio de la transición superconductor-aislante en el óxido complejo denominado $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) usando este transistor de doble capa (EDLT).

Así la estructura del trabajo es, por tanto, la siguiente:

En primer lugar, se introduce el efecto de campo en sistemas de óxidos correlacionados. Posteriormente, se reserva un pequeño espacio a citar las principales propiedades físicas del superconductor de alta temperatura denominado YBCO. A continuación se presenta un breve resumen de las principales técnicas experimentales empleadas. Y finalmente se pasa a describir el procedimiento seguido y los resultados obtenidos para terminar de nuevo con un breve resumen y las principales conclusiones de este proyecto de fin de máster.

1. EFECTO DE CAMPO EN SISTEMAS DE ÓXIDOS CORRELACIONADOS

2.1 TRANSISTOR DE EFECTO CAMPO (FETS)

Como hemos dicho la densidad de portadores es un parámetro crítico en el estado electrónico de la materia condensada. El dopado químico es el proceso de introducir conductividad eléctrica en un aislante reemplazando átomos de uno de los elementos constituyentes con átomos de otro elemento con un estado de valencia diferente. Para convertir un aislante Mott, como el cuprato, en un superconductor es necesario alcanzar una concentración de dopantes de un $0.1h^+$ /fórmula o de $1 \cdot 10^{21}$ átomos dopantes por cm^3 , pero en muchos casos la solubilidad químicas del aislante es demasiado baja para

alcanzar dichas concentraciones. Además, la sustitución de algunos átomos durante el dopado cambia inevitablemente la estructura cristalina y frecuentemente introduce desorden en el sistema. Otra manera de donar portadores de carga a un aislante, es doparlo electrostáticamente a través de un campo eléctrico, tal y como se usa en los transistores de efecto campo (FETs). Este efecto está libre de desorden estructural lo que lo convierte en un método realmente atractivo para controlar las propiedades de los materiales tales como los semiconductores ferromagnéticos o los óxidos superconductores [1,19,20].

Estos transistores de efecto campo funcionan de la siguiente manera. Al aplicar un campo eléctrico externo a un material conseguimos atraer o repeler la carga de los portadores creando una pequeña acumulación o defecto de carga en la superficie que modifica la conductividad eléctrica entre la fuente (S) y un drenador (D). El campo se aplica a través de un aislante de puerta usando un electrodo de puerta (G). La anchura característica de la capa de acumulación o depleción viene dada por la longitud de apantallamiento electrostático λ_{el} , que en el límite semiclásico corresponde con la longitud de Tomas Fermi. En sistemas metálicos estándar, λ_{el} , es realmente pequeña y no es posible observar el efecto campo. Los sistemas con baja densidad de portadores, tienen una mayor longitud de apantallamiento lo que permite observar el efecto campo, que es la razón por la que se usa materiales semiconductores para fabricar transistores en vez de metales.

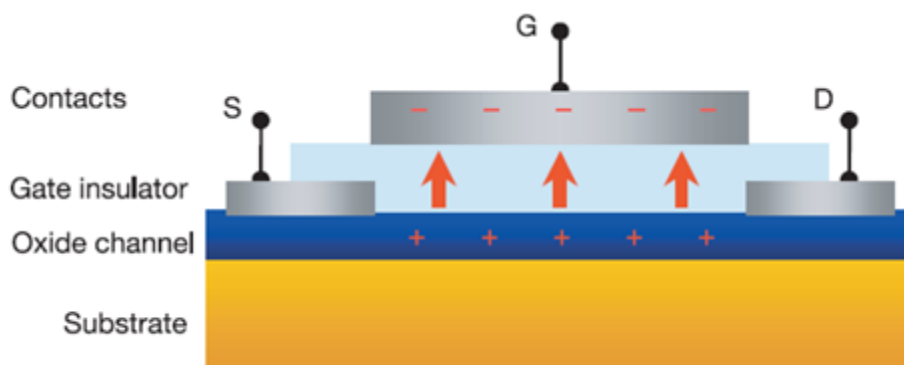


Figura 2. Sección transversal de la geometría usada para estudios de efecto campo. S; fuente, G; puerta, D; drenador.[1]

Para conseguir una modulación efectiva de la carga en estos dispositivos FETs y conseguir una mayor acumulación de portadores móviles en la superficie se siguen dos tipos de caminos. Por un lado se es necesario que la anchura del canales fuente-drenador (S-D) sea lo más pequeña posible preferiblemente de tan solo de unos nm. Por otro lado, el hecho de utilizar voltajes de puerta V_G , altos y aplicar así campos eléctricos extremadamente grandes a través del aislante permite también conseguir una gran acumulación de portadores. Sin embargo, cuando el campo eléctrico alcanza valores de $1 \cdot 10 \text{ MVcm}^{-1}$, se produce la ruptura dieléctrica de la puerta, que corresponde con una densidad de carga de aproximadamente $n_{2D} = 1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ [1,21]. De esta manera, no es posible obtener una densidad de carga superior a este valor con los dispositivos FETs.

2.2 TRANSISTORES ELÉCTRICOS DE DOBLE CAPA (EDLTS)

La superconductividad inducida a partir de un campo eléctrico ha sido un fenómeno muy estudiado desde su descubrimiento en 1960 [22]. Entre los varios materiales estudiados con este objetivo el STO, es un material muy prometedor ya que se sabe que muestra superconductividad en bulk con una densidad de portadores relativamente baja cuando está dopado químicamente [23]. Sin embargo inducir superconductividad en materiales más allá del STO es un reto ya que empiezan a serlo con densidades de portadores muy por encima de las del STO. La densidad de portadores n_{2D} obtenida en estructuras convencionales FET metal-aislante-semiconductor es solo de $1 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2}$ la cual es insuficiente para inducir superconductividad en otros materiales.

Para superar esta limitación, recientes publicaciones han utilizado un tipo distinto de FET, basado en un concepto electroquímico. Cuando un voltaje es aplicado entre dos electrodos en una celda electroquímica, los iones del electrolito se mueven hacia los dos electrodos de acuerdo a su polaridad. Como resultado, los iones se acumulan en la superficie formando una doble capa eléctrica que efectivamente funciona como un capacitor con las moléculas poliméricas disueltas como capa dieléctrica. En el lado del electrodo, se acumulan cargas de igual densidad para apantallar las cargas de “polarización” del electrolito [24]. Si uno de los electrodos se sustituye por una muestra sólida con electrodos de fuente y drenador, el sistema funciona como un FET. Llamamos a este dispositivo transistor eléctrico de doble capa (EDL- FET).

En la intercara sólido-líquido, se autorganiza una doble capa eléctrica de Helmholtz (EDL) (Figura 2). Esta doble capa puede entenderse como un capacitor formado por una serie de iones en el electrolito y otra serie en la superficie del sólido formado por la carga imagen acumulada. Estas dos capas están separadas por menos de 1nm, lo que permite al transistor EDL alcanzar valores de n_{2D} realmente altos. Debido a su elevado campo eléctrico del orden de 10MVcm^{-1} , la acumulación electrostática de carga aumenta la densidad de portadores en dos dimensiones hasta $n_{2D}=8\cdot 10^{14}\text{cm}^{-2}$, un orden de magnitud por encima de los actuales transistores. Esto ha permitido, por ejemplo inducir superconductividad con $T_c=0.4\text{K}$ en STO [6] gracias al amplio margen de variación de la densidad electrónica.

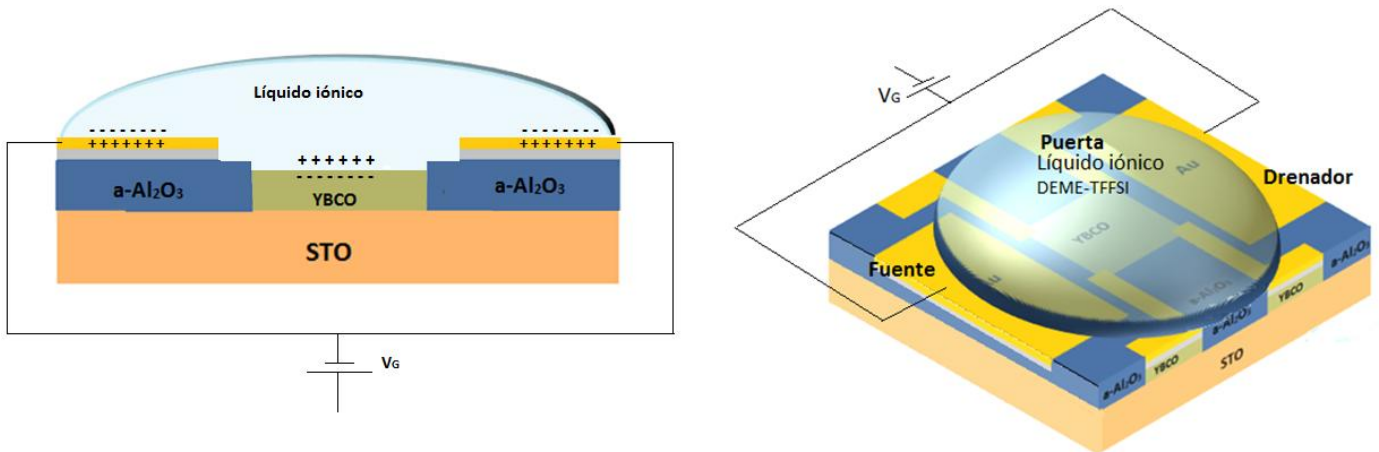


Figura 3. Transistor eléctrico de doble capa (EDLT) con un líquido iónico DEME-TFFSI como electrodo de puerta. Dispositivo fabricado con YBCO cristalino.

Recientemente se ha conseguido también inducir superconductividad en materiales más allá del STO utilizando este transistor electroquímico de doble capa como es el caso del KTaO_3 [5] o del ZrNiCl [8]. La observación del efecto requiere disponer de superficies atómicamente planas, ya que el transporte de cargas solo se produce en la superficie.

El EDLT es una herramienta realmente versátil para introducir transiciones de fase electrónicas a través de una acumulación de la carga electrostática. Genera así nuevas rutas en la búsqueda de superconductores más allá de esos sintetizados con métodos químicos tradicionales y se convierte, sin duda, en el dispositivo estrella para el estudio y

análisis de dichas transiciones electrónicas desde un punto de vista tanto teórico como experimental.

En este proyecto, utilizamos uno de estos transistores de doble capa, no para inducir superconductividad, sino partiendo de un material en su estado superconductor YBCO, conseguir una transición de fase a su estado aislante al aplicar el campo eléctrico a través del electrodo de puerta.

2.3 SUPERCONDUCTIVIDAD EN ÓXIDOS CORRELACIONADOS

Con el descubrimiento de la superconductividad de alta temperatura por Bednorz y Müller en 1986 [25] se inició un nuevo capítulo en la física de la materia condensada. Los materiales superconductores de alta temperatura (HTCS), son una gran revolución que permite acceder a un nuevo régimen en la superconductividad de tipo-II dentro del rango de temperaturas definido por el punto de evaporación del nitrógeno líquido. Este hecho singular ha sido objeto de un gran esfuerzo de investigación en los últimos años.

Introducimos aquí los superconductores de alta temperatura en óxidos de cobre. El mecanismo de la superconductividad de alta temperatura en los cupratos permanece aún desconocido y por este motivo, este es un campo de investigación activo que ofrece muchos problemas interesantes por resolver.

En los óxidos metálicos de transición, la banda d de electrones se encuentra parcialmente llena. Los electrones en la banda 3d tienen números cuánticos radial y acimutal (momento angular) $n=3$ y $l=2$ respectivamente. La parte angular de la función de onda está descrita por los armónicos esféricos $Y^2_m(\theta, \phi)$ donde $-2 < m < 2$. La pequeña extensión espacial de la parte radial de la función de onda hace que ésta tenga pequeño solapamiento entre átomos vecinos. Este alto grado de localización unido a la direccionalidad del enlace limita el apantallamiento de la repulsión electrostática.

La superconductividad de los cupratos superconductores de alta temperatura se origina en los planos de CuO_2 en los que se introduce una pequeña densidad de portadores [25]. La importancia de las correlaciones electrónicas en estos planos se pone de manifiesto por su naturaleza de aislantes de Mott cuando no están dopados [26]. Formalmente la valencia de Cu es 2^+ , es decir, con una configuración electrónica d^9 hay un hueco en un

orbital 3d. Debido a la fuerte repulsión electrostática hay un espín localizado sobre cada ión de Cu (estando los átomos de oxígeno con configuración p^6 de capas cerradas). De los dos procesos que es posible considerar para entender la formación de un gap, huecos saltando entre iones Cu y huecos saltando de un ión de Cu a un orbital 2p del O, el primero involucra la escala de energía U ($\sim 8\text{eV}$) y el segundo la energía de transferencia de carga Δ ($\sim 3\text{-}4\text{ eV}$) que en cupratos y niquelatos resulta ser menor que U [27]. Los cupratos son pues aislantes de transferencia de carga.

El papel de la densidad de carga se encuentra representado en la figura 4. El parámetro x representa el nivel de dopado, y que es proporcional al número de portadores eléctricos libres en el sistema.

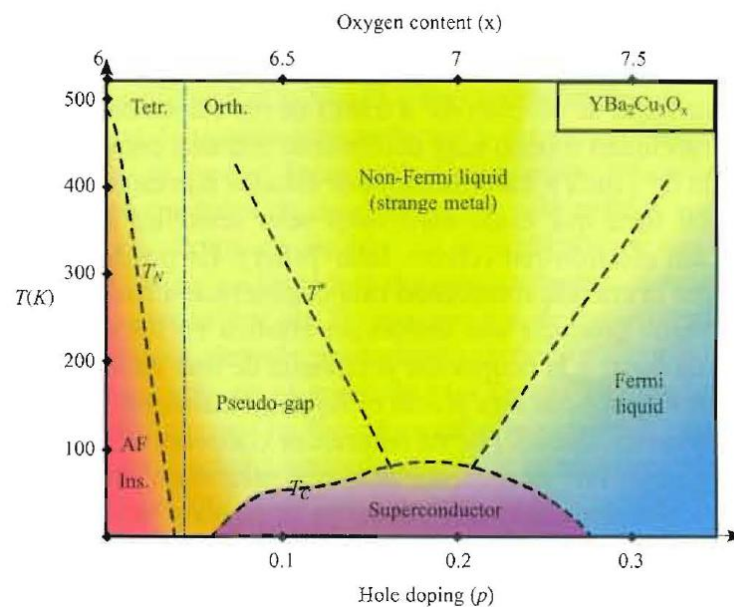


Figura 4. Diagrama de fases de un cuprato. El "pseudogap" aparece para dopados inferiores al óptimo. Nótese que el líquido de Fermi se recupera para altos valores de dopado. La fase ferromagnética aparece en una región con forma de campana invertida. La naturaleza de la frontera con la región AF aislante continúa siendo un misterio.[2]

Los cupratos no dopados son antiferromagnéticos con una temperatura de Neél en torno a 300 K, sin embargo las correlaciones AF comienzan a temperaturas mucho mayores. Cuando se dopan con huecos el sistema presenta propiedades metálicas y se destruye el orden AF de largo alcance. La región en la que se observa superconductividad tiene forma de campana invertida reflejando el hecho de que si se aumenta el dopado por encima de un valor óptimo la temperatura crítica disminuye hasta alcanzar el valor cero. En la región

de dopado menor que el óptimo (underdoped) se dan propiedades metálicas anómalas que reflejan las fuertes correlaciones electrónicas mientras que para dopados mayores del óptimo (overdoped) se reencuentran las propiedades de líquido de Fermi (figura 4).

Así, en la región de pequeño dopado las propiedades de carga y espín muestran la existencia de un pseudogap en el que por debajo de una temperatura $T^* < T_c$ se suprimen las excitaciones de espín y de carga. Existen evidencias experimentales de RMN, dispersión inelástica de neutrones (espín), calor específico, ARPES y STM (carga) [28].

Ya en 1991 Jochen Mannhart y sus compañeros de IBM [25] trabajando con superconductores de alta temperatura de transición observaron cambios en la T_c de varios grados Kelvin al ser inducido un campo eléctrico. Sucesivos trabajos con efectos de campo en ferroeléctricos demostraron una modulación reversible de la superconductividad inducida en estos materiales.

Experimentos recientes con estos óxidos superconductores han permitido obtener cambios relativamente grandes en la T_c al cambiar la concentración de portadores debido al efecto campo. A diferencia del dopado químico, los experimentos de efecto campo solo modifican la carga, revelando directamente la relación entre la densidad de portadores y la temperatura de transición.

El hecho de usar el efecto campo y así variar la densidad de portadores cerca de la frontera, debe de inducir una transición de fase superconductor-aislante. Esta habilidad de encender y apagar un superconductor tiene grandes aplicaciones tanto desde un punto de vista fundamental como por las posibles aplicaciones.

A pesar de que la mayor parte de trabajo realizado en óxidos complejos se ha centrado en superconductores, el estudio se ha enfocado recientemente también en otros materiales. Las manganitas que exhiben magneto resistencia colosal (CMR) revelan grandes cambios en sus propiedades magnéticas y de transporte al inducir campos eléctricos y ser su carga modulada.

No obstante, en el presente trabajo, nos centraremos en las transiciones de fase de los óxidos complejos superconductores, y en particular, de la transición superconductor-aislante del denominado $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO).

3 PROPIEDADES FÍSICAS DEL $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

3.1 CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

Hasta la fecha, se ha dedicado una gran cantidad de trabajo tanto teórico como experimental al estudio de los compuestos superconductores de alta temperatura crítica de transición (HTCS) en película delgada. El crecimiento epitaxial de estos óxidos requiere un diseño específico del proceso de síntesis para obtener unas propiedades superconductoras óptimas. Puesto que los materiales HTCS son óxidos multicatiónicos con estructuras cristalinas complejas, el crecimiento de películas con baja concentración de defectos precisa de un estricto control del proceso de deposición. Incluso con la composición catiónica correcta, y dado que las propiedades electrónicas de los cupratos superconductores son directamente dependientes de la estequiometría de oxígeno, la formación de una fase específica requiere una optimización de la temperatura y la presión parcial de la especie oxidante. La pulverización catódica de alta presión en atmósfera de oxígeno es una técnica adecuada para crecer películas de superconductores de alta temperatura con buena calidad estructural y propiedades superconductoras óptimas.

El $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) tiene una celda unidad ortorrómbica, correspondiente al grupo espacial Pmmm, con unos parámetros de red $a=3.823\text{Å}$, $b= 3.886\text{Å}$, $c= 11.676\text{Å}$.

La celda unidad es compleja, como puede observarse en la figura 5.

Se encuentra formada por tres bloques de tipo perovskita. En el centro de la celda se encuentra la tierra rara, el Y. La tierra rara está entre dos planos compuestos de Cu y O, a los que nos referiremos en adelante como planos de CuO_2 . A continuación se encuentra un plano de Ba y O (oxígeno en la posición apical del octaedro centrado en el ión Cu1) y por último, a lo largo de la dirección b , las llamadas cadenas de CuO. Es común que haya deficiencias de oxígeno a lo largo de estas cadenas, por lo que la estequiometría de oxígeno en este compuesto no es un número entero, sino que puede variar entre 6 y 7.

La tierra rara puede sustituirse por otras, como Gd, Sm, Eu dando lugar a otros superconductores de alta temperatura, y también por Pr. El $PrBa_2Cu_3O_7$ (PBCO) no es

superconductor, pero es isoestructural con el YBCO siendo sus parámetros de red $a=3.846\text{\AA}$, $b=3.923\text{\AA}$ y $c=11.717\text{\AA}$; en volumen un 1% mayores que los del YBCO.

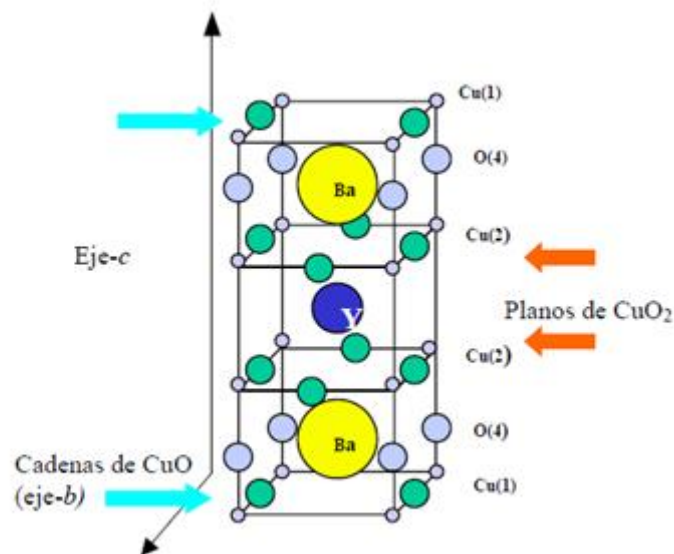


Figura 5. Estructura cristalina del YBCO. Los planos de CuO₂ se han marcado con flechas rojas, mientras que las cadenas de CuO se han marcado con flechas azules.[4]

Entre los materiales HTCS, el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ es uno de los más ampliamente estudiados. La temperatura crítica de este compuesto es de 92K, y la corriente crítica del material en volumen es del orden de $106 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$. Como en la mayoría de los cupratos, en este material la superconductividad está estrechamente relacionada con la presencia de planos de CuO₂ en la celda unidad, como se esquematiza en la figura 5. Es en estos planos donde se localiza mayormente el condensado de pares superconductores. Aunque se ha aceptado que la teoría BCS no se cumple en los HTCS, es sabido que en estos materiales los portadores superconductores están también formados por pares, aunque no de electrones, sino de huecos [29,30]. El origen de estos portadores está en la transferencia de carga (electrones) desde los planos a las cadenas de CuO en la base de la celda unidad, que actúan así como reservorios de carga, y que también son débilmente superconductoras. De hecho, al reducir la cantidad de oxígeno en las cadenas de CuO (desoxigenación del YBCO) el grado de dopado en los planos de CuO₂ disminuye, y la T_c del material se deprime paulatinamente hasta llegar a desaparecer la superconductividad para el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.4}$, aislante y antiferromagnético, que es tetragonal y no presenta cadenas en el plano basal. Como ya hemos explicado, en los cupratos, en

general, el valor de la T_c depende parabólicamente del número de portadores, como se muestra en la figura 4, de manera que dentro de cada familia existe un grado de dopado o concentración de portadores superconductores óptimo, para el que se da la máxima T_c dentro de la familia. Para dopados inferiores o superiores, la temperatura crítica se deprime substancialmente.

En el Grupo de Física de Materiales Complejos del Departamento de Física Aplicada III de la Universidad Complutense de Madrid existe una amplia experiencia en el crecimiento de películas delgadas de YBCO. Varias tesis de doctorado han permitido optimizar este crecimiento garantizando que las películas de YBCO aquí crecidas muestran excelentes características superconductoras, como cabría esperar de muestras con buena calidad estructural [3,4].

La figura 6 representa el diagrama de difracción de rayos X típico de una película delgada de YBCO de 170 Å de espesor. Las oscilaciones de espesor finito muestran una planitud de la superficie a escala atómica.

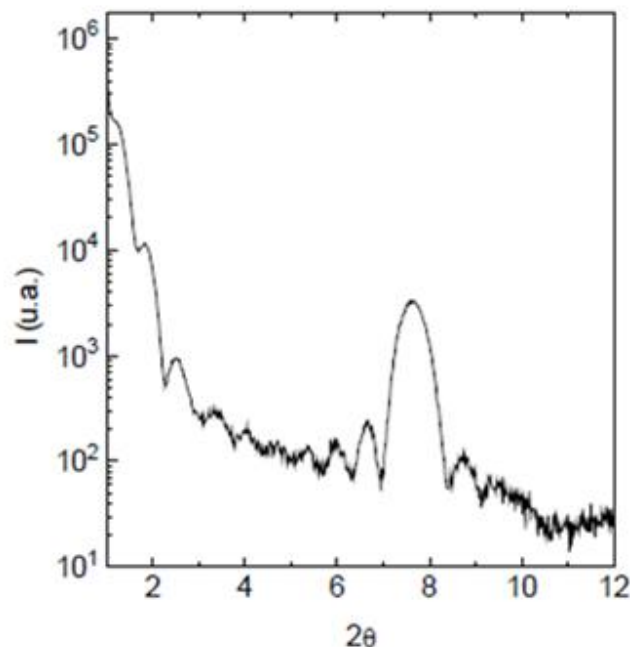


Figura 6. Espectro de ángulo bajo para una película de YBCO de 170 Å. Resistividad frente a temperatura para una película delgada de 1000 Å de espesor. Nótese la pequeña anchura de transición. [4]

4 EXPERIMENTAL

4.1 CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS. SISTEMA DE PULVERIZACIÓN CATÓDICA

Las muestras de este proyecto han sido crecidas mediante la técnica de pulverización catódica también conocida como *sputtering* con un sistema de alta presión de oxígeno del Departamento de Física Aplicada II (Universidad Complutense de Madrid).

La pulverización catódica tiene lugar en una cámara (1 en la fig7) en la que se introduce una atmósfera de gas oxígeno de alta pureza a alta presión. Previamente a la introducción de oxígeno puro se requiere tener en alto vacío la cámara y para ello se dispone de dos bombas de vacío. Una bomba de membrana, realiza un primer vacío en la cámara alcanzando 10^{-1} mbar. Posteriormente una turbomolecular capaz de operar 75 krpm permite la obtención de un vacío de 10^{-6} mbar, pero que durante el proceso de crecimiento va a operar a 44kr pm empleándose para la recirculación del oxígeno en la cámara. En todo momento la turbomolecular se encuentra apoyada por la bomba de membrana.

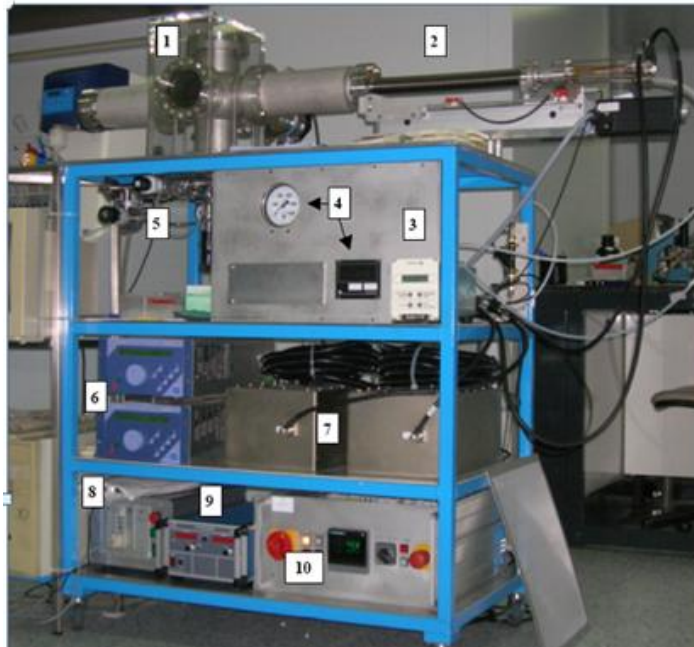


Figura 7. Sistema de pulverización catódica del Grupo de Física de Materiales Complejos situado en la sala blanca del Departamento de Física Aplicada III de la Facultad de C. Físicas de la Universidad Complutense de Madrid.

Después de la limpieza se procede a la introducción de oxígeno en la cámara, mediante de una válvula de aguja cuando se pretende controlar el flujo de gas o con una válvula de venteo cuando se requiere alcanzar una elevada presión en un corto plazo de tiempo (5 en la fig7).

Dentro de la cámara se encuentran el blanco del material a crecer y los sustratos sobre los que se va a depositar el material. En este caso muestras de $5 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ de titanato de estroncio SrTiO_3 (STO) con orientación (001), con un parámetro de red en el plano de 3.905 \AA .

Los blancos se montan en línea en un brazo móvil (2 en fig7) que queda automatizado mediante la conexión del control (8 en fig7) a un PC a través de su puerto serie.

Para iniciar la ionización del gas es necesario aplicar una tensión de polarización negativa al blanco, procedente de una fuente continua (sputtering DC) (9 en fig7) apropiada para materiales de baja resistencia eléctrica como el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO) o por el contrario con una fuente de radiofrecuencia (sputtering RF) (6 y 7 en la fig7) en el caso de materiales aislantes Al_2O_3 , para evitar que se acumule carga eléctrica en la superficie del blanco. Los iones de oxígeno se ven atraídos por el campo eléctrico a la superficie del blanco, bombardeándolo y produciendo la disgregación atómica del mismo. Los átomos extraídos se transportan a través de la fase gaseosa y se depositan en el sustrato dando lugar a la película delgada. La alta presión de oxígeno previene de efectos de *re-sputtering*, bombardeo del sustrato y además favorece una completa termalización mediante los choques múltiples de los iones con la atmósfera, consiguiendo ritmos de crecimiento de 0.5 nm / min .

En este proyecto se han crecido tres materiales: Al_2O_3 amorfa también conocido como alúmina amorfa, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO) cristalino y $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (PBCO) cristalino.

La alúmina amorfa ha sido crecida a temperatura ambiente durante 5 horas a una presión de 2,5 mbar.

Para crecer el YBCO y PCBO cristalino se utiliza un sistema calefactor que consiste en un horno inconel refrigerado y apantallado que permite alcanzar temperaturas de hasta $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de oxígeno puro a alta presión. La alta temperatura a la que se encuentra el sustrato, asegura la difusión superficial de los iones sobre la película

favoreciendo un crecimiento ordenado de las películas, con una buena calidad estructural. El controlador del horno nos permite controlar la historia térmica antes, durante y después del crecimiento (10 en fig7). El YBCO tiende a crecer con deficiencia de oxígeno en la estructura de modo que para optimizar sus propiedades es necesario realizar un recocido insitu. Las muestras fueron crecidas a 900 °C a una atmósfera de presión de 3,4 mb, oxigenadas a 600°C a una presión de 800mbar y recocidas durante 5 minutos a 550°C.

4.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

4.2.1 Difracción de rayos-x (XRD)

Para asegurar la buena calidad estructural de las películas es necesaria una caracterización estructural precisa.

Esta técnica resulta ser muy ventajosa por tratarse de una técnica no destructiva que nos permitirá conocer la orientación con la que crecen las láminas individuales, el espesor de las películas delgadas y la longitud de coherencia estructural.

Los difractogramas se han obtenido en un difractómetro Philips MRD X'pert, utilizando como fuente de radiación un tubo de rayos X como anticátodo de Cu operado a 45 kV y 40 mA, situado en el CAI de difracción de rayos X de la UCM. La radiación empleada contiene las líneas del Cu $K\alpha_1 = 0.15406$ nm y $K\alpha_2 = 0.15444$ nm. La geometría de medida es la geometría de Bragg o $\theta - 2\theta$, en la que se cambia el ángulo de incidencia θ del haz de rayos X sobre la muestra, y de forma sincronizada se gira el detector un ángulo 2θ , de manera que la radiación detectada corresponde a la dirección de reflexión, como muestra la figura 8a. La alineación se realiza de forma que el vector de dispersión de rayos X, q , es perpendicular al sustrato, de manera que los picos de difracción que se observan están relacionados con distancias en esta dirección.

La difracción de rayos-X por un sólido se puede describir como la reflexión especular de la radiación incidente en una familia de planos de la red cristalina.

La radiación reflejada en un plano y la reflejada en los adyacentes diferirán en un factor de fase que depende del distinto camino recorrido. La diferencia de camino recorrido por

dos haces reflejados en planos adyacentes es $2 \cdot d \cdot \sin \theta$, donde d es la distancia interplanar y θ es el ángulo de incidencia. Para que estos haces interfirieran constructivamente, dicha diferencia de camino debe ser igual a un número entero de longitudes de onda, condición que expresa la conocida ley de Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda_x \quad [1]$$

donde d_{hkl} es la distancia interplanar correspondiente a la familia de planos de índices $\{hkl\}$, θ es el ángulo de incidencia de la radiación, λ_x es la longitud de onda de los rayos x y n representa un índice entero, conocido como el orden de la reflexión.

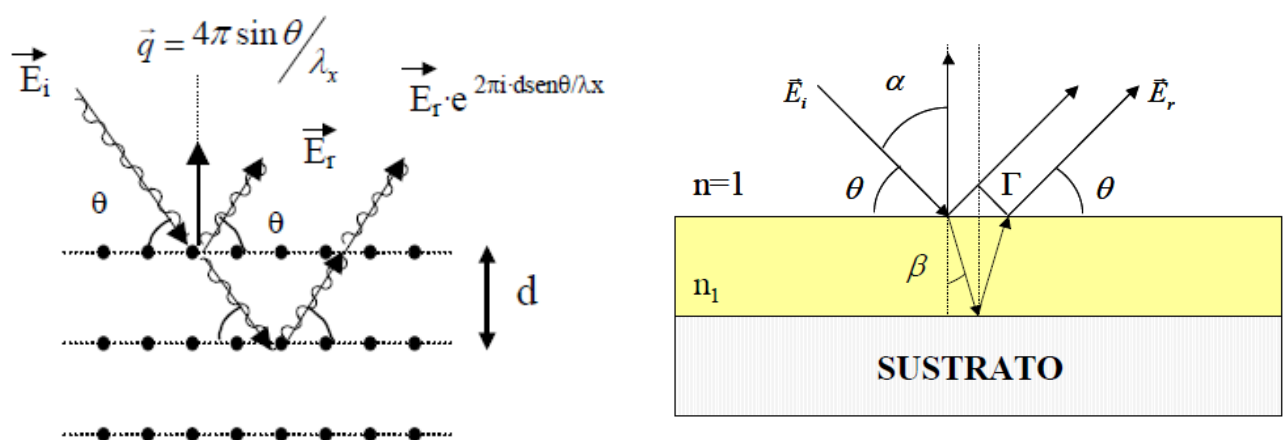


Figura 8. a) Reflexión de Bragg para una familia de planos cristalinos separados una distancia d . La diferencia de camino recorrido por los rayos incidente y reflejado es $2d \sin \theta$. b) Diagrama esquemático que muestra la reflexión de la radiación de ángulo bajo en una película delgada [3,4].

Barriendo el ángulo de incidencia se pueden sondear las distintas reflexiones de Bragg. Los barridos θ - 2θ se suelen dividir en dos regiones, de bajo ángulo ($2\theta \leq 10^\circ$) o reflectividad, y ángulo alto ($2\theta \geq 10^\circ$), según la magnitud de los vectores de dispersión sondeados. Ambos tipos de barrido aportan información complementaria.

Para barridos θ - 2θ por debajo del primer pico de Bragg, comúnmente denominados de ángulo bajo, los vectores de dispersión sondeados corresponden a extensiones reales de la muestra de dimensiones mucho mayores que el parámetro de red. En este caso los rayos x ya no son tan sensibles a la estructura cristalina como al índice de refracción, o lo que es lo mismo, a la composición química del material. Para rayos x este índice de

refracción es proporcional a la densidad electrónica promedio (fórmula 3) y es un número complejo:

$$n = 1 - \frac{\rho_N r_e \lambda_x^2}{2\pi} (f_0 + \Delta f' - i\Delta f'') \quad [2]$$

siendo ρ_N la densidad atómica, r_e el radio clásico del electrón, $r_e=2.818 \cdot 10^{-5}$ Å, λ_x la longitud de onda de los rayos-X, f_0 el factor de dispersión atómico y $\Delta f'$ y $\Delta f''$ las correcciones que tienen en cuenta la dispersión anómala. El índice de refracción es pues un número complejo y agrupando términos suele escribirse como $n = 1 - \delta - i\beta$, con:

$$\delta = \frac{\rho_N r_e \lambda_x^2}{2\pi} (f_0 + \Delta f') \quad [3]$$

$$\beta = \frac{\rho_N r_e \lambda_x^2}{2\pi} \Delta f'' \quad [4]$$

La parte real del índice de refracción se suele escribir como $1 - \delta$, donde el valor de δ es típicamente $\approx 3 \cdot 10^{-5}$. Parte de la radiación incidente se refleja en la superficie, y parte penetra en la película, se refleja en la interfase película-substrato y vuelve a atravesar la superficie de la película. Ambos haces interfieren, dando lugar a un diagrama de máximos y mínimos, que se suele denominar oscilaciones de espesor finito. En principio el diagrama de ángulo bajo representará la transformada de Fourier del perfil composicional, aunque el desorden, las reflexiones múltiples (efectos dinámicos), efectos de la refracción o la reflexión superficial limita la información que se puede extraer directamente de una transformada de Fourier. A partir de la posición angular de estas oscilaciones se puede medir con precisión el espesor de la película. La ley de Bragg, y por tanto, las posiciones angulares de los máximos y mínimos de ángulo bajo vienen dadas por:

$$\sin^2 \theta = \left[(n + k) \cdot \frac{\lambda_x}{2d} \right]^2 + 2\delta \quad [5]$$

donde d es el grosor de la película, $1 - \delta$ es la parte real del índice de refracción, $k=0$ para un mínimo de intensidad y $k=1/2$ para un máximo si el substrato tiene una densidad electrónica más baja que la de la película.

4.2.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

Para realizar microscopía electrónica de barrido se ha utilizado el equipo RAITH 50 de litografía por haz de electrones perteneciente al Grupo de Física de Materiales Complejos situado en la sala blanca de la Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense de Madrid.

La microscopía/litografía por haz de electrones explota la naturaleza ondular de los electrones acelerados mediante altos voltajes. Consiste en la generación, deflexión y focalización de un haz de electrones sobre una superficie de manera controlada. Los electrones son recolectados tras sufrir un scattering elástico e inelástico en la muestra y detectados con una cámara que nos permite obtener una imagen de alta calidad de la superficie. Este sistema de litografía por haz de electrones incorpora un SEM (*Scanning electron microscope*) modelo Zeiss Evo 50 asistido por un controlador de movimiento y deflexión del haz. El SEM del RAITH 50 opera de 1 a 30 kV, y el valor utilizado en este trabajo es de 10 kV con longitud de onda de De Broglie asociada al electrón de 0.01 nm.

En la figura 9 se distinguen las principales partes de una columna típica de SEM y la función que desempeña cada una es:

- A) Cátodo y ánodo que aceleran los electrones con un potencial de 10 kV.
- B y D) Alineamiento del cañón. Se encuentran las lentes focalizadoras. Los electrones acelerados siguen trayectorias helicoidales y se pueden focalizar mediante campos electrostáticos o magnéticos.
- C) El *blanker* es la cobertura física del haz. Corta la emisión deflectando el haz hacia un punto muerto.
- E) Elementos deflectores, que al igual que las lentes, son bobinas que por campos eléctricos y magnéticos controlan el movimiento del haz en el escaneado de la muestra.
- F) El sistema concluye en una lente que focaliza el haz sobre a muestra.

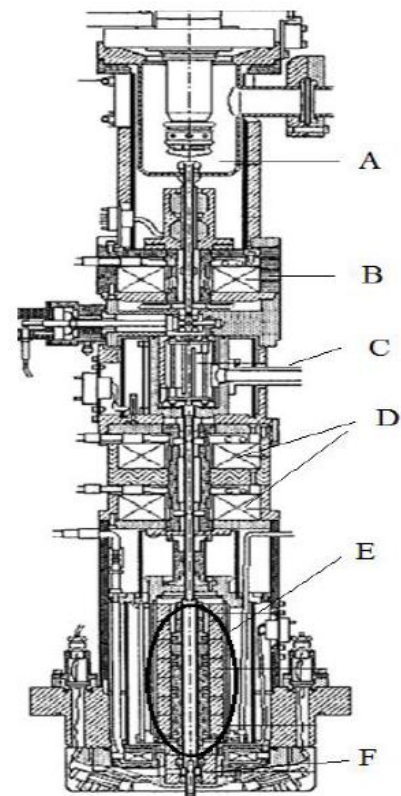


Figura 9. Esquema de una columna óptica de electrones de un SEM de emisión gaussiana.

4.2.3 *Microscopio atómico de fuerzas*

La microscopía de fuerzas atómicas (AFM) se ha utilizado para realizar un estudio de la superficie de los sustratos tratados. Ésta técnica se ha llevado a cabo en el Centro de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense de Madrid.

Se basa en las interacciones de fuerza que aparecen entre una punta y la superficie de una muestra cuando éstas se encuentran separadas entre sí a una distancia de unos pocos Å. La detección se realiza a través de un cantiléver flexible al final del cual se coloca la punta. De esta manera, la fuerza que actúa sobre la punta produce una deflexión en el cantilever que se puede cuantificar mediante un detector, normalmente basado en métodos ópticos, que produzca una señal eléctrica variable según aumente o disminuya la fuerza de interacción. Manteniendo esta deflexión constante a través del control de realimentación se logra registrar la información correspondiente a la superficie de la muestra

La dependencia con la distancia de estas fuerzas se explica mediante el potencial de Lennard-Jones. Este potencial describe la energía de interacción, en función de la distancia, de dos átomos o moléculas aisladas cuando se encuentran separados unos pocos Å. Para distancias muy cortas, la fuerza que produce este potencial es repulsiva, debido a la contribución de las fuerzas iónicas que impiden el contacto entre las dos partículas. Para distancias mayores (10-200 Å), la fuerza cambia de signo debido a predominio de las fuerzas atractivas de Van der Waals, que surgen como consecuencia de la polarización de las nubes de electrones que rodean los núcleos de los átomos.

Existen distintos modos de trabajo. Se denomina modo de contacto cuando predominan las fuerzas repulsivas. Entonces, la resolución vertical será considerablemente mayor que en el régimen de fuerzas atractivas, llegando incluso a alcanzarse resolución atómica en determinados sistemas.

Además del modo contacto, un AFM puede trabajar en modo dinámico. Este modo consiste en hacer oscilar la punta a una frecuencia cercana a la de resonancia del cantilever. La amplitud de esta vibración se ve reducida al acercarse la punta a la muestra hasta entrar en contacto. Así, la amplitud de la vibración dependerá de la distancia punta-muestra, y será lo que se utilice para registrar la superficie.

4.3 MEDIDA DE TRANSPORTE ELÉCTRICO.

4.3.1 Criostato de ciclo cerrado de He.

Para las medidas de transporte se ha utilizado un refrigerador de ciclo cerrado demarca *CRYOPHYSICS* mod 22, que basa su funcionamiento en la expansión de He gas de alta pureza comprimido según un ciclo de Gifford McMahon. La compresión del helio se realiza mediante un compresor *CTI* modelo 8200, refrigerado por agua que proporciona las 18 atmósferas. La expansión a través de capilares, tiene lugar en dos etapas, una de 50 y otra de 8.5 K. La muestra se monta sobre un dedo frío de cobre en contacto térmico con la segunda etapa, y aquél está protegido por una pantalla de radiación en contacto con la primera etapa. El sistema está evacuado mediante una bomba rotatoria con una velocidad de bombeo de 5.6 m³/h, hasta una presión de 10 mTorr, posteriormente las superficies frías actúan como criobomba haciendo que el vacío sea al menos dos órdenes de magnitud mejor a bajas temperaturas. El vacío se mide con un medidor tipo Pirani. La temperatura mínima alcanzable es de 9K, y se alcanza al cabo de unos 90 minutos. El sistema está provisto de un termómetro de diodo de silicio, calibrado para medir entre 10 y 325 K montado en buen contacto térmico con el portamuestras. Se dispone de otro termopar de GaAs que se monta junto a la muestra embutido en grasa apiezon (mismo procedimiento para el anclado térmico de la muestra). Una resistencia calefactora de 25 Ω , que se alimenta mediante un controlador de temperatura *LAKE SHORE* mod 330-11, permite controlar la temperatura de la muestra entre temperatura ambiente y 9 K con una precisión mejor que 0.1 K. El control de temperatura es de tipo PID (proporcional-integral y derivativo) con una opción de autorregulación que facilita la selección automática de los parámetros de control. El sistema está cableado con minicoaxial para medidas de bajo ruido, hasta una serie de pines situados en la vecindad de la muestra. A través de este cableado se conducen a las señales para realizar medidas. Mediante la implementación del controlador de temperatura en los programas de medida de propiedades eléctricas, se automatizaron dichas medidas en el rango de temperatura 320-9K.

5 PROCEDIMIENTO SEGUIDO Y RESULTADOS

5.1 CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE YBCO

Se ha crecido una muestra de 1000Å de espesor mediante el sistema de pulverización catódica y hemos medido su temperatura de transición utilizando medidas de resistencia frente a temperatura.

El comportamiento es metálico en el estado normal, con una resistividad residual baja (resistividad a $T = 0\text{K}$). La transición superconductor tiene una anchura inferior a un grado, y una temperatura crítica medida en el cero de resistencia de 90 K.

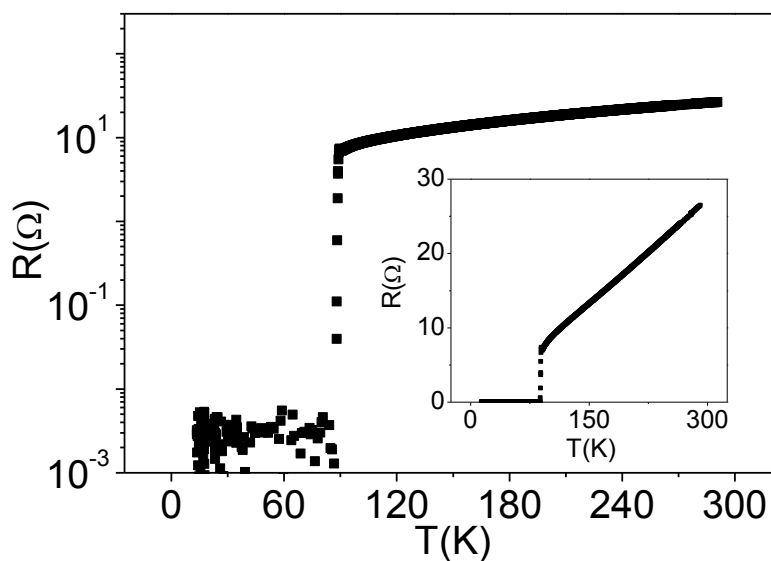
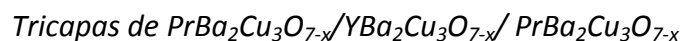


Figura 10. Resistividad frente a temperatura para una película delgada de 1000 Å de espesor. Nótese la pequeña anchura de transición.

5.1.1 Películas superconductoras ultradelgadas:



Las películas delgadas ofrecen un interesante escenario para estudiar el mecanismo de la superconductividad de alta temperatura. En el dispositivo diseñado en este experimento necesitamos películas delgadas ultradelgadas de unos pocos de nanómetros con superficies atómicamente planas, ya que en el EDL, el transporte de cargas solo se produce en la superficie.

Para ello, primeramente se ha realizado la producción y caracterización de capas superconductoras de espesores pequeños, hasta una sola celda unidad. Para preservar la calidad estructural de la capa ultradelgada ha sido necesario crecer las películas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) entre capas de $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (PBCO), un óxido isoestructural que no exhibe propiedades superconductoras, obteniéndose pues tricapas de PBCO/YBCO/PBCO.

Sobre una capa de PBCO de 10 celdas unidad, se ha depositado la capa de espesor deseado de YBCO (disminuyéndolo paulatinamente desde 5 hasta 1 celdas unidad). Tras depositar el YBCO se recubre con otra capa de PBCO idéntica a la primera, a modo de pasivado. Así, la serie estudiada corresponde con composiciones nominales de [PBCO10 c. u./YBCOn c. u./PBCO10 c. u.], para $n = 5, 4, 3, 2, 1$ celdas unidad de YBCO.

5.1.1. A) Caracterización estructural. Difracción de ángulo bajo.

La figura 11a muestra un dibujo esquemático correspondiente a la difracción de ángulo bajo en una película simple. En este caso las superficies que provocan el fenómeno son simplemente la interfase sustrato-película y la superficie película-aire.

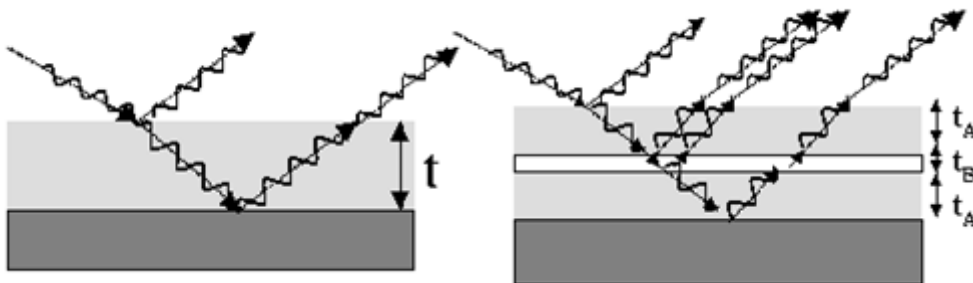


Figura 11. Diagrama esquemático mostrando la reflexión de la radiación incidente en las superficies sustrato-película y película-aire que da lugar al espectro de ángulo bajo para una película sencilla. Situación análoga para el caso de una tricapa, en el que la capa intermedia introduce un factor de fase adicional en la interferencia de los haces reflejados en la superficie y en la interfase película-sustrato. [4]

La figura 11b muestra el diagrama análogo para una tricapa, algo más complejo. Las dos capas superior e inferior de PBCO, del mismo grosor igual a t_a , se hayan separadas verticalmente por una distancia igual al espesor de la capa intermedia de YBCO (t_b). Al incidir el haz de rayos-x, la capa intermedia define dos nuevas interfaces, en las que se darán fenómenos de refracción y reflexión a considerar en el análisis del espectro. Las

reflexiones en las interfaces YBCO-PBCO, junto con el cambio en el camino recorrido por los haces, introducen un nuevo factor de fase, determinante en la interferencia de los haces reflejados en las distintas interfaces. El patrón reflectividad total de la película se modifica, y el perfil de intensidades de dichos picos nos permite calcular la anchura total de la lámina.

De acuerdo con la descripción anterior el perfil de intensidades depende del espesor de YBCO, que es la separación física entre las capas de PBCO, incluso para una capa de una celda unidad de espesor ($n=1$). La modulación introducida por la capa de YBCO sólo aparecerá si la capa de YBCO ha crecido coherentemente sobre distancias laterales grandes, con una integridad estructural muy buena, y si las interfaces entre YBCO y PBCO también son planas.

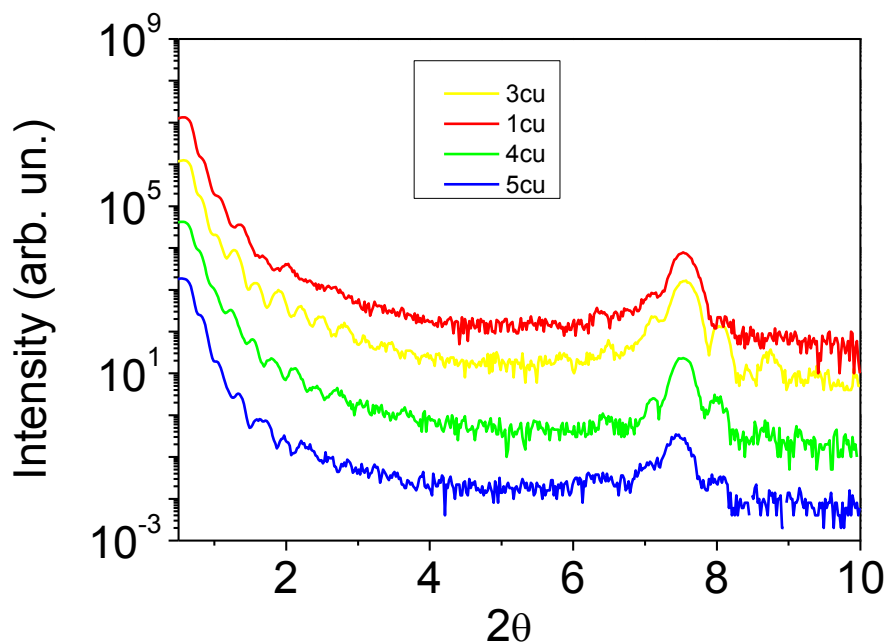


Figura 12. Espectros de ángulo bajo para una serie de tricapas de composición nominal [PBCO10 c. u./YBCOn c. u./PBCO10 c. u.], para $n = 5, 4, 3, 1$ celdas unidad de YBCO.

En la figura 12 se muestra un conjunto de espectros de reflectividad para esta serie de muestras (de arriba abajo $n = 1, 3, 4, 5$ celdas de YBCO). En toda la región de bajo ángulo, por debajo del primer pico de Bragg, y también alrededor de este último, se pueden observar oscilaciones de espesor finito. Esto, una vez más, indica que la planitud de las

películas es del orden de una celda unidad sobre distancias laterales del orden de la longitud de coherencia estructural.

El espectro de la tricapa con mayor contenido de YBCO, la muestra [PBCO10 c. u./YBCO 5 c. u./PBCO10 c. u.], se deteriora y muestra un claro amortiguamiento de las oscilaciones en la región de ángulo bajo. Esto indica la aparición de cierta rugosidad en la interfase entre el YBCO y el PBCO. De igual manera, en la muestra con menor contenido de YBCO a penas son apreciables estas oscilaciones lo que indica que en realidad su espesor es algo inferior a 1 celda unidad.

Utilizando la ley de Bragg, citada anteriormente (fórmula 5) podemos determinar el espesor total de dichas películas.

Nº celdas de YBCO	Espesor total PYP (Å)
1cu	219
3cu	257
4cu	265
5cu	240

Tabla 1. Espesores obtenidos a partir del diagrama de difracción de ángulo bajo, usando la ley de Bragg.

Para el caso de mayor contenido de YBCO 5cu, el análisis de los espectros de reflectividad no permite obtener, con precisión el espesor de la capa de YBCO. Esto se debe probablemente al efecto de la rugosidad que se induce para espesores grandes de YBCO que incrementa el error (típicamente del 10%) en la determinación del espesor.

5.1.1. B) Propiedades superconductoras

Las tricapas muestran buenas propiedades superconductoras, como se puede observar en la figura 13, aunque la temperatura crítica de transición disminuye notoriamente con el espesor de la muestra, tal como se ha observado ampliamente en la literatura (ver referencias [4]). La muestra con una sola celda unidad de YBCO tiene una temperatura crítica de 40K en el cero de resistencia en escala lineal (inset de la figura 13). Comentar

que en escala lineal se observa un comportamiento no monótono de la resistencia para valores de temperatura en el estado normal del YBCO debido a la capa superior de de 10 nm de PBCO.

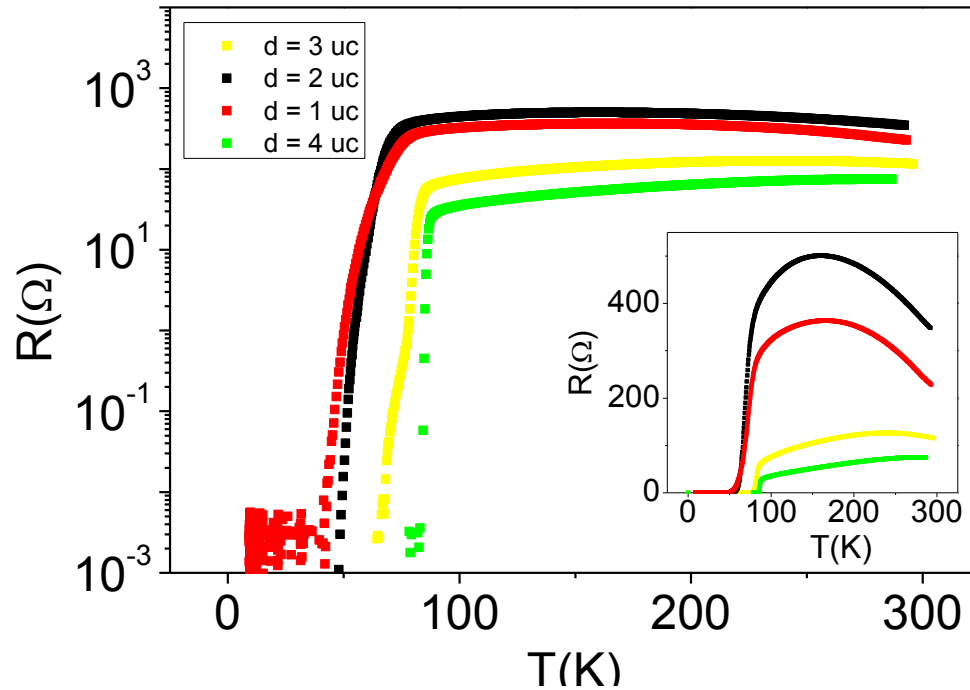


Figura 13. Características de resistencia frente a temperatura para un conjunto de tricapas de composición [PBCO10 c. u./YBCOn c. u./PBCO10 c. u.], con $n = 4, 3, 2, 1$ celdas unidad de YBCO.

5.2 DISEÑO DEL DISPOSITIVO DEL TRANSISTOR DE DOBLE CAPA (EDLT)

5.2.1 Máscaras utilizadas

Para la realización del experimento se ha requerido del uso de unas máscaras de metal

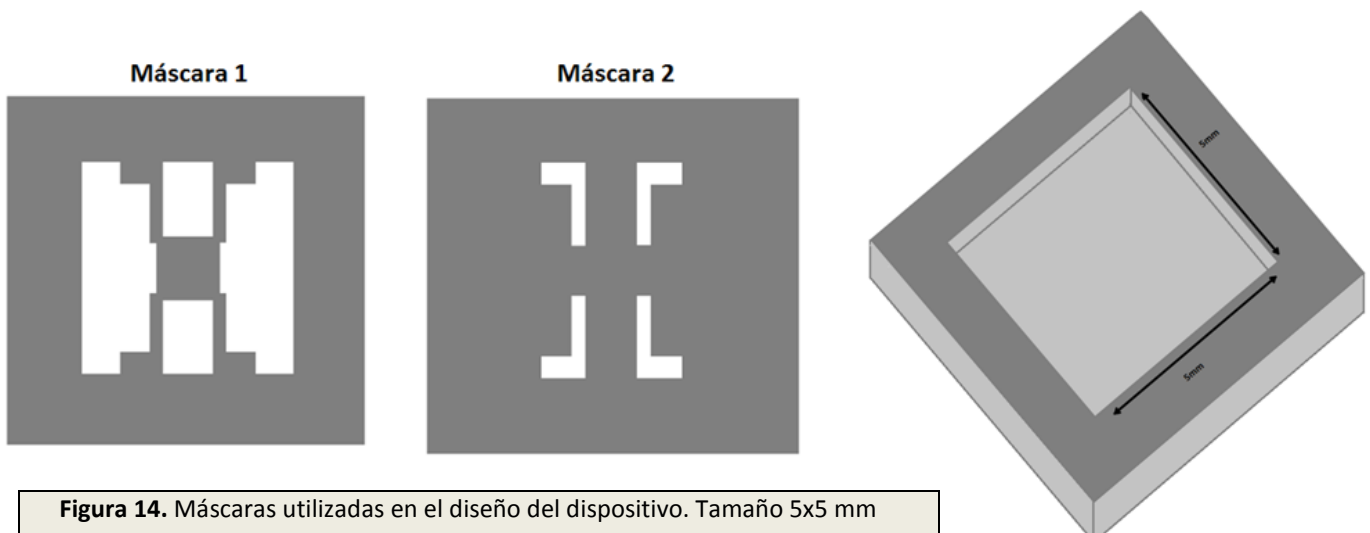


Figura 14. Máscaras utilizadas en el diseño del dispositivo. Tamaño 5x5 mm

diseñadas únicamente con este objetivo y fabricadas en el CAI de talleres de la Facultad de C. Físicas de la Universidad Complutense de Madrid. En el mismo sitio se realizó también un soporte o portamáscaras, con las dimensiones y geometría de la figura 14.

Los sustratos adquiridos de STO poseen una terminación de un 70% TiO₂. Primeramente se ha realizado un recocido (BEO) a 900 °C de todos los sustratos de STO para así asegurar una terminación única del mismo en TiO₂. La figura 15 muestra una imagen AFM de una superficie (001) mostrando un crecimiento en terrazas típico de esta terminación buscada. Las terrazas aparecen como consecuencia de un defecto en el corte del cristal que hace que la superficie forme un pequeño ángulo con el plano (001).

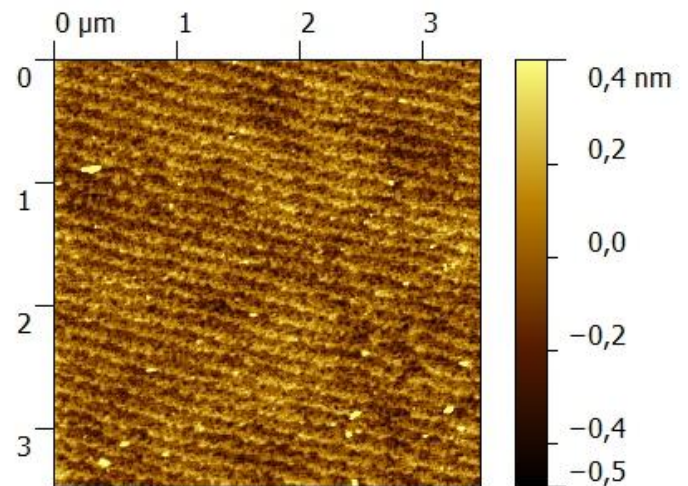


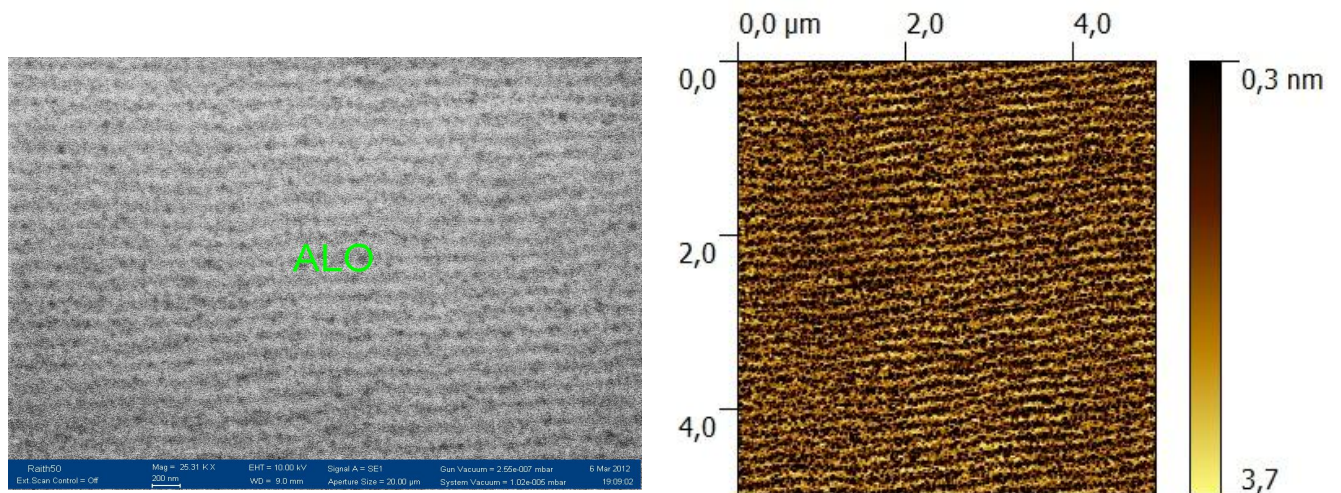
Figura 15. Imagen de AFM de un sustrato de STO con terminación TiO₂

5.2.2. Crecimiento de la alúmina usando la máscara 1

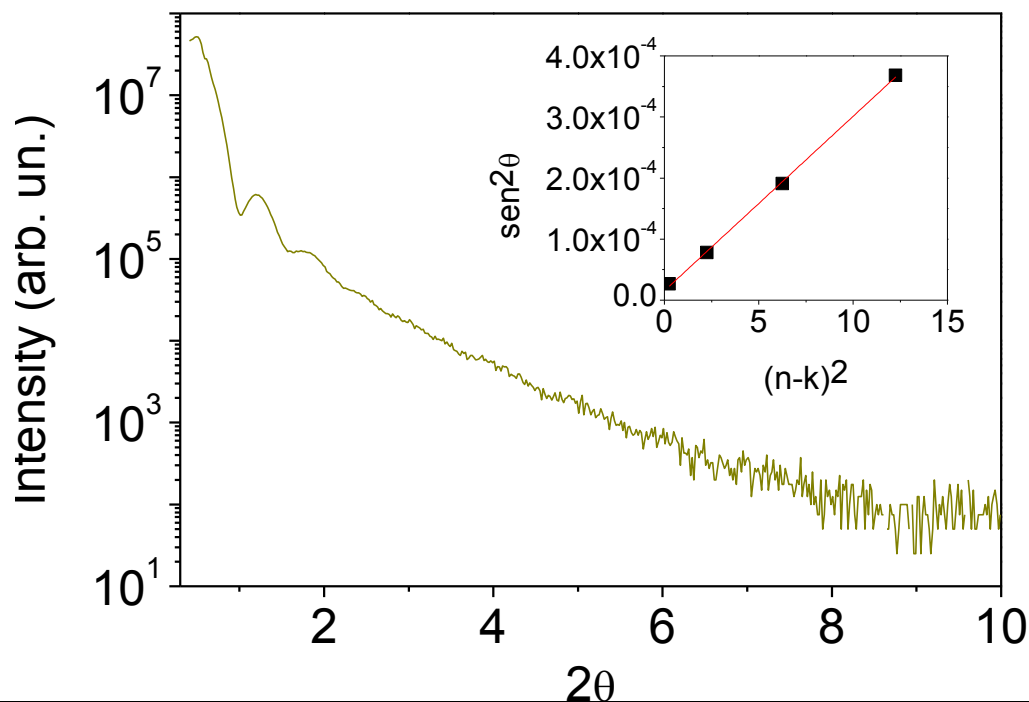
A continuación, el sustrato es colocado en el soporte y utilizando la máscara 1, se procede a crecer alúmina Al₂O₃ amorfa, mediante el sistema de pulverización catódica. Ha sido crecida durante 5 horas a una presión de 2,5mb a temperatura ambiente. Se han utilizado distintas técnicas para caracterizar el crecimiento de la alúmina amorfa tal y como muestran las figuras 16 y 17 imágenes de SEM y de AFM respectivamente.

En ambas se observa cómo la alúmina amorfa crecida se organiza formando franjas que probablemente resultan del recubrimiento de las terrazas del sustrato.

De igual manera se han realizado medidas de reflectometría de rayos X para calibrar el espesor crecido. El espesor de la misma ha de ser tal que se garantice su comportamiento aislante. La figura 18 muestra las imágenes de rayos X obtenidas para una muestra crecida durante 5h de (144 Å) de espesor.



Figuras 16 y 17. Imágenes de SEM y de AFM para caracterizar la alúmina.



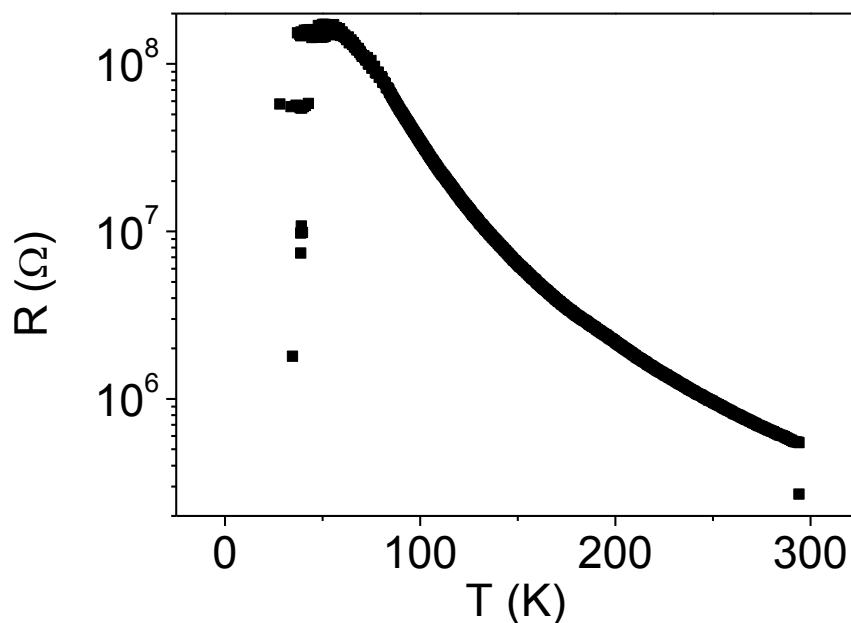
Figuras 18. Espectros de ángulo bajo para una lámina de alúmina amorfa de 144 Å de espesor. El inset muestra el ajuste lineal obtenido de las posiciones angulares de los máximos usando la fórmula de Bragg.

5.2.3 Crecimiento de YBCO y PBCO sin máscara

El siguiente paso, es el crecimiento del óxido complejo superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO) sobre el patrón definido con la alúmina amorfa. Ya hemos explicado en apartados anteriores las condiciones para que el YBCO muestre sus propiedades superconductoras

y la necesidad que de crezca con estructura cristalina bien definida. También hemos mencionado con anterioridad, que para conseguir un transistor efectivo son necesarios espesores realmente pequeños del material superconductor. Primero hemos crecido una capa de “buffer” de PBCO de 5 celdas unidad, y sobre ella se ha depositado una capa de YBCO de 3 cu. La capa previa de PBCO viene justificado por el hecho de que el PBCO es isoestructural con el YBCO pero sin sus propiedades superconductoras y garantiza el buen crecimiento del YBCO asegurando que efectivamente son crecidas 3 cu.

Nótese que el crecimiento tiene lugar de nuevo por el sistema de pulverización catódica, pero ahora sin usar ninguna máscara ni soporte. De esta manera en las zonas del sustrato en dónde previamente habíamos depositado alúmina amorfa, el YBCO va a crecer también amorfo, y por lo tanto aislante. La figura 19 muestra la característica de resistencia de una capa de YBCO crecida sobre alúmina. Nótese el comportamiento aislante.



Figuras 19. Resistividad frente a temperatura para una lámina de YBCO de 3cu crecida sobre alúmina amorfa. Nótese su comportamiento aislante debido a que no crece cristalino y por tanto sin sus propiedades de conducción.

No obstante, en aquellas regiones en dónde no se ha depositado alúmina ya que la máscara cubría al sustrato, el PBCO e YBCO crecerán perfectamente cristalinos sobre el STO mostrando el YBCO sus propiedades superconductoras al completo.

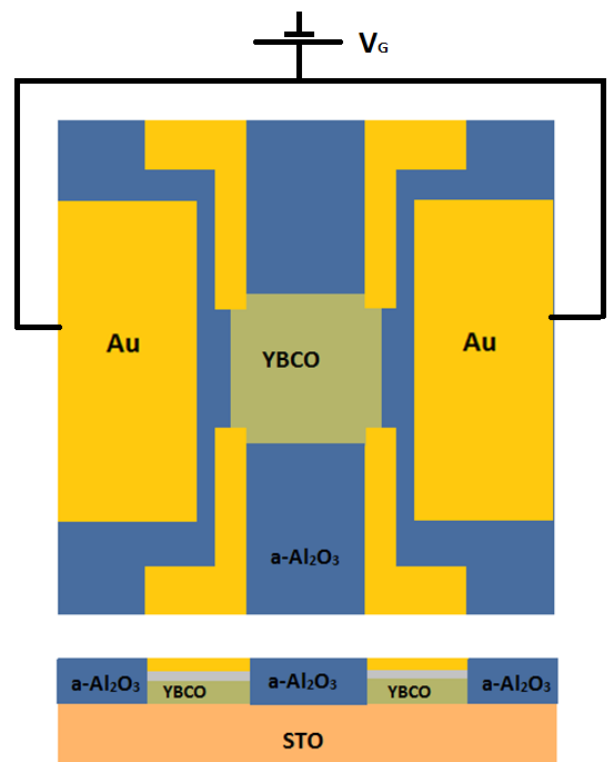
5.2.4. Deposición de contactos usando la máscara 2

Posteriormente se depositan los contactos. Usando la máscara 2, depositamos primero Ag y después Au para conseguir así un buen contacto óhmico. El hecho de no usar únicamente plata se debe a que la misma reacciona con el líquido iónico utilizado no siendo posible el funcionamiento del transistor.

La deposición de contactos ha de hacerse inmediatamente al sacar la muestra del sistema de crecimiento, pues la rápida desoxigenación del YBCO en películas ultradelgadas, 3cu, puede inducir una degradación de sus propiedades superconductoras.

El método de integración de contactos es mediante un sistema de evaporación térmica. Consta de una cámara con un pequeño recipiente en su interior donde se sitúa el metal a depositar. El recipiente (de tungsteno) está conectado a un generador de corriente que por efecto Joule calienta el metal hasta evaporarlo. La muestra se sitúa sobre este recipiente y el metal evaporado se deposita en su superficie asegurando una buena uniformidad.

Hay que mencionar que la máscara 2 no incluye los electrodos de puerta. Así, una segunda evaporación se lleva a cabo depositando de nuevo plata y oro de manera que el dispositivo queda finalmente como se indica, de manera simplificada, en la figura 20.



Figuras 20. Dibujo esquemático del dispositivo utilizado.

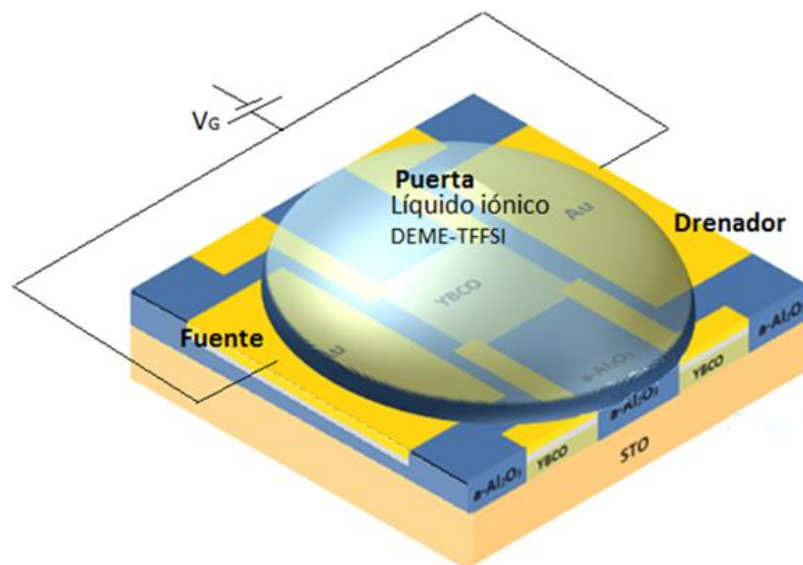
5.2.5. Método de medida: resistencia frente a temperatura

El dispositivo se contacta, con hilos de cobre de $50\mu\text{m}$ soldados con indio, y se monta en un criostato de ciclo cerrado de He. Sólo falta añadir el dieléctrico de puerta, es decir el líquido iónico. Para así, poder aplicar un voltaje entre los electrodos y que los iones del

electrolito se acumulen en la superficie formando un capacitor subnanométrico con las moléculas poliméricas disueltas como capa dieléctrica.

El líquido iónico escogido es diethylmethil (2-methoxyethyl) ammonio bis (trifluoromethilsulfonil) imida, (DEME-TFFSI) que muestra una gran ventana electroquímica hasta $\pm 3V$ y una gran capacitancia. El líquido iónico presenta una transición vítrea a 220K por encima de esta temperatura los iones son móviles [31,32] Aplicando un voltaje de puerta y operando el EDLT a bajas temperaturas, se suprimen las reacciones químicas, y por lo tanto, se expande la ventana electroquímica efectiva lo que permite aumentar la densidad de portadores en un amplio margen.

Se deposita una única gota de líquido iónico de manera que cubra toda la superficie llegando sin dificultad a cubrir todos los contactos. La alta densidad del mismo permite que la gota no se expanda ni rebose fuera de la muestra.



Figuras 21. Dibujo esquemático del dispositivo utilizado

A continuación se mide su resistencia en función de la temperatura.

Las curvas de resistencia frente a temperatura se han obtenido mediante el método de cuatro puntas utilizando corriente continua. En este método se sitúan sobre la superficie de la muestra cuatro contactos eléctricos además de los dos electrodos de puerta. Por dos de ellos se introduce la corriente deseada, y a través de los otros dos se mide la caída de potencial provocada dentro de la muestra. De esta manera es posible calcular la resistencia de la muestra según la ley de Ohm: $R = V / I$. La fuente programable Keithley 224, con capacidad para estabilizar corrientes entre 5 nA y 100 mA, proporciona la

intensidad que pasa por la muestra. En cuanto a la lectura del voltaje, se emplea un nanovoltímetro Keithley 181. El voltaje de puerta es introducido usando el sistema de medida Keithley 2261 que nos permite además de introducir dicho voltaje, medir la corriente de fuga del nanocapacitor. La medida es controlada por un ordenador a través de una entrada IEEE y permite cambios instantáneos en la corriente, inversiones de sentido y limitaciones de voltaje.

El procedimiento seguido es el siguiente:

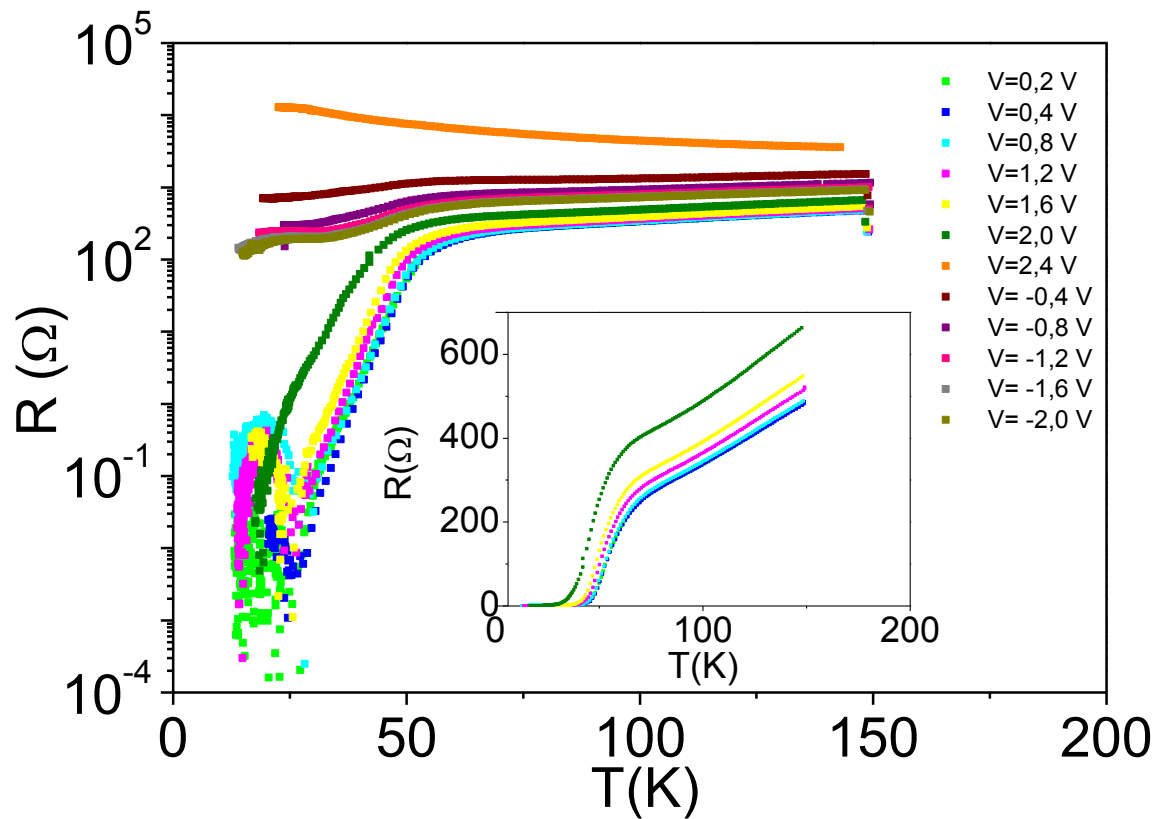
Hasta 220 K se enfría el sistema conectado a tierra, sin efectuar medida alguna para así evitar posibles reacciones químicas. A 220K se aplica un determinado voltaje de puerta durante 10 minutos consiguiendo así polarizar el líquido iónico y acumular portadores en la superficie.

En esta configuración se inicia la media R v T . Para cambiar a un V_G diferente, el dispositivo ha de calentarse de nuevo hasta 220K antes volver a polarizar el líquido iónico con el nuevo valor de voltaje. Cada vez que el voltaje se modifica se registra una corriente de fuga, del orden de mA, lo que proporciona una medida de que efectivamente hay una transferencia de carga para formar un capacitor.

La figura 22 muestra la dependencia en temperatura de la resistencia a distintos voltajes de puerta. Para voltajes positivos, entre 0.2 y 2V se observa un comportamiento superconductor, donde la T_c disminuye paulatinamente a medida que aumenta el voltaje.

La aplicación de voltajes de puerta positivos genera la acumulación de los iones positivos del líquido en la intercara con la superficie del YBCO y atrae a los electrones del YBCO (figura 3). Se produce así una disminución de la densidad de los huecos (portadores de YBCO) y por tanto una reducción del número de portadores por lo que su conducción se ve afectada.

A partir de un voltaje de 2.4V se produce una transición superconductor- aislante. La resistencia muestra entonces un comportamiento aislante aumentando al disminuir la temperatura.



Figuras 22. Características de resistencia frente a temperatura para 12 distintos voltajes de puerta V_G aplicados en un transistor EDLT en donde el canal es una lámina nanocristalina de YBCO superconductor. Nótese el comportamiento aislante para valores superiores a 2 V lo que permite así el estudio de la transición superconductor aislante del YBCO al variar la concentración de portadores.

Se enfatiza el hecho de que la curva de transferencia es reversible demostrando la naturaleza electrostática de la acumulación de portadores. Cuando los voltajes de puerta aplicados son negativos desde -0.4 hasta -2V y se observa una disminución relativa de la resistencia aunque sin embargo no llega a observarse superconductividad.

Hay que señalar que este mismo efecto ha sido probado experimentalmente por otros grupos como los citados en las referencias [8,9] usando una geometría distinta y un electrodo en forma de bobina de hilo de platino. No obstante, la configuración plana del dispositivo usado en este experimento, permite reducir la corriente de fuga observada, al suprimir las reacciones electroquímicas posibles con el electrodo de platino.

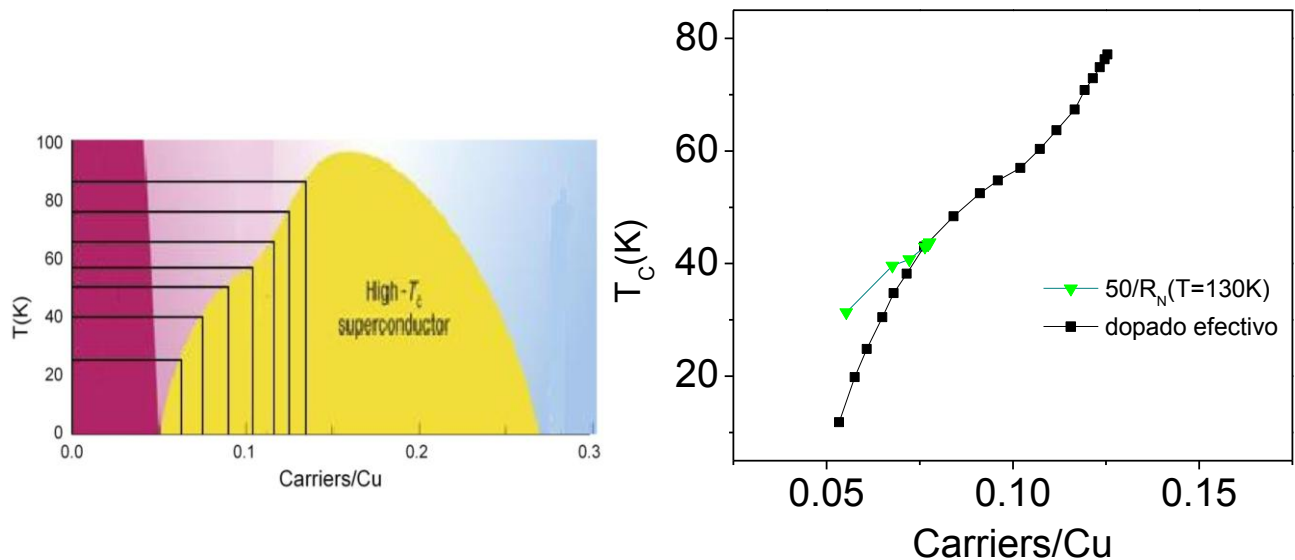
5.2.6 Discusión de los resultados

En este experimento no se han realizado medidas de efecto Hall, por lo tanto no nos es posible conocer la concentración de portadores del YBCO. No obstante, sí es posible realizar una estimación aproximada su cambio relativo

Nótese que cuanto mayor es el voltaje aplicado, la disminución de la resistencia con la temperatura se aparta de la linealidad y presenta una dependencia en forma de “S” debida al pseudogap.

Del inset de la figura 22, representado en escala lineal, se han obtenidos los distintos valores de T_c y de resistencia en estado normal ($T=130K$) para cada voltaje aplicado por debajo de la transición.

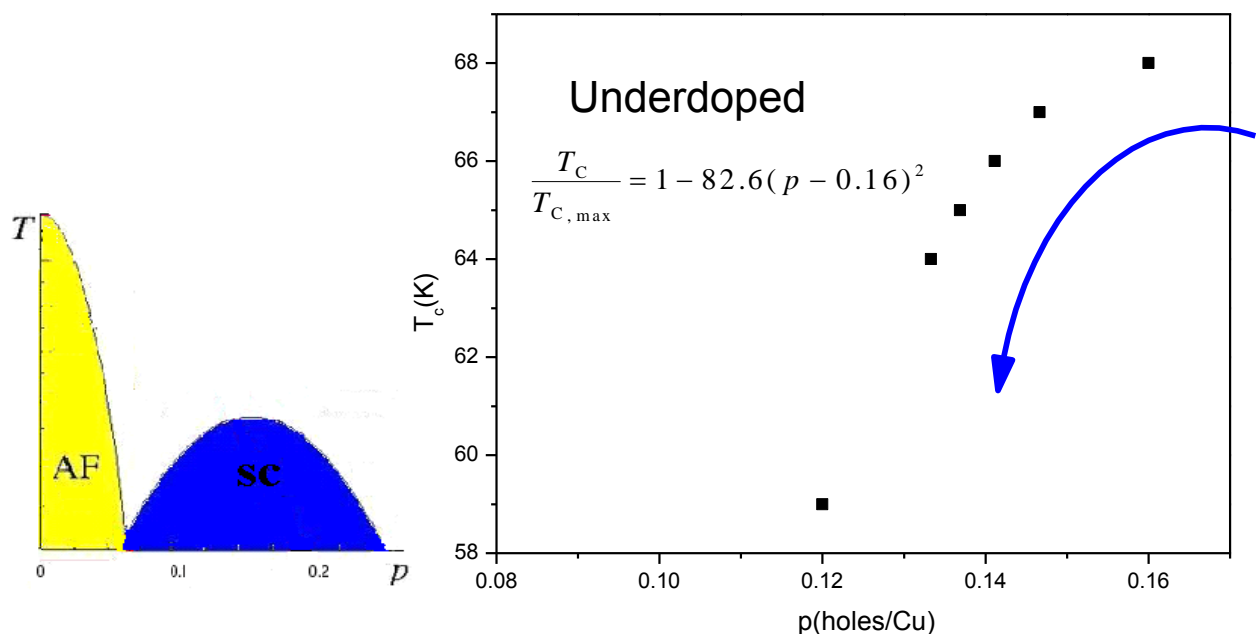
Utilizando estos valores de T_c se ha representado en la figura 23b la T_c frente al inverso de la resistencia. Nótese que la resistencia es inversamente proporcional al número de portadores (con un factor μe). Esta gráfica incluye también el nivel de dopado efectivo obtenido del diagrama de la figura 23a [12].



Figuras 23. a) Diagrama de fases temperatura-dopado químico del YBCO [12]. b) Representación de la T_c frente a $1/R(T=130K)$ de los datos obtenidos en nuestro experimento.

Los datos obtenidos para voltajes inferiores a 1 V se ajustan bien a este nivel de dopado químico efectivo, mientras que para voltajes superiores se aleja de este comportamiento. Un aspecto a considerar es la diferencia de vacantes de oxígeno en los YBCO utilizados que podrían explicar este comportamiento.

Alternativamente el dopado se puede calcular utilizando la ecuación de J. L. Tallon [13] que define la dependencia parabólica (figura 24a) con el dopado que sigue generalmente la T_c en la mayor parte de los superconductores de alta temperatura (HTSC's). La figura 24b muestra el ajuste de nuestros datos a dicho comportamiento parabólico de la densidad de huecos.



Figuras 24. a) Diagrama de fases genérico para un superconductor de alta temperatura. b) Representación de la T_c frente al nivel de dopado calculado usando la fórmula de J.L. Tallon [13]

Con todo esto podemos concluir que los cambios relativos de la concentración de portadores obtenidos en nuestro experimento para distintos voltajes de puerta aplicados, se ajustan tanto a los valores obtenidos mediante dopado químico, como los calculados con la fórmula de J.L. Tallon.

6. RESUMEN Y CONCLUSIONES

En este trabajo hemos presentado el experimento de efecto campo llevado a cabo usando un transistor de doble capa (EDLT) para dopar electrostáticamente una lámina delgada, de 3 celdas unidad, del superconductor de alta temperatura YBCO. Para ello, hemos crecido películas de YBCO ultradelgadas sobre STO y diseñado el dispositivo, el cual está definido mediante alúmina amorfa crecida utilizando mascarar mecánicas. Las propiedades de transporte (resistencia frente a la temperatura) muestran una transición superconductor aislante a altos niveles de dopado.

De los resultados obtenidos podemos concluir que el uso del líquido iónico como dieléctrico de puerta es una técnica efectiva y fiable para acumular gran cantidad de portadores de cargas y así poder modificar las propiedades físicas de estos sistemas correlacionados, muy sensibles a la densidad de portadores por su compleja estructura electrónica.

Nuestros resultados muestran sólo algunos de los aspectos de esta técnica como es la posibilidad de modificar las propiedades electrónicas de dichos materiales complejos a través de los altos campos eléctricos que se forman en la interfase sólido – líquido. No obstante, esta técnica tiene un alto potencial y su impacto puede ser mucho mayor si es también aplicada para propiedades tan peculiares como la magnetoresistencia gigante (GMR) que presentan las manganitas. Así, la combinación de los exóticos óxidos complejos junto con estos nuevos transistores con líquido iónico como electrodo de puerta, forman los ingredientes necesarios para un gran avance tanto en el ámbito fundamental como en el tecnológico.

7. BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. H. Ahn, J.-M. Triscone² & J. Mannhart., Nature 424 (2003)
- [2] Santamaria J., Revista española de Física 24, 1 (2010).
- [3] Tesis Doctoral de Javier Garcia Barriocanal Universidad Complutense de Madrid (2007)
- [4] Tesis Doctoral de Maria Varela del Arco Universidad Complutense de Madrid (2001)
- [5] Ueno et al., Nature nanotechnology 10.1038, 78 (2011)
- [6] Ueno et al., Nature materials 10.1038, 2298 (2008)
- [7] Ye et al. 10.1073/pnas.1018388108
- [8] Ye et al., nature materials 10.1038,2587 (2009)
- [9] Ye, Craciun, Koshino.,PNAS108,32,13002 (2011)
- [10] Yuan et al. J. AM. CHEM. SOC., 132, 18402(2010)
- [11] Yuan et al. Adv. Funct. Mater., 19, 1046–1053 (2009)
- [12] M. Hossain et al., Nature Physics 4, 527(2008)
- [13] J. L. Tallon et al., PRB 51, 12911(1995)
- [14] C. H. Ahn et al., Science 284, 1152 (1999)
- [15] Abrahams, E., Kravchenko, S. V. & Sarachik, Rev. Mod. Phys. 73, 251–266 (2001)
- [16] Wigner E., Phys. Rev. 46, 1002–1011 (1934).
- [17] Panzer, M. J., Newman, C. R. & Frisbie, Appl. Phys. Lett. 86, 103503 (2005).
- [18] Misra, R., McCarthy, M. & Hebard, A. F. Appl. Phys. Lett. 90, 052905 (2007).
- [19] Ahn, C. H. et al. Science 284, 1152–1155 (1999).
- [20] Ohno, H. et al. Nature 408, 944–946 (2000).
- [21] Takahashi, K. S. et al. Appl. Phys. Lett. 84, 1722–1724 (2004).
- [22] Glover, R. E. & Sherrill, M. D. Phys. Rev. Lett. 5, 248–250 (1960).
- [23] Schooley, J. F. et al. Phys. Rev. Lett. 14, 305–307 (1965).
- [24] Kötz, R. & Carlen, M. lectrochim. Acta 45,2483–2498 (2000).
- [25] J.G. Bednorz, K.A. Müller. Z.Phys.B 64, 189 (1986)
- [26] P. W. Anderson, Science 235, 1196 (1987)
- [27] Imada, A. Fujimori and Y. Tokura, Rev. Mod. Phys. 70, 1039 (1998)
- [28] “Physics of Transition Metal oxides” Eds. S. Maekawa et al. Springer (2004)
- [29] M. Tinkham. *Introduction to superconductivity*. McGraw-Hill (1996)
- [30] *Physical properties of High Tc Superconductors*. D.M. Ginsberg. World Scientific.
- [31] Susan, M. A. B. H., J. Am. Chem. Soc. 127,4976_4983 (2005).
- [32] Tokuda, H., J. Phys. Chem. B 110, 19593_19600 (2006).

