

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Física de los Materiales



**ESTUDIO DE PROPIEDADES DE RECOMBINACIÓN
ELECTRÓNICA EN SUPERCONDUCTORES DE ALTA
TEMPERATURA CRÍTICA MEDIANTE TÉCNICAS DE
MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO Y
MICROSCOPIA TUNEL**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Carlos Díaz-Guerra Viejo

Bajo la dirección del doctor

Javier Piqueras de Noriega

Madrid, 2003

ISBN: 978-84-669-1570-0

© Carlos Díaz-Guerra Viejo, 1999



TI 1999/6

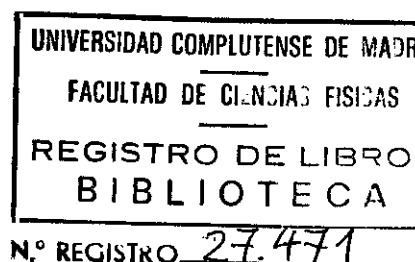


**DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE MATERIALES
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**ESTUDIO DE PROPIEDADES DE RECOMBINACIÓN
ELECTRÓNICA EN SUPERCONDUCTORES DE
ALTA TEMPERATURA CRÍTICA MEDIANTE
TÉCNICAS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE
BARRIDO Y MICROSCOPIA TÚNEL**

**Memoria que presenta
CARLOS DÍAZ - GUERRA VIEJO
Para optar al título de
DOCTOR EN CIENCIAS FÍSICAS**

**Dirigida por el Profesor Javier Piqueras de Noriega
Madrid, 1999**



TI 1999/6

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 CARACTERÍSTICAS GENERALES Y APLICACIONES TECNOLÓGICAS DE LOS SUPERCONDUCTORES DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA	1
1.2 CARACTERIZACIÓN DE SUPERCONDUCTORES DE ALTA T_c MEDIANTE TÉCNICAS DE MICROSCOPIA DE BARRIDO Y MICROSCOPIA DE EFECTO TÚNEL: PRECEDENTES.	7
1.3 OBJETIVOS Y ORGANIZACIÓN DE LA TESIS.	10
CAPÍTULO 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	15
2.1 MUESTRAS INVESTIGADAS	15
2.1.1. Superconductores de alta temperatura	15
2.1.2. Materiales relacionados con los superconductores de alta temperatura	18
2.1.3. Óxidos antiferromagnéticos	18
2.1.4. ZnO	18
2.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	18
2.2.1. Catodoluminiscencia (CL) en el microscopio electrónico de barrido.	19
2.2.2. Emisión de electrones secundarios (EES).	24
2.2.3. Microanálisis de rayos X.	26
2.2.4. Fotoluminiscencia (PL). Comparación con la CL.	28
2.2.5. Corriente inducida por el haz de electrones (EBIC).	30
2.2.6. Microscopía y espectroscopía de efecto túnel.	33
2.2.7. Obtención de imágenes STM-REBIC. Sistema Experimental.	49

CAPÍTULO 3. CATODOLUMINISCENCIA DE SUPERCONDUCTORES DE ALTA T_C.	53
3.1 CATODOLUMINISCENCIA DEL $YBa_2Cu_3O_{7-x}$	54
3.1.1 Catodoluminiscencia de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ cerámico. Influencia del pulido mecánico	54
3.1.2 Irradiación electrónica de cerámicas de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Estudio mediante CL, emisión de electrones secundarios y EDX.	59
3.1.3 Catodoluminiscencia de monocristales de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Influencia de la deformación plástica.	66
3.1.4 Catodoluminiscencia de monocristales de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ atacados químicamente.	71
3.1.5 Catodoluminiscencia de láminas gruesas de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$	74
3.1.6 Discusión de resultados.	76
3.2 CATODOLUMINISCENCIA DEL $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$.	92
3.2.1 Catodoluminiscencia de cerámicas de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ sin tratar.	92
3.2.2 Irradiación electrónica en el SEM de cerámicas de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$. Estudio mediante CL, emisión de electrones secundarios y microanálisis de rayos X. ...	94
3.2.3 Catodoluminiscencia de monocristales de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$. Influencia de la deformación plástica.	99
3.2.4 Catodoluminiscencia de monocristales de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ atacados químicamente.	109
3.2.5 Discusión de resultados.	111
3.3 CATODOLUMINISCENCIA DEL $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$	122
3.3.1 Catodoluminiscencia de cerámicas de $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$ sin tratar.	122
3.3.2 Catodoluminiscencia de los precursores utilizados en la fabricación de las muestras de Tl-2201.	128
3.3.3 Irradiación electrónica en el SEM de cerámicas de $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$. Estudio mediante CL, emisión de electrones secundarios y EDX.	129
3.3.4 Catodoluminiscencia y fotoluminiscencia del $BaCuO_2$.	136

3.3.5 Discusión de resultados.	140
3.4 CATODOLUMINISCENCIA DE CERÁMICAS DE $\text{Ba}_2\text{Ca}_5\text{Cu}_6\text{O}_{12+\delta}$	150
3.4.1 Resultados experimentales	150
3.4.2 Discusión de resultados.	156

CAPÍTULO 4. CATODOLUMINISCENCIA DE ALGUNOS ÓXIDOS ANTIFERROMAGNÉTICOS. RELACIÓN CON LA CATODOLUMINISCENCIA DEL $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

4.1 CATODOLUMINISCENCIA DEL NiO. DEPENDENCIA DE LA TEMPERATURA.	164
4.2 CATODOLUMINISCENCIA DEL CoO. DEPENDENCIA DE LA TEMPERATURA.	169
4.3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS. COMPARACIÓN DE LA CL DEL NiO Y EL CoO CON LA DEL $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	170

CAPÍTULO 5. ESTUDIO MEDIANTE REBIC DE DEFECTOS ELÉCTRICAMENTE ACTIVOS EN SUPERCONDUCTORES DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Y $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$

5.1 REBIC EN MONOCRISTALES Y CERÁMICAS DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$	178
5.2 IRRADIACIÓN ELECTRÓNICA DE MONOCRISTALES DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ESTUDIO MEDIANTE REBIC.	183
5.3 REBIC EN MONOCRISTALES DE $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$	185
5.4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	187

CAPÍTULO 6. MICROSCOPIA Y ESPECTROSCOPIA TÚNEL DE MONOCRISTALES SUPERCONDUCTORES DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Y

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$.	195
6.1 ESTUDIO MEDIANTE STM DE LA MORFOLOGÍA SUPERFICIAL DE MONOCRISTALES DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Y $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$	196
6.2 ESPECTROSCOPIA TÚNEL DE MONOCRISTALES DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Y $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$	199
6.3 MODIFICACIÓN A ESCALA NANOMÉTRICA DE LAS SUPERFICIES DE MONOCRISTALES DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Y $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ MEDIANTE EL STM. .	208
6.4 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	211

CAPÍTULO 7. CARACTERIZACIÓN DE CERÁMICAS DE ZnO MEDIANTE CORRIENTE INDUCIDA EN EL MICROSCOPIO DE EFECTO TÚNEL.

.....	217
7.1 MICROSCOPIA Y ESPECTROSCOPIA TÚNEL DE CERÁMICAS DE ZnO	219
7.2 CARACTERIZACIÓN DE DEFECTOS CARGADOS EN CERÁMICAS DE ZnO MEDIANTE CORRIENTE INDUCIDA EN EL STM	222
7.3 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.	228

CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES.

.....	235
REFERENCIAS.	243

Capítulo 1

INTRODUCCIÓN

1.1 Características generales y aplicaciones tecnológicas de los superconductores de alta temperatura crítica.

El descubrimiento por Bednorz y Müller en el año 1986 de una transición superconductor en el sistema $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ a una temperatura cercana a 30 K [1], marcó el nacimiento de un nuevo campo de investigación en el ámbito de la física de materiales; la superconductividad de alta temperatura crítica (T_c). Poco después se descubrieron nuevas familias de óxidos superconductores cuya T_c superaba la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (77 K). Así, Wu y col. [2] alcanzaron temperaturas críticas del orden de 90 K en cerámicas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO), mientras que posteriormente Maeda y col. [3] y Chu y col. [4] observaron transiciones superconductoras a 110 K en una fase del sistema $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+2)}$ que más tarde fue identificada como el $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+x}$. Los siguientes avances significativos en el intento de alcanzar mayores temperaturas críticas llegaron con la síntesis de muestras de la familias $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+2)}$, con T_c de hasta 128 K [5], y $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$, con T_c de hasta 135 K [6]. Hoy en día se conocen más de cincuenta superconductores de alta T_c , y se investiga activamente tanto en la mejora de los métodos de fabricación como en la búsqueda de materiales con mayores T_c .

La resistividad eléctrica de un superconductor desciende linealmente con la temperatura hasta llegar a T_c , donde decae bruscamente hasta anularse. En la misma transición, el comportamiento magnético del material pasa de ser paramagnético en el estado normal a perfectamente diamagnético en el estado superconductor. El parámetro básico que determina muchas de las aplicaciones de los superconductores de alta T_c es su densidad de corriente crítica (J_c), es decir la máxima densidad de corriente que el material puede soportar

en estado superconductor a una temperatura determinada y un cierto campo magnético aplicado. Por encima de este valor el material pasa al estado normal. Tanto la conductividad eléctrica como la conductividad térmica de los superconductores de alta T_c son fuertemente anisotrópicas, siendo generalmente mayores en los planos que contienen los ejes cristalográficos a y b , y mínimas a lo largo de la dirección correspondiente al eje c . La estructura cristalina laminar de estos materiales es la gran responsable de la anisotropía de estas y otras de sus propiedades físicas. En los cupratos superconductores dicha estructura se compone de un grupo de capas formadas por planos CuO_2 separados por otro grupo de capas de óxidos o tierras raras. Los planos CuO_2 son perpendiculares al eje cristalográfico c , y forman parte del llamado bloque activo del superconductor. Es generalmente aceptado que la superconductividad reside en dichos planos [7]. En los llamados modelos de transferencia de carga, los estratos que separan los planos CuO_2 constituyen el denominado bloque de reserva de carga. Estos bloques controlan la carga de los planos superconductores, a través del dopado químico, bien mediante la transferencia de huecos o la de electrones. El nivel óptimo de dopado depende de la estructura global del superconductor considerado, los posibles estados de oxidación de los átomos, y del equilibrio entre la transferencia de carga y la oxidación o reducción de los cationes metálicos en los bloques de reserva de carga [7].

En la figura 1.1 se muestran las estructuras cristalinas de tres de los superconductores de alta T_c que serán investigados en este trabajo, el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO), el $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (Bi-2212), y el $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (Tl-2201). El YBCO contiene dos planos CuO_2 consecutivos con un átomo de Y entre ambos, dos planos formados por los oxígenos apicales O(4) y el Ba, y una estructura de cadenas lineales Cu (1)-O(1) paralelas al eje b que integran el bloque de reserva de carga [8]. El contenido de oxígeno de estas cadenas es variable, y determina la temperatura crítica del material. Este cristaliza en el sistema ortorrómbico o en el tetragonal dependiendo de si la deficiencia de oxígeno, x , es respectivamente menor o mayor de aproximadamente 0.65. La fase ortorrómbica ($x < 0.65$) corresponde al material superconductor. Por su parte, el Bi-2212, que cristaliza en el sistema tetragonal, contiene también dos planos Cu_2O , esta vez separados por un átomo de Ca, un plano formado por el Ba y los oxígenos O (2), y dos estratos Bi-O consecutivos que actúan como bloque de reserva de carga [9]. El Tl-2201 puede cristalizar tanto en el sistema tetragonal como en el ortorrómbico, habiéndose obtenido muestras superconductoras con ambas simetrías. Este material contiene un solo plano CuO_2 , además de un plano Ba-O y un

doble estrato Tl-O que integran el bloque de reserva de carga [10]. Tanto el Bi-2212 como el Tl-2201 contienen frecuentemente un exceso de oxígeno, localizado en los planos Bi-O en caso del Bi-2212, y en posiciones intersticiales entre los planos Tl-O en el caso del Tl-2201. La distribución de este exceso de oxígeno es uno de los factores que condicionan la T_c de ambos materiales. En la figura 1.1 se muestran las estructuras cristalinas de los tres superconductores descritos.

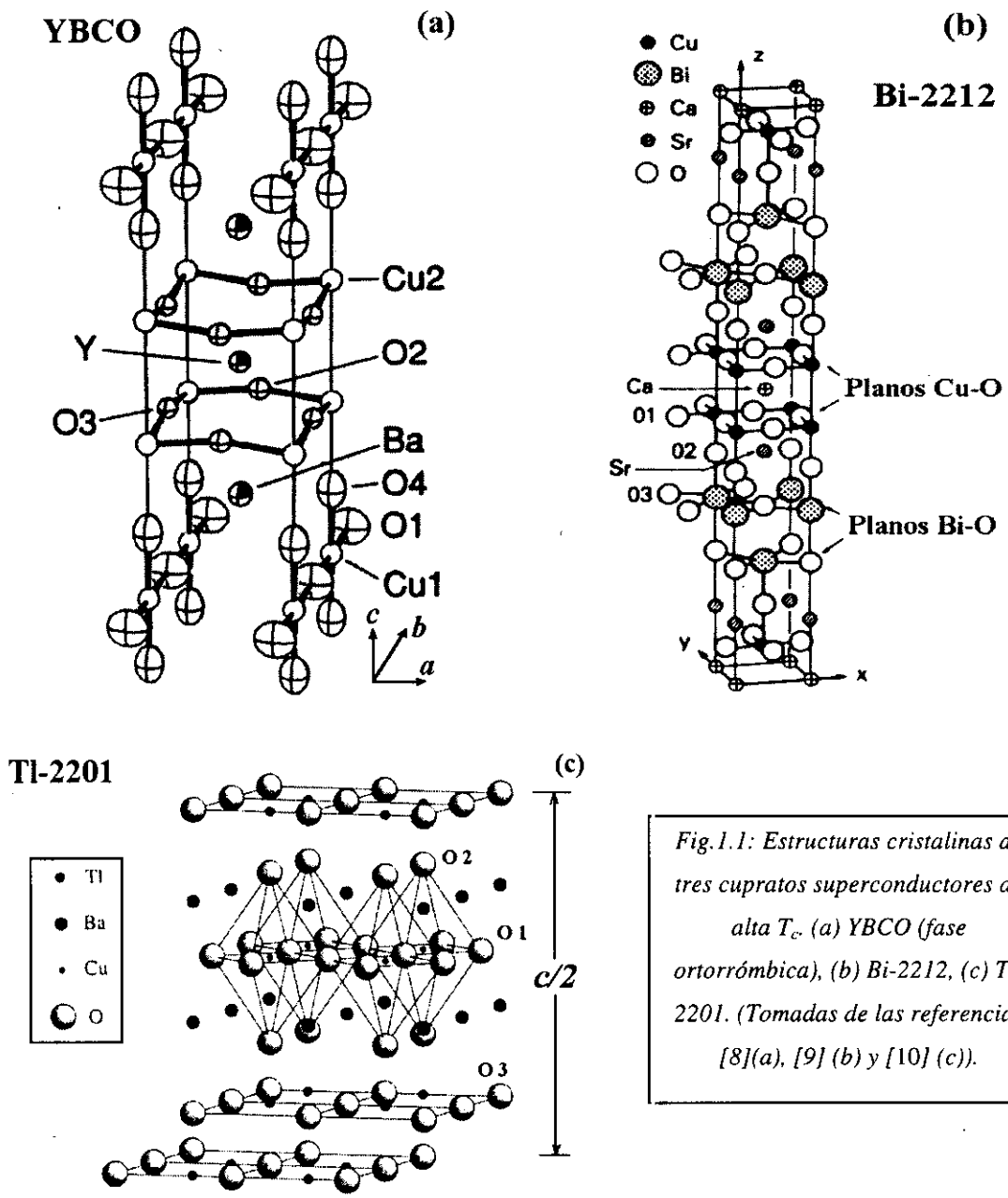


Fig.1.1: Estructuras cristalinas de tres cupratos superconductores de alta T_c . (a) YBCO (fase ortorrómbica), (b) Bi-2212, (c) Tl-2201. (Tomadas de las referencias [8](a), [9] (b) y [10] (c)).

En la mayoría de estas estructuras los planos CuO_2 controlan el tamaño de la celda unidad, y los planos metal-oxígeno intercalados han de “extenderse” para ajustarse a las dimensiones de los anteriores [11]. Así, los átomos de estos planos relajan sus enlaces y crean un espacio que puede acomodar, y de hecho favorece la formación, de defectos intersticiales (por ejemplo átomos de oxígeno) o sustitucionales en las posiciones de los metales. En el caso del YBCO, los defectos de los bloques de reserva de carga son fundamentalmente átomos de oxígeno que ocupan, de forma aleatoria u ordenada, posiciones en la zona de las cadenas Cu-O. No obstante, desde un punto de vista estructural la situación más compleja se encuentra en los cupratos que incorporan Bi o Tl en sus bloques de reserva de carga, en los que se han observado vacantes de elementos metálicos, defectos sustitucionales, vacantes de oxígeno y átomos de oxígeno en posiciones intersticiales [12]. En el marco del modelo de transferencia de carga, el ordenamiento de estos defectos, incluso en escalas de longitud muy corta, puede favorecer o destruir la superconductividad en función de si dichos defectos actúan como un mecanismo de dopado que genere portadores que puedan pasar a los planos CuO_2 . Por el contrario, los defectos en el bloque activo del superconductor, es decir los planos CuO_2 , destruyen la superconductividad si alteran significativamente la naturaleza bidimensional del estrato de conducción [13].

Existen, por otra parte, defectos extensos en los superconductores de alta T_c que también afectan notablemente a las propiedades de estos materiales. Los más abundantes son fronteras de grano, maclas, faltas de apilamiento y dislocaciones helicoidales [14,15]. Las fronteras de grano pueden actuar como centros de anclaje del flujo magnético si su ángulo de desorientación es pequeño, pero se comportan como enlaces débiles que dificultan el paso de corriente, y por tanto reducen drásticamente la J_c del material, si dicho ángulo es grande. Las inhomogeneidades composicionales asociadas a las fronteras, por ejemplo deficiencia de oxígeno y exceso de Cu en el YBCO, contribuyen también a la degradación de las propiedades superconductoras del material [14]. Las dislocaciones helicoidales actúan frecuentemente como centros de anclaje efectivos si los campos magnéticos aplicados son inferiores a 0.1 T [15], mientras que una distribución uniforme de maclas y faltas de apilamiento de pequeña extensión contribuyen a incrementar el valor de la J_c de algunos superconductores [16].

Las presentes o futuras aplicaciones de los superconductores de alta T_c pueden agruparse en tres categorías [17,18]:

1. Hilos y cintas con una alta J_c para el transporte sin pérdidas de corrientes eléctricas elevadas y para la generación de campos magnéticos intensos.
2. Materiales masivos con elevada fuerza de anclaje de flujo magnético para sistemas de levitación y apantallamiento magnético.
3. Láminas delgadas para dispositivos superconductores basados en fenómenos cuánticos, generalmente el efecto Josephson.

Las corrientes críticas necesarias y los campos magnéticos de operación específicos de cada aplicación se indican en la siguiente tabla:

Tabla 1.1: Aplicaciones más significativas de los superconductores de alta T_c y requisitos necesarios para su funcionamiento.

FORMA	FENÓMENO	APLICACIÓN	J_c ($A\ cm^{-2}$)	CAMPO (T)
Hilo	Resistencia Nula	Transporte de energía eléctrica	10^5	2
		Tomografía NMR		5
		Almacenamiento de energía	5×10^4	10
		Generadores	10^5	11
Masivo	Levitación	Soporte de cargas, fricción	10^5	1
Masivo	Fuerza atractiva	Imanes permanentes	10^5	1
Masivo ó Lámina	Efecto Meissner y Anclaje de flujo	Apantallamiento Magnético	$(1-3) \times 10^4$	0.01 - 6
Lámina	Resistividad Nula	Dispositivos pasivos de microondas	10^5	0.01
		e interconexiones en microelectrónica	10^6	0.1
Lámina	Efecto Josephson	SQUID	10^5	0.06
		Ordenadores	2×10^5	0.04
		Detectores y mezcladores de microondas		

En general, es necesario tener en cuenta que en un dispositivo superconductor la T_c del material tiene una importancia relativamente secundaria. Las especificaciones de las prestaciones del sistema determinan usualmente la temperatura de trabajo del dispositivo. A dicha temperatura suelen ser más importantes parámetros como la J_c , la resistencia superficial o el ruido $1/f$ que la propia T_c . Cada vez con más frecuencia estas temperaturas de operación están además determinadas por las prestaciones que ofrecen los sistemas de refrigeración de los que se dispone hoy en día. Las temperaturas de trabajo de los actuales dispositivos superconductores son aproximadamente 77 K para los SQUIDS, 60 K para aplicaciones en sistemas de comunicaciones, 30 K para componentes digitales y unos 25 K para los bobinados utilizados en los equipos de resonancia magnética nuclear (NMR) [19]. A estas temperaturas las prestaciones de los dispositivos fabricados con YBCO igualan o superan las de aquellos fabricados con superconductores de Bi, Tl ó Hg, cuya T_c es, sin embargo, mayor.

Desde el punto de vista de las aplicaciones, algunas de las principales áreas de investigación en el campo de la superconductividad de alta T_c son [17]:

- (1) Desarrollo de técnicas de fabricación de superconductores masivos capaces de retener campos magnéticos del orden de 5 T a 77 K.
- (2) Desarrollo de hilos o cintas superconductoras con J_c de 10^5 A cm⁻² a 77 K y 5 T.
- (3) Desarrollo de dispositivos superconductores de respuesta muy rápida (~ 10 ps) y mínimo consumo (~ 1 nW).
- (4) Descubrimiento de nuevos superconductores con T_c superiores a 150 K, capaces de funcionar con garantías por encima de la temperatura del gas natural líquido (110 K).

El control de la microestructura del material a través de la optimización de la densidad y fuerza de los centros de anclaje del flujo magnético, la reducción del efecto de las fronteras de grano, el conocimiento de la influencia de los defectos puntuales, y la mejora de las técnicas de crecimiento de las láminas delgadas, es clave a la hora de alcanzar cualquiera de los objetivos enumerados [17-19].

1.2 Caracterización de superconductores de alta T_c mediante técnicas de microscopía de barrido y microscopía de efecto túnel: precedentes.

La técnica de microscopía más utilizada hasta el momento en la caracterización de los defectos estructurales de los superconductores de alta temperatura es la microscopía electrónica de transmisión (TEM). Dicha técnica se ha aplicado en numerosos trabajos a la identificación de las estructuras cristalinas de estos materiales, el estudio de sus defectos extensos o la investigación de los defectos introducidos por la irradiación con partículas de alta energía, e.g. [20,21]. Por el contrario, el uso de la microscopía electrónica de barrido (SEM) se ha restringido generalmente a la observación de la morfología superficial de las muestras superconductoras y al estudio de su homogeneidad composicional mediante microanálisis de rayos X. Sin embargo, existen otras técnicas basadas en el SEM que resultan de gran utilidad en la microcaracterización de numerosos materiales. Este es el caso de la catodoluminiscencia (CL), la corriente inducida por el haz de electrones (EBIC) o la microscopía electroacústica de barrido (SEAM). Dichas técnicas se han utilizado ampliamente en la caracterización de semiconductores y materiales semiaislantes [22], pero su potencial en el estudio de los superconductores de alta T_c está aún poco explotado.

Las investigaciones efectuadas en este tipo de materiales mediante CL en el SEM se refieren generalmente a cerámicas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) [23-29], y en menor medida a cerámicas de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (Bi-2212) [28,30,31] o de $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (Tl-2201) [32]. La distribución de la intensidad de la CL permite distinguir distintas fases en el YBCO [23], mientras que algunos autores sugieren la posibilidad de detectar cambios estructurales asociados a la subred de oxígeno de este material a partir de la evolución de la señal de CL con la temperatura [25,26].

En general, la excitación de estos superconductores mediante el haz de electrones del SEM produce la aparición de bandas de emisión en la región azul – verde del espectro visible. En concreto, los espectros de CL obtenidos en dichos materiales muestran con frecuencia dos emisiones centradas alrededor de 2.8-2.9 eV y 2.3-2.4 eV respectivamente. La intensidad de dichas emisiones depende del superconductor considerado y de las condiciones de excitación utilizadas. La banda de 2.8-2.9 eV aparece habitualmente en todas las muestras, mientras que la irradiación electrónica en el SEM produce en cerámicas de YBCO y Bi-2212 un incremento de la intensidad de la banda de 2.3-2.4 eV [24,25,28,29]. Lo mismo

puede afirmarse de la luminiscencia de muestras sometidas a otros tratamientos capaces de inducir pérdidas de oxígeno o alteraciones en su distribución en los superconductores, como recocidos en vacío o irradiación láser [30,33]. En el caso del YBCO, estudios realizados en cerámicas con distintos contenidos de oxígeno [25] indican que en este superconductor la emisión de 2.3-2.4 eV no puede atribuirse exclusivamente a la presencia de vacantes nativas de dicho elemento, y que la formación de los centros luminiscentes responsables de tal emisión requiere la aplicación de un tratamiento similar a los mencionados anteriormente.

Además de la CL, otros modos de operación del SEM se han aplicado recientemente al estudio de los superconductores, como la microscopía electroacústica de barrido (SEAM) y diferentes métodos basados en la emisión de electrones secundarios. Mediante SEAM pueden investigarse las inhomogeneidades de las propiedades termoelásticas de las muestras superconductoras, además de detectarse cambios estructurales a partir de la dependencia de la correspondiente señal con la temperatura [34]. Por otro lado, la transición al estado superconductor produce cambios de contraste en las imágenes de electrones secundarios que permiten diferenciar zonas de distinta resistividad en las muestras [35,36]. A su vez, la evolución con la temperatura de la emisión de electrones secundarios de los superconductores es muy diferente de la de las impurezas o fases no superconductoras incluidas en los mismos [37].

Aunque generalmente la complejidad estructural de los superconductores de alta T_c hace que la interpretación de los resultados obtenidos mediante las técnicas de caracterización basadas en el SEM no sea siempre inmediata, éstas técnicas son capaces de proporcionar información, con elevada resolución espacial, sobre numerosas propiedades de dichos materiales, tales como la distribución de diferentes fases, la posible falta de homogeneidad del contenido de oxígeno, transiciones ópticas, transiciones estructurales y comportamiento en la transición superconductoras.

En lo que se refiere a la caracterización de superconductores de alta temperatura mediante microscopía de efecto túnel (STM), los estudios realizados hasta el momento pueden agruparse, a grandes rasgos, en dos grupos. En el primero se encuentran aquellos trabajos dedicados a la investigación de la morfología superficial de los superconductores y sus mecanismos de nucleación sobre diferentes sustratos. En ellos se identifican las orientaciones cristalográficas de las superficies y se estudian sus posibles reconstrucciones, o bien se relacionan las características finales de las superficies con los distintos

procedimientos empleados para crecer las muestras [38,39]. En el segundo grupo se incluyen los estudios de espectroscopía túnel realizados a temperaturas inferiores a la T_c del superconductor, en los que se busca obtener información sobre propiedades electrónicas tales como la densidad local de estados o la simetría del parámetro de orden [40]. Sin embargo, son pocos los trabajos dedicados a la caracterización de las propiedades de las superficies de los materiales superconductores en su estado normal y su relación con la homogeneidad de las muestras [41].

Por otra parte, nunca se ha realizado un estudio correlativo de las propiedades de los superconductores de alta T_c mediante técnicas de caracterización basadas en el SEM y el STM. La enorme resolución espacial que el STM y las restantes microscopías de campo cercano (SPM) pueden alcanzar, hace de estas técnicas herramientas idóneas para la caracterización a escala atómica o nanométrica de materiales de interés tecnológico y dispositivos electrónicos. Esta demanda viene impuesta por la constante reducción del tamaño de dichos componentes de cara a su utilización en las tecnologías de integración a gran escala (V/ULSI, Very/Ultra Large Scale Integration) [42]. En efecto, si los actuales circuitos electrónicos emplean componentes de hasta $0.25 \mu\text{m}$ de tamaño, en la próxima década los dispositivos electrónicos de alta velocidad incorporarán componentes de dimensiones cercanas a $0.1 \mu\text{m}$, y en un futuro cercano las dimensiones de muchos dispositivos cuánticos serán inferiores a 10 nm .

Las SPM ofrecen además la posibilidad de mejorar nuestro conocimiento acerca de las propiedades de un amplio rango de materiales y heteroestructuras, y también de obtener un mayor grado de control sobre las mismas. En concreto, la microscopía de efecto túnel ha proporcionado información a escala atómica sobre los mecanismos de crecimiento epitaxial de láminas delgadas de diversos semiconductores y superconductores de alta T_c , así como información estructural y electrónica sobre heterouniones, interfases metal-semiconductor, etc. [43].

En este contexto, la extensión de las técnicas convencionales de caracterización eléctrica y óptica a la escala nanométrica sería de extraordinario interés, máxime considerando la necesidad de establecer una correlación entre los datos aportados por dichas técnicas y la información proporcionada por otras que son representativas de las propiedades del material a una escala mayor. Esto es en general de vital importancia para cualquier

técnica de caracterización que proporcione información con una alta resolución espacial pero de un área o volumen muy pequeño del material.

Por todo lo expuesto anteriormente, parece lógico tratar de extender al STM las técnicas de caracterización bien establecidas en el SEM, como la CL o el EBIC. En el caso particular de disponer de un instrumento combinado SEM/STM esta posibilidad es extraordinariamente interesante, por cuanto supondría en principio disponer de una herramienta capaz de proporcionar, en una escala de longitud de varios órdenes de magnitud, no solo información topográfica sino también datos sobre las propiedades ópticas y los defectos cargados presentes en el material. La emisión luminosa excitada por la inyección de portadores desde la punta de un STM o luminiscencia túnel (STL, Scanning Tunneling Luminescence), puede considerarse la extensión a este microscopio de la CL basada en el SEM. Este fenómeno ha sido estudiado en metales [44], polímeros [45] y materiales y heteroestructuras semiconductoras [46,47]. Respecto a la extensión al STM de la técnica EBIC, los precedentes son muy escasos, habiéndose aplicado únicamente en la caracterización de muestras de CuInSe_2 [48], diamante [49] y algunos diodos comerciales [50]. En ningún caso se ha llevado a cabo un verdadero estudio correlativo SEM-EBIC/STM-EBIC de éstos u otros materiales.

1.3 Objetivos y organización de la Tesis.

En este trabajo se han utilizado distintas técnicas de caracterización basadas en el SEM y el STM con el propósito de investigar las propiedades de recombinación electrónica de diferentes materiales superconductores de alta T_c . En el caso del SEM, dichas técnicas son fundamentalmente la catodoluminiscencia (CL) y la corriente inducida por el haz de electrones en modo remoto (REBIC), pero también se ha utilizado con frecuencia el microanálisis de rayos X en dispersión de energías (EDX) o longitudes de onda (WDX). Por otra parte, se ha investigado la posibilidad de utilizar cuantitativamente el modo normal de operación del SEM, los electrones secundarios, para analizar los efectos inducidos por la irradiación electrónica en parte de las muestras investigadas. Con carácter complementario se realizaron también medidas de fotoluminiscencia (PL) con resolución temporal en alguno de los materiales estudiados. En lo que al STM se refiere, además del modo usual de corriente constante, hacemos uso de la espectroscopía túnel en el modo CITS (Current Induced

Tunnelling Spectroscopy) y desarrollamos un dispositivo experimental con el cual se extiende la técnica SEM-REBIC al STM.

El primer objetivo de este trabajo es investigar la CL de cerámicas y/o monocristales de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (Bi-2212), $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (Tl-2201) y $\text{Ba}_2\text{Cu}_5\text{Ca}_6(\text{Cu}_x\text{Ca}_y)\text{O}_z$ (BCCO), examinando la posible relación entre la distribución espacial de la emisión y la morfología de cada muestra, analizando las características comunes de la luminiscencia detectada en los distintos superconductores y estudiando la evolución de la CL con la temperatura.

Otro de los objetivos es analizar los cambios microestructurales y composicionales inducidos en los superconductores por diferentes tratamientos capaces de alterar la distribución o el contenido de oxígeno de las muestras, tales como la irradiación electrónica en el SEM, la deformación mecánica o el ataque químico. La naturaleza de los defectos creados en el transcurso de dichos procesos se investiga mediante CL, EDX y medidas cuantitativas de emisión de electrones secundarios (EES).

En tercer lugar nos proponemos investigar la luminiscencia de dos aislantes antiferromagnéticos de transferencia de carga, el NiO y el CoO mediante CL y/o PL con resolución temporal. Estudios anteriores de la luminiscencia de otros compuestos antiferromagnéticos indican una relación entre el ordenamiento magnético de sus iones constituyentes y la intensidad de la emisión observada. El interés de nuestro estudio radica, por un lado, en que los superconductores de alta T_c derivan de aislantes de transferencia de carga adecuadamente dopados, y por otro lado en que alguno de estos materiales, por ejemplo el YBCO, muestra también propiedades antiferromagnéticas en determinados rangos composicionales. Así pues, con objeto de investigar la posibilidad de que la luminiscencia observada en el NiO y el CoO esté asociada a procesos de orden magnético, se compara dicha luminiscencia con la CL del YBCO.

El siguiente objetivo de este trabajo es investigar la posible aplicación de la técnica REBIC en el estudio de las propiedades de conducción electrónica de superconductores de YBCO y Bi-2212. Aunque el SEM-REBIC se ha utilizado frecuentemente para estudiar la estructura de defectos cargados de varios semiconductores, nunca se han analizado sus posibilidades en la caracterización de ningún material superconductor.

Mediante el uso de un microscopio combinado SEM / STM se pretende llevar a cabo un estudio correlativo de la topografía y propiedades electrónicas de muestras

monocristalinas de YBCO y Bi-2212. Para ello se hace uso de una técnica de espectroscopía túnel con resolución espacial, la CITS. Utilizando el modo de emisión de electrones secundarios del SEM y el sistema de desplazamiento de la muestra, se puede visualizar y seleccionar la superficie a investigar mediante el STM. Esto permite comparar los resultados de las medidas de CITS efectuadas en las zonas en las que previamente se ha observado contraste SEM-REBIC con los obtenidos en áreas alejadas de estas últimas. Se investiga asimismo la modificación a escala nanométrica de la superficie de ambos tipos de superconductores mediante la aplicación de pulsos de voltaje con el STM, un proceso de interés tecnológico relacionado con el desarrollo de dispositivos electrónicos basados en superconductores de alta T_c .

Por último, es también nuestro objetivo desarrollar un dispositivo experimental con el cual extender la técnica REBIC al STM, e investigar posteriormente su posible aplicación al estudio de los defectos cargados observados en los monocristales de YBCO y Bi-2212 mediante SEM-REBIC.

Los resultados obtenidos en los estudios realizados en este trabajo y sus correspondientes discusiones se encuentran agrupados en ocho capítulos. En este primer capítulo de introducción se han descrito las principales características y aplicaciones tecnológicas de los superconductores de alta T_c investigados, así como los precedentes de su estudio mediante técnicas basadas en el SEM.

En el segundo capítulo se especifican las principales características de las muestras examinadas, se exponen brevemente los fundamentos físicos de las técnicas de caracterización utilizadas y se describen los respectivos sistemas experimentales.

El tercer capítulo está dividido en cuatro secciones, cada una de ellas dedicada a uno de los superconductores investigados. En la primera sección se presentan y discuten los resultados obtenidos en la caracterización de la emisión catodoluminiscente de cerámicas y monocristales de YBCO. Se analiza además el efecto de la irradiación electrónica y los tratamientos de deformación mecánica y ataque químico en la CL y la composición de este material, para lo que en ocasiones se hace uso de los resultados de las medidas de EES y microanálisis de rayos X. En la segunda sección se presenta un estudio análogo efectuado en cerámicas y monocristales de Bi-2212. La tercera sección se dedica al estudio de la CL de cerámicas de Tl-2201 con distintos contenidos de oxígeno, tanto sin tratar como irradiadas en el SEM. En esta sección se investiga también la CL de los precursores empleados en la

fabricación de las muestras de Tl-2201, así como las propiedades luminiscentes del BaCuO₂, una de las segundas fases más abundantes en los superconductores de alta T_c. En el estudio de este último compuesto se utilizó, además de la CL, la PL con resolución temporal. La cuarta y última sección está dedicada al estudio de la CL de cerámicas de BCCO, cuya homogeneidad composicional se investiga mediante EDX.

El cuarto capítulo contiene los resultados obtenidos en la caracterización de la CL del CoO y el NiO en los rangos visible e infrarrojo, así como el análisis de la emisión de PL resuelta en el tiempo de este último óxido. La relación de ambos materiales con el YBCO se ha expuesto anteriormente. Este es el primer estudio efectuado sobre la luminiscencia del CoO, mientras que la PL del NiO tampoco había sido investigada anteriormente.

La aplicación de la técnica REBIC al estudio de monocristales de YBCO y Bi-2212 se describe en el quinto capítulo. Los resultados obtenidos demuestran por primera vez que dicha técnica permite visualizar la distribución espacial de los defectos cargados existentes en estos materiales y estimar la longitud de difusión de sus portadores de carga.

En el sexto capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos en el estudio efectuado mediante microscopía y espectroscopía túnel de la morfología y las propiedades electrónicas de las superficies de los monocristales de YBCO y Bi-2212 previamente investigados en el SEM. Se hace especial hincapié en el análisis de aquellas zonas de los monocristales que muestran contraste en las imágenes de CL y REBIC, con objeto de comparar los resultados obtenidos mediante ambas técnicas de microscopía, STM y SEM.

El séptimo capítulo está dedicado al estudio de las aplicaciones del dispositivo experimental desarrollado para extender la técnica REBIC al STM. Con objeto de verificar el funcionamiento del sistema y comprobar sus prestaciones, se lleva a cabo un estudio correlativo SEM-REBIC / STM-REBIC de las propiedades de conducción del ZnO, un material de gran interés tecnológico que reúne las características adecuadas para efectuar las mencionadas comprobaciones. Posteriormente se discuten las condiciones de aplicación de esta técnica a la caracterización de superconductores de alta T_c.

Las principales conclusiones de este trabajo de investigación se exponen en el octavo y último capítulo.

Capítulo 2

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

2.1 Muestras investigadas.

En este trabajo se han caracterizado muestras, monocristalinas o cerámicas, de cuatro familias distintas de superconductores de alta temperatura. Así mismo se han estudiado algunos óxidos antiferromagnéticos de metales de transición, varios compuestos relacionados con los precursores o segundas fases de los superconductores y el semiconductor ZnO. Las características generales de las diferentes muestras se detallan a continuación.

2.1.1 Superconductores de alta temperatura.

YBa₂Cu₃O_{7-x} (YBCO).

Se han investigado muestras tanto cerámicas como monocristalinas de este compuesto. Las cerámicas fueron sinterizadas en el Instituto Karpov de Química-Física de Moscú a partir de polvos de gran pureza de Y₂O₃, BaCO₃ y CuO. Las medidas de la resistencia en función de la temperatura mostraron una temperatura crítica (T_c) de 90 K.

Los monocristales de YBCO estudiados fueron suministrados por Superconix Inc. (USA). Dichas muestras han sido crecidas a partir de una mezcla de los precursores fundidos. Los cristales precipitan de este fundido y se van desplazando hacia la superficie según se aplica un gradiente de temperatura adecuado, quedando depositados finalmente sobre la mezcla solidificada de precursores. Sus dimensiones son 2 mm x 2 mm x 0.1 mm aproximadamente, y presentan orientación eje c. La T_c, 85 K, fue determinada por el

fabricante en base a las medidas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura. Además, se caracterizó una lámina gruesa monocristalina de YBCO de 1.5 μm de espesor y 6 x 6 mm^2 de área. La lámina fue depositada por epitaxia en fase líquida (LPE, Liquid Phase Epitaxy) sobre un sustrato de MgO. Su T_c es 89 K, y presenta también orientación eje c.

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (Bi-2212).

Análogamente al caso anterior, se estudiaron muestras cerámicas y monocristalinas. Las cerámicas proceden también del Instituto Karpov de Química-Física de Moscú, y fueron fabricadas a partir de una mezcla de Bi_2O_3 , SrCO_3 , CaCO_3 y CuO pulverizados. Esta mezcla se calentó en aire a 400 °C durante 2h, a 550 °C durante otras 2h y finalmente a 800 °C durante 4h. El producto final fue molido nuevamente y presionado hasta formar una pastilla, la cual fue sinterizada a 860 °C durante 30h. El enfriamiento se realizó en dos etapas, disminuyéndose en la primera la temperatura hasta 400 °C a una velocidad de 5 °C/h, y dejando en la segunda que la muestra alcanzase la temperatura ambiente sin aplicar rampa de enfriamiento alguna. Las curvas de resistencia en función de la temperatura muestran esta vez una $T_c = 65$ K.

Los monocristales de Bi-2212 tienen un tamaño aproximado de 3 mm x 3 mm x 0.1 mm y provienen también de Superconix Inc.. Al igual que los de YBCO, estos cristales fueron también crecidos a partir de un fundido de precursores. Su orientación es eje c y su $T_c = 82$ K.

$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (Tl-2201).

En este caso todas las muestras investigadas fueron cerámicas, fabricadas en el Centro de Estudios Nucleares de Grenoble (Francia) por C.Opagiste [51]. Empleando como precursores $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{O}_5$ y CuO_x en polvo, se prepararon inicialmente dos mezclas (A y B) que siguieron rutas de síntesis diferentes. La mezcla de polvos de la partida A fue calentada a 750 °C en atmósfera de oxígeno y presión de 1 bar durante tres días. Los polvos de la partida B no recibieron ningún tratamiento previo. Después de someter a las mezclas a una presión de 5 Kbar, las pastillas resultantes fueron sinterizadas a temperaturas

comprendidas entre 850 y 930 °C bajo una presión de 100 bar de oxígeno, argón o helio. Las características más relevantes de las muestras estudiadas se detallan en la tabla 2.1.

Tabla 2.1: Parámetros físicos relevantes de las muestras de Tl-2201 investigadas. T indica simetría tetragonal, O simetría ortorrómbica; f representa la fracción volúmica superconductora.

MUESTRAS Tl-2201							
Muestra	Partida	T _c (K)	f(%)	Simetría	a (Å)	b (Å)	c (Å)
TM-850	B	91.1	43.9	I4/mmm (T)	3.8717	3.8717	23.225
Th2-850b	B	52.4	49.1	Ccc2 (O)	5.4582	5.4811	23.213
TKO-930	A	0	----	Ccc2 (O)	5.4467	5.4911	23.144

Ba₂Ca₅Cu₆(Ca_xCu_y)O_{14+δ} (BCCO).

Se caracterizaron muestras cerámicas fabricadas en el Instituto de Microtecnología de Bucarest por S.Rau, a partir de BaCO₃, CaCO₃ y CuO en polvo. Una mezcla estequiométrica de estos compuestos fue calcinada a 750 °C durante 5 h, molida, y calcinada por segunda vez a 950 °C durante 4 h en flujo de oxígeno (70 %). El producto resultante fue nuevamente molido y sinterizado durante 3 h a 950 °C en flujo de oxígeno (30 %). Finalmente, el superconductor en polvo fue sometido a un proceso de compresión en caliente ("hot pressing") durante 2 h a 900 °C, obteniéndose así el material cerámico en forma de pastillas.

Algunas de las muestras superconductoras que han sido descritas en esta sección fueron sometidas a tratamientos controlados de irradiación electrónica en el SEM. Las irradiaciones fueron realizadas siempre a temperatura ambiente. Las condiciones en que se llevaron a cabo (corriente y voltaje acelerador del haz de electrones, tiempo de irradiación, etc.) serán especificadas para cada material en el capítulo correspondiente.

2.1.2 Materiales relacionados con los superconductores de alta temperatura.

Con objeto de poder diferenciar las emisiones de CL características de los superconductores de aquellas correspondientes a ciertos precursores o segundas fases que pudieran aparecer tras la fabricación de las muestras o alguno de los tratamientos a los que fueron sometidas, se analizaron muestras cerámicas de $Tl_2Ba_2O_5$, CuO_x y $BaCuO_2$. Estas muestras fueron preparadas también por C. Opagiste en Grenoble. Las cerámicas de $BaCuO_2$ fueron obtenidas tras calentar en aire a $980\text{ }^\circ\text{C}$ una mezcla de CuO y BaO_2 en polvo durante 16 h, moler el producto resultante y repetir el mismo tratamiento térmico.

2.1.3 Óxidos antiferromagnéticos.

Se han caracterizado dos monóxidos antiferromagnéticos de metales de transición, NiO y CoO . En ambos casos las muestras se fabricaron presionando el material en polvo (Johnson Matthey, 99.9 % de pureza) hasta formar pastillas que se fijaron al portamuestras del SEM. Algunas muestras de NiO fueron recocidas en vacío durante 5 h a $700\text{ }^\circ\text{C}$ con ánimo de estudiar los efectos del dopado con electrones en la luminiscencia de este compuesto, como se explicará más adelante.

2.1.4 ZnO.

Las muestras estudiadas fueron cerámicas sin dopar suministradas por Brown Boveri Co.

2.2 Técnicas de caracterización.

En este trabajo se han empleado seis técnicas experimentales para caracterizar los materiales descritos en la sección anterior. Todas ellas pueden considerarse como pertenecientes a una misma familia, la de las técnicas de inyección de haces. Cuatro de estas están asociadas al SEM: la catodoluminiscencia (CL), la emisión de electrones secundarios (EES), el microanálisis de rayos X - tanto en dispersión de energías (EDX,

Energy Dispersive X-ray microanalysis) como en longitudes de onda (WDX, Wavelength Dispersive X-ray microanalysis) - y la detección de corriente inducida por el haz de electrones en modo remoto o REBIC (Remote Electron Beam Induced Current). El resto de técnicas son la fotoluminiscencia (PL), la microscopía y espectroscopía de efecto túnel (STM/S, Scanning Tunneling Microscopy/Spectroscopy) y la extensión al STM de la técnica REBIC (STM-REBIC). Las medidas de CL, EBIC, STM/S y STM-REBIC han sido realizadas en el Departamento de Física de Materiales de la Facultad de Físicas de la Universidad Complutense. El trabajo de WDX y parte del de EDX se llevó a cabo en el Centro de Microscopía "Luis Brú" de la misma universidad. El resto de los microanálisis EDX así como las medidas de EES se efectuaron en el Instituto Karpov de Química-Física de Moscú. Las medidas de PL, realizadas con carácter complementario a las de CL, se efectuaron en el Departamento de Física Aplicada II de la Facultad de Ciencias de la Universidad del País Vasco.

2.2.1 Catodoluminiscencia (CL) en el microscopio electrónico de barrido.

Mecanismos de generación de la señal de CL.

La catodoluminiscencia (CL) es el fenómeno por el cual un material emite fotones al ser excitado (bombardeado) por un haz de electrones acelerado. En nuestro caso el haz de electrones es el del microscopio de barrido y los potenciales aceleradores que pueden utilizarse para excitar el material varían entre 1 y 30 kV. Cuando la energía del haz de electrones se absorbe en el material, se disipa posteriormente en forma de gran variedad de excitaciones electrónicas. La CL surge de la generación y subsiguiente recombinación de miles de pares electrón-hueco, cuyas energías pueden corresponder a emisiones en los rangos espectrales ultravioleta, visible o infrarrojo. El mecanismo radiativo puede ser intrínseco, a través de transiciones directas banda-banda, o extrínseco, a través de niveles de energía asociados a impurezas, defectos puntuales y/o extensos, o complejos de ambos. La absorción y emisión de energía puede tener lugar en el mismo centro luminiscente o bien ser varios los centros involucrados en el proceso. En este último caso la luminiscencia podría necesitar de mecanismos adicionales de transferencia de carga. Es frecuente que más de un tipo de las transiciones citadas tengan lugar simultáneamente. El mecanismo de

recombinación más eficiente será aquel en el cual la sección eficaz de captura de portadores y la probabilidad de recombinación radiativa sean mayores.

Puede afirmarse en general que los mecanismos de emisión de fotones en sólidos inorgánicos son similares para distintos tipos de excitación, pero el número de pares electrón-hueco generado sí depende de dicha fuente de excitación. Debido a la alta densidad de corriente accesible en un SEM, la excitación mediante el haz de electrones del mismo es usualmente capaz de activar todos los mecanismos de luminiscencia posibles en un sólido. En el caso concreto de electrones de alta energía, éstos disponen de multitud de canales de desexcitación y modos de dispersar tal energía. Muchos de estos procesos contribuyen en mayor o menor medida a generar un número de pares electrón-hueco que puede ser órdenes de magnitud mayor que el generado con otras técnicas de luminiscencia.

La señal de CL tiene su origen en un volumen cercano a la superficie, dentro del cual los electrones incidentes o primarios disipan su energía. El volumen en el que tiene lugar dicha disipación se conoce usualmente como volumen de generación. Su forma depende del número atómico del material (Z); tiene forma de lágrima para materiales con Z pequeño, es aproximadamente esférico para $15 < Z < 40$, y semiesférico para Z más altos. Este volumen es tanto mayor cuanto más energético es el haz de electrones y menos denso es el material. El rango de penetración de los electrones primarios en el sólido, también conocido como rango de Gruen, corresponde a la dimensión vertical del volumen de generación, y ha sido descrito por varias expresiones teóricas y empíricas. Entre ellas la de Kanaya y Okayama [52] parece ser la de mayor aplicabilidad por cuanto valida gran cantidad de resultados experimentales en materiales con Z muy diversos. Según estos autores el rango de penetración, R_e , se expresa como:

$$R_e = (0.0276 A / \rho Z^{0.889}) E_h^{5/3} \text{ (}\mu\text{m)} \quad (1.1)$$

donde A es el peso atómico en g/mol, ρ la densidad en g/cm³ y E_h la energía del haz en keV. Así pues, es posible obtener información resuelta en profundidad variando la energía de los electrones primarios. Esto constituye una ventaja de la CL sobre la mayoría de las demás técnicas de luminiscencia, con las que resulta casi imposible distinguir emisiones asociadas a efectos superficiales de aquellas propias del material masivo. La siguiente tabla

muestra los valores de R_e calculados según la fórmula anterior para algunos de los superconductores estudiados en este trabajo.

Tabla 2.2: Rangos de penetración del haz de electrones en distintos superconductores para energías accesibles en un SEM típico.

ENERGÍA (keV)	RANGO R_e (μm)		
	YBCO	Bi-2212	Tl-2201
5	0.20	0.19	0.17
10	0.65	0.62	0.55
15	1.27	1.21	1.11
20	2.06	1.95	1.79
25	2.99	2.83	2.59
30	4.05	3.84	3.52

El volumen de interacción determina, junto con la longitud de difusión de portadores minoritarios y el diámetro sobre la muestra del haz de electrones incidente, la resolución de la técnica de CL. Típicamente esta es del orden de $1\mu\text{m}$, aunque en determinados casos puede llegar a ser de unas pocas décimas de μm .

La CL es pues una técnica de microcaracterización no destructiva, capaz de proporcionar información sobre las propiedades ópticas y electrónicas (longitud de difusión de portadores, velocidad de recombinación superficial, etc.) de una gran variedad de materiales. Adaptada a un SEM, proporciona además la posibilidad de observar con gran resolución la distribución espacial y concentración de centros luminiscentes sobre la muestra en estudio. El origen del contraste en las imágenes de CL se debe a las variaciones locales de las probabilidades de recombinación radiativa y no radiativa. Además de resolución espacial la CL posee también resolución espectral. La espectroscopía de CL permite identificar los centros de emisión y estudiar su comportamiento al variar las condiciones de observación (temperatura, densidad de excitación, etc.), siendo también de utilidad en la determinación de la composición de algunos materiales. Una excelente monografía sobre la técnica de CL es la de Yacobi y Holt [53].

Obtención de imágenes y espectros de CL.

Utilizando un detector adecuado, como un fotodiodo o un fotomultiplicador, puede generarse en el SEM una imagen de CL sincronizando el barrido del haz focalizado de electrones sobre la muestra con el barrido de un tubo de rayos catódicos (TRC), al cual se le hace llegar la señal electrónica amplificada procedente del detector. Las imágenes pueden formarse con la señal correspondiente a la emisión de CL total (imágenes pancromáticas) o con la señal correspondiente a determinadas longitudes de onda (imágenes monocromáticas). En este trabajo se han utilizado dos SEM, un Leica 440 Stereoscan y un Hitachi S-2500 modificados con objeto de detectar la señal de CL. El segundo está provisto además de un portamuestras de enfriamiento por nitrógeno líquido que permite trabajar a temperaturas comprendidas entre 80 y 300 K. El esquema del sistema experimental empleado, tanto en la adquisición de imágenes como de espectros de emisión, se muestra en la Fig.2.1.

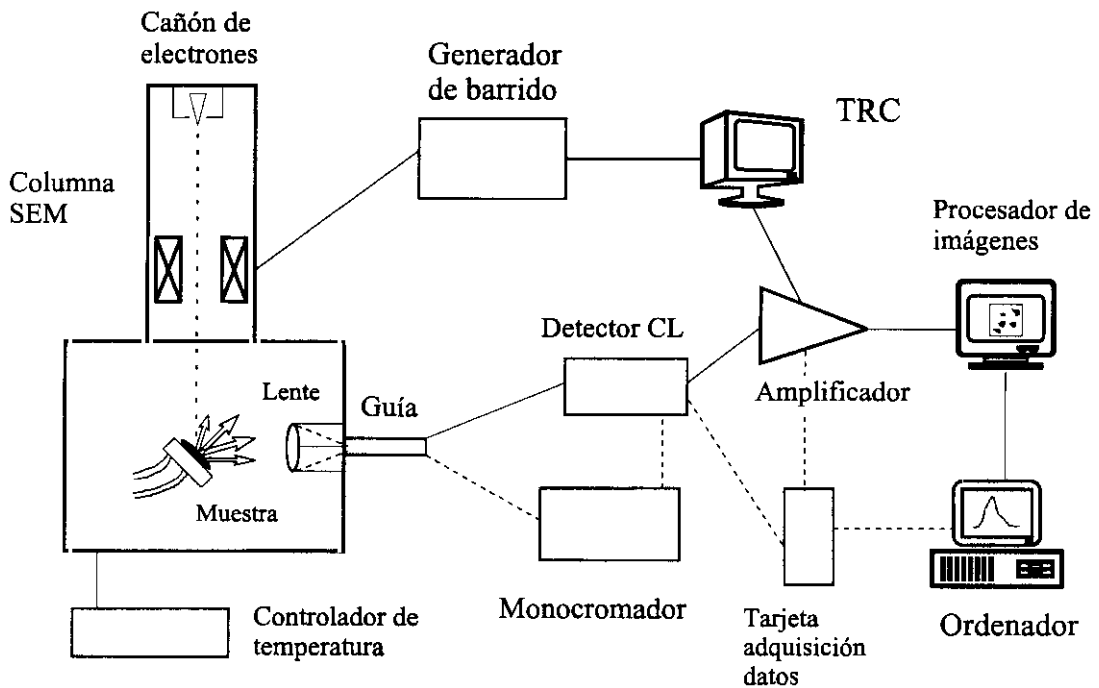


Fig. 2.1: Sistema experimental de obtención de imágenes (líneas continuas) y espectros (discontinuas) de CL.

Para obtener las imágenes pancromáticas de CL, una lente de CaF focaliza los fotones emitidos por el material hacia una ventana del microscopio a la cual se conecta directamente el detector o bien una guía óptica que lleva la luz al fotomultiplicador. El

número de fotones recogido por la lente puede maximizarse girando e inclinando la muestra convenientemente. El fotomultiplicador utilizado fue un Hamamatsu R928, de respuesta rápida y sensible a la radiación para longitudes de onda comprendidas entre 200 y 900 nm (1.38–6.2 eV). Con objeto de detectar las posibles emisiones en el rango infrarrojo cercano se utilizó un detector ADC de Ge enfriado con nitrógeno líquido, sensible a la radiación en el rango 800–1800 nm (0.69–1.55 eV). Los fotones que llegan al fotomultiplicador o al detector de Ge son transformados en una señal eléctrica que es amplificada en un amplificador Matelect ISM-5 o en un Tektronik AM502, e introducida posteriormente por el canal externo del SEM, formándose la imagen de CL en el tubo de rayos catódicos. La micrografía es posteriormente almacenada en forma de archivo digital por un procesador de imágenes.

La adquisición de espectros de CL se realiza modificando el dispositivo descrito mediante la introducción de un monocromador entre la guía óptica y el detector. El monocromador utilizado ha sido un Oriel 78215 controlado por ordenador, y se emplearon en él dos redes de difracción capaces de cubrir los rangos 200–1200 nm (1200 líneas/mm) y 550–2400 nm (600 líneas/mm) respectivamente. El ordenador controla el giro de la red de difracción seleccionándose así cada longitud de onda. El espectro se registra con ayuda de una tarjeta de adquisición de datos conectada al mismo. El programa de control permite mejorar la relación señal–ruido promediando hasta 1000 veces la medida correspondiente a cada una de las longitudes de onda. Esta opción es especialmente útil en la adquisición de los espectros de los superconductores de alta temperatura, debido a la baja eficiencia cuántica de los mismos (unos dos órdenes de magnitud inferior a la de los semiconductores con propiedades de luminiscencia típicos).

Las imágenes monocromáticas de CL fueron adquiridas haciendo pasar la emisión total por el monocromador, con su red de difracción situada en la posición correspondiente a la longitud de onda previamente elegida, y llevando al detector correspondiente la emisión resultante.

2.2.2 Emisión de electrones secundarios (EES).

Generación de la señal de electrones secundarios.

La interacción del haz focalizado del SEM con la muestra genera la emisión de electrones que abandonan el material con distintas energías. El espectro de los electrones emitidos está compuesto fundamentalmente por electrones Auger, electrones retrodispersados (BSE, Back-Scattered Electrons) y electrones secundarios (SE, Secondary Electrons). Los electrones secundarios son aquellos que abandonan la muestra con energías inferiores a 50 eV, y su emisión se cuantifica mediante el coeficiente de emisión de electrones secundarios (δ), definido como el número de electrones secundarios emitidos por electrón incidente. δ depende del material (a través de su función de trabajo entre otros parámetros), del ángulo de incidencia del haz de electrones primarios y de la topografía de la muestra y el estado de su superficie. Además, es suma de dos contribuciones; la debida a los electrones primarios y la debida a los secundarios liberados por los electrones retrodispersados. Esta última contribución es tanto mayor cuanto más pesados son los elementos que forman la muestra y menor el ángulo de incidencia del haz.

La emisión de electrones secundarios (EES) puede describirse en un proceso de tres etapas sucesivas según el modelo de Sternglass [54], posteriormente desarrollado y perfeccionado por otros autores [55]. La primera consistiría en la producción de los electrones secundarios en el interior del material a causa del impacto de los electrones primarios, la segunda en el transporte de dichos electrones a través del material masivo hacia la superficie, y la tercera en el escape de los electrones al superar la barrera de potencial de la interfase sólido-vacío. Solo los secundarios excitados cerca de la superficie pueden alcanzarla y atravesarla, por lo que la señal correspondiente se genera en un volumen inferior al de generación de la señal de CL. La distancia de escape de los electrones secundarios varía aproximadamente entre 1 y 5 nm en metales y entre 15 y 75 nm en aislantes. En los metales los electrones secundarios pierden energía al interactuar con los electrones de conducción, las vibraciones de la red y los defectos. Para que un electrón secundario pueda escapar, su energía cinética al llegar a la superficie debe ser al menos igual a la suma de la energía de Fermi y la función de trabajo del metal. Dicha suma es del orden de 10 eV, lo que unido a la elevada probabilidad de colisión con los

numerosos electrones de conducción existentes en un metal, hace que δ sea muy pequeña (0.3-2). En un aislante tal energía cinética mínima es igual a su afinidad electrónica, del orden de 1 eV. Debido al menor número de electrones de conducción y al ancho intervalo de energías prohibidas, que dificulta que los secundarios exciten electrones de valencia, son ahora las interacciones electrón-fonón y electrón-impureza las principales responsables de la pérdida de energía de los electrones secundarios. Así pues, los secundarios pierden menos energía según se mueven a través de un aislante de la que pierden al atravesar un metal, lo cual se traduce en una mayor distancia de escape y en una mayor δ .

En un SEM los electrones secundarios se utilizan para obtener imágenes de la topografía de la muestra, sincronizando el barrido del haz de electrones del microscopio con el haz de electrones de un TRC que se mueve sobre la pantalla del mismo. La corriente de electrones que abandona la muestra es amplificada y empleada para modular el brillo del TRC. Los detectores de secundarios más usuales son los del tipo Everhart-Thornley, basados en la combinación de un centelleador con un fotomultiplicador. Según el material estudiado, podrán observarse en el SEM distintos tipos de contraste debidos a variaciones en δ : composicional, topográfico, cristalográfico (debido a las diferentes orientaciones cristalinas de distintas partes de la muestra respecto del haz incidente), de voltaje y magnético.

Medidas cuantitativas del contraste observado en las imágenes de electrones secundarios de diversas heteroestructuras semiconductoras han proporcionado datos sobre la conductividad, el dopado o el grado de tensión en las interfases de estas muestras [56]. Recientemente, la medida de la EES ha sido utilizada para determinar el contenido de oxígeno de algunos superconductores de alta temperatura crítica [57], así como para detectar transiciones de fase tanto en estos compuestos como en materiales ferroeléctricos [58]. Como se explicará posteriormente, en los superconductores de alta T_c δ depende exponencialmente de la concentración de vacantes de oxígeno, lo que hace que la EES sea muy sensible a pequeñas variaciones del contenido de este elemento. Si se dispone de una serie patrón de muestras con contenido de oxígeno conocido, es posible hacer medidas cuantitativas de la deficiencia de oxígeno de la muestra en estudio sin más que comparar su δ con las de dichos patrones. En este trabajo la medida de la EES ha sido utilizada para investigar los efectos de la irradiación electrónica y su extensión, en cerámicas superconductoras de YBCO, Bi-2212 y Tl-2201.

Medición de la señal de electrones secundarios.

Las muestras fueron estudiadas en un microscopio Auger BS-350 adaptado para la medida de la EES. Dicho microscopio trabaja en condiciones de ultra alto vacío, a una presión de 7×10^{-10} Torr, y en régimen de emisión de campo. Todas las medidas de EES presentadas en este trabajo fueron tomadas a temperatura ambiente, empleando un potencial acelerador de 16 kV y una corriente de haz de $10^{-11} - 10^{-10}$ A. La señal de electrones secundarios fue detectada mediante un detector tipo Everhart-Thornley conectado a un multímetro digital de alta precisión y registrada por un ordenador conectado a este último. δ puede medirse así en unidades de voltaje (V) siendo:

$$V = K e N v R S \quad (1.2)$$

donde K representa la ganancia, e la carga del electrón, N el número de electrones secundarios por unidad de área que llega al detector, v su velocidad media, R la resistencia de la unidad de registro y S el área de la muestra barrida por el haz incidente de electrones primarios.

2.2.3 Microanálisis de rayos X.

Generación de la señal de rayos X.

Cuando el haz de electrones del microscopio incide sobre la muestra se producen rayos X característicos de los elementos que la componen, identificándose las emisiones con el nombre de la capa atómica ionizada (K, L, M, etc.).

La profundidad de generación de los rayos X característicos es inferior al rango de penetración de los electrones incidentes, ya que los rayos X pueden originarse solo en la parte del volumen de interacción que contenga electrones con energía igual o mayor que la energía crítica de ionización (E_C). De acuerdo con el modelo de Kanaya y Okayama [52], la profundidad de generación de los rayos X, R_x , de una determinada energía viene dada por la ecuación:

$$R_x = 0.0276 A (E_h^n - E_C^n) / \rho Z^{0.889} \quad (1.3)$$

donde n varía entre 1.2 y 1.7. Así pues, R_x disminuye al aumentar E_C , por lo que en un mismo elemento, las líneas M se generarán a mayor profundidad que las L y así sucesivamente. R_x puede alcanzar un rango de valores más amplio que el correspondiente al rango de penetración de los electrones primarios (R_e), ya que dependiendo del elemento y la línea considerados E_C varía entre décimas y decenas de keV. El conocimiento de R_x es de especial interés cuando se trata de determinar la composición de áreas o partículas de tamaño muy reducido ($\approx 1 \mu\text{m}^2$), puesto que parte de la señal de rayos X detectada puede tener su origen en el material que rodea a la zona que pretende analizarse (efecto matriz).

Dispositivos experimentales. Dispersión de rayos X en energías y en longitudes de onda.

El análisis de los rayos X característicos emitidos por la muestra permite conocer su composición. Para ello se mide la longitud de onda o la energía de los fotones producidos, previa transformación en señal eléctrica de su energía electromagnética. En la dispersión de rayos X en longitudes de onda (WDX; Wavelength Dispersive X-ray microanalysis) se utilizan distintos tipos de cristales analizadores que difractan los rayos X que llegan de la muestra, y un detector (generalmente un contador proporcional) que mide la intensidad de los rayos X difractados. En la dispersión de rayos X en energías (EDX, Energy Dispersive X-ray microanalysis), la dispersión se lleva a cabo electrónicamente mediante un analizador multicanal, empleándose un cristal semiconductor como detector. Este sistema es el instalado normalmente en los SEM.

A la hora de realizar análisis cuantitativos fiables, las intensidades medidas han de corregirse para tener en cuenta tres factores: la influencia de Z en el frenado electrónico y la pérdida de ionizaciones por retrodispersión, la absorción de parte de los rayos X generados debida a su interacción con los átomos del material, y la fluorescencia producida por la ionización de estos mismos átomos. Dicha corrección se conoce por ello como ZAF, y se realiza de modo automático en los sistemas de microanálisis comerciales. Además de análisis composicionales cuantitativos de zonas determinadas, pueden obtenerse imágenes de la distribución de los elementos en un área de la muestra. Mediante el microanálisis de rayos X puede llegar a detectarse la presencia de un elemento cuya concentración en la

muestra sea de pocas centenas de ppm. No obstante, tanto la identificación del elemento como la determinación de su concentración, dependen de la existencia de muestras patrón adecuadas, de composición conocida y cuyo espectro es comparado con el de la muestra en estudio, y del sistema de análisis utilizado. Comparativamente, el WDX es la técnica de mayor precisión, hasta un 1% en composición frente a un 10% en EDX, y poder resolutorio, 6-30 eV frente a unos 150 eV en EDX. Permite además la detección de elementos ligeros, con $Z > 4$ (Be), mientras que el EDX detecta solo elementos con $Z > 11$ (Na). Esto hace que el uso del WDX esté especialmente indicado para el análisis cuantitativo de elementos minoritarios en la muestra o que presenten líneas de emisión en energías muy próximas. Como contrapartida, se trata de una técnica de análisis más lenta que el EDX.

En este trabajo se llevaron a cabo estudios mediante EDX y WDX de diferentes superconductores, con objeto de determinar su composición catiónica global, investigar la composición de áreas luminiscentes concretas, y estudiar el efecto de la irradiación electrónica sobre la estequiometría de las muestras. Se utilizaron equipos LINK acoplados a un microscopio de barrido Jeol JSM 35 CF o a un Jeol JSM 6400 para efectuar los microanálisis EDX. Los microanálisis WDX y las imágenes de la distribución de los distintos elementos se realizaron en una microsonda Jeol JXA-8900M. En todos los casos se utilizaron potenciales aceleradores de 20 kV y corrientes de haz inferiores a 40 nA.

2.2.4 Fotoluminiscencia (PL). Comparación con la CL.

La fotoluminiscencia (PL, Photoluminescence) consiste en la emisión de fotones por un material cuando este es excitado mediante otro haz de fotones, por ejemplo un haz láser o el emitido por una lámpara. Esta técnica se utiliza desde hace tiempo en la caracterización de diversos tipos de materiales. En el caso de los semiconductores, la PL proporciona información acerca de sus intervalos de energías prohibidas, concentración y tipos de defectos e impurezas, etc. Como se expuso anteriormente, los mecanismos de generación de la PL son en principio los mismos que pueden activar la emisión de CL, transiciones banda-banda, donador-aceptor, etc. Sin embargo, puede afirmarse en general que la PL es una técnica más selectiva que la CL. En efecto, la energía de excitación de los fotones incidentes es del orden de unos pocos eV, muy inferior a la de los electrones utilizados como fuente de excitación en CL, por lo que se excitan preferentemente

transiciones de energías relacionadas con la de dichos fotones. Además, en el caso de la PL las intensidades de las emisiones correspondientes a bandas de absorción distintas dependen de la longitud de onda de excitación utilizada, lo que permite la excitación selectiva de un proceso de emisión específico. Otras diferencias entre PL y CL se deben a que los electrones son, a diferencia de los fotones, partículas cargadas. La respuesta dieléctrica del material puede dar lugar en el caso de la CL a efectos de carga que afecten a la emisión observada. Al igual que sucede en el caso de la CL, la temperatura afecta enormemente a la intensidad de la PL y a la forma de los espectros.

Con objeto de obtener resolución espacial, el sistema de PL puede acoplarse a un microscopio óptico. La resolución es usualmente del orden de varias μm , $0.5 \mu\text{m}$ en el mejor de los casos, pero inferior en general a la obtenida mediante CL. Por otro lado, con esta técnica es más complicado realizar estudios a distintas profundidades en la muestra, por cuanto la profundidad de generación de la señal de PL en un material dado está fijada por la longitud de onda de la excitación. Dicha profundidad de generación es además inferior a la de CL, del orden de $1 \mu\text{m}$ como máximo en el rango visible. Frente a la CL, la PL presenta similares dificultades experimentales para estudiar la cinética de los centros luminiscentes a través de la resolución temporal de los espectros de emisión.

La diferencia antes explicada entre la excitación de la luminiscencia en PL y CL, unida a la posibilidad de trabajar a temperaturas cercanas a la del He líquido y de realizar estudios con resolución temporal, no disponibles en el sistema experimental utilizado en los estudios de CL, justifica el interés de las medidas de PL realizadas en esta memoria.

Obtención de espectros de PL.

El equipo utilizado consta de un espectrómetro CD900 (Edinburgh Instruments) y un fotomultiplicador R955 enfriado por efecto Peltier. Las medidas en estado estacionario (fluorescencia) se llevaron a cabo utilizando como fuente de excitación una lámpara de Xe de 450 W de potencia, mientras que en las medidas con resolución temporal se empleó una lámpara pulsada, también de Xe, con pulsos de luz ultravioleta de longitud de onda 285 nm (4.35 eV) y $2 \mu\text{s}$ de duración. Los tiempos de vida de las distintas emisiones se midieron según la técnica MST (Multichannel Scaling Technique). Las medidas fueron realizadas a

temperaturas comprendidas entre 10 y 300 K utilizando He en un criostato de ciclo cerrado.

2.2.5 Corriente inducida por el haz de electrones (EBIC).

Generación de la señal EBIC.

La técnica EBIC (Electron Beam Induced Current) o corriente inducida por el haz de electrones, es una herramienta muy útil tanto para la caracterización de materiales semiconductores como para el control de fallos de dispositivos electrónicos. En el primer caso permite obtener información sobre los defectos eléctricamente activos presentes en el material y obtener una imagen de su distribución espacial, siendo también posible obtener información cuantitativa sobre propiedades tales como la longitud de difusión de portadores y sus tiempos de vida, la velocidad de recombinación superficial, etc. En el segundo caso, permite por ejemplo localizar uniones p-n en un componente electrónico y comprobar la calidad de sus metalizaciones.

Como consecuencia del bombardeo electrónico a que es sometida una muestra observada en el SEM, pueden inducirse en la misma una serie de señales eléctricas, que son las utilizadas en el denominado modo conductivo. El contraste observado en una imagen EBIC es el resultado de una serie de procesos sucesivos que tienen lugar tras incidir el haz de electrones en el material. En primer lugar, estos electrones ionizan los átomos del sólido e inducen, en materiales semiconductores y algunos aislantes, la generación de pares electrón-hueco. El número de pares generado en una muestra dada viene determinado por el factor de generación G , definido como el número total de pares creado a consecuencia del impacto de un electrón de energía E_0 . Teniendo en cuenta la existencia de retrodispersión podemos escribir:

$$G = (E_0 / e_i) (1 - \kappa \mu) \quad (1.4)$$

donde e_i representa la energía de formación de un par electrón-hueco y μ es el llamado factor de retrodispersión, que da cuenta de la proporción de electrones retrodispersados con energía media κE_0 . Dado que e_i es del orden de pocos eV y E_0 de docenas de keV, cada

electrón es capaz de producir miles de pares. A continuación, estos pares electrón-hueco se difunden por el material en ausencia de campos eléctricos. Sin embargo, la presencia de barreras de potencial asociadas a la existencia de uniones p-n, contactos Schottky o defectos cargados en la muestra, provoca la separación de ambos tipos de portadores de carga en las zonas de vaciamiento correspondientes. Algunos pares se recombinan en centros asociados a defectos antes de poder ser recogidos en los contactos. La magnitud de la señal EBIC debida a la separación vendrá dada pues por la eficiencia de captación de carga, μ_{cc} , que indica la fracción de pares generados por el haz y que son recogidos por la barrera. Si llamamos I_0 a la corriente del haz incidente, la corriente EBIC vendrá dada por la expresión:

$$I_{EBIC} = \mu_{cc} G I_0 \quad (1.5)$$

Tras la separación se produce la colección de la carga y su envío a un circuito exterior, donde la corriente será amplificada y convertida en una señal adecuada para formar en la pantalla del SEM la imagen EBIC, que podrá ser comparada con las de electrones secundarios y CL.

En el caso del EBIC se crea artificialmente una barrera de potencial sobre la muestra. Dicha barrera suele ser una unión p-n o un contacto Schottky. Una variación de esta técnica es el llamado EBIC remoto o REBIC. En este caso se colocan sobre la muestra a estudiar dos contactos óhmicos, separados por una distancia del orden de pocos mm. En esta modalidad de EBIC son los propios defectos cargados del material quienes actúan como barreras. Una revisión de la técnica EBIC puede encontrarse en la referencia [59].

Obtención de las imágenes EBIC y REBIC.

En la figura 2.2 se muestra un esquema del dispositivo experimental utilizado en la adquisición de las imágenes EBIC y REBIC. La muestra se pone en contacto con un enganche situado en el portamuestras mediante dos hilos de oro. La señal se lleva desde el enganche hasta un pre-amplificador de corriente adosado al exterior de la cámara del SEM, y de éste a un amplificador Matelect ISM-5, el cual permite además aplicar un potencial a la muestra. La resolución espacial del modo EBIC está condicionada, al igual que en la CL,

por el diámetro del haz de electrones incidente y su rango de penetración en el material, así como por la longitud de difusión de los portadores minoritarios. Dicha resolución es usualmente del orden de $1\ \mu\text{m}$. En las imágenes EBIC aparecerán como áreas oscuras aquellas zonas donde existan centros de recombinación, radiativos o no, que disminuyan la concentración de portadores y por tanto la intensidad de la corriente EBIC. Por el contrario, aparecerán como regiones brillantes las zonas en las que mayor sea la eficiencia de captación de carga de la barrera.

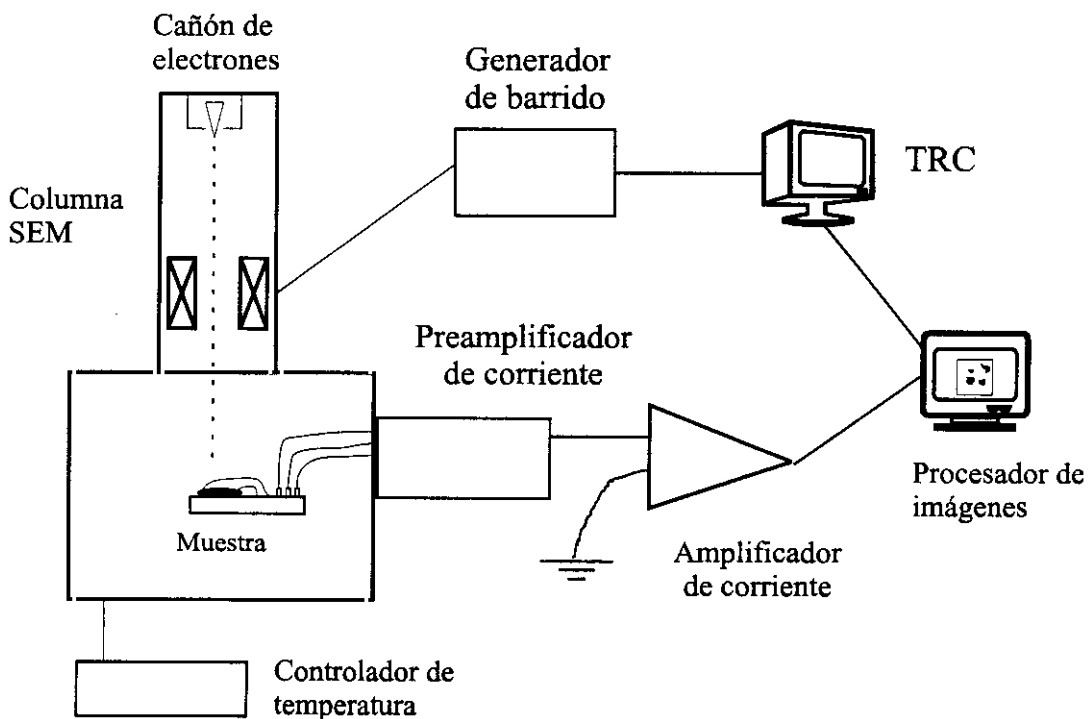


Fig. 2.2: Sistema experimental de obtención de imágenes EBIC y REBIC.

El contraste observado en las imágenes REBIC es debido a la superposición de varios efectos. Si la muestra posee una resistividad uniforme, y debido a la separación entre los contactos, la señal REBIC corresponderá a un perfil lineal óhmico (Fig. 2.3 (a)). En caso de que existan en el material zonas con diferentes resistividades, la pendiente de la línea anterior variará en cada zona en función de estas (Fig. 2.3 (b)). Si además existen defectos eléctricamente activos en la muestra, el contraste asociado a estos, (Fig.2.3 (c)), se superpondrá al anterior y el perfil final de la señal REBIC será similar al mostrado en la Fig. 2.3 (d). La forma de dicho perfil dependerá también de la posición de los contactos

sobre la muestra y de la dirección de barrido del haz del SEM respecto de la configuración de los campos eléctricos locales asociados a los defectos. Como se explicará más adelante en este trabajo, es posible además obtener una estimación de la longitud de difusión de los portadores a partir del análisis de los perfiles de línea de la señal REBIC obtenidos en las correspondientes imágenes.

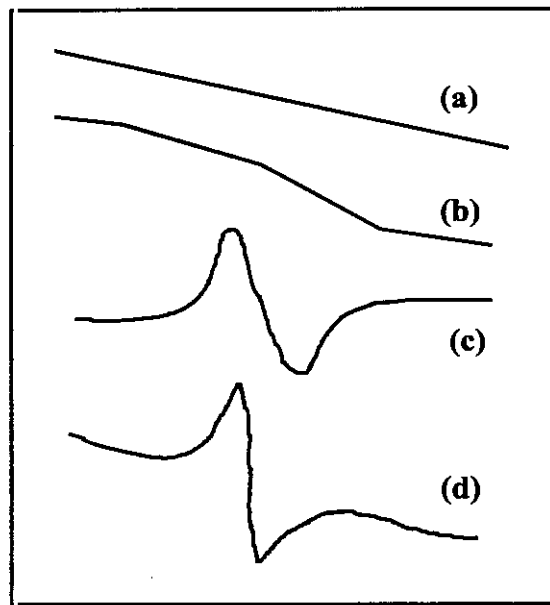


Fig.2.3 Posibles señales integrantes de un perfil REBIC. (a) perfil ohmico, (b) perfil en escalón, (c) contraste asociado a defectos cargados, (d) superposición de los anteriores.

2.2.6 Microscopía y espectroscopía de efecto túnel.

Fundamento Físico.

Con el nombre de efecto túnel se designa un fenómeno genuinamente cuántico, según el cual una partícula posee una probabilidad no nula de atravesar una barrera de potencial cuya energía es superior a la suya propia. Dicha probabilidad es extraordinariamente sensible a la anchura y altura de la barrera. Consideremos el caso en el que la barrera de potencial es el vacío que separa dos electrodos metálicos, entre los cuales se ha establecido una pequeña diferencia de potencial. Si estos electrodos se aproximan lo suficiente, algunos electrones serán capaces de pasar de uno a otro atravesando la barrera

por efecto túnel, y darán lugar a una pequeña corriente. Este fenómeno fue estudiado teóricamente en la década de los treinta [60], pero no fue hasta mediados de los setenta cuando se verificó experimentalmente [61]. Basándose en el mismo, G.Binning y H.Rohrer desarrollaron en 1981 el microscopio de efecto túnel (STM, Scanning Tunneling Microscope) [62,63]. En un STM el papel de los electrodos es desempeñado por una muestra, metálica o semiconductor, y una afilada punta metálica que se sitúa sobre esta a una distancia muy pequeña ($\approx 5 \text{ \AA}$). La punta puede desplazarse sobre la superficie de la muestra y también en dirección perpendicular a esta utilizando un dispositivo de barrido constituido por materiales piezoeléctricos. Los voltajes de polarización punta-muestra utilizados suelen oscilar entre 0.1 y 4 V aproximadamente. Como se explicará posteriormente, empleando la corriente túnel entre punta y muestra se pueden obtener imágenes tridimensionales de la superficie con resolución horizontal de hasta 2 \AA y vertical de hasta 0.01 \AA , además de información electrónica y composicional de la misma. Una ventaja añadida a esta altísima resolución es la falta de contacto entre punta y muestra, que unida a la baja intensidad de la corriente túnel (del orden de nA) hace del STM una técnica de caracterización no destructiva. El STM puede considerarse el primer miembro de la familia de las llamadas microscopías de campo cercano o de barrido de sonda (SPM, Scanning Probe Microscopies), entre las que se incluye la microscopía de fuerza atómica (AFM, Atomic Force Microscopy), la microscopía óptica de campo cercano (NSOM, Near-field Scanning Optical Microscopy), etc.

Han sido numerosos los estudios teóricos realizados con objeto de calcular la corriente túnel producida en un STM. En primera aproximación y suponiendo una unión túnel unidimensional entre dos electrodos planos [64], la corriente túnel puede expresarse como:

$$I (\text{nA}) \propto (V/s) \exp(-1.025 \bar{\phi}^{1/2} s) \quad (1.6)$$

donde s es la anchura de la barrera al nivel de Fermi expresada en Å , V el voltaje de polarización en voltios, y $\bar{\phi}$ la altura promedio de la barrera, también expresado en voltios. La expresión anterior es válida en el rango de pequeños voltajes o régimen túnel, cuando $eV \ll \bar{\phi}$. En ella queda reflejada la dependencia de la corriente túnel de los

parámetros estructurales, composicionales, y electrónicos de la muestra, a través de $s, \bar{\phi}$, y (V/s) respectivamente. La dependencia exponencial de la corriente con la distancia s es la clave que explica la alta resolución alcanzable con el STM. Para una $\bar{\phi}$ típica de 4 eV, un cambio en s de 1 Å produciría una variación en la corriente túnel de un orden de magnitud aproximadamente.

Mediante un cálculo más realista, que hace uso de la teoría de perturbaciones a primer orden [65] y supone una punta con simetría local esférica, puede obtenerse ésta expresión para la corriente túnel [66]:

$$I \propto V n_p(E_F) \exp(2R\kappa) \sum_v |\varphi_v(\mathbf{r}_0)|^2 \delta(E_v - E_F) \quad (1.7)$$

donde E_F es la energía de Fermi, n_p la densidad de estados de la punta, R su radio efectivo y \mathbf{r}_0 el vector de posición de su centro de curvatura. $\kappa = (4\pi m\phi/h)$ es la llamada tasa de decaimiento y ϕ la altura local de la barrera de potencial efectiva. φ_v designa la función de onda que describe un estado electrónico de la superficie de la muestra, y E_v su energía. La suma que aparece en (1.7) puede identificarse con la densidad local de estados de la superficie al nivel de Fermi, la cual depende del voltaje túnel (V_t) aplicado. Para un V_t dado, solamente los estados electrónicos comprendidos entre los niveles de Fermi de la punta y la muestra pueden contribuir a la corriente túnel. La dependencia de esta densidad de estados de V_t es especialmente acusada en el caso de materiales semiconductores. Dependiendo de la polaridad del V_t aplicado a la muestra, las correspondientes imágenes reflejarán o bien la distribución espacial de los estados electrónicos asociados a la banda de valencia, o bien la de los asociados a la de conducción.

Modos de operación del STM.

** Topografía.*

Existen dos modos de obtener imágenes que reflejen la topografía de la muestra, el modo de corriente constante y el modo de altura constante. En ambos casos el voltaje de polarización punta-muestra o voltaje de túnel (V_t) permanece también invariable. En el primer modo de operación, que es el llamado genéricamente modo de topografía, la

corriente túnel se mantiene constante con ayuda de un circuito electrónico de realimentación (feedback). Las variaciones momentáneas de corriente registradas con este dispositivo son compensadas suministrando al piezoeléctrico que controla el movimiento vertical de la punta el voltaje adecuado para que acerque o aleje esta de la muestra. De este modo el recorrido de la punta reproduce la topografía de la muestra según barre su superficie, proporcionando además información tridimensional cuantitativa sobre la misma por estar calibrados los movimientos de los piezoeléctricos. Este es el modo utilizado normalmente para obtener imágenes de áreas grandes o de muestras con elevada corrugación topográfica.

En el modo de altura constante, también llamado modo de corriente, se registran las variaciones de la corriente túnel producidas al barrer la punta una área de la muestra manteniendo constante la distancia perpendicular a esta. En la práctica este modo de operación es útil solo en condiciones de ultra alto vacío (UHV) y cuando se barren áreas muy pequeñas de muestras muy planas. Esto es debido a la extrema sensibilidad de la corriente túnel a la separación entre punta y muestra, que hace que la probabilidad de contacto entre ambas sea muy elevada por mínima que sea la corrugación de la superficie. En cualquier caso es importante resaltar que las imágenes adquiridas en ambos modos de operación no están relacionadas exclusivamente con la topografía de la superficie, debido a la influencia en la corriente túnel de la densidad de estados de punta y muestra.

** Espectroscopía*

La espectroscopía túnel es capaz de suministrar información sobre las propiedades electrónicas locales de la muestra bajo estudio con una resolución espacial inaccesible a cualquier otra técnica espectroscópica conocida. No obstante, los resultados experimentales han de analizarse de forma cuidadosa, pues existen varios factores que podrían conducir a una interpretación errónea de los mismos. Aunque el nombre de espectroscopía túnel se asocia tradicionalmente a la medida del cambio inducido en un determinado parámetro (I_t , z , etc.) al variar V_t , se han englobado también bajo este epígrafe las técnicas de medida de la altura de la barrera túnel, que son realizadas a V_t constante. En lo que sigue se describen brevemente las técnicas utilizadas en este trabajo para efectuar ambos tipos de medidas.

Determinación de la altura de la barrera túnel. Curvas I(Z) estáticas y modo CITM.

La altura de la barrera túnel, $\bar{\phi}$, puede calcularse manteniendo V_t constante y midiendo la variación de la corriente túnel producida al aplicar una rampa de voltaje al piezoeléctrico que controla el movimiento vertical de la punta (z). En efecto, de (1.6) se deduce que:

$$|\delta \ln I / \delta z| \approx 1.025 \bar{\phi}^{1/2} \quad (1.8)$$

Representando en escala semilogarítmica la corriente túnel generada frente a la variación en z , se debería obtener una recta de pendiente $1.025 \bar{\phi}^{1/2}$. Esta medida puede realizarse de forma estática o dinámica. Las curvas $I(z)$ estáticas se miden deteniendo el barrido (x, y) en un punto predeterminado de la muestra. En el modo dinámico, denominado CITM (Current Induced Tunneling Microscopy) [67], se aplica en cada uno de los 128×128 puntos de una imagen de topografía una rampa de 44 voltajes distintos al piezoeléctrico z . La retroalimentación permanece interrumpida cuando se aplica la rampa, permaneciendo inactiva un total de $44 \times 50 \mu s = 2.2$ ms. De esta forma se obtienen simultáneamente una imagen de topografía y 44 de corriente a diferentes distancias punta-muestra, a partir de las cuales puede representarse un mapa de la altura de la barrera túnel. En la interpretación de esta última imagen ha de tenerse en cuenta no obstante que los valores de $\bar{\phi}$ medidos pueden verse afectados no solo por la posible presencia de contaminantes, sino también por efectos del potencial imagen [68] o topográficos [69].

Curvas I(V) y modo CITS.

La medida de una curva $I(V)$ estática se realiza situando la punta del STM sobre la posición de la muestra seleccionada, al mismo tiempo que se interrumpe temporalmente la retroalimentación y z se mantiene constante. Se aplica entonces una rampa de voltaje mientras se mide la corriente túnel generada. Estas curvas permiten distinguir globalmente los materiales metálicos de los semiconductores, pues mientras en los primeros se observará una relación $I-V$ lineal (si $V_t \ll \bar{\phi}/e$), en los segundos se visualizará un intervalo de energías prohibidas (gap en superficie) que corresponderá al rango de voltajes

para el cual la corriente túnel detectada sea nula. Por otro lado será también posible determinar el tipo de conductividad (p ó n) del semiconductor en superficie según la posición del nivel de Fermi (correspondiente a $V_t = 0$) dentro de dicho gap. Además, al estar desactivada la retroalimentación durante la aplicación de la rampa de voltaje, la corriente túnel podrá alcanzar valores muy pequeños, con lo que la posible existencia de estados electrónicos situados dentro del gap de estos materiales se verá también reflejada en la curva $I(V)$. No obstante, es sabido que la corriente túnel depende exponencialmente de la distancia punta-muestra y de la probabilidad de transmisión. En materiales semiconductores esto implica que para apreciar todas las estructuras o particularidades de una curva $I(V)$ pueda ser necesario un rango dinámico de varios órdenes de magnitud en la I_t (sobre todo si el gap es ancho), lo cual obligaría a medir estas curvas a diferentes z . Estas dificultades pueden superarse calculando la conductancia diferencial normalizada, $(dI/dV)/(I/V)$ [70,71], la cual refleja la densidad de estados de la superficie de la muestra [72]. En efecto, si llamamos ρ_s a dicha densidad de estados y $T(eV)$ a la probabilidad de transmisión, y suponiendo que la densidad de estados de la punta no varía con V_t , la corriente túnel puede escribirse como [66]:

$$I \propto \int_0^{eV} \rho(E) T(E) dE \quad (1.9)$$

por tanto la conductancia diferencial se escribe:

$$(dI/dV) \propto e \rho_s(eV) T(eV) + \int_0^{eV} \rho(E) \frac{d}{d(eV)} (T(eV, E)) dE \quad (1.10)$$

y la conductancia diferencial normalizada puede expresarse como:

$$\frac{dI/dV}{I/V} \propto \frac{\rho_s(eV) + \int_0^{eV} \frac{\rho(E)}{T(eV, E)} \frac{dT(E, eV) dE}{d(eV)}}{\int_0^{eV} (1/eV) \rho(E) \frac{T(E, eV) dE}{T(eV, eV)}} \quad (1.11)$$

En esta ecuación el segundo término del numerador varía muy lentamente y puede considerarse prácticamente constante, mientras que el denominador representa un factor de normalización de ρ_s .

El procedimiento de medida de curvas $I(V)$ estáticas fue extendido por R.J.Hamers y col. [73] para dar lugar a un potente método de espectroscopía túnel resuelta espacialmente, la CITS (Current Induced Tunneling Spectroscopy). Consiste básicamente en medir una curva $I(V)$ en cada uno de los puntos preseleccionados de una imagen. Para ello se hace uso de un amplificador que periódicamente interrumpe la retroalimentación. En el tiempo en que el circuito de retroalimentación está activado, se adquiere la imagen de topografía (I_t constante). Cuando se desactiva, se aplica una rampa de voltaje entre dos valores previamente escogidos y se mide una curva $I(V)$ a z constante. A partir de estos datos pueden formarse imágenes de la corriente medida a un determinado voltaje. En nuestro caso la imagen de topografía es de 128×128 puntos y las rampas de voltaje son de 44 pasos. Así pues, el resultado final es una imagen de topografía y 44 imágenes de corriente, cada una de ellas correspondiente a uno de los 44 voltajes de la rampa, adquiridas simultáneamente. Con objeto de minimizar el ruido, tanto en CITS como en CITM, se toman cinco datos de corriente en cada uno de los 44 puntos que componen la curva, presentándose el promedio de estos para cada punto. Además es posible representar en vez de imágenes de corriente, imágenes de la dI/dV o la $(dI/dV)/(I/V)$.

Es importante resaltar que las imágenes de corriente obtenidas de una CITS representan en realidad la distribución espacial de la diferencia entre la corriente túnel medida a cada voltaje de la rampa y la medida a V_t , el voltaje con el que se adquiere la imagen de topografía. Como en toda medida de espectroscopía túnel, el análisis de los resultados experimentales ha de realizarse de forma muy cuidadosa [74].

Combinación STM/SEM. Microscopía correlativa.

El uso de la microscopía de efecto túnel como herramienta de análisis y caracterización de superficies se ve afectado por varias limitaciones. Quizás la principal sea el carácter "ciego" de la punta del STM, que unido al limitado rango de barrido de este tipo de instrumentos (unas pocas μm^2), hace que sea muy difícil localizar las zonas de interés en la superficie a menos que estas se encuentren uniformemente distribuidas.

Ejemplos de este tipo de estructuras inhomogéneas son algunos dispositivos electrónicos o patrones litografiados sobre obleas de semiconductores, fronteras de grano, material biológico depositado sobre un sustrato, etc. Otras limitaciones del STM son su velocidad de barrido, muy lenta en comparación con la de un microscopio electrónico, y su dificultad para obtener imágenes de superficies muy corrugadas. Con objeto de superar estos obstáculos, pronto comenzaron a desarrollarse STM capaces de trabajar en combinación con un SEM. Estos instrumentos combinados pueden clasificarse en dos grupos. En el primero se engloban aquellos que operan en condiciones de UHV [75,76] y que suelen utilizar un microscopio electrónico adaptado a la geometría de la correspondiente campana. En el segundo se incluyen aquellos STM que operan en alto vacío (HV) en el interior de un SEM comercial [77-79]. Trabajando en UHV se evitan los problemas de contaminación, originados por la deposición de carbono que tiene lugar en condiciones de HV, y que impiden normalmente la obtención de imágenes con resolución atómica. Por el contrario, los SEM convencionales poseen mayor resolución que sus análogos en UHV debido a la amplitud de su rango de distancias de trabajo y la mayor calidad de sus detectores de electrones secundarios y sistemas de enfoque. Ambos comparten las ventajas de poder visualizar la topografía general de la muestra para seleccionar el área de barrido del STM. Además permiten comprobar el estado de la punta y situar esta, con mayor o menor precisión, sobre una estructura concreta de la superficie.

Tal vez sea sin embargo la posibilidad de realizar estudios de microscopía correlativa una de las mayores ventajas de estos sistemas STM/SEM. El objetivo de un estudio de microscopía correlativa es la obtención de datos de distinta naturaleza sobre un mismo objeto o particularidad de la muestra haciendo uso de técnicas complementarias, o bien obtener dicha información a diferentes escalas y con distinta resolución [80]. Ello requiere la identificación previa del objeto con dos instrumentos diferentes, lo cual es tanto más difícil cuanto menor es el tamaño de este. Sin embargo, tal problema está resuelto en el caso de un sistema combinado STM/SEM, pues una imagen de electrones secundarios de la punta sobre la superficie muestra el área de barrido del STM [81,82]. Otra condición necesaria para efectuar un estudio correlativo es la existencia de un área de intersección en el rango dinámico de las técnicas utilizadas, a fin de que la información proporcionada por ambas pueda ser realmente comparada. En el caso del SEM dicho rango abarca típicamente el intervalo comprendido entre 100 nm y 15 mm, siendo su resolución máxima unos 20

nm. En el caso del STM el área de barrido puede variar entre unos pocos Å^2 y unas pocas μm^2 , siendo usual una resolución vertical inferior al Å .

Es importante destacar no obstante, que la información obtenida con este instrumento no tiene por que ser exclusivamente de carácter topográfico, como se comentará más adelante en este trabajo al hablar de la extensión al STM de algunas técnicas de caracterización bien establecidas en la microscopía electrónica de barrido.

Descripción del sistema STM/SEM utilizado.

STM. Diseño mecánico

El microscopio electrónico que alberga en su interior al STM es un Leica 440 Stereoscan, cuya presión de trabajo es del orden de 10^{-6} Torr. El STM se sitúa en el portamuestras del SEM y se conecta a su unidad electrónica de control a través de uno de los pasamuros de la cámara.

El microscopio túnel utilizado ha sido fabricado en Laboratorio de Nuevas Microscopías de la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de Madrid, dirigido por el profesor A.M.Baró. Sus dimensiones son 45 mm x 45 mm x 35 mm, y está especialmente diseñado para poder adaptarse al manipulador del portamuestras del SEM. De este modo y debido a su reducido tamaño, todas las operaciones de traslación, rotación y giro pueden efectuarse sobre el STM como si de una muestra más se tratase. Únicamente queda parcialmente reducido el rango de movimiento vertical del manipulador.

No fue necesario dotar al STM de ningún sistema especial de aislamiento de vibraciones mecánicas, siendo suficiente el propio sistema de amortiguamiento del SEM. Por encontrarse en el interior de la cámara de vacío, el STM queda además aislado de vibraciones sonoras.

En la figura 2.4 se muestra un esquema general del STM y una fotografía del mismo.

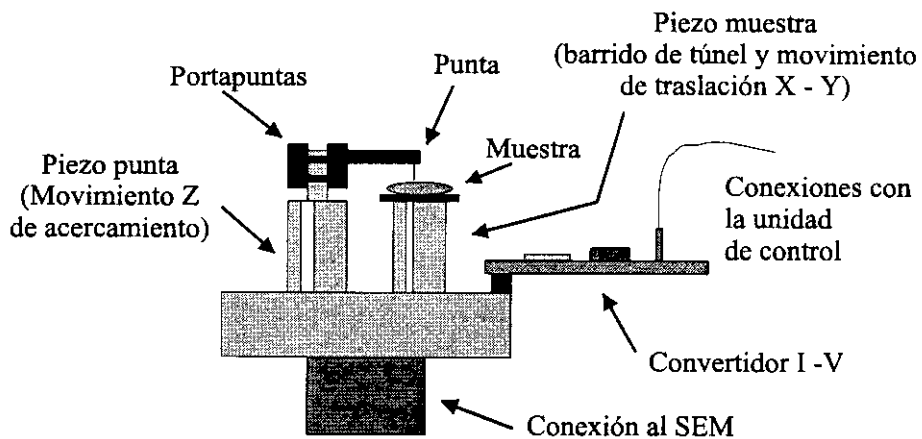
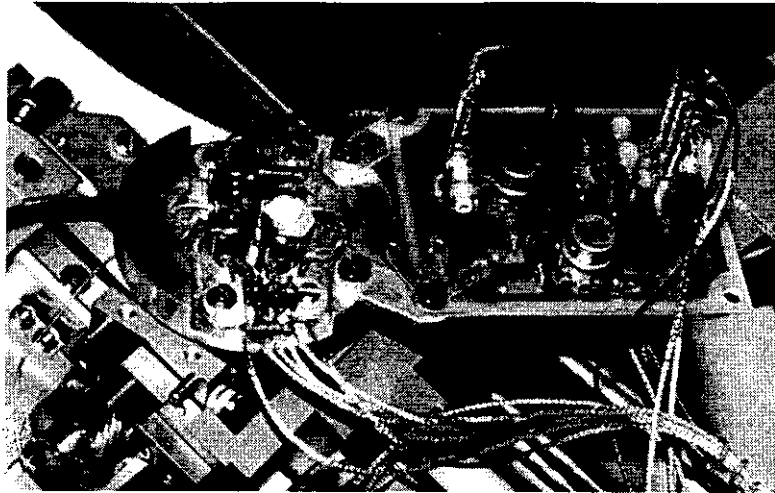


Fig. 2.4: Imagen del STM utilizado y esquema de la disposición de sus principales elementos.

Los movimientos de la muestra y la punta se efectúan mediante dos piezoeléctricos cilíndricos paralelos entre sí, denominados piezo de la punta y piezo de la muestra. El piezo de la punta es responsable exclusivamente del acercamiento de la punta del microscopio a la distancia de túnel. Unidas a su parte superior se encuentran dos barritas de acero que hacen de guía sobre la cual se desliza el portapuntas. Este movimiento de acercamiento a la distancia de túnel es de tipo inercial. Para conseguir que la punta se acerque o se aleje de la superficie se aplica al piezo un potencial en forma de diente de sierra y amplitud máxima de 300 V. La señal se aplica de forma que cada paso del avance inercial sea lo suficientemente pequeño para que muestra y punta no entren en contacto. El

movimiento de aproximación se detiene automáticamente cuando se detecta un valor de corriente túnel igual o mayor que el valor de referencia especificado previamente a la unidad de control.

El piezo de la muestra tiene su cara externa dividida en cuatro bandas. Aplicando voltajes a éstas se consigue tanto el movimiento horizontal del barrido de túnel como el movimiento “grueso” que permite desplazar la muestra y situar la zona a estudiar bajo la punta. Aplicando voltaje a la parte interior de este mismo piezo se consigue el movimiento de barrido de túnel en la dirección Z, es decir, se varía la distancia entre punta y muestra.

El movimiento horizontal (X-Y) es también de tipo inercial. Las señales de voltaje aplicadas son también en diente de sierra y sus frecuencias mucho mayores que las utilizadas para hacer los barridos X-Y de túnel. El rango de este movimiento “grueso” es de unas $500 \mu\text{m}^2$ como máximo, y su precisión unos 50 nm.

Electrónica y unidad de control del STM.

Los elementos que componen la electrónica necesaria para controlar el STM son: los amplificadores de voltaje para los piezos, una fuente de voltaje que polariza la muestra, un pre-amplificador o convertidor I/V para detectar la corriente túnel, un amplificador de error capaz de multiplicar, integrar y derivar la diferencia entre la corriente túnel y la de referencia, y un sistema de adquisición y representación de los datos.

En nuestro caso el convertidor I/V se halla situado al lado del STM (ver fig.2.4) para disminuir el ruido eléctrico, y su factor de conversión es 1 nA por cada 0.1 V. La unidad de control utilizada [83] hace uso de un procesador digital de señales (DSP, Data Signal Processor) que realiza los barridos horizontales, fija V_t , y mantiene conectada la retroalimentación. El movimiento inercial y la ganancia de los amplificadores de alto voltaje se controlan desde el ordenador con ayuda de un convertidor digital - analógico.

El programa de adquisición de datos [84] proporciona múltiples posibilidades de visualizar las imágenes obtenidas (3D, derivada, etc.) y permite también la aplicación de filtros digitales a las mismas (suavizados, transformadas de Fourier, etc.). No obstante, ha de tenerse cuidado con el tratamiento aplicado, a fin de no producir artefactos que nada tengan que ver con los datos originales. Mientras no se especifique lo contrario, las imágenes presentadas en este trabajo no ha sufrido otro tratamiento que el llamado ajuste de plano. Debido a que la punta del STM no es siempre exactamente perpendicular a la

muestra, aparece en las imágenes de topografía una pendiente ficticia. Esta se elimina ajustando un plano por mínimos cuadrados a los datos originales y restándosele después a los mismos, con lo que se maximiza el contraste.

Calibración del STM.

Para poder obtener verdadera información cuantitativa sobre la topografía de la muestra, es necesario calibrar los movimientos de los piezoeléctricos del STM en las tres direcciones espaciales. Cuando se trabaja al aire o en HV suelen utilizarse como patrones de calibración la superficie de grafito pirolítico (HOPG) para las direcciones X e Y, y la superficie (111) del oro para la calibración del movimiento en Z.

La figura 2.5 muestra una imagen de grafito adquirida en el modo de altura constante.

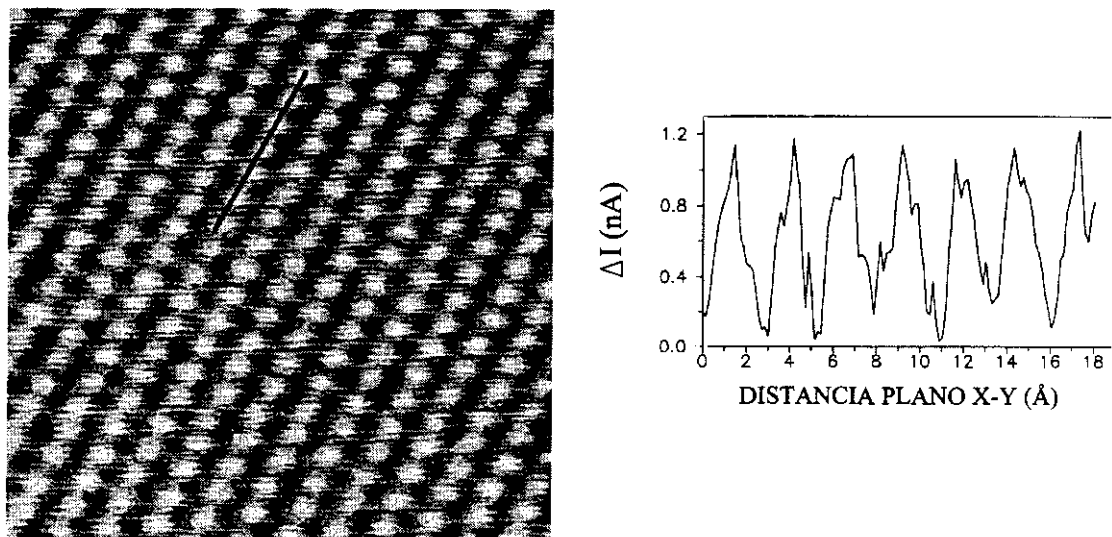


Fig.2.5: Imagen de grafito pirolítico en modo de altura constante, $55 \times 55 \text{ \AA}^2$, $I_t = 4.2 \text{ nA}$, $V_t = 0.15 \text{ V}$, y perfil medido sobre la línea marcada.

La periodicidad observada no corresponde a la atómica, pues los átomos se disponen en una estructura de simetría hexagonal en la que los átomos de la primera capa con un vecino en la inmediatamente inferior se ven más altos que aquellos que no lo tienen [85]. La distancia interatómica real en esta estructura es 2.43 \AA . A partir de la periodicidad medida en los perfiles, la calibración en los ejes X e Y resultó ser 10 nm/V .

Para realizar la calibración en Z se calentó, casi hasta el punto de fusión, una lámina de Au (111) evaporada sobre mica; enfriándola rápidamente a continuación. La imagen de la figura 2.6 muestra las terrazas de altura monoatómica formadas en la superficie tras este tratamiento.

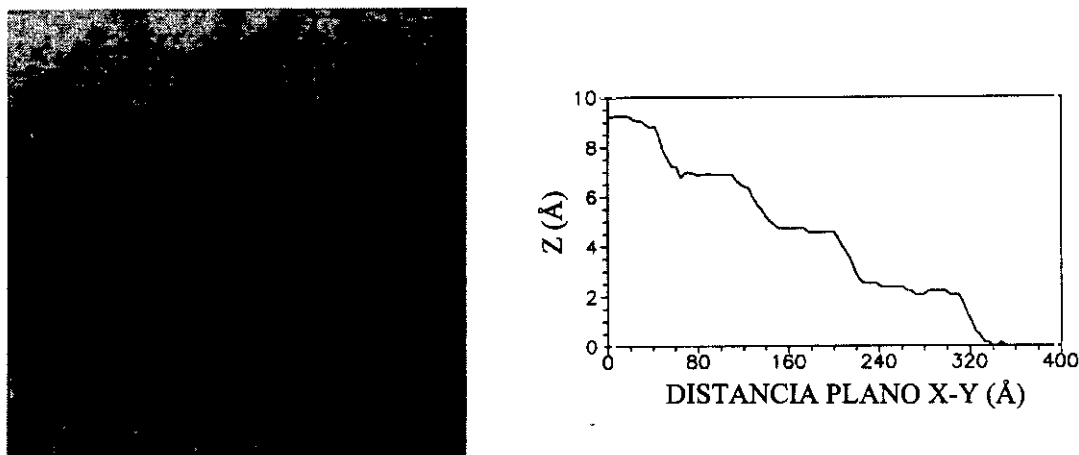


Fig.2.6: Imagen de Au (111) sobre mica (se representa la imagen suma de la topografía y su derivada, para resaltar los escalones), $59 \times 59 \text{ nm}^2$, $I_t = 1 \text{ nA}$, $V_t = 0.36 \text{ V}$, y perfil correspondiente a la línea marcada.

A partir de la altura de los escalones monoatómicos (2.35 \AA) medidos en estas imágenes, se obtuvo una calibración en Z de 2 nm/V .

Teniendo en cuenta que el potencial máximo aplicable a los piezos es $\pm 150 \text{ V}$, nuestro STM puede barrer un área de hasta $3 \times 3 \text{ \mu m}^2$ y medir alturas de hasta 0.6 \mu m . La resolución vertical del microscopio (mínima diferencia de alturas distinguible) es de 0.1 \AA aproximadamente.

Preparación de puntas para el STM.

Forma de la punta e influencia en la resolución.

Es generalmente aceptado que la punta es el componente más importante de un STM [86]. La geometría y composición química de la punta determinan no solo la resolución alcanzable, sino también la calidad y validez de las medidas de espectroscopía túnel. En este sentido, la identidad y disposición de los átomos de la punta más cercanos a la superficie son dos parámetros tan cruciales como difíciles de controlar.

Son numerosas las observaciones experimentales que apoyan los modelos teóricos basados en la idea de que la parte activa de la punta se limita al átomo o pequeño agregado de átomos más próximo a la superficie de la muestra. En realidad, se ha comprobado que las verdaderas responsables de la alta resolución obtenida por la punta de un STM son las minipuntas de radio inferior a 10 nm que pueden observarse en su extremo [87]. La forma y disposición de estas minipuntas son los factores que afectan a la estabilidad de la imagen y limitan la rugosidad superficial observable. Por ejemplo, si la punta tiene varias minipuntas cercanas a la superficie, la responsable del proceso de túnel puede cambiar según se efectúa el barrido. Esta situación origina con cierta frecuencia imágenes dobles, reconocibles por la repetición de formas que en ellas se aprecia. Desde un punto de vista más macroscópico, la resolución que pueda obtenerse con una punta de STM dada será tanto mayor cuanto menor sea el radio de curvatura de su extremo y menor el ángulo de apertura de su cono.

Conviene en todo caso tener siempre presente que las imágenes de microscopía túnel son el resultado de la convolución entre punta y muestra. Si las superficies estudiadas son muy rugosas y la punta no posee la forma apropiada, dicha convolución provocará la aparición de falsas estructuras en las imágenes.

Materiales empleados en la fabricación de puntas.

Un material adecuado para fabricar una punta de STM ha de satisfacer básicamente tres condiciones. La primera es que ha de ser relativamente rígido. La estabilidad mecánica de la punta es importante, puesto que punta y muestra pueden entrar en contacto accidental o intencionadamente. En segundo lugar ha de ser poco reactivo, con objeto de evitar la contaminación de la punta cuando no se trabaja en condiciones de UHV. En tercer lugar hay que considerar su estructura electrónica. Ciertos estudios teóricos proponen [88] que la mayor resolución se consigue cuando el túnel se establece entre orbitales d, puesto que los electrones están más fuertemente localizados en dichos orbitales que en los de tipo s ó p. Varios metales de transición cumplen los requisitos que acaban de especificarse. El tungsteno (W) es un material con buenas propiedades mecánicas y el 85% de sus estados a nivel de Fermi de tipo d. Sin embargo se oxida con gran facilidad, lo que restringe su uso en aire o HV. En estas últimas condiciones son preferibles materiales inertes, como el Pt, el

Ir o el Au. Este último sin embargo plantea problemas debido a su ductilidad y alto coeficiente de difusión. El Pt, aleado con un 10 o un 20% de Ir (para mejorar su rigidez) es un buen candidato. Más del 96% de los estados a nivel de Fermi de ambos metales son de tipo d, y se puede afilar tanto mecánica como electroquímicamente.

Métodos de fabricación y descripción del sistema experimental utilizado.

Los métodos más utilizados para la preparación de puntas son el afilado mecánico y el ataque electroquímico, aunque otros procedimientos más sofisticados (bombardeo iónico, creación de depósitos inducidos por un haz de electrones, etc.) han proporcionado también excelentes resultados.

La forma más sencilla y rápida de preparar una punta para STM es cortar en ángulo un hilo de Pt-Ir con unas tijeras. Este procedimiento de afilado mecánico suele producir pequeñas protuberancias de radio nanométrico en el extremo del hilo, alguna de las cuales actuará como punta efectiva en el proceso de túnel. Una ventaja añadida es la ausencia de óxido en la superficie de las puntas de Pt-Ir preparadas de esta forma [89]. Este tipo de puntas es útil cuando se pretende estudiar muestras muy planas en condiciones de HV o al aire. Sin embargo, las puntas preparadas de este modo suelen presentar formas muy irregulares y ángulos de cono muy grandes, lo que en principio desaconseja su uso en la caracterización de muestras muy rugosas.

Un ejemplo de las puntas de Pt-Ir cortadas utilizadas en este trabajo se muestra en la figura 2.7. El radio de curvatura en el extremo de la punta es del orden de 100 nm.

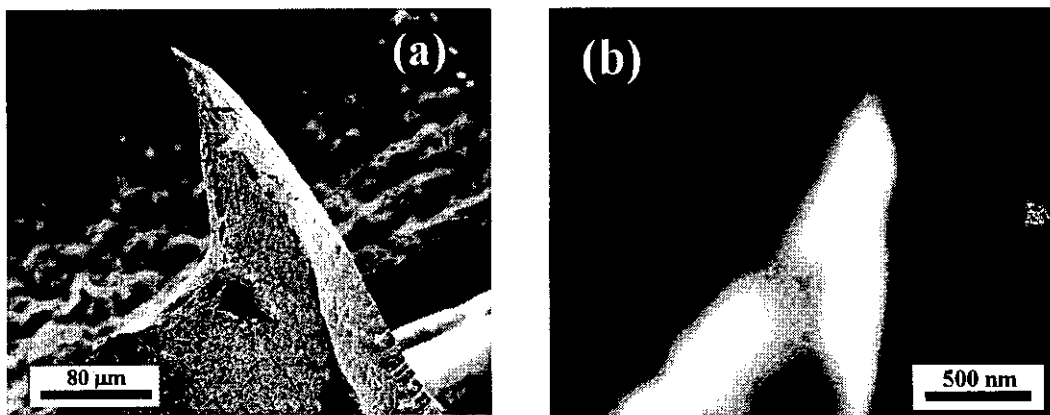


Fig. 2.7. Imagen obtenida en un SEM de una punta de Pt-Ir cortada con tijeras (a) y detalle de su extremo (b).

Los métodos electroquímicos son los más utilizados para producir puntas afiladas y de geometría reproducible. Las disoluciones de KCN, NaCl, KCl y CaCl₂ son las comúnmente empleadas para atacar el Pt y el Pt-Ir [89,90]. Los parámetros que determinan el resultado final del proceso son la concentración del electrolito activo, la viscosidad de la disolución, la temperatura, el tipo de voltaje aplicado y su magnitud, el método de inmersión y el material y geometría del contraelectrodo [91].

El esquema del dispositivo experimental de ataque electroquímico utilizado en la preparación de puntas se muestra en la figura 2.8.

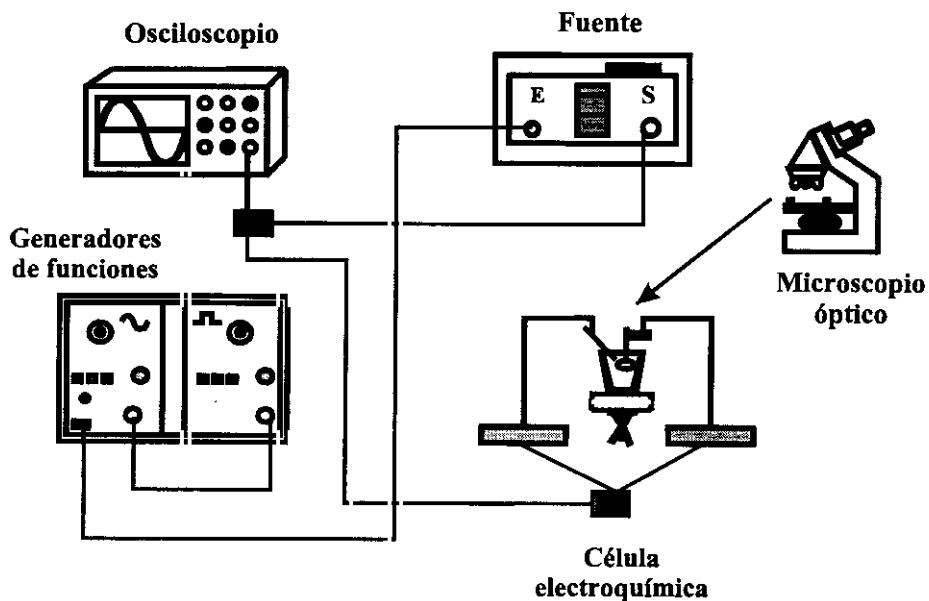


Fig. 2.8. Esquema del dispositivo de ataque electroquímico utilizado en la preparación de puntas para el STM.

En este trabajo las medidas han sido realizadas en condiciones de HV, por lo que se optó por una aleación de Pt-Ir (80:20) para fabricar las puntas del STM. Las puntas fueron afiladas electroquímicamente en una disolución saturada de NaCl en agua destilada con glicerina, empleándose como cátodo un hilo de Pt.

El procedimiento seguido [92] consta de dos etapas, observándose en ambas la evolución del ataque con ayuda de un microscopio óptico. En la primera etapa, un hilo de Pt-Ir de 0.25 mm de diámetro se sumerge 2 ó 3 mm en la disolución, de modo tal que forme con la superficie un ángulo de entre 25° y 45°. Utilizando dos generadores de funciones, se aplica con una frecuencia de 10 Hz una señal sinusoidal pulsada de 20 V de

amplitud (pico-pico) y 10 ms de anchura. El ataque se interrumpe tras 60-90 minutos, cuando se consigue una punta de aproximadamente 1 mm de longitud. En el segundo paso se disminuye el ángulo de inmersión hasta sumergir la punta casi en horizontal, terminando el ataque cuando la misma queda fuera de la disolución. En esta segunda etapa se suele variar la amplitud y frecuencia de la señal aplicada para tener un mejor control del proceso, el cual dura en total unas dos horas. La figura 2.9 corresponde a una punta de Pt-Ir preparada según el procedimiento descrito.

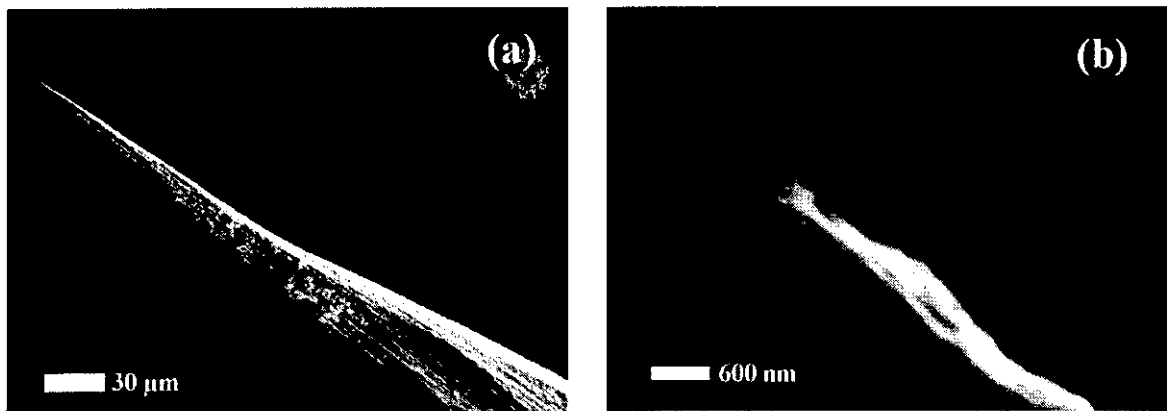


Fig. 2.9: Punta de Pt-Ir afilada electroquímicamente; (a) aspecto general, (b) detalle del extremo.

2.2.7 Obtención de imágenes STM - REBIC. Sistema Experimental.

En la técnica STM-REBIC se utiliza la punta del microscopio túnel como fuente de electrones primarios. Las energías con las que estos electrones pueden acelerarse dependen del sistema experimental utilizado, aunque en la práctica no suelen superar los 30 eV. Se trata pues de energías unos tres órdenes de magnitud menores que las características de los electrones del haz del SEM en una medida REBIC convencional. Esto supone que las corrientes generadas serán también muy inferiores, lo que obligará a disponer de un sistema lo bastante sensible como para detectarlas. Por otra parte, el voltaje de túnel ha de ser lo suficientemente elevado como para inducir la generación de pares electrón-hueco en el material, siendo dichos voltajes mayores que los necesarios para obtener imágenes de topografía con el STM. Esto puede en principio plantear dos problemas asociados con inestabilidades en la corriente túnel, que influirían lógicamente en la corriente inducida en

la muestra. En primer lugar, el elevado campo eléctrico bajo la punta podría provocar la ionización de las moléculas del aire o el gas ambiente. Esta primera dificultad está superada en nuestro sistema por trabajar el STM en condiciones de alto vacío. En segundo lugar se plantea el problema asociado a la naturaleza de los materiales investigados. En efecto, las medidas EBIC o REBIC se efectúan normalmente en materiales semiconductores o semiaislantes, cuya conductividad hace que no sean en principio los ideales para ser observados mediante un STM. Las condiciones de medida que garanticen una corriente túnel estable no tienen por qué ser las mismas que aquellas que proporcionen una señal STM-REBIC apreciable, por lo que será necesario en cada caso buscar un compromiso entre ambas.

El esquema del dispositivo experimental utilizado en las medidas STM-REBIC se muestra en la figura 2.10.

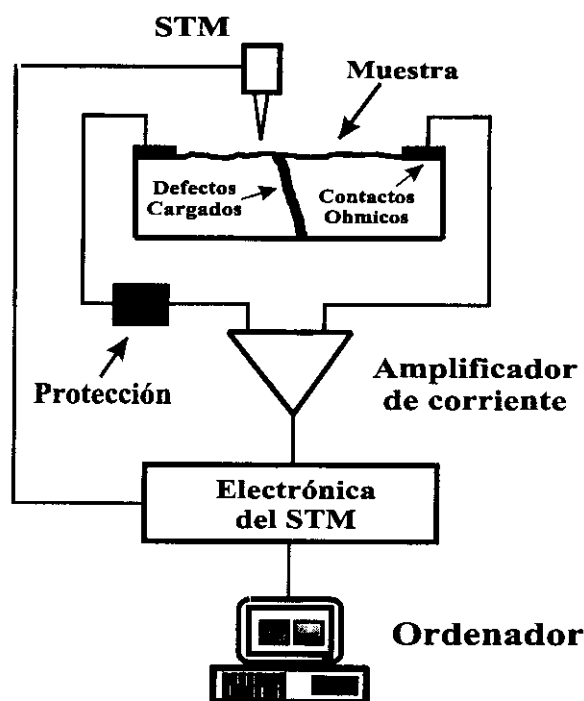


Fig. 2.10: Esquema del montaje utilizado en la adquisición de imágenes STM-REBIC.

La punta del STM se sitúa, con ayuda de un microscopio óptico, entre los dos contactos fabricados sobre la muestra. Mediante dos hilos de oro de 50 μm de diámetro la muestra se une a un enganche, situado muy cerca del portamuestras del STM. Acoplada a

este enganche se encuentra una resistencia, que sirve de protección para evitar la saturación del amplificador de corriente. El resto del montaje es análogo al empleado en una medida REBIC convencional, salvo que esta vez la señal se lleva a la entrada de un canal externo de la electrónica del STM en vez de a un canal externo del SEM. La señal introducida en este canal ha de ser una señal de voltaje comprendida entre + 3 V y - 3 V, siendo el ruido característico de la electrónica inferior a 0.1 V. El máximo voltaje de polarización punta-muestra aplicable con el sistema experimental utilizado es ± 12 V.

El equipo permite obtener, simultáneamente y en tiempo real, las imágenes de topografía y STM-REBIC. Como se ha mencionado antes, las condiciones de medida óptimas dependen de cada material, y usualmente varían también de una región a otra de la misma muestra. Esto hace que la tarea de encontrar dichos parámetros sea siempre muy laboriosa. Puede decirse que la única condición de medida común a todas las muestras investigadas es la utilización de velocidades de barrido muy lentas, pues estas mejoran sensiblemente la relación señal-ruido. Una pareja de imágenes de topografía y STM-REBIC, de 256 x 256 puntos cada una, tarda en adquirirse entre 25 y 35 minutos.

La mejor resolución alcanzada en las imágenes STM-REBIC obtenidas en este trabajo ronda los 20 nm, siendo la resolución típica unos 50 nm. Dicha resolución es mayor que la de una imagen SEM-REBIC, al estar limitada básicamente por la recombinación superficial de los portadores minoritarios, lo que implica una longitud de difusión menor que la correspondiente al material masivo.

Las corrientes inducidas medidas oscilan entre 50 pA y 0.9 nA, suficientemente altas para ser detectadas con el amplificador utilizado, cuya sensibilidad es de 1 pA.

Capítulo 3

CATODOLUMINISCENCIA DE SUPERCONDUCTORES DE ALTA T_c

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos en el estudio de la catodoluminiscencia (CL) de distintas muestras de superconductores de alta T_c . Las medidas de CL han sido complementadas con microanálisis de rayos X, y en algunas ocasiones con medidas de emisión de electrones secundarios (EES). Los materiales investigados son cerámicas y monocristales de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) y de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ (Bi-2212), así como cerámicas de $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$ (Tl-2201) y $Ba_2Ca_5Cu_6O_{12+\delta}$ (BCCO). Cada una de las secciones del capítulo contiene los resultados obtenidos en las muestras pertenecientes a cada una de las cuatro familias.

La luminiscencia de algunos superconductores de alta T_c ha sido investigada recientemente, además de mediante CL, mediante fotoluminiscencia o termoluminiscencia [26-30,93,94]. Los trabajos existentes sobre la CL de estos materiales se centran básicamente en la caracterización de cerámicas de YBCO y Bi-2212 [24,25,28,31], mientras que no existen estudios previos sobre la emisión de CL de monocristales de dichos materiales. Los resultados obtenidos en estas investigaciones indican una relación entre los centros responsables de la luminiscencia intrínseca de los superconductores y el contenido o la distribución de oxígeno en los mismos. Por este motivo algunas de las muestras estudiadas en este trabajo fueron sometidas a tratamientos capaces de alterar el contenido o la ordenación de este elemento en el material, tales como irradiación electrónica en el SEM o deformación mecánica, siendo posteriormente investigada su emisión de CL y comparada con la correspondiente a las muestras no tratadas.

En el caso del Tl-2201 se investigan cerámicas con distintos contenidos de oxígeno, estructuras cristalinas y temperaturas críticas, lo que permite establecer una correlación

entre la CL observada en este superconductor y los mencionados parámetros. Dicho estudio permite además comparar el efecto de la variación de la concentración de oxígeno en la emisión de CL del Tl-2201 con el efecto que esta variación produce en la CL de otros superconductores como el YBCO [25]. La luminiscencia del Tl-2201 se compara también con la de los precursores utilizados en su fabricación y la del BaCuO_2 , fase que aparece frecuentemente como producto de la irradiación electrónica de los superconductores.

Las medidas de CL efectuadas en las cerámicas de $\text{Ba}_2\text{Ca}_5\text{Cu}_6\text{O}_{12+\delta}$ proporcionan información adicional sobre el carácter intrínseco de alguna de las emisiones comunes a varios superconductores de alta T_c , a la vez que demuestran la capacidad que esta técnica posee para detectar impurezas en dichos materiales.

3.1 Catodoluminiscencia del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

En esta sección se presentan y discuten los resultados obtenidos en cerámicas, monocristales y láminas gruesas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO). Algunas muestras fueron sometidas a deformación mecánica (indentaciones Vickers, distintos tipos de pulido mecánico), ataque químico o irradiación electrónica en el SEM, con objeto de investigar el efecto de dichos tratamientos tanto en la composición del superconductor como en las bandas de luminiscencia observadas en las muestras sin tratar. Las medidas de CL han sido complementadas con microanálisis de rayos X y en ciertos casos también con medidas de emisión de electrones secundarios (EES).

3.1.1 Catodoluminiscencia de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ cerámico. Influencia del pulido mecánico

Las muestras investigadas fueron obtenidas fracturando pastillas de 2 cm de diámetro. Con objeto de comparar el efecto de distintos tratamientos de pulido en la CL del YBCO, algunas cerámicas fueron pulidas con pasta de diamante de 4 μm (muestras 4 P) y otras con polvo de SiC de 40 μm de tamaño de grano (muestras 40 P) Además de estas muestras se estudió también el material cerámico sin pulir, así como varias secciones transversales (superficies de fractura) de los discos. La morfología de las superficies pulidas se muestra en las imágenes de electrones secundarios de la figura 3.1.

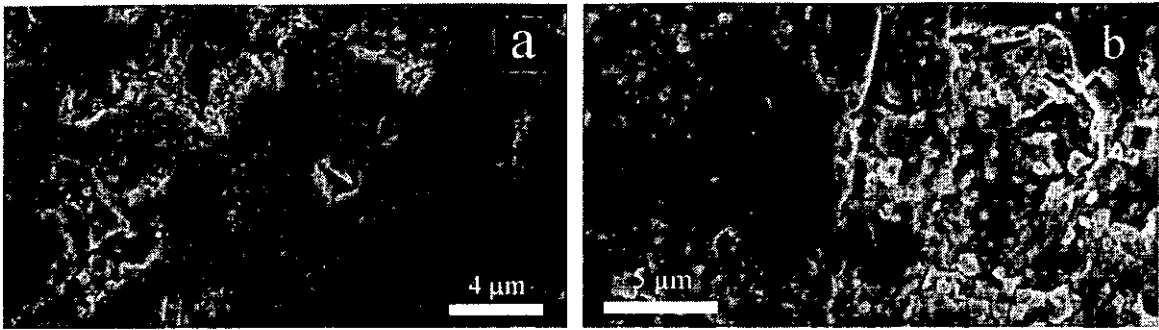


Fig.3.1: Micrográficas de electrones secundarios de la superficie de una muestra 4 P (a) y una muestra 40 P (b).

Las superficies de las muestras 4 P [Fig.3.1(a)] presentan un aspecto bastante más homogéneo que las de las 40 P, en las que existen zonas rugosas de hasta 20 μm de anchura en las que pueden observarse granos de alrededor de 1 μm de tamaño [Fig.3.1(b)]. No se detectó la existencia de restos de los abrasivos empleados en el pulido en ninguno de los poros de las superficies estudiadas, apreciándose por el contrario una estructura granular relativamente compacta en su interior [Fig.3.2(a)]. Las secciones transversales de los discos muestran una morfología similar [Fig.3.2(b)], oscilando el tamaño de grano entre 1 y 8 μm aproximadamente.

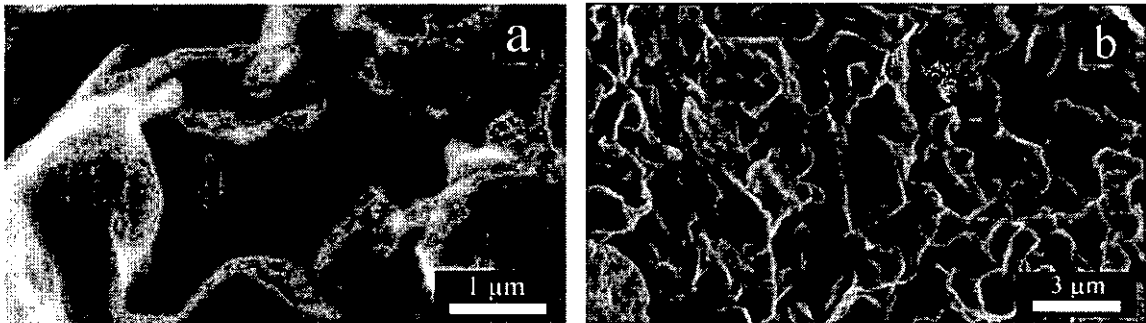


Fig.3.2: Estructura granular del interior de un poro de una cerámica 4 P (a) y de una sección transversal (b).

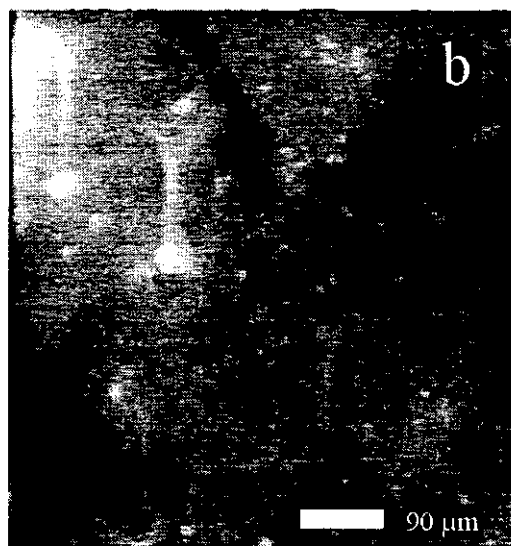
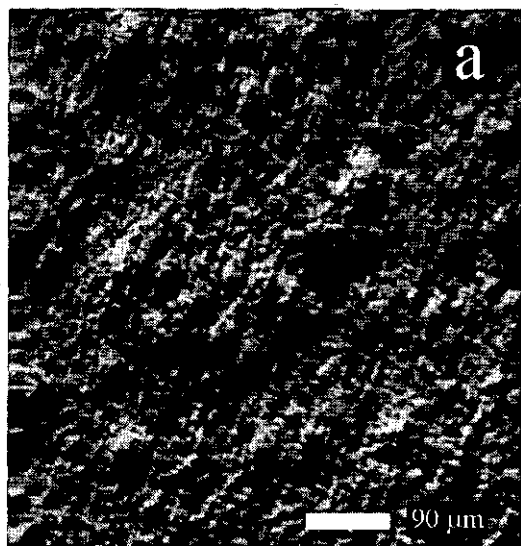
Con objeto de comprobar la posible alteración de la composición catiónica del YBCO tras el pulido, se realizó un estudio de la misma mediante EDX. No se detectaron en ningún caso elementos distintos del Y, Ba o Cu. En las zonas más rugosas de las muestras 4 P se observaron pequeñas deficiencias de Ba e Y, así como un ligero enriquecimiento en Cu. Por el contrario las áreas más lisas muestran un ligero

enriquecimiento en Y, además de una pequeña deficiencia en Cu. La composición promedio medida en cada tipo de región (veinte microanálisis en cada caso) se presenta en la siguiente tabla junto con la composición medida en las cerámicas no pulidas:

Tabla 3.1: Composición catiónica de las muestras no pulidas y las zonas rugosas y lisas de las muestras 4 P determinada mediante EDX.

	Y	Ba	Cu
Muestras no pulidas	1.04 ± 0.02	1.94 ± 0.03	2.97 ± 0.02
Muestras 4 P (zonas rugosas)	0.96 ± 0.02	1.96 ± 0.04	2.91 ± 0.03
Muestras 4P (zonas lisas)	1.09 ± 0.03	1.89 ± 0.03	3.10 ± 0.03

Independientemente de si se trata de muestras pulidas o no, o del tipo de pulido recibido, se observa en todos los casos emisión de CL en el rango visible con una distribución espacial muy inhomogénea, y que disminuye notablemente al elevar la temperatura. Sin embargo, mientras que en las muestras no pulidas la emisión es muy débil y solo puede detectarse a temperaturas inferiores a 160 K, en las muestras pulidas la intensidad de la CL es considerablemente mayor y puede apreciarse hasta 200 K aproximadamente. Como se observa en la figura 3.3, no existe en ningún caso una correlación entre la topografía mostrada por las imágenes de electrones secundarios y las imágenes pancromáticas de CL. No se detectó emisión de CL en el rango espectral infrarrojo en ninguna muestra, ni siquiera a 80 K.



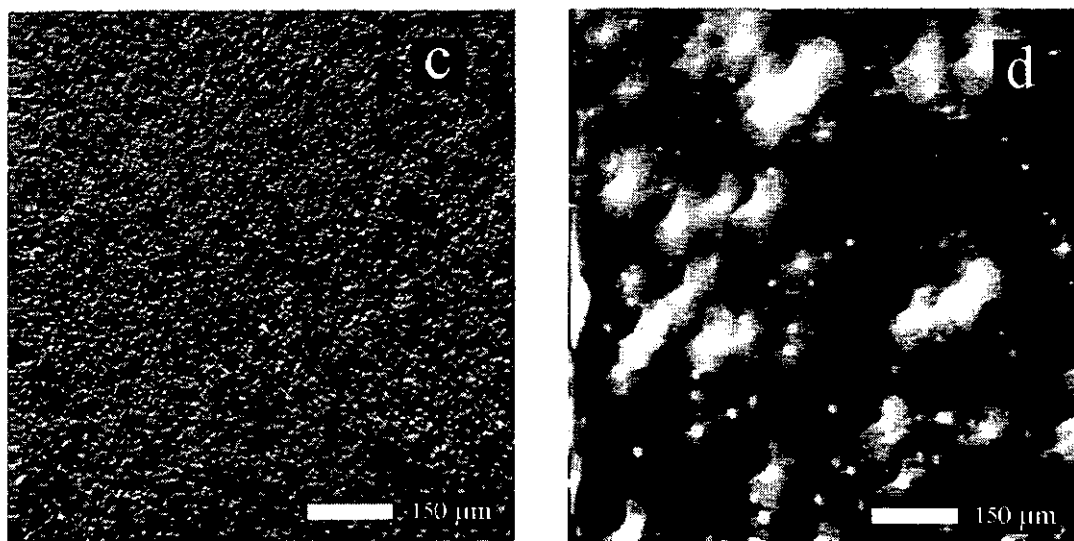


Fig.3.3: Imagen de electrones secundarios de una cerámica sin pulir (a) e imagen de CL visible correspondiente (b). La micrografía (c) es una imagen de electrones secundarios de una muestra 4 P, y (d) su correspondiente imagen de CL.

Los espectros de CL mostrados en la figura 3.4 fueron adquiridos a 80 K, y pueden considerarse representativos de las distintas clases de muestras estudiadas; no pulidas, 4 P, 40 P y secciones transversales. No obstante, en algunas ocasiones las intensidades relativas de las bandas observadas en dichos espectros varían según la zona de la muestra en donde éstos fueron adquiridos. En todas las cerámicas investigadas se observan dos bandas de emisión anchas. La posición de los picos varía ligeramente de una muestra a otra, estando centrada la primera entre 2.8 y 2.9 eV y entre 2.3 y 2.45 eV la segunda. Estas bandas serán denominadas de aquí en adelante banda azul y banda verde respectivamente. La banda azul es la emisión más intensa en las cerámicas no pulidas y las secciones transversales de los discos. Sin embargo, en las muestras pulidas la emisión dominante es siempre la banda verde, mientras que la azul aparece como un hombro no resuelto. El carácter compuesto de la banda verde es claramente apreciable en el espectro correspondiente a las secciones transversales, en el que aparecen resueltos dos máximos de emisión centrados en 2.30 y 2.45 eV. Estos dos picos quedan englobados en una banda de gran anchura, centrada en 2.50 eV, en el espectro de las muestras 4 P. Por el contrario, en el espectro correspondiente a las cerámicas pulidas 4 P la banda verde es más estrecha, y aparece centrada en 2.40 eV. Una tercera banda de emisión, centrada en 2.0 eV, se observa también en el espectro de las

muestras 40 P. La intensidad de esta banda depende enormemente de la región estudiada en la cerámica.

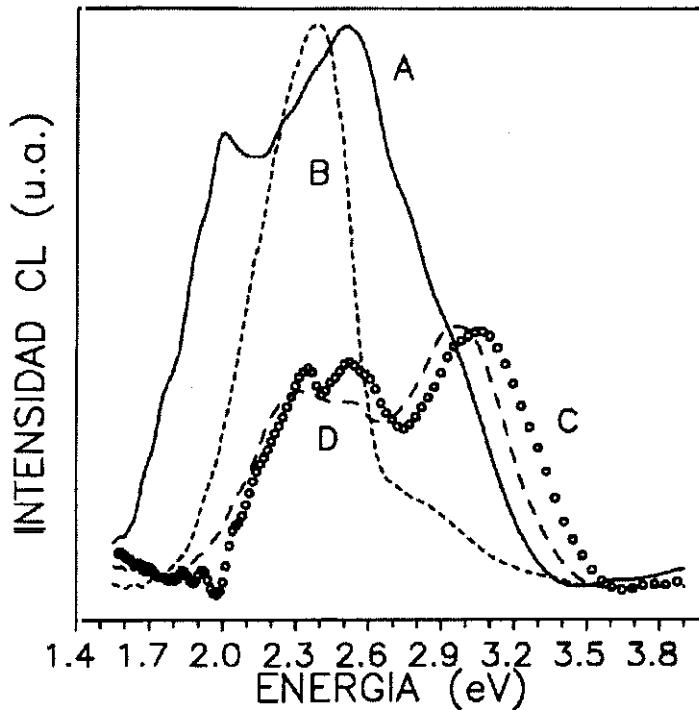


Fig.3.4: Espectros de CL, adquiridos a 80 K, representativos de las distintas muestras investigadas; (a) 4 P (—), (b) 40 P (---), (c) secciones transversales (o o o), (d) cerámicas sin pulir (- - -).

La figura 3.5 muestra la evolución con la temperatura de los espectros de emisión de las muestras pulidas, en la que es apreciable el rápido descenso de la intensidad de la CL provocado por el calentamiento. En el caso de las cerámicas no pulidas la intensidad de la CL es aun menor, y fue imposible adquirir espectros a temperaturas mayores de 80 K. En el caso de las muestras 40 P, la emisión centrada en 2.0 eV y la banda azul parecen seguir una dependencia de la temperatura ligeramente distinta de la emisión verde dominante, y lo mismo puede afirmarse en las muestras 4 P. En efecto, en ambos tipos de cerámicas pulidas la banda verde decrece rápidamente al elevar la temperatura desde 80 K, mientras que la intensidad del resto de emisiones disminuye a partir de una temperatura mayor, cercana a los 120 K.

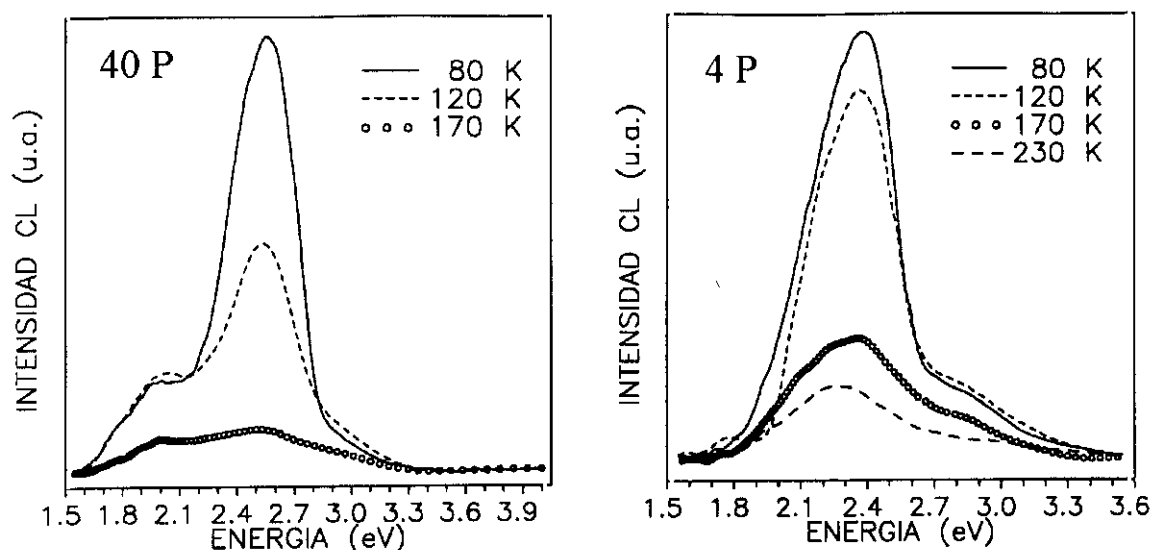


Fig.3.5: Espectros de CL de las muestras pulidas 40 P (izquierda) y 4 P (derecha), adquiridos a diferentes temperaturas.

3.1.2 Irradiación electrónica de cerámicas de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$. Estudio mediante CL emisión de electrones secundarios y EDX.

El estudio de los efectos de la irradiación electrónica en los superconductores de alta T_c tiene interés tecnológico relacionado con el desarrollo y perfeccionamiento de procesos litográficos, como los utilizados por ejemplo en la fabricación de uniones Josephson de alta calidad [95]. Los posibles cambios morfológicos y composicionales que por efecto del haz de electrones del SEM pudieran inducirse en el YBCO cerámico; alteración de la composición catiónica original, redistribución del contenido de oxígeno, formación de fases no superconductoras, etc., se investigaron mediante CL, EES y EDX.

La irradiación se efectuó en el SEM a temperatura ambiente, en áreas de hasta $400 \times 400 \mu\text{m}^2$, empleando un potencial acelerador de 25 kV y una corriente de haz superior a 10^{-7} A. Dichas áreas fueron irradiadas durante un tiempo comprendido entre 5 y 12 segundos. La tasa de EES δ , fue medida en áreas de $160 \times 230 \mu\text{m}^2$ y $3 \times 4.4 \mu\text{m}^2$. Partiendo del modelo de Sternglass [54] para la generación de electrones secundarios, puede deducirse la siguiente expresión de la δ para un superconductor de alta T_c en el que las vacantes de oxígeno introducen niveles electrónicos adicionales en la estructura de bandas del material [57]:

$$\delta = \frac{A \lambda^2}{(\lambda + N_0/B) N_0} e^{-\lambda/B N_0} \quad (3.1)$$

λ es la profundidad de escape de los electrones secundarios, A y B son constantes y N_0 la concentración de vacantes de oxígeno, relacionada con la deficiencia de este elemento puesto que $x = V N_0$, donde V es el volumen de la celda unidad. La función $\ln \delta (1/N_0)$ derivada de (3.1) es prácticamente lineal, debido a que la dependencia de N_0 del término que procede del factor pre-exponencial es despreciable frente al término proporcional a $1/N_0$.

Con objeto de determinar el contenido de oxígeno en las regiones irradiadas de la muestra y sus proximidades, se introdujo ésta en el microscopio junto con un patrón de cerámicas de YBCO con deficiencias de oxígeno x conocidas mediante medidas de difracción de rayos X y de titriación iodométrica, siendo $0.1 \leq x \leq 0.8$. Con este juego de muestras se construyó una curva de calibración $\ln (\delta_x / \delta_{ref.})$ frente a $1/x$, donde $(\delta_x / \delta_{ref.})$ es la tasa de EES de la cerámica patrón con deficiencia de oxígeno x , normalizada a un valor de referencia que corresponde en este caso a la δ de una región no irradiada de la muestra a estudiar. A continuación se realizaron las medidas de EES en las zonas irradiadas y las regiones circundantes. Finalmente, sustituyendo en la curva de calibración los valores medidos de δ se obtuvieron los valores de x en dichas zonas.

La morfología típica de un área irradiada se muestra en la figura 3.6. La imagen corresponde a una superficie de $350 \times 280 \mu\text{m}^2$ de una cerámica sin pulir, irradiada durante 10 s en las condiciones antes descritas. Los números blancos de la figura indican las posiciones del centro de las áreas en las que se midió δ . Independientemente del tamaño de dichas áreas, δ es siempre mayor en la región irradiada (1), como se indica en la tabla 3.2. Los microanálisis efectuados dentro de la zona irradiada detectaron varias fases deficientes en Cu, así como la presencia de pequeñas cantidades de Y_2O_3 .

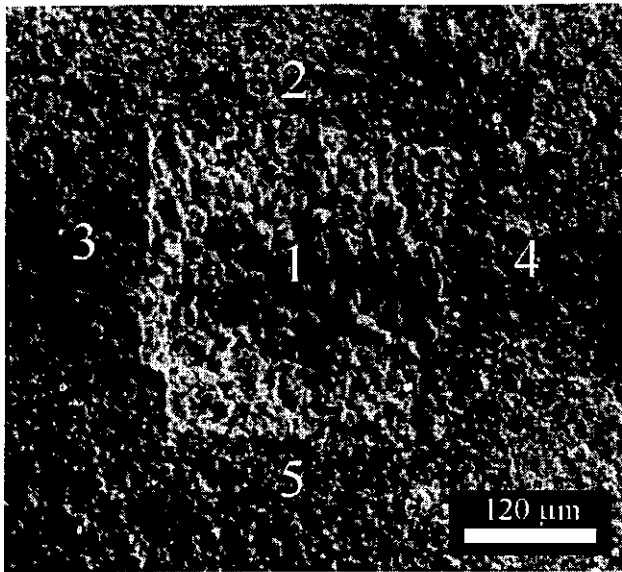


Fig. 3.6: Micrografía de electrones secundarios de una región de $350 \times 280 \mu\text{m}^2$ irradiada en una cerámica no pulida. Los números blancos indican las posiciones donde se midieron los valores de δ mostrados en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2: Valores de δ medidos en el área irradiada y las regiones circundantes mostradas en la figura 3.6. Las incertidumbres corresponden a la desviación cuadrática del valor resultante de promediar un mínimo de diez medidas de δ en cada región.

Área en la que se mide δ (μm^2)	δ (V)				
	1	2	3	4	5
160 x 230	6.4 ± 0.1	5.1 ± 0.1	4.8 ± 0.1	6.0 ± 0.1	6.3 ± 0.1
3 x 4.4	8.6 ± 0.1	3.1 ± 0.1	3.4 ± 0.1	3.3 ± 0.1	3.2 ± 0.1

La composición catiónica se analizó mediante EDX a lo largo de líneas rectas que atravesaban el área irradiada. Análogamente se midió δ , en intervalos de $100 \mu\text{m}$, a lo largo de las mismas direcciones. El contenido de oxígeno se determinó a partir de estos últimos datos de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente. La figura 3.7 muestra la composición catiónica medida en función de la distancia al borde del área irradiada. Cerca de dicho borde se observa con frecuencia un enriquecimiento en Ba y un empobrecimiento en Cu en relación al contenido original de ambos elementos. El contenido de Y no parece seguir sin embargo una tendencia bien definida a este respecto. La composición estequiométrica se recupera a unas $45 \mu\text{m}$ del borde de la región irradiada, aunque este valor varía ligeramente en función de la dirección considerada.

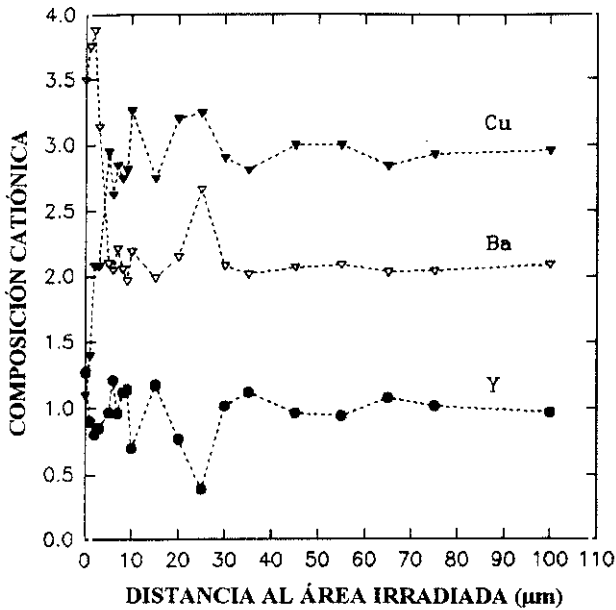


Fig. 3.7: Composición catiónica en función de la distancia al borde de la región irradiada en una muestra no pulida. (Medidas realizadas mediante EDX).

En la figura 3.8 se presentan los valores de la composición catiónica y δ medidos a distancias de entre 150 μm y 1100 μm de la región irradiada, así como los valores de la deficiencia de oxígeno calculados a partir de éstos últimos. Uno de los valores medidos de δ resultó ser menor que el de referencia ($\delta_{\text{ref.}}$), muy probablemente por efecto de la topografía, por lo que no fue utilizado en la determinación del contenido de oxígeno.

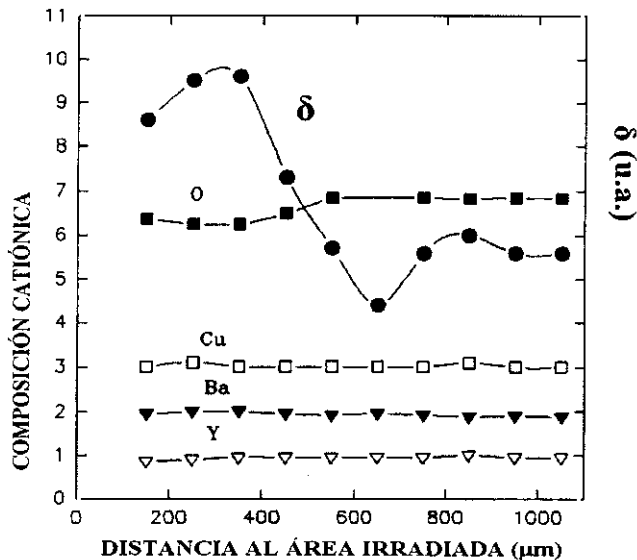


Fig. 3.8: Composición catiónica, δ , y contenido de oxígeno en el entorno de la región irradiada. Los valores de δ fueron medidos en áreas de $3 \times 4.4 \mu\text{m}^2$.

El efecto de la irradiación electrónica en δ , y por tanto en el contenido de oxígeno, se extiende a mayor distancia que la alteración de la composición catiónica, en concreto hasta unas 800 ó 900 μm del límite de la zona irradiada. En efecto, la composición

catiónica es prácticamente la estequiométrica en el rango de distancias reflejado en la figura 3.8, no observándose además diferencia alguna entre la topografía de esta región y la de la cerámica no irradiada. Por el contrario, en este área intermedia entre la irradiada y el material no afectado se observa una deficiencia de oxígeno x que varía entre 0.77 y 0.55.

También se irradió una región de $400 \times 400 \mu\text{m}^2$ de tamaño en una cerámica 4 P. La mitad del área fue irradiada durante 6 segundos y la otra mitad durante 12. Tal como muestra la figura 3.9 la topografía de la superficie resulta totalmente modificada, observándose un aumento de la rugosidad con el tiempo de irradiación. La morfología observada en estas imágenes sugiere que ha tenido lugar un proceso de fundido y resolidificación en varios lugares de la región irradiada.

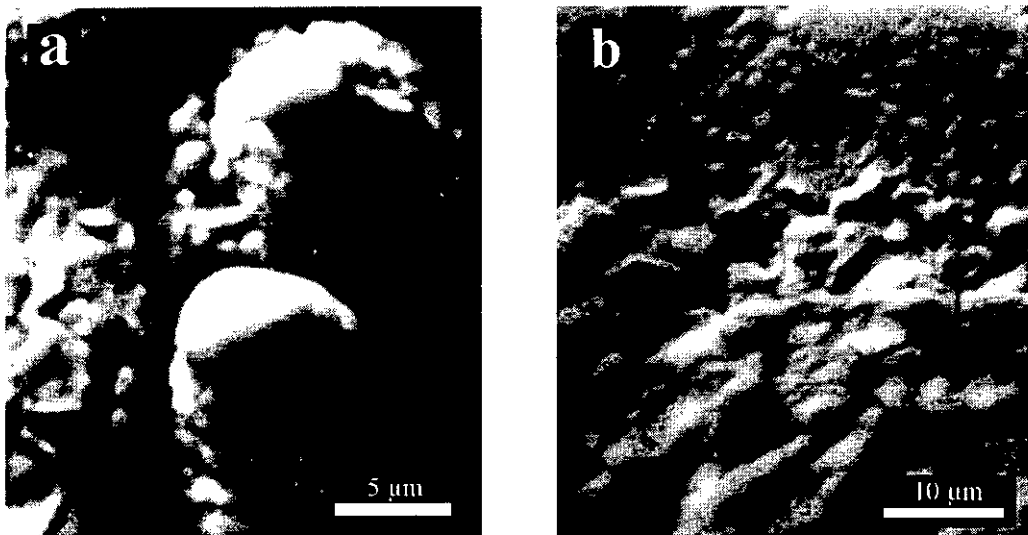


Fig. 3.9: Imágenes de electrones secundarios de la región irradiada en una muestra 4 P. (a) Alineamientos columnares en el área irradiada durante 12 s. (b) Borde de la superficie irradiada durante 6 s.

La imagen 3.9 (a) corresponde a los alineamientos columnares de cerca de $10 \mu\text{m}$ de diámetro observados en el perímetro del área irradiada durante 12 s, mientras que la 3.9 (b) muestra la frontera del área irradiada durante 6 s. Las diferentes topografías de la cerámica pulida y de la región irradiada son claramente apreciables.

La irradiación electrónica induce un aumento de la intensidad de la emisión catodoluminiscente del YBCO. Las imágenes de CL visible e infrarroja de las zonas irradiadas se muestran en la figura 3.10, en la que se observa una buena correspondencia entre las áreas emisivas en ambos rangos espectrales. Las medidas de EDX efectuadas en

las zonas en las que se aprecia una mayor intensidad de la CL indican la existencia de óxidos binarios de Ba e Y en las mismas, aunque no se encontró una relación Y/Ba común a dichas fases. En estas imágenes puede observarse también como la emisión catodoluminiscente es más intensa en el área irradiada durante un periodo más prolongado. Fuera de la región irradiada no se detectó CL infrarroja.

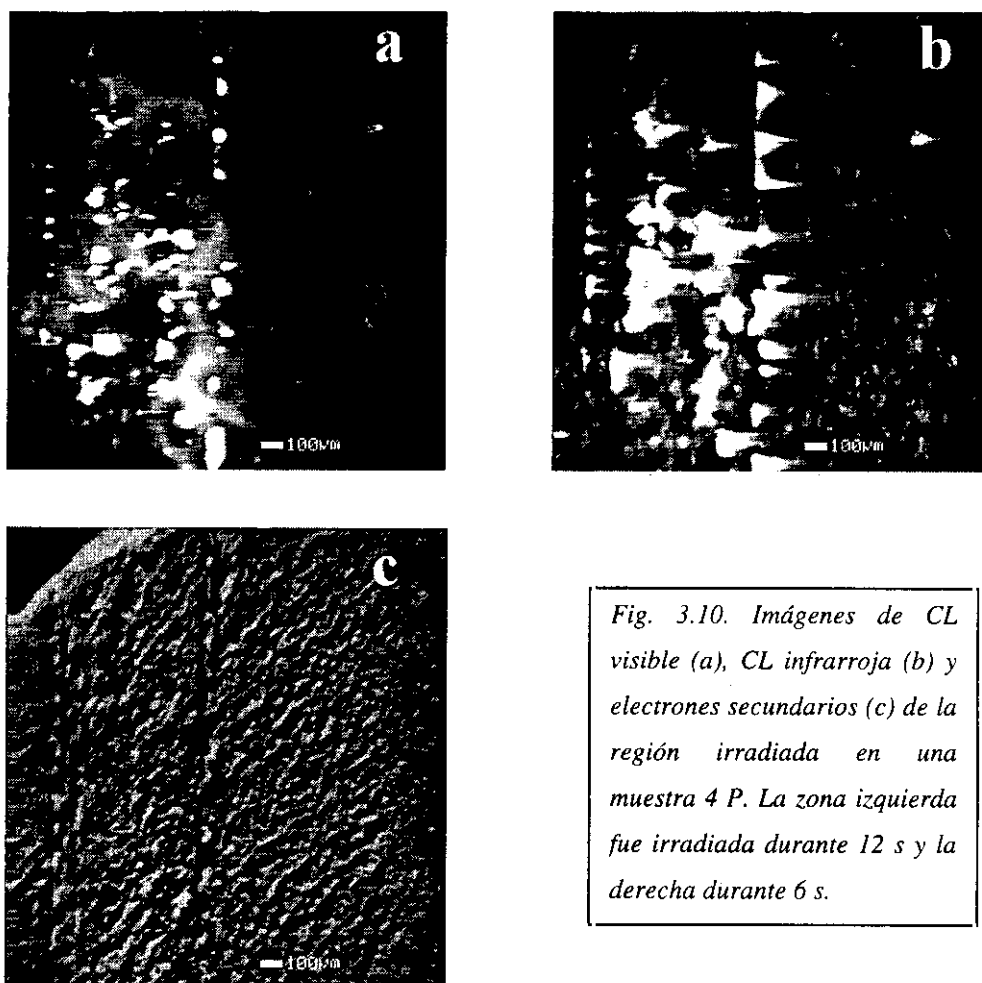


Fig. 3.10. Imágenes de CL visible (a), CL infrarroja (b) y electrones secundarios (c) de la región irradiada en una muestra 4 P. La zona izquierda fue irradiada durante 12 s y la derecha durante 6 s.

Los espectros de CL visible obtenidos a 80 K en ambas zonas irradiadas (6 y 12 s), la región próxima al borde, y el material pulido, se muestran en la figura 3.11. En los espectros correspondientes a las superficies irradiadas se observa una fuerte emisión centrada en 3.10 eV, que es más intensa en el área irradiada durante 12 s. La banda verde centrada alrededor de 2.3 eV se comporta de modo opuesto, y está ausente o aparece como un pequeño hombro en dichos espectros. Sin embargo, aparece como la emisión dominante

en el espectro de la región contigua a la irradiada y en el de la cerámica pulida, aun cuando su intensidad es muy inferior a la banda centrada en 3.1 eV.

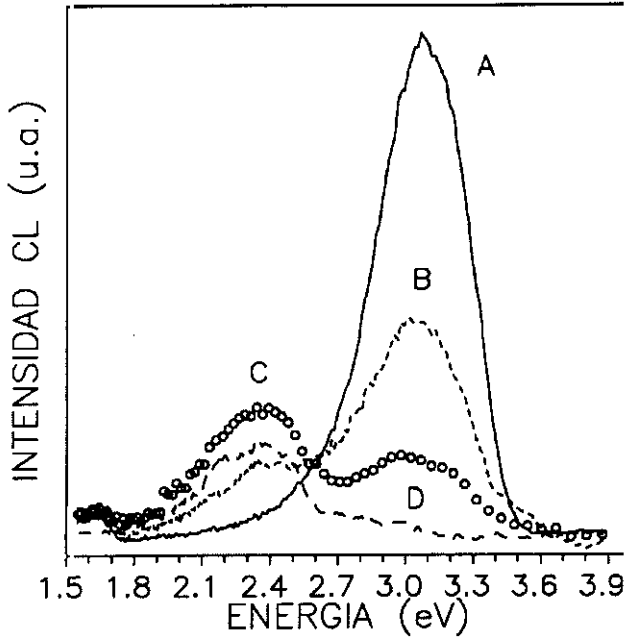


Fig. 3.11: Espectros de CL obtenidos a 80 K en el área irradiada 12 s (A), el área irradiada 6 s (B), una región contigua a las irradiadas (C) y la cerámica pulida (D).

La figura 3.12 muestra la evolución con la temperatura de los espectros de CL correspondientes a la superficie irradiada durante 6 s. La intensidad de la emisión total disminuye al aumentar la temperatura. Un hombro ancho centrado en 2.55 eV, que se extiende hacia energías menores, se hace visible a unos 200 K. Dicha emisión es la más intensa a temperatura ambiente. Los espectros obtenidos en la región irradiada durante 12 s siguen la misma evolución con la temperatura que los mostrados en esta última figura.

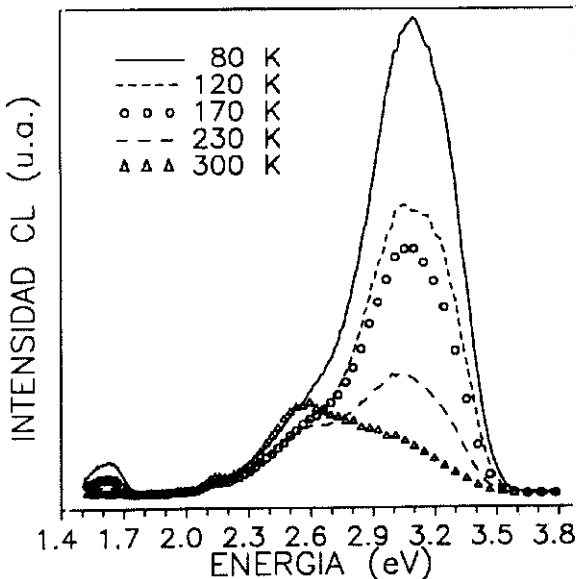


Fig. 3.12: Dependencia de la temperatura de los espectros de CL visible correspondientes a la región irradiada durante 6 segundos.

En el rango infrarrojo solo se pudieron obtener espectros de CL en las zonas más luminiscentes de la superficie irradiada durante 12 s. El espectro obtenido a 90 K en una de estas zonas es el mostrado en la figura 3.13. En éste se aprecia una emisión ancha centrada en 0.78 eV con un hombro alrededor de 0.82 eV. La intensidad de la CL infrarroja en la región irradiada disminuye también al aumentar la temperatura, pero al contrario de lo que ocurría en el visible la forma del espectro permanece invariable.

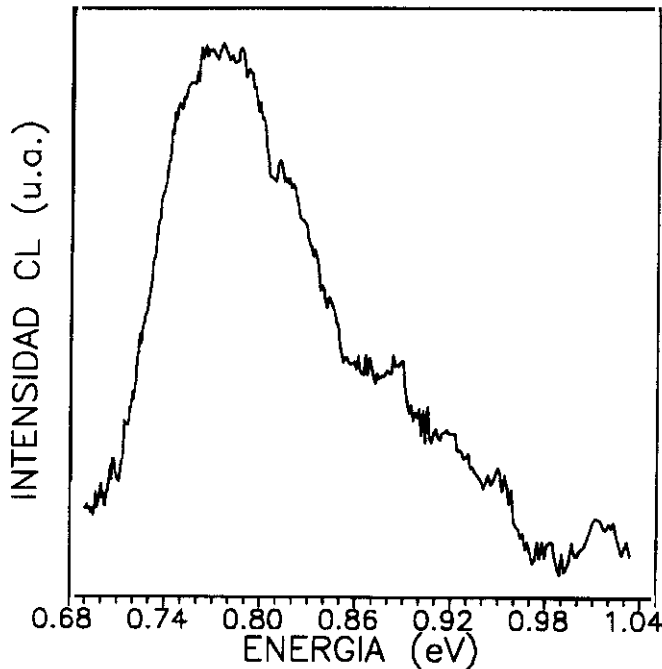


Fig. 3.13: Espectro de CL infrarroja tomado a 90 K en una de las zonas fuertemente luminiscentes del área irradiada 12 s.

3.1.3 Catodoluminiscencia de monocristales de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Influencia de la deformación plástica.

Los monocristales investigados fueron obtenidos a partir de una mezcla de los precursores fundidos. La morfología de los mismos se caracteriza por la existencia de diversos tipos de estructuras topográficas relacionadas con el método de crecimiento. Dichas estructuras se muestran en las imágenes de electrones secundarios presentadas en esta sección. En algunas zonas de los cristales pueden observarse áreas relativamente planas cruzadas por escalones en forma de barra o amplias terrazas [figura 3.14 (a)], mientras que en otras regiones predominan las formaciones de placas triangulares como las mostradas en la figura 3.15 (a). En ocasiones también se aprecian agrupaciones de pequeños escalones de forma rectangular, como los de la figura 3.16 (a). Esta morfología

es común a todas las muestras investigadas, en cuyas superficies pueden observarse también algunas micro-grietas.

Las correspondientes imágenes de CL pancromática adquiridas a 80 K muestran una distribución inhomogénea de la luminiscencia en los monocristales. Existe una clara correlación entre algunas de las estructuras topográficas y las zonas en las que la emisión de CL es más intensa, como son los escalones en forma de barra, y los bordes de las terrazas triangulares y los escalones rectangulares mostrados en las figuras 3.14 (b), 3.15 (b) y 3.16 (b) respectivamente.

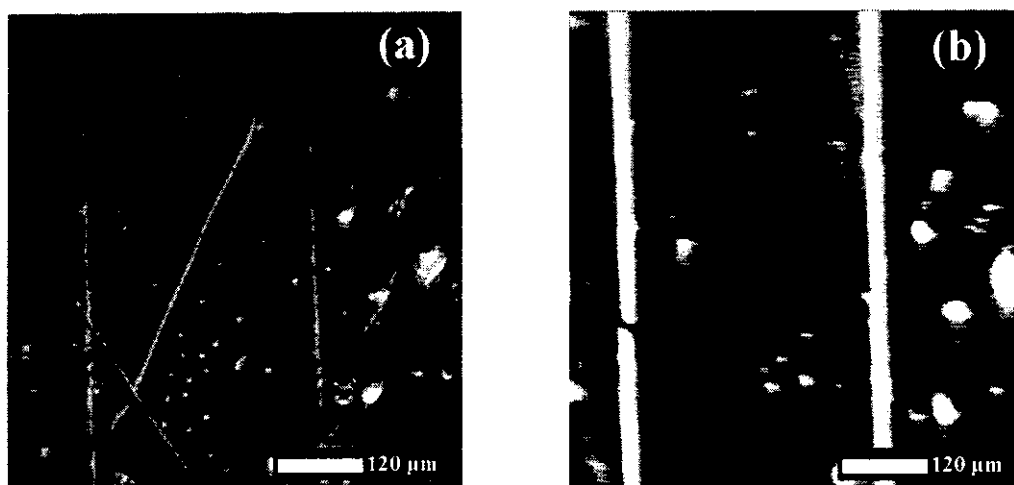


Fig.3.14: Micrografías de electrones secundarios (a) y CL pancromática (b) de los escalones observados en uno de los monocristales de YBCO investigados.

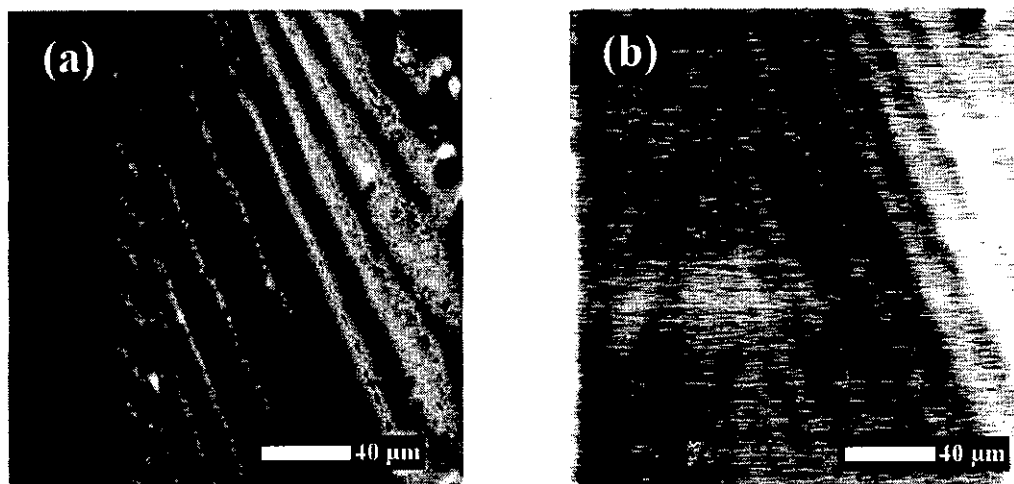


Fig.3.15: Imagen de electrones secundarios (a) y CL total (b) de las terrazas triangulares observadas en la superficie de una de las muestras de YBCO monocristalino.

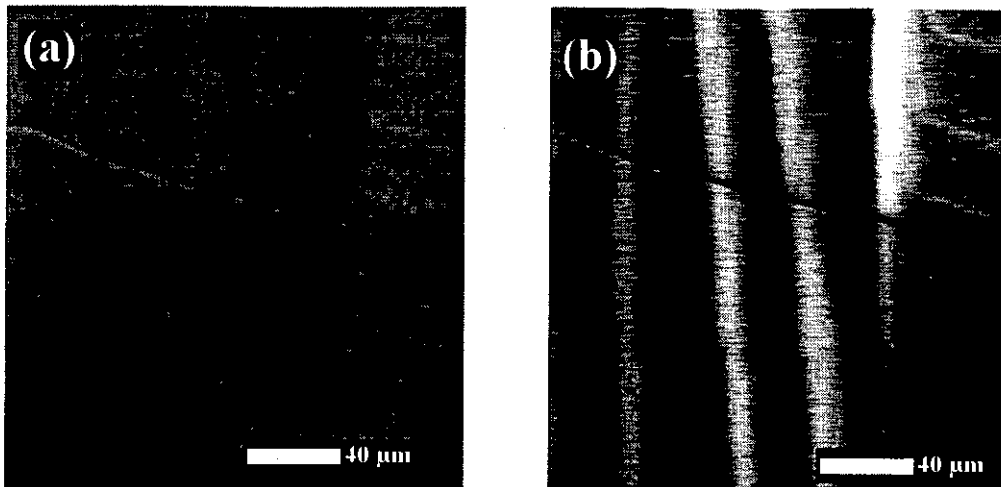


Fig.3.16: Escalones rectangulares en un monocristal de YBCO, (a) imagen de secundarios, (b) CL pancromática.

Las observaciones realizadas variando la posición de la muestra respecto del detector permitieron descartar la posibilidad de que el contraste observado en las imágenes de CL fuese debido a un mero efecto topográfico, lo que se ve confirmado en los espectros de emisión adquiridos en las diferentes regiones de los cristales. En efecto, tal como muestra la figura 3.17, en los espectros adquiridos a 80 K en áreas planas sin escalones ni terrazas se observa una banda de emisión muy ancha centrada alrededor de 2.5 eV. Todos los espectros obtenidos en áreas con estas características presentan el mismo aspecto en las diferentes muestras estudiadas. Sin embargo, en aquellos espectros correspondientes a las zonas luminiscentes asociadas a escalones u otros tipos de relieve se observa siempre un aumento relativo de la emisión en el rango 2.2-2.4 eV frente a la emisión centrada en 2.8-2.9 eV. En numerosas ocasiones se aprecian resueltas la banda verde, centrada en 2.45 eV, y la azul, con su máximo de emisión en 2.85 eV [figura 3.17 (b)]. Todas las medidas de CL presentadas en esta sección se efectuaron con un potencial acelerador de 20 kV y corrientes de haz menores de 10 nA.

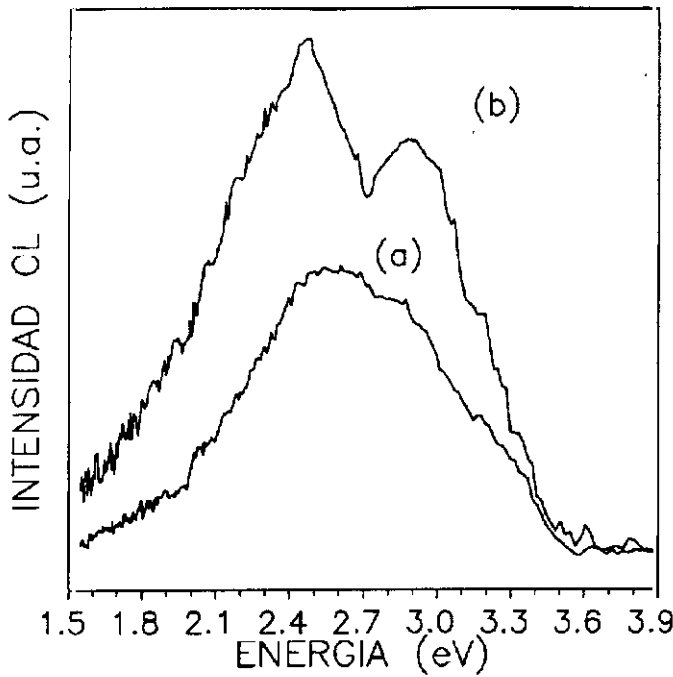


Fig.3.17: Espectros de CL obtenidos en un área plana de un monocristal (a) y en una zona con escalones (b).

La evolución con la temperatura de los espectros de CL de uno de los monocristales de YBCO se muestra en la figura 3.18. La intensidad de la CL total disminuye desde 80 K hasta 220 K aproximadamente. Entre 220 y 240 K se observa un ligero aumento de la emisión, y a partir de esta temperatura y hasta temperatura ambiente la intensidad de la CL vuelve a disminuir.

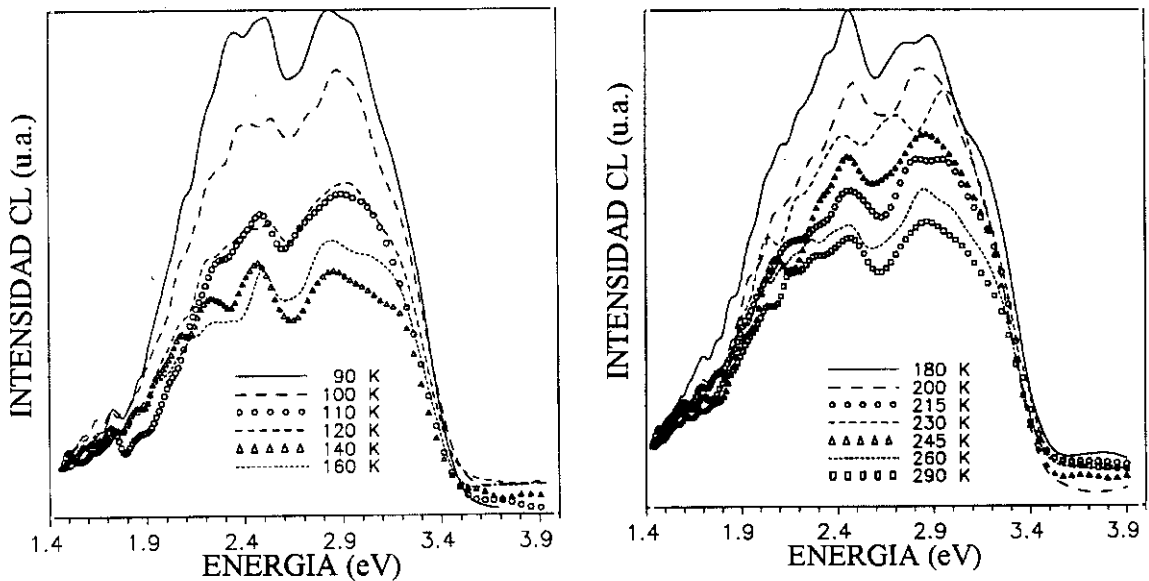


Fig.3.18: Espectros de CL adquiridos a varias temperaturas en un monocristal de YBCO. La intensidad de CL de los espectros entre 180 y 290 K está multiplicada por dos en relación a la de aquellos correspondientes al intervalo de temperaturas 90 - 160 K.

En todos los espectros aparecen resueltas las bandas azul y verde, que a 90 K están centradas en 2.85 y 2.45 eV respectivamente. El carácter compuesto de la banda verde observado en los espectros obtenidos en las muestras cerámicas de YBCO es también apreciable en la mayoría de los espectros de los monocristales, con máximos de emisión situados en torno a 2.35 y 2.45 eV. Ni la posición de estos picos ni la del máximo de la banda azul parecen desplazarse claramente hacia mayores o menores energías al aumentar la temperatura.

Con objeto de estudiar el efecto de la deformación plástica en la luminiscencia de los monocristales, se realizaron indentaciones Vickers en algunas muestras. La carga aplicada fue 100 g. La figura 3.19 muestra la imagen de secundarios de una de estas indentaciones y la correspondiente imagen de CL pancromática obtenida a 80 K. La marca de la indentación aparece ligeramente deformada debido a la curvatura de la superficie del monocristal.

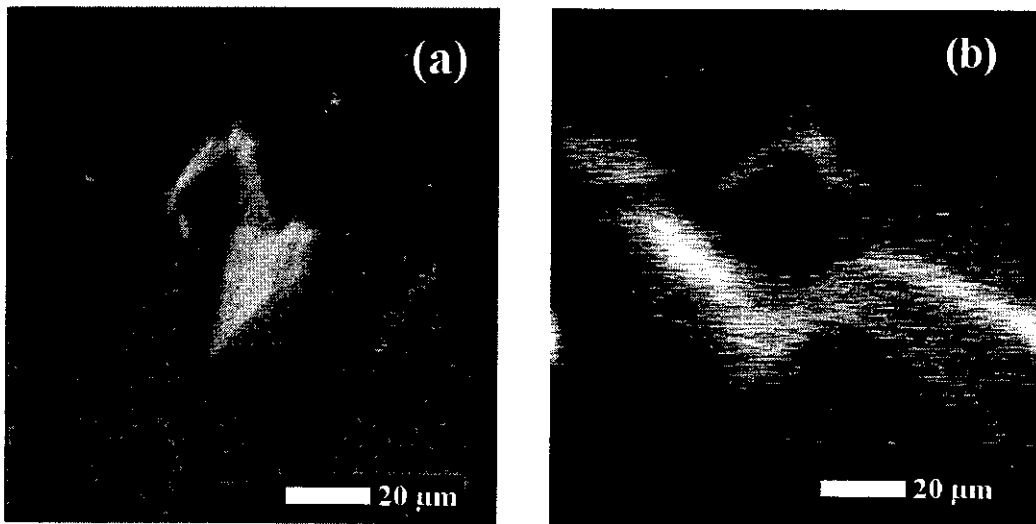


Fig.3.19: Imágenes de electrones secundarios (a) y CL (b) de un área indentada en uno de los monocristales.

Alrededor de la indentación puede observarse una región brillante que muestra como este tratamiento mecánico altera las propiedades luminiscentes del material provocando un aumento de la emisión en el entorno del área deformada. En el espectro adquirido en la región mostrada en la figura 3.20 puede apreciarse un significativo aumento de la intensidad relativa de la banda verde, centrada en 2.40 eV, respecto de la banda azul, que aparece como un hombro de la anterior.

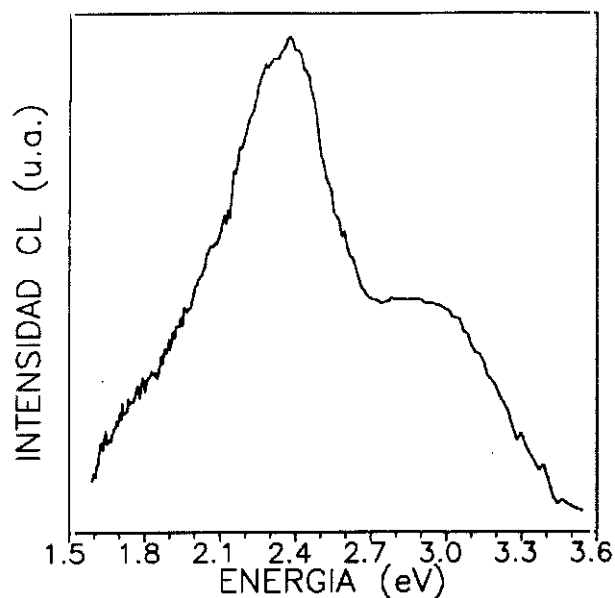


Fig.3.20: Espectro de CL obtenido a 80 K en un área deformada por una indentación Vickers.

3.1.4 Catodoluminiscencia de monocristales de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ atacados químicamente.

El ataque químico es una técnica de fácil aplicación utilizada desde hace tiempo para revelar la presencia de defectos en numerosos materiales. Sin embargo, son escasos los estudios realizados al respecto en superconductores de alta T_c . Los trabajos efectuados con varios atacantes por C.T.Lin y col. [96], han demostrado que el ácido acético puro es una sustancia muy adecuada para llevar a cabo este tipo de estudios en monocristales de YBCO. Esto es debido a la lentitud y carácter selectivo de su ataque, que revela la existencia de defectos como dislocaciones de manera limpia y clara eliminando una cantidad de material mínima. En general, el ataque químico de la superficie cristalina tiene lugar en dos etapas, oxidación y disolución posterior. El ataque preferente depende de la diferencia en el ritmo de oxidación- disolución existente entre las zonas del cristal que contienen defectos y aquellas que están libres de éstos. Según sea el balance entre estos ritmos, se favorecerá o bien la formación de pocitos de ataque, o bien la de pequeños montículos.

En este caso el ataque químico se efectuó con acético puro durante un tiempo de 3 horas. La figura 3.21(a) muestra la topografía de una región de un monocristal en la que el relieve escalonado original ha desaparecido casi por completo tras el ataque, apareciendo

en su lugar una serie de montículos elongados que recorren la superficie en varias direcciones. En la parte superior izquierda de la imagen pueden observarse además pequeños pocitos de ataque de forma rectangular. La imagen de CL total obtenida a 90 K en la misma región [figura 3.21 (b)], muestra que las zonas luminiscentes corresponden precisamente a los pocitos de ataque y los montículos.

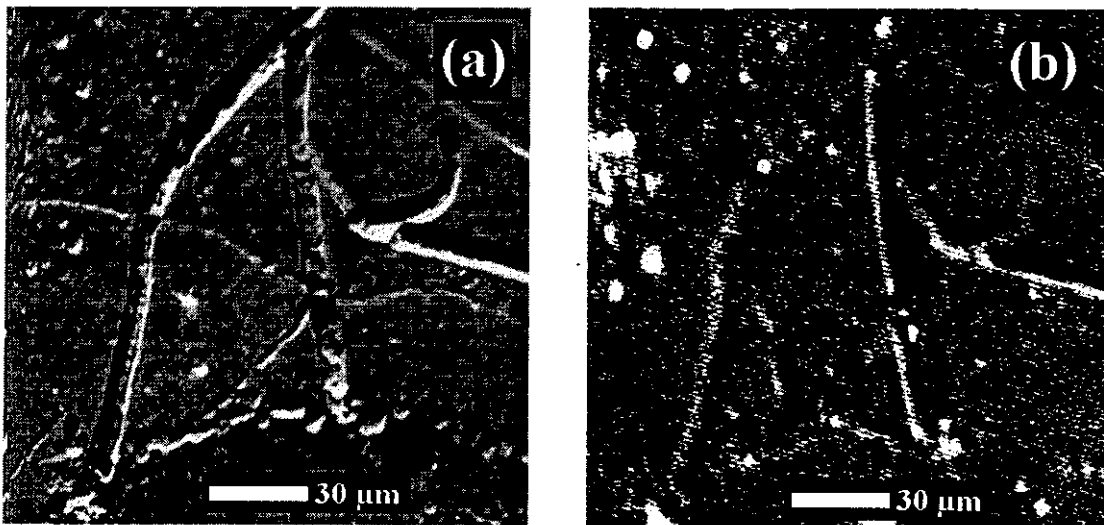


Fig.3.21: Micrografías de electrones secundarios (a) y CL total (b) correspondientes a un monocristal de YBCO atacado con ácido acético durante 3 h.

Además de los pocitos rectangulares ya mencionados, cuyas dimensiones son $10\ \mu\text{m} \times 15\ \mu\text{m}$ aproximadamente, la imagen de emisión de electrones secundarios de la figura 3.22 muestra la existencia de otros de forma redondeada y diámetro cercano a $8\ \mu\text{m}$. En la correspondiente imagen de CL total [figura 3.22 (b)], se observa que la emisión está asociada a los pocitos de mayor profundidad, y es especialmente intensa en el de forma rectangular.

El análisis espectral de las emisiones observadas en los montículos y los pocitos de ataque se muestra en la figura 3.23. En el espectro obtenido en cualquiera de los montículos que aparecen en la figura 3.21 se observa siempre la banda azul centrada en $2.85\ \text{eV}$ como la emisión dominante, mientras que la verde aparece como un hombro alrededor de $2.3\ \text{eV}$. Por el contrario, en aquellos adquiridos en los pocitos ocurre justo lo contrario; la banda verde centrada en $2.40\ \text{eV}$ es la emisión más intensa, y la azul no llega a aparecer resuelta sino que se observa como un hombro alrededor de $2.8\ \text{eV}$.

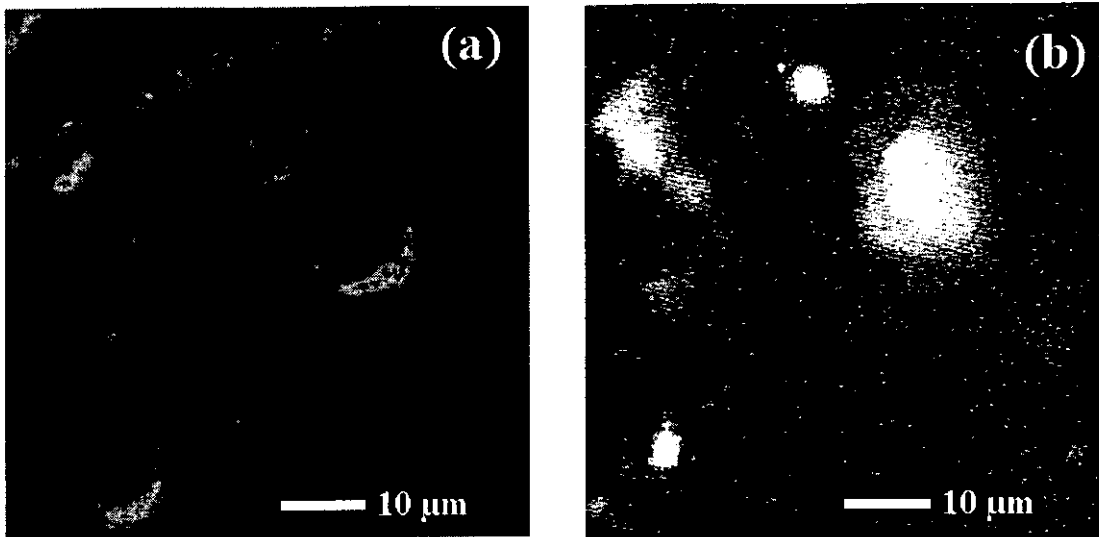


Fig.3.22: Imágenes de pocitos de distintas formas en un monocristal de YBCO atacado químicamente. (a) electrones secundarios, (b) CL total a 90 K.

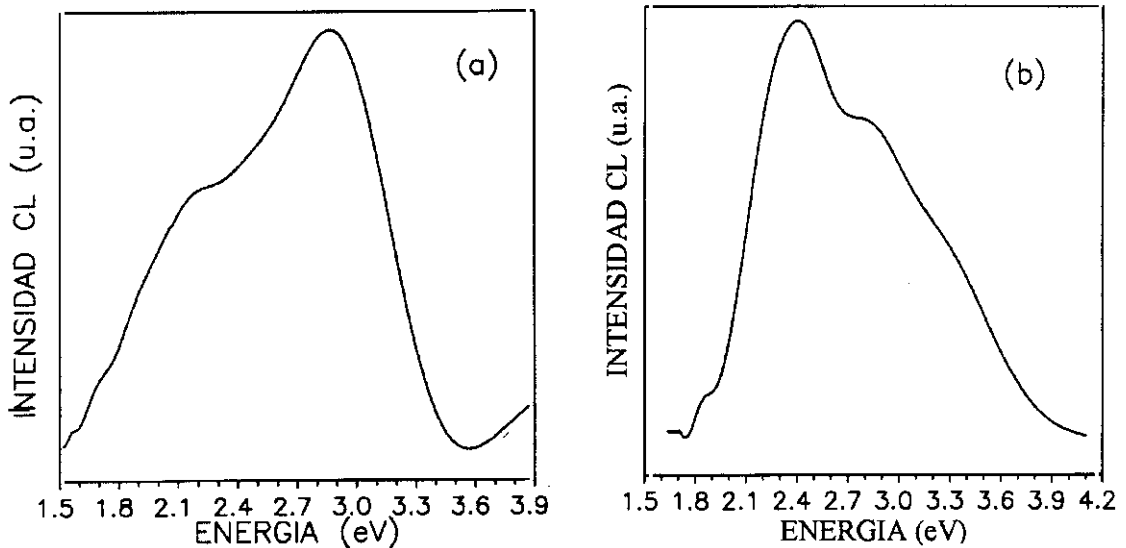


Fig.3.23: Espectros de CL adquiridos a 90 K en los montículos (a) y pocitos de ataque (b) formados en un monocristal de YBCO atacado químicamente con ácido acético.

Los espectros mostrados en la figura 3.24 fueron adquiridos a varias temperaturas en una región extensa de uno de los monocristales atacados. Dichos espectros pueden considerarse representativos, desde un punto de vista macroscópico, de las muestras sometidas a este tratamiento. La banda azul aparece centrada en 2.80 eV y se extiende hacia mayores energías, englobando en su interior no solo a la banda verde sino también a otra emisión centrada alrededor de 2.1 eV, como puede apreciarse por ejemplo en el espectro obtenido a

140 K. El máximo de emisión se desplaza hacia el rojo al aumentar la temperatura desde 140 K, donde aparece en 2.88 eV, hasta 290 K, donde se halla centrado en 2.76 eV. Además de las bandas mencionadas, se observa también estos espectros una nueva emisión centrada en 1.70 eV. Su intensidad a 90 K es comparable a la de la banda azul, y disminuye progresivamente al aumentar la temperatura, hasta que desaparece alrededor de 190 K. La posición del máximo de emisión de esta banda no varía sin embargo con la temperatura.

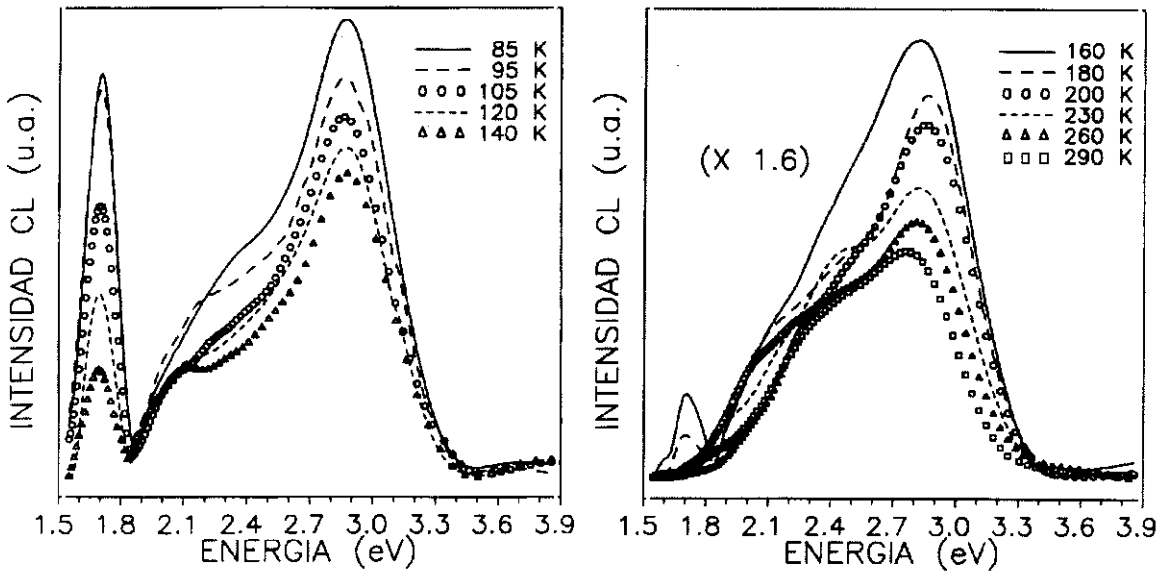


Fig.3.24: Evolución con la temperatura de los espectros de CL adquiridos en un área extensa de un monocristal atacado de YBCO. Nótese el factor de escala en los espectros obtenidos a partir de 160 K.

3.1.5 Catodoluminiscencia de láminas gruesas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

En este caso la muestra investigada fue una lámina de $1.5 \mu\text{m}$ de grosor depositada sobre un monocristal de MgO. Un haz de electrones acelerado por un potencial lo suficientemente elevado podría atravesar el superconductor y llegar al sustrato, excitando su intensa emisión catodoluminiscente caracterizada por la existencia de bandas centradas alrededor de 3.1-3.3 eV y 2.5 eV [97,98]. La emisión global sería pues suma de las contribuciones de la CL de ambos materiales. Por lo tanto, con objeto de evitar excitar la luminiscencia del óxido, que solaparía con la del superconductor y dificultaría la interpretación de los resultados, el potencial acelerador utilizado se redujo de 20 a 15 kV (ver tabla 2.2).

Las imágenes de emisión de electrones secundarios muestran una topografía mucho menos rugosa que la de los monocristales crecidos a partir del fundido, no observándose esta vez apilamientos de terrazas triangulares ni escalones en forma de barra. La lámina parece formada por grandes áreas planas en forma de placas de distintas formas, separadas de las contiguas por un único escalón [figura 3.25 (a) y (c)]. Las imágenes de CL total a 90 K muestran que las zonas de mayor emisión corresponden de nuevo a los extremos de las placas, como puede observarse en la figura 3.25 (b) y (d). Comprobaciones análogas a las realizadas con los monocristales permiten asegurar que este contraste tampoco es debido a un efecto topográfico.

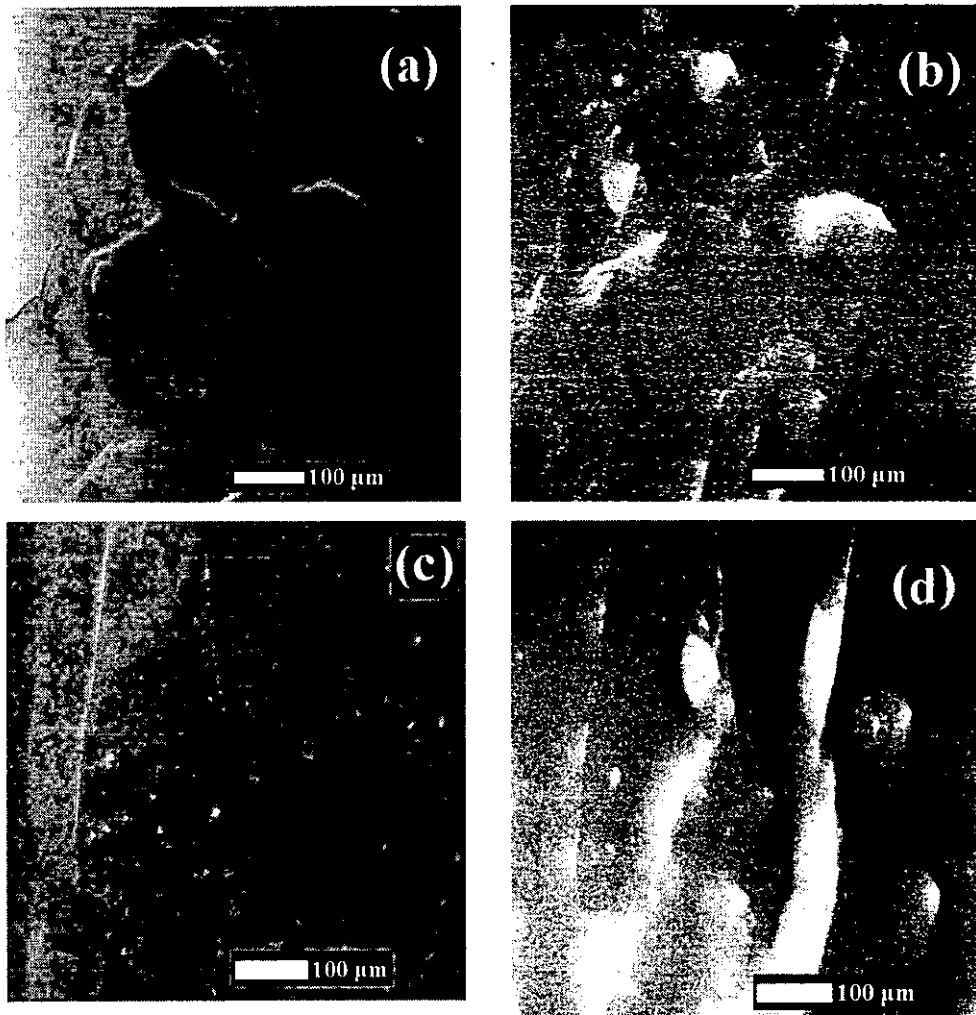


Fig.3.25: Imágenes de electrones secundarios (a), (c) y CL total (b), (d) de una lámina gruesa de YBCO

Todos los espectros adquiridos a 90 K en los extremos de las placas son idénticos al mostrado en la figura 3.26 (a). La banda azul aparece centrada en 2.90 eV y es la emisión

de mayor intensidad, mientras que la verde no llega a quedar resuelta, pudiendo observarse dos hombros en 2.3 y 2.5 eV aproximadamente. En los espectros obtenidos a varias temperaturas en un área extensa que engloba varias placas [figura 3.26 (b)], se observa una disminución del peso de la banda verde, la cual queda incluida en una emisión de gran anchura dominada por la banda azul, centrada en 2.90 eV a 90 K. También en este caso puede apreciarse la banda de emisión que aparecía en la zona roja de los espectros de los monocristales atacados químicamente. Esta vez dicha banda puede ser observada incluso a temperatura ambiente, resolviéndose a baja temperatura dos componentes centradas en 1.70 y 1.74 eV.

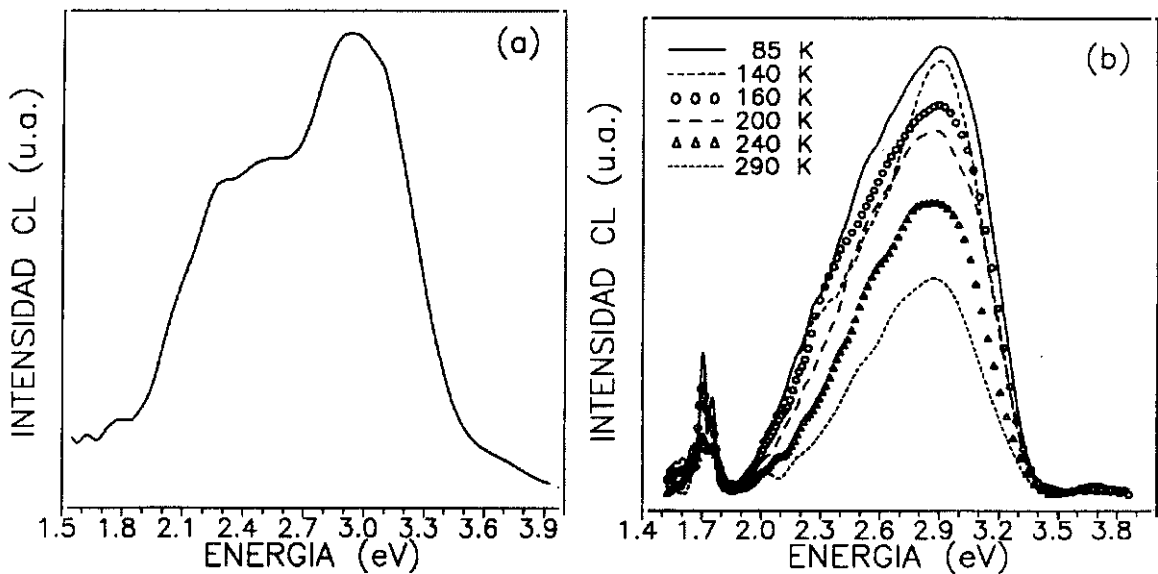


Fig.3.26: (a) Espectro de CL obtenido a 90 K en el extremo de una de las placas, (b) espectros adquiridos a distintas temperaturas en una región extensa que incluye varias placas.

3.1.6 Discusión de resultados.

YBa₂Cu₃O_{7-x} cerámico

Las imágenes de CL de todas las muestras investigadas revelan la existencia de áreas luminiscentes de varias decenas de μm de tamaño, cuya distribución espacial en las cerámicas no es uniforme ni puede asociarse a rasgos topográficos concretos de las superficies (figura 3.3). La emisión catodoluminiscente de las muestras no pulidas y sus secciones transversales es muy débil, y se aprecia sólo a bajas temperaturas, lo que

concuera con estudios previos sobre la CL de este material [24,25]. Por el contrario, la emisión es mucho más intensa en las muestras pulidas, no observándose diferencias significativas entre la intensidad de la CL de las 4 P y la de las 40 P. Según los microanálisis de rayos X y la extensión de las regiones luminiscentes, la distribución inhomogénea de la luminiscencia no puede ser atribuida a impurezas, restos de abrasivos procedentes del pulido o a segundas fases, sino más bien a una distribución poco uniforme del contenido de oxígeno en las muestras, como se discutirá a continuación.

Los espectros de CL obtenidos en todas las cerámicas muestran la presencia de dos bandas anchas centradas en torno a 2.9 eV y 2.4 eV, que serán denominadas banda azul y banda verde respectivamente. La banda de 2.4 eV ha sido observada en los espectros de emisión de PL de YBCO, tanto cerámico como monocristalino [33,93,99-102], y en los de Bi-2212 recocido en vacío o irradiado con electrones [30]. Asimismo, dicha banda aparece también tanto en los espectros de CL de estos superconductores [24-30] como en los de Tl-2201 [32]. La posición del máximo de emisión varía en función de la técnica de excitación empleada (fotones o electrones), la temperatura y el material investigado. En cualquier caso, la intensidad de esta banda se ve siempre favorecida por tratamientos que provocan pérdidas de oxígeno en el superconductor o desorden en la subred de este elemento, tales como la irradiación electrónica en el SEM [24,25,28-30], irradiación con láser [33] o tratamientos térmicos de recocido en vacío a temperaturas superiores a 200 °C [30,33,99]. Esta asociación entre un menor contenido de oxígeno y la mayor intensidad de la banda verde ha sido además comprobada mediante espectroscopía micro-Raman en YBCO [29] y Bi-2212 [30] irradiado en el SEM.

El carácter compuesto de la banda de 2.4 eV se manifiesta en los espectros de PL obtenidos con resolución temporal en muestras de YBCO y Bi-2212 cerámico recocidas en vacío [30,99], observándose en ambos materiales que la caída de dicha emisión sigue un comportamiento biexponencial. Los tiempos de caída medidos a 80 K son 33 μ s y 84 μ s en el caso del YBCO; 12 μ s y 55 μ s en el del Bi-2212. Estos resultados concuerdan con la aparición de dos picos centrados alrededor de 2.4 y 2.5 eV en el espectro de CL de las secciones transversales mostrado en la figura 3.4. El pulido favorece la emisión en 2.4 eV en las muestras 4 P y la banda de 2.5 eV en las 40 P, lo que sugiere que la deformación mecánica provoca un incremento de la emisión verde de CL en el YBCO, posibilidad

apoyada por los espectros obtenidos en monocristales de este superconductor sometidos a indentación Vickers y que se comentarán más adelante. Un incremento análogo de la intensidad de la emisión de 2.4 eV fue observado también por Avdeenko y col. [100] al comparar los espectros de PL obtenidos en cerámicas de YBCO pulidas y sin pulir. En opinión de estos autores, dicho tratamiento mecánico provoca la deformación plástica de la superficie de las muestras, lo que se traduce en la formación de numerosos defectos tipo vacante en las posiciones ocupadas por oxígenos con enlaces debilitados a causa del movimiento y aniquilación de dislocaciones.

Respecto al origen de la banda verde de 2.4 eV, estudios de CL llevados a cabo en cerámicas de YBCO con distintos contenidos de oxígeno [25] no mostraron diferencias significativas en los correspondientes espectros, lo que indica que dicha emisión no es atribuible únicamente a la existencia de vacantes nativas de oxígeno en el material. Sin embargo, tras irradiar en idénticas condiciones experimentales las muestras en el SEM, se observó en el intervalo 2.50-2.25 eV un aumento de la CL de las cerámicas con menor contenido de oxígeno. Este resultado indica que las vacantes de oxígeno están involucradas en los centros luminiscentes responsables de la banda verde de 2.4 eV, pero que dichos centros se forman solamente tras someter a la muestra a tratamientos de irradiación controlada o a tratamientos térmicos de recocido, de modo análogo a los centros F en los cristales iónicos. La existencia de centros F (dos electrones atrapados en una vacante de oxígeno) y centros F^+ (un electrón atrapado en una vacante de oxígeno) ha sido propuesta por varios autores [103,104] para explicar la termoluminiscencia observada en muestras superconductoras de RBCO (R= Y, Er, Yb, Gd, Ho, Eu) y $(Bi,Pb)_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{8+x}$ irradiadas con rayos X, pero la localización de dichos centros en las correspondientes estructuras cristalinas no fue discutida en tales trabajos. Los únicos modelos teóricos presentados hasta la fecha de centros F^+ en superconductores [105,106] afirman que es posible la formación estable de estos centros tanto en los planos CuO_2 como en las cadenas Cu-O, aunque indican que en el primer caso su generación requeriría una considerable energía. Lushchik y col. [107] sostienen que la luminiscencia de 2.4 eV es debida a la existencia de iones Cu^+ doblemente coordinados a causa de la formación de vacantes de oxígeno cerca de los iones Cu^{2+} (1), y la subsiguiente captura de electrones por parte de estos iones. Según Federici y col. [102] el proceso que origina la banda de 2.4 eV observada en los espectros de PL de $YBCO_{6.4}$ comienza por la fotogeneración de pares electrón - hueco en las cadenas Cu-O de

este compuesto. Las vacantes de oxígeno existentes en dichas cadenas actuarían como centros F que atraparían los electrones e impedirían su recombinación con los huecos, los cuales serían transferidos a los planos CuO_2 aumentando la conductividad del material. De hecho, este es el mecanismo propuesto para explicar los efectos de superconductividad fotoinducida y fotoconductividad persistente previamente observados en YBCO no superconductor [108-110]. La estabilidad de los centros F se vería reforzada por una deformación local de la red cristalina alrededor de los electrones atrapados. Estos mismos autores sostienen que la posterior recombinación radiativa de dichos electrones tendría lugar también en las cadenas Cu-O. El mecanismo descrito contradice los modelos de transferencia de carga según los cuales la fotogeneración de pares electrón - hueco tendría lugar en los planos CuO_2 , transfiriéndose los electrones bien a los niveles p desocupados de los iones O⁻ de las cadenas Cu-O [108] o bien a las vacantes de oxígeno existentes en estas estructuras [110], mientras los huecos permanecen en los planos. En cualquier caso, la hipótesis planteada por Federici y col. queda totalmente invalidada por dos motivos. El primero es la observación de fotoconductividad persistente en Tl-2201 [111], un superconductor que carece de cadenas Cu-O. El segundo es la observación de la banda de luminiscencia de 2.4 eV no solo en los espectros de CL de este material [32], sino en los de PL [101] y CL [30] de otros superconductores que tampoco poseen cadenas de este tipo en su estructura cristalográfica, como el Bi-2212. Estos resultados se ven confirmados por los espectros de CL obtenidos en este trabajo en cerámicas y/o monocristales de Tl-2201, Bi-2212 y $\text{Ba}_2\text{Ca}_5\text{Cu}_6\text{O}_x$, los cuales serán presentados y discutidos en las siguientes secciones de este capítulo. Así pues, la aparición de la emisión verde de 2.4 eV aparece ligada a la existencia de un plano de transferencia de carga CuO_2 , único elemento estructural común a todos los superconductores investigados.

Por otro lado, se ha observado en numerosos estudios de cupratos superconductores, o compuestos relacionados con éstos, la existencia de transiciones ópticas en el entorno del rango espectral en que aparecen las bandas de emisión aquí descritas. Tales transiciones fueron detectadas mediante distintas técnicas, y por tanto sus energías pueden no ser directamente comparables con la de los picos de CL, pero muchas de ellas se atribuyen a procesos electrónicos en los planos CuO_2 . Así, Kircher y col. [112] observaron dos picos en 2.60-2.65 eV en la función dieléctrica de monocristales de YBCO obtenida mediante elipsometría, los cuales fueron relacionados con transiciones interbanda en dichos planos. A

su vez, Garriga y col. [113] observaron, también mediante espectroscopía elipsométrica y en la función dieléctrica de muestras de YBCO, un máximo en 2.8 eV al que asignaron un origen análogo. Por su parte, los espectros de absorción óptica del YBCO muestran tres picos centrados en 1.75 eV, 2.2 eV y 2.8 eV [114,115]. Este último fue asignado a una transferencia de carga en los planos CuO_2 , mientras que el de 1.75 eV fue asociado a una absorción excitónica cercana a un gap óptico de 1.95 eV que separaría la banda híbrida de valencia $\text{O}2\text{p}-\text{Cu}3\text{d}^9$ de la banda híbrida $\text{Cu}3\text{d}^{10}-\text{O}2\text{p}$ de conducción. Particularmente interesantes resultan los efectos de la irradiación láser en los espectros de absorción (absorción fotoinducida), en los que se aprecia un descenso de la intensidad de las bandas centradas en 1.95 y 2.8 eV. Dicho descenso se explica en base a procesos de transferencia de carga a través del gap en los que los electrones quedan atrapados en estados localizados situados en su interior. Según Fugol y col. [114], dichos estados manifestarían su presencia dando lugar a la termoluminiscencia observada en muestras de YBCO con el suficiente número de vacantes de oxígeno [103], y se caracterizarían por sus largos tiempos de vida a bajas temperaturas, lo que en nuestro caso estaría de acuerdo con la fuerte disminución de la intensidad de la banda de CL de 2.4-2.5 eV causada por el aumento de la temperatura (figura 3.5). La existencia de estados localizados asociados a defectos y localizados en un gap de transferencia de carga ha sido utilizada también por Leng y col. [116] para explicar los picos de absorción fotoinducida observados en 1.9 y 2.6 eV en $\text{YBCO}_{6.3}$, y por Ginder y col. [117] para explicar la absorción fotoinducida y la PL observada a 15 K en cerámicas de $\text{LaCuO}_{4.8}$. Estudios teóricos [118] confirman asimismo la posible existencia en el YBCO de estados electrónicos, creados por vacantes o intersticiales de oxígeno, situados en el seno de un gap de transferencia de carga.

La segunda banda de emisión que se observa en todos los espectros de CL es la azul centrada en 2.9 eV. Dicha emisión es relativamente más intensa en los espectros de las muestras no pulidas, en los que aparece resuelta (figura 3.4). La banda azul se ha observado entre 2.80 eV y 2.85 eV en los espectros de PL obtenidos en monocristales y cerámicas superconductoras de YBCO, $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$, Bi-2212 y Bi-2223 [100,101,119]; así como en los espectros de CL de cerámicas de Tl-2201 [32], Bi-2212 [28,30] e YBCO [24,25,27-29]. Esta luminiscencia se considera intrínseca de los superconductores de alta T_c , y en los modelos propuestos para explicar su origen también están involucrados defectos en la subred de oxígeno. Stankevitch y col. [119] observaron la banda azul centrada en 2.85 eV en los

espectros de PL, excitados con fotones de 30 eV de energía, de monocristales de YBCO y Bi-2212 exfoliados a 20 K en ultra alto vacío, y establecieron la imposibilidad de que dicha luminiscencia fuese causada por impurezas o segundas fases presentes en los superconductores. Las condiciones experimentales en que fueron adquiridos los espectros indican además que la emisión proviene del material masivo, y no de la superficie de las muestras investigadas. Por otro lado, la semejanza existente entre los espectros del YBCO y los del Bi-2212 sugiere un origen común de la luminiscencia, en concreto, una excitación electrónica localizada en los planos Cu-O. Según estos autores, el centro responsable de la banda azul de 2.85 eV es una cuasi-molécula de O_2 situada en la red cristalina, en la que podrían estar incluidos otros átomos de la celda unidad además de los de oxígeno. La emisión sería debida a la transición ${}^3\Delta_u \rightarrow {}^3\Sigma_g$ en una molécula de O_2 . Dicha transición, en principio prohibida, sería posible gracias a la pérdida de simetría de la molécula en la red inducida por la localización de excitaciones electrónicas causadas por la irradiación. Estos centros luminiscentes cuasi-moleculares en estados excitados se han estudiado ampliamente en cristales de haluros alcalinos y óxidos, y se conocen habitualmente como excitones auto-atrapados. Cabe destacar además el descenso de la intensidad de la PL de 2.85 eV que Stankevitch y col. observaron al aumentar la dosis de irradiación, momento en el cual fue detectada una desorción de oxígeno de las muestras mediante espectrometría de masas. La interpretación hecha de este fenómeno es que la irradiación provoca el desplazamiento de átomos de oxígeno a posiciones intersticiales, los cuales se difunden posteriormente hacia la superficie para formar moléculas que en último término se desorberían de ésta. La desorción de oxígeno estimulada por bombardeo electrónico ha sido en ocasiones observada en cerámicas de YBCO [120,121].

Por su parte, Fugol y col. [27] relacionan la CL observada en 2.8 eV en cerámicas y láminas delgadas de YBCO con transiciones ${}^2\Pi_u \rightarrow {}^2\Pi_g$ en iones O^+ , ó con transiciones tipo Hertzberg en moléculas O_2 . Estos mismos autores observaron también la banda de emisión de 2.8 eV en los espectros de PL obtenidos en cerámicas y monocristales superconductores de Bi-2212, Bi-2223 e YBCO excitados con fotones de 4 eV de energía [123]. En este trabajo se apoyan las hipótesis ya formuladas sobre el carácter intrínseco y masivo (no relacionado con procesos superficiales) de la banda azul. Al discutir la procedencia de dicha luminiscencia, Fugol y col. rechazan tanto la posibilidad de que sea debida a transiciones

entre banda de valencia y banda de conducción, como la posibilidad de que tal emisión sea de naturaleza excitónica. En el primer caso, la anchura del rango espectral en que se detecta la PL (≈ 1 eV) implicaría, según la estructura electrónica de los superconductores, una distribución de no equilibrio de los portadores de carga en toda la banda de conducción. El incremento de la temperatura favorecería entonces una relajación térmica en el seno de esta banda y el consiguiente ensanchamiento de la luminiscencia, el cual no se observa en los espectros. En el segundo caso, los espectros de PL de las cerámicas diferirían de los de los monocristales, por cuanto la luminiscencia de origen excitónico es muy sensible a defectos estructurales. Sin embargo, la forma de la banda y la posición de su máximo de emisión son idénticas en los correspondientes espectros.

De todo lo anterior se deduce que la banda de 2.8 eV está relacionada con una transición electrónica en un centro localizado. Dicha transición estaría asociada a una transferencia de carga entre iones que podría involucrar exclusivamente a los de Cu y O (comunes al YBCO y Bi-2212 y Bi-2223), así como a centros F. Estos últimos se localizarían en los planos Bi-O en el caso del Bi-2212 y del Bi-2223, y en las cadenas Cu-O en el caso del YBCO. El modelo concreto del proceso de transferencia de carga se muestra en la figura 3.27, y excluye la posibilidad de que los iones de Cu participen en el mismo. Los superconductores con Bi en su estructura contienen Cu solamente en los planos CuO_2 . Como los planos vecinos (SrO y Ca) no contienen normalmente vacantes, una transferencia de carga que incluyese al Cu sería posible únicamente entre los iones Cu y O adyacentes (flechas 1 y 2 en la figura). En el primer caso, la transferencia de carga de un O^{2-} a un Cu^{2+} en el plano CuO_2 implicaría una transición entre banda de valencia y banda de conducción, en desacuerdo con la anchura de la emisión observada. En el segundo, el cambio del estado de carga del oxígeno afectaría a la longitud de su enlace con el ion Bi^{2+} , representado con una línea doble en el esquema. En el YBCO el enlace equivalente es mucho más débil debido a la menor polarizabilidad del Cu. La transferencia de carga correspondiente se reflejaría entonces de forma diferente en los espectros correspondientes al YBCO y los superconductores que contienen Bi, lo cual no se observa experimentalmente. Por tanto, parece muy probable que la transferencia de carga entre el oxígeno y un centro F sea la responsable de la emisión de 2.8 eV. La pequeña eficiencia cuántica ($\approx 10^{-5}$) de esta

luminiscencia sugiere que la transición no implica a ningún ion de oxígeno que ocupe posiciones regulares en la red, sino por ejemplo a oxígenos en posiciones intersticiales.

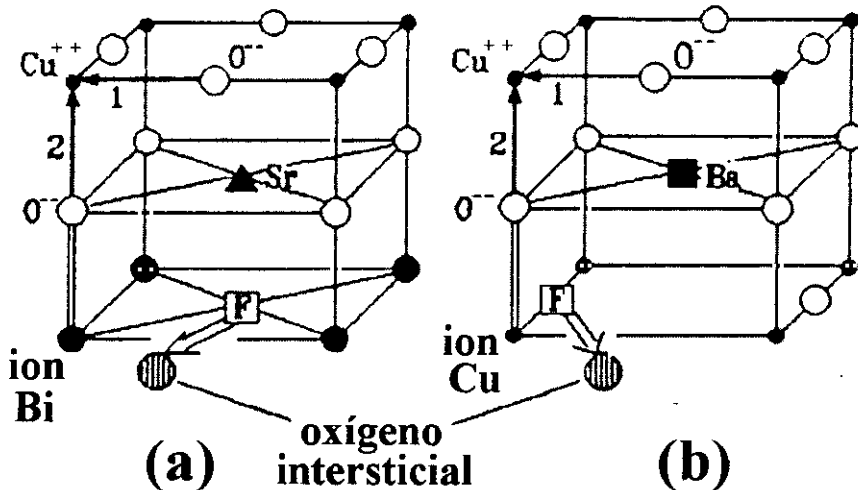


Fig.3.27: Fragmento de la celda unidad que contiene el centro luminiscente en los superconductores con Bi (a) y en el YBCO (b). La transferencia de carga responsable de la emisión se indica con una flecha doble. Las flechas 1 y 2 indican transferencias de carga improbables según Fugol y col. [123].

En nuestro caso, la banda de CL centrada en 2.8 eV posee una anchura a media altura de unos 0.7 eV, lo que concuerda con las observaciones de Fugol y col. [123], pero la emisión total se extiende en un intervalo espectral de mayor anchura, 1.7 eV, debido a la presencia de la banda verde de 2.4 eV. Desgraciadamente, la pequeña intensidad de la emisión catodoluminiscente de las cerámicas de YBCO no pulidas impide estudiar la evolución de la banda azul con la temperatura, mientras que el carácter dominante de la banda verde en la emisión de las muestras pulidas dificulta enormemente dicho estudio. Por esta razón, la dependencia de la banda de 2.8 eV con la temperatura será discutida en base a los resultados obtenidos en monocristales de YBCO y Bi-2212.

Efectos de la irradiación electrónica en la CL de cerámicas de YBCO

Los cambios inducidos por la irradiación electrónica en la morfología, composición y luminiscencia de las cerámicas, fueron investigados mediante EDX, EES y CL en el SEM. La topografía original de las muestras queda alterada por la irradiación (figuras 3.6, 3.9 y 3.10), aumentando la rugosidad de las superficies con el tiempo de exposición al haz de

electrones. El cambio morfológico más acusado se observa en los bordes de las regiones irradiadas durante tiempos superiores a unos 8 s, en los que aparecen formaciones columnares de extremos redondeados. Estas puntas esféricas quedan a la altura del plano de la superficie, mientras que las columnas son perpendiculares a éste. La topografía resultante tras la irradiación es muy similar a la observada en los blancos cerámicos de YBCO utilizados para la deposición de láminas delgadas mediante ablación láser [124,125]. El aspecto general de las zonas irradiadas parece causado por un proceso de fundido y resolidificación, como sugieren los pequeños montículos con forma de gota observados en varios lugares sobre la superficie. No obstante, no puede descartarse a priori que el haz de electrones provoque también procesos de evaporación-redeposición y en especial de segregación superficial. De hecho, los microanálisis EDX efectuados en los extremos de los alineamientos columnares revelaron una ausencia casi total de Cu. Estos datos concuerdan con los obtenidos en [124] y [125], donde la composición de las puntas de las formaciones columnares creadas por efecto del láser resultó ser rica en Y y pobre en Ba y Cu. Por otra parte, los resultados sobre la alteración de la composición catiónica en función de la distancia al área irradiada (figura 3.7) apoyan la posibilidad de que exista segregación superficial cerca de los bordes de dichas áreas. Zonas ricas en Ba se detectan a distancias de los bordes de entre 1 y 20 μm , mientras que se detectan áreas con alto contenido en Cu hasta a 55 μm del límite de la región irradiada, distancia a partir de la cual se recupera la estequiometría catiónica 1:2:3. En el interior de estas regiones los microanálisis ponen de manifiesto la existencia de pequeñas cantidades de Y_2O_3 y de óxidos binarios de Y y Ba. La presencia de ytria en puntos localizados de las superficies de cerámicas de YBCO irradiadas en el SEM ha sido atribuida a procesos de segregación en las fronteras de grano y las proximidades de los poros, donde cabe esperar un mayor aumento de la temperatura durante la irradiación [29]. Por otro lado, se ha detectado la existencia de Y_2BaO_4 en blancos de YBCO sometidos a ablación láser [124], aunque en nuestro caso no se midió una relación Y/Ba constante en las zonas irradiadas.

Las medidas de la tasa de EES (δ) proporcionan información cuantitativa adicional sobre la extensión de los efectos de la irradiación. El aumento de los valores de δ observado en las regiones irradiadas, en comparación con los medidos en las zonas circundantes (tabla 3.2), puede explicarse como el resultado de la aparición de nuevas fases aislantes y

semiconductoras tras la irradiación, y las pérdidas de oxígeno que ésta provoca. Según los modelos teóricos [57], es de esperar una mayor δ en dichas fases que en los superconductores a partir de los cuales se forman. Por otra parte, las variaciones de δ observadas en el entorno de las regiones irradiadas están relacionadas con la redistribución del contenido de oxígeno inducida por la irradiación. Como muestra la figura 3.8, existe una “segunda zona” que se extiende hasta unas 800 μm del área irradiada en la que los valores de δ son también superiores al valor de δ en la cerámica no irradiada, δ_{ref} . Basándose en tales medidas se calculó una deficiencia de oxígeno correspondiente a valores de x comprendidos entre 0.51 y 0.77, lo que indica el carácter semiconductor del material de esta zona. El calentamiento producido por el haz de electrones difiere del producido en un recocido térmico homogéneo en que el primero provoca la aparición de fuertes gradientes de temperatura y un descenso muy brusco de la misma cuando cesa la irradiación. La difusión, asistida térmicamente, de oxígeno hacia la superficie de la muestra parece ser el mecanismo responsable del reordenamiento y/o disminución del contenido de este elemento observado en las medidas de EES. Es posible que el rápido enfriamiento de la cerámica tras la irradiación impida que la pérdida de oxígeno provocada por el gradiente térmico sea compensada por la difusión de éste desde el material masivo. Estos efectos de segregación de oxígeno estimulada térmicamente se han observado previamente por ejemplo en SrTiO_3 y BaTiO_3 [126].

Resulta interesante comparar estos resultados con las medidas de la deficiencia de oxígeno efectuadas mediante espectroscopía micro-Raman cerca de las áreas irradiadas en cerámicas de YBCO de distinta procedencia [29]. En [29], se observó una extensión muy inferior de los efectos de la irradiación en lo que a la alteración del contenido de oxígeno se refiere, pues las medidas de micro-Raman detectaron deficiencias significativas de este elemento ($0.3 \leq x \leq 0.5$) solamente hasta distancias de unas 30 μm del borde de la región irradiada. Estas diferencias pueden ser debidas al menor tamaño de la superficie irradiada en dicho trabajo ($\approx 400 \times 10 \mu\text{m}^2$), a las condiciones de excitación utilizadas y a las condiciones de sinterizado de la cerámica. No obstante, hay que considerar que la información proporcionada sobre el contenido de oxígeno por las medidas de micro-Raman proviene de una profundidad máxima de unos 40 nm [127] en el YBCO, mientras que la proporcionada por las medidas de δ provienen de profundidades inferiores, 5 nm aproximadamente.

Las imágenes de CL obtenidas en las regiones irradiadas (figura 3.10) demuestran que la intensidad de la emisión aumenta con el tiempo de irradiación, tanto en el rango visible como en el IR cercano, en acuerdo con observaciones de CL previas [24,25,28,29]. En los espectros de CL visible obtenidos a varias temperaturas en las áreas irradiadas (figura 3.12), aparece una intensa banda centrada en 3.1 eV con un hombro en 2.55 eV, el cual domina la emisión a temperatura ambiente. Espectros de CL IR similares al mostrado en la figura 3.13 se han descrito en [24]. Todos estos espectros corresponden a la suma de las emisiones de las diferentes fases originadas por la irradiación electrónica y detectadas mediante EDX, cuya abundancia disminuye al reducir el tiempo de irradiación o al alejarse de la zona expuesta al haz de electrones. Así lo demuestran los espectros adquiridos a distancias crecientes de las zonas irradiadas (figura 3.11), en las que se observa un progresivo descenso de la intensidad de la banda de 3.1 eV. Por el contrario, la banda verde de 2.3-2.4 eV es más intensa en las proximidades de la región irradiada que en el material pulido no afectado. Este resultado coincide con los obtenidos en [25] y [29], y apoya la relación entre la disminución o redistribución del contenido de oxígeno y una mayor intensidad de la banda verde, como por otra parte confirman las medidas de EES.

Respecto a las modificaciones que la irradiación electrónica puede inducir en la estructura cristalográfica del YBCO, existe un cierto acuerdo en que la E_h umbral necesaria para desplazar por colisión los átomos de oxígeno de las cadenas Cu-O [O(4)] fuera de sus posiciones, es superior a la normalmente accesible en un SEM. Existe también, sin embargo, una gran discrepancia entre el valor de dicha energía umbral, pues mientras ciertos autores afirman que es superior a 100 keV [128], otros sostienen que ronda los 40 keV [129]. No obstante, la estructura cristalográfica abierta del YBCO, especialmente cerca de las cadenas Cu-O, implica que pueden formarse o desplazarse intersticiales de oxígeno con haces incidentes de menor energía. Algunos cálculos teóricos afirman que la energía de desplazamiento de un oxígeno en posición O(5), intersticial en el eje a entre dos átomos de Cu de las cadenas, es cercana a 3.45 eV, mientras que la de migración O(4)-O(5) es 2.16 eV [130-132]. Dichas energías podrían, en principio, ser transferidas por electrones acelerados con diferencias de potencial de 24 y 16 kV respectivamente [128]. Estos estudios teóricos sugieren una relación entre el incremento de la CL observada en el YBCO irradiado y los

posibles defectos, preexistentes o inducidos por efecto del haz electrónico, en la subred de oxígeno del superconductor.

Monocristales de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

La mayoría de los cristales de YBCO y otros superconductores de alta T_c se crecen actualmente a partir del fundido. En concreto, el YBCO se forma mediante una reacción peritética entre Y_2BaCuO_5 sólido y fases Ba-Cu-O líquidas deficientes en Y [18]. El crecimiento de cristales de gran tamaño se ve extraordinariamente dificultado por las características particulares del diagrama de fases de este compuesto, por la baja solubilidad del Y en el flujo del fundido de Ba-Cu-O, y por el hecho de que el YBCO funde de modo incongruente, lo que significa que los cristales del material se descomponen antes de fundirse. Las condiciones de fabricación, presión parcial de oxígeno, proporción inicial de los precursores, temperatura de crecimiento, ritmo de enfriamiento, etc., afectan decisivamente a la microestructura final del superconductor y por tanto a sus propiedades de transporte. En particular, los escalones de crecimiento actúan como centros superficiales de anclaje (“pinning”) del flujo magnético [133] e influyen en la resistividad del material.

Las imágenes de electrones secundarios de los monocristales investigados [figuras 3.14 (a)-3.16 (a)] muestran la existencia de diversos tipos de formaciones escalonadas cruzadas en ocasiones por pequeñas grietas. Esta morfología es similar a la descrita en otros trabajos sobre el crecimiento de monocristales de YBCO a partir del fundido [134-136]. Los grupos de escalones espaciados por terrazas de distintas anchuras, así como los escalones individuales observados en [135], fueron atribuidos a la existencia de dislocaciones, o grupos de éstas, con diferentes características. La presencia de terrazas y escalones cuadrangulares fue asimismo observada por Goyal y col. [136]. Por otro lado, de estas imágenes se deduce que las grietas se desarrollan tras finalizar el crecimiento de las muestras, puesto que no influyen en el proceso de propagación de los escalones [figura 3.16 (a)]. El origen de las grietas se atribuye al proceso de solidificación y a los diferentes coeficientes de dilatación térmica de los cristales de YBCO y el fundido residual sobre el cual se forman [134].

Las imágenes de CL [figuras 3.14 (b)-3.16 (b)] revelan que la inhomogeneidades estructurales de los monocristales influyen en sus propiedades electrónicas. La emisión

catodoluminiscente se concentra principalmente en los bordes de las terrazas y en algunos escalones individuales. En los espectros de CL obtenidos en estas zonas se observa una mayor intensidad de la banda centrada en 2.4 eV, en comparación con la observada en los espectros adquiridos en áreas planas de las muestras (figura 3.17). Es conocido que durante el proceso de crecimiento de muchos cristales ciertos defectos estructurales, principalmente vacantes, se acumulan en los escalones que separan las terrazas [138]. Por otro lado, la presencia de escalones ha sido en ocasiones ligada a la existencia de dislocaciones, como se ha comentado anteriormente. Estas observaciones apoyan la relación propuesta entre la existencia de defectos en la subred de oxígeno, en concreto un centro complejo que incluye vacantes de este elemento, y la banda verde de 2.4 eV. Respecto a la banda azul de 2.85 eV, ésta aparece resuelta en los espectros de los monocristales obtenidos a distintas temperaturas (figura 3.18). Tanto la anchura como la posición del máximo de la banda coinciden con las de la emisión de CL observada en cerámicas de YBCO, lo que apoya la idea de su carácter intrínseco [119].

La imagen y el espectro de CL de la indentación Vickers realizada en uno de los monocristales de YBCO (figuras 3.19 y 3.20) revelan la generación de defectos en la zona deformada plásticamente. El fuerte incremento de la banda de 2.4 eV indica que algunos de los defectos creados por la indentación son los mismos que los relacionados con las vacantes de oxígeno detectados en los escalones de crecimiento de estas muestras, así como en las cerámicas pulidas, recocidas [33,99] o irradiadas [24,25,28-30] de este mismo material. Bobrov y col. [139] sostienen que la microdureza de los monocristales de YBCO y su leve dependencia de la temperatura indica que el proceso de microplasticidad asociado al campo inhomogéneo de tensiones inducido por la indentación está gobernado por la generación y el movimiento de defectos puntuales. Las vacantes de oxígeno tienen un papel muy significativo en dicho proceso, y aunque no se excluye la posible nucleación de dislocaciones cerca de la indentación, la influencia de este último mecanismo en la deformación es mucho menor. El papel dominante de las vacantes de oxígeno en la deformación del YBCO se ve confirmado además por la influencia que los recocidos previos en atmósfera de oxígeno tienen sobre la microdureza Vickers (H_v) de los monocristales (H_v es mayor cuanto mayor es el contenido de oxígeno). La idea de que los átomos de oxígeno contenidos en el volumen afectado por la indentación son desplazados de sus posiciones en los planos basales es apoyada por Alekseenko y col. [140], quienes formulan la hipótesis de que tales

desplazamientos son capaces de inducir una transformación de fase (ortorrómbica - tetragonal) en el superconductor. Estas observaciones confirman en cualquier caso la participación de las vacantes de oxígeno en los centros luminiscentes causantes de la banda de emisión de CL centrada en 2.4 eV.

Influencia del ataque químico en la CL del $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

Las superficies (001) de los monocristales de YBCO atacadas con ácido acético muestran la presencia de montículos alargados y pocitos de forma cuadrangular. En los casos en que existe un exceso de disolvente (atacante), la formación de pocitos de ataque depende del mayor ritmo de oxidación que caracteriza a las zonas en las que existen defectos. Sin embargo, si la cantidad de disolvente es la justa para mantener un ritmo constante de oxidación de la superficie en las zonas con defectos, dicho ritmo de oxidación puede superar al de disolución, formándose montículos en vez de pocitos. En el caso de monocristales de YBCO orientados según el eje c y atacados con ácido acético, Lin y col. [96] estimaron una la velocidad de ataque a lo largo de la superficie de 3.2 $\mu\text{m/h}$, el triple que la velocidad de ataque a lo largo de una dislocación. Estos y otros autores, e.g. [141], observaron pocitos cuadrangulares muy similares a los mostrados en las imágenes de secundarios de las figuras 3.21 y 3.22, y asociaron los mismos a puntos de emergencia de dislocaciones helicoidales. Las correspondientes imágenes de CL revelan una emisión particularmente intensa en los pocitos de ataque así como en los montículos. Mientras los espectros adquiridos en estos últimos muestran un predominio de la banda azul de 2.8 eV, la banda verde centrada en 2.4 es la emisión dominante en los obtenidos en los pozos. Los campos de tensiones existentes alrededor de las dislocaciones inducen en el YBCO la aparición de vacantes de oxígeno en las posiciones O(4) de las cadenas Cu-O, y favorecen el movimiento de los átomos de oxígeno entre estas posiciones y las O(5) intersticiales [142]. Así pues, los resultados de CL obtenidos en los monocristales atacados constituyen una prueba añadida de la vinculación de la banda verde al desorden en la subred de oxígeno de este superconductor. Resulta por contra más difícil determinar el origen de los montículos longitudinales. El hecho de que recorran la superficie sin aparentemente seguir ninguna dirección cristalográfica concreta, sugiere que dichos montículos se han formado alrededor de algunas inhomogeneidades superficiales preexistentes en los monocristales.

Los espectros adquiridos a varias temperaturas en áreas extensas de las muestras atacadas (figura 3.24) presentan dos novedades destacables en relación a los obtenidos hasta ahora en las cerámicas y monocristales de YBCO. La primera es la intensa banda centrada en 1.70 eV, cuyo peso disminuye al aumentar la temperatura. Esta emisión no aparece en ninguno de los espectros de los pocitos de ataque y tampoco en los adquiridos en los montículos. Una banda centrada en la misma posición fue observada en muestras de Cu_2O [143,144], y atribuida a vacantes de oxígeno en este compuesto. Las imágenes de electrones secundarios muestran que gran parte del relieve original fue eliminado por el ataque, por lo que parece posible que el ácido acético dejara al descubierto óxido de cobre, o bien contenido en el fundido inhomogéneo sobre el cual está depositado el cristal, o bien atrapado en su interior durante el proceso de solidificación. La segunda novedad viene dada por el carácter dominante de la banda azul de 2.8-2.9 eV, que permite apreciar claramente la disminución de su intensidad con el aumento de la temperatura. No se observa resuelta la emisión verde de 2.4 eV, que parece quedar englobada en esta banda. El mayor peso de la emisión azul respecto de la banda de 2.4 eV está de acuerdo con la desaparición de muchas de las inhomogeneidades estructurales de los monocristales (escalones, etc.) tras el ataque químico. Por otra parte, el desplazamiento de la posición del máximo de la banda azul observado entre 90 K y 290 K, parece causado por el incremento relativo de la intensidad de las emisiones de menor energía que esta banda engloba en su interior.

CL de láminas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

Los resultados de CL obtenidos en las láminas de YBCO suponen una confirmación de los obtenidos en los monocristales de este mismo material. De nuevo la emisión catodoluminiscente aparece asociada a rasgos morfológicos concretos de las muestras, como los escalones que separan las placas que aparecen en su superficie. Análogamente, los espectros de CL obtenidos en dichas zonas muestran también un refuerzo de la banda verde de 2.4 eV, aunque esta vez dicha emisión no llega a ser la más intensa. Como sucediera en el caso de los monocristales atacados químicamente, el menor relieve de las láminas se traduce en una mayor intensidad de la emisión azul de 2.9 eV, que domina el espectro en todo el rango de temperaturas investigado.

Estas observaciones apoyan el carácter intrínseco de la banda de 2.8-2.9 eV y no deben, sin embargo, interpretarse como una prueba de la posible naturaleza superficial de esta banda, pues es la ausencia de inhomogeneidades estructurales, a las cuales aparece asociada una intensa emisión verde de 2.3-2.4 eV, la que hace que la banda azul aparezca como la emisión dominante.

Por otro lado, la presencia en los espectros de CL de las bandas rojas centradas en 1.70 y 1.74 eV indica la existencia de Cu_2O en la lámina, aunque la debilidad de esta emisión impidió estudiar su distribución espacial en la muestra mediante la adquisición de imágenes monocromáticas de CL.

3.2 Catodoluminiscencia del $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$

En esta sección se presentan y discuten los resultados de las medidas de CL efectuadas en cerámicas y monocristales de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (Bi-2212). Al igual que en el caso del YBCO, algunas muestras fueron sometidas a tratamientos de irradiación electrónica en el SEM, deformación mecánica o ataque químico con el propósito de estudiar los cambios inducidos en las propiedades luminiscentes del superconductor. Siempre que resultó posible los resultados de CL fueron complementados con medidas composicionales (EDX, WDX) y de emisión de electrones secundarios.

3.2.1 Catodoluminiscencia de cerámicas de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ sin tratar.

Las muestras cerámicas investigadas se recibieron ya pulidas. Las imágenes de emisión de electrones secundarios muestran superficies relativamente planas cruzadas por líneas de diferentes grosores provocadas por el tratamiento de pulido. Un ejemplo se presenta en la figura 3.28 (a). La imagen de CL pancromática obtenida a 85 K en la misma región [figura 3.28 (b)], muestra que las zonas luminiscentes corresponden a las áreas donde el pulido deja al descubierto la estructura granular del material.

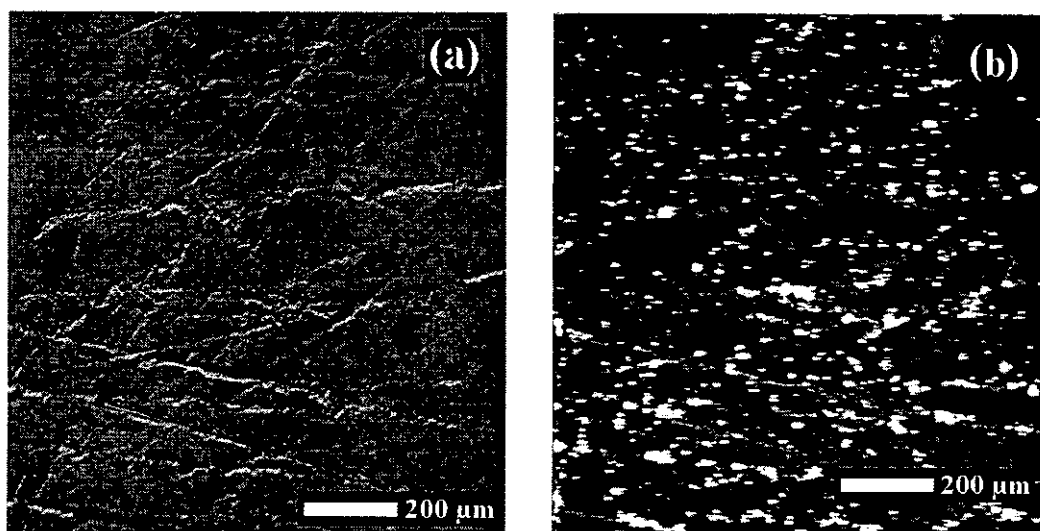


Fig. 3.28: Superficie pulida de una cerámica de Bi-2212; (a) imagen de electrones secundarios, (b) CL total.

Los microanálisis EDX efectuados en la cerámica indican una composición $\text{Bi}_{2.25 \pm 0.08} \text{Sr}_{1.46 \pm 0.05} \text{Ca}_{1.2 \pm 0.1} \text{O}_x$ (promedio de cinco medidas en áreas extensas), lo que supone

un enriquecimiento en Ba y un déficit de Sr en relación a la composición estequiométrica del compuesto. A pesar de ello, las imágenes WDX muestran una distribución catiónica homogénea, con la excepción de algunos granos, de entre 2 y 10 μm de diámetro de $(\text{Sr}_{0.6}\text{Ca}_{0.4})\text{Cu}_{2.5}\text{O}_y$ y $(\text{Sr,Ca})_{1.5}\text{Cu}_5\text{O}_y$. Dichas fases se observan cerca de los bordes de la cerámica, y son fácilmente distinguibles de la matriz puesto que muestran un contraste más oscuro que ésta en las imágenes de secundarios.

Los espectros de CL obtenidos a distintas temperaturas en una región extensa de la muestra aparecen en la figura 3.29 (a). El espectro correspondiente a un área de menor tamaño que presenta luminiscencia intensa se muestra en la figura 3.29 (b). La CL fue excitada con un potencial acelerador de 20 kV y corrientes de haz inferiores a 10 nA.

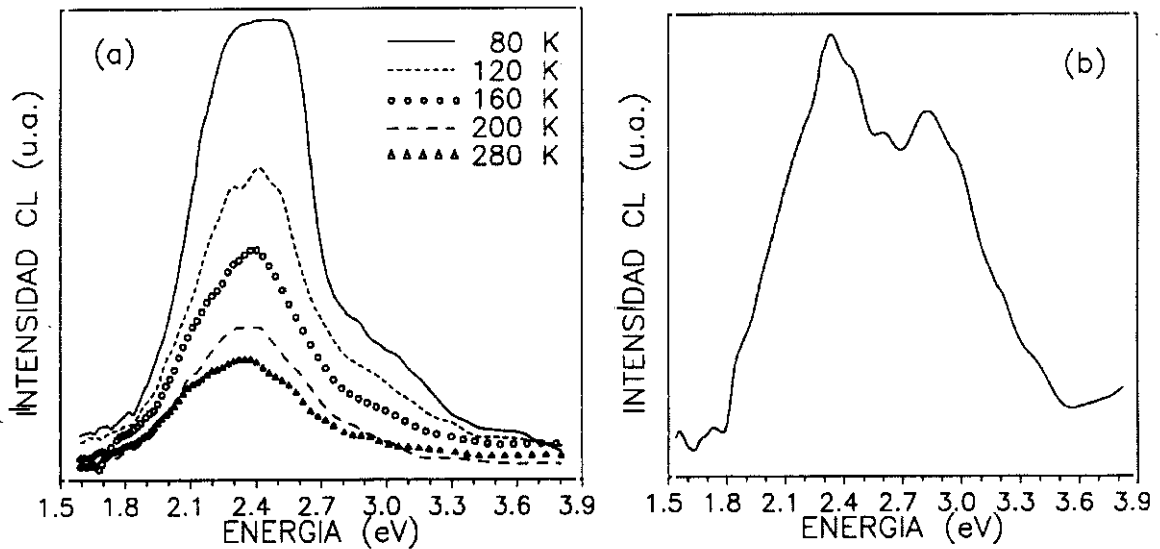


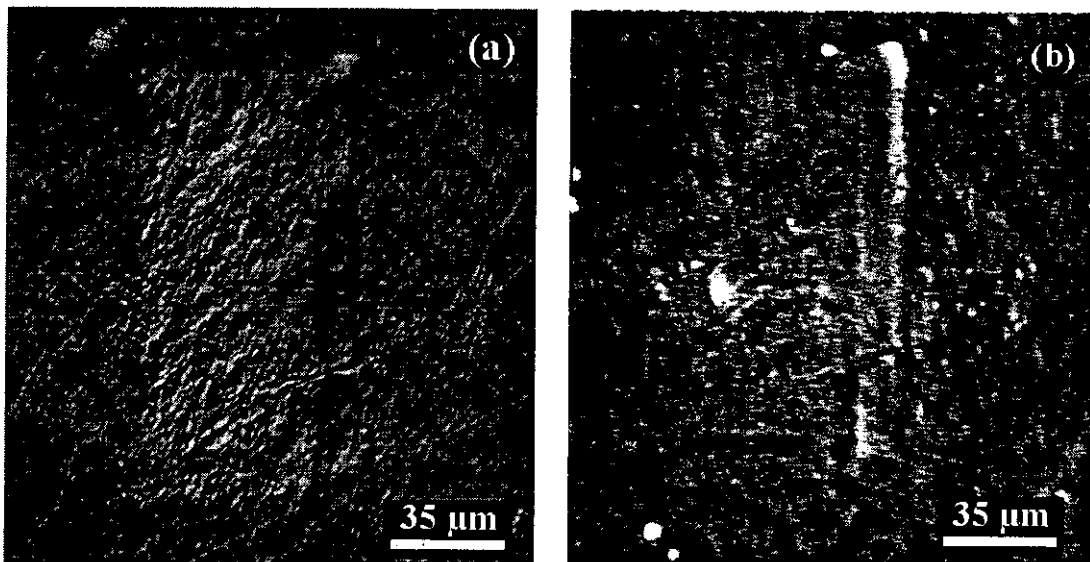
Fig.3.29: Dependencia de la temperatura de los espectros de CL adquiridos en una región extensa de una cerámica de Bi-2212 (a) y espectro obtenido en un área luminiscente de tamaño inferior (b).

La banda verde centrada en 2.4 eV domina los espectros en todo el rango de temperaturas investigado, y la banda azul aparece alrededor de 2.8 eV como un hombro de la emisión principal. La intensidad de la CL total aumenta al descender la temperatura, no observándose cambios claros en la intensidad relativa de ambas emisiones. En los espectros obtenidos en las zonas más luminiscentes la banda azul se observa en ocasiones resuelta.

3.2.2 Irradiación electrónica en el SEM de cerámicas de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$. Estudio mediante CL, emisión de electrones secundarios y microanálisis de rayos X.

Con objeto de comparar los cambios producidos por la irradiación electrónica en el YBCO con los que pudieran inducirse en el Bi-2212, algunas áreas de la cerámica fueron irradiadas en el SEM en condiciones similares a las utilizadas en el caso anterior. En esta ocasión se empleó un potencial acelerador de 30 kV y corrientes de haz superiores a 10^{-7} A. La irradiación se efectuó a temperatura ambiente durante intervalos de tiempo comprendidos entre 4 y 10 segundos.

Las imágenes de la figura 3.30 (a) y (c) corresponden a un rectángulo de $210 \times 90 \mu\text{m}^2$ y a una franja de $50 \mu\text{m}$ de anchura irradiados en las condiciones descritas durante 9 y 5 segundos respectivamente. Al igual que ocurriera en el caso de las cerámicas de YBCO, la irradiación altera la morfología de las cerámicas de Bi-2212, aumentando también la rugosidad con el tiempo de irradiación. De nuevo las imágenes de secundarios sugieren que un proceso de fundido y posterior solidificación ha sido inducido por este tratamiento. Las imágenes de CL muestran una distribución espacial inhomogénea de la emisión en las áreas irradiadas [figura 3.30 (b) y (d)].



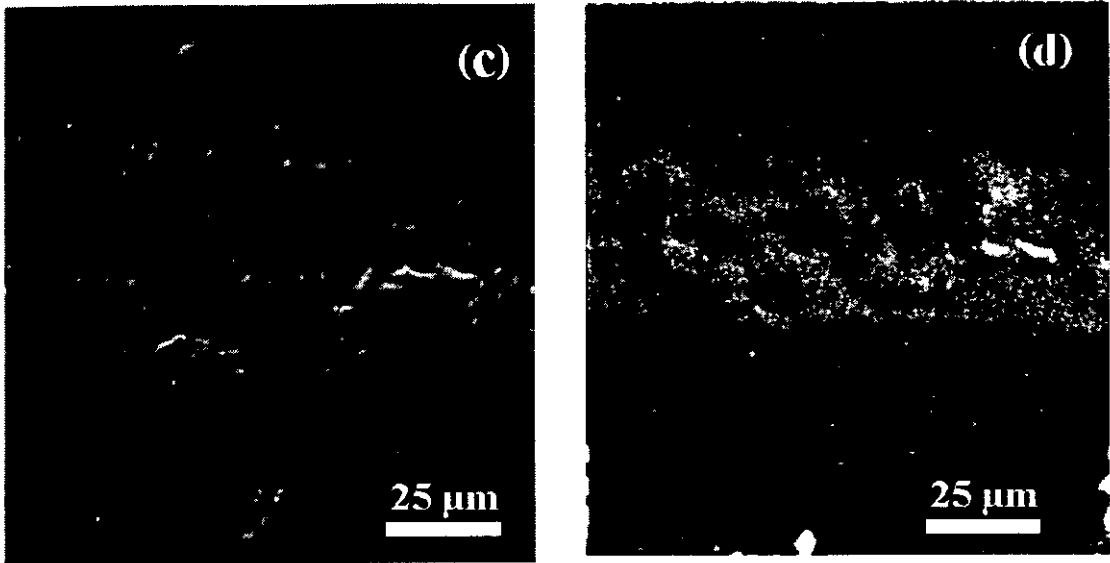


Fig.3.30: Imágenes de electrones secundarios (a) y (c), e imágenes correspondientes de CL de dos regiones irradiadas en una cerámica de Bi-2212.

Las características de los espectros de CL obtenidos en el interior de las zonas irradiadas dependen de la posición en la que fueron adquiridos. Los de la figura 3.31 se obtuvieron en dos lugares distintos del rectángulo mostrado en la figura 3.30 (a). En ambos espectros la emisión principal corresponde a la banda verde, centrada en 2.35 eV, pero en uno de ellos puede observarse como la emisión se ensancha a derecha e izquierda de ésta, con picos centrados alrededor de 2.15 y 2.90 eV.

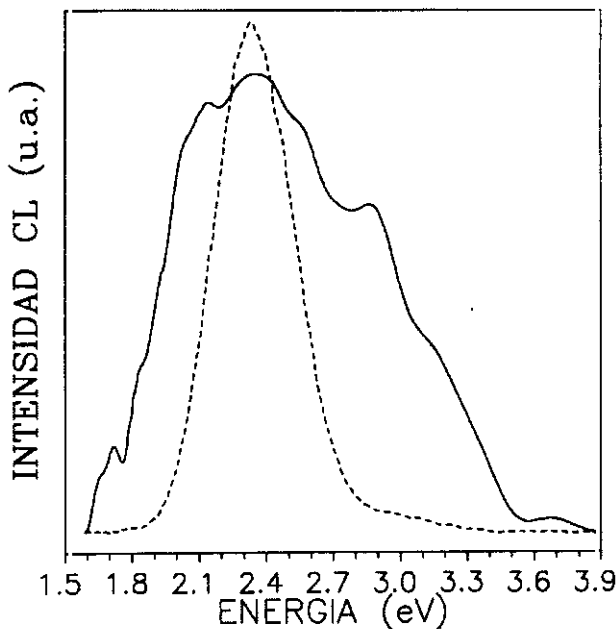


Fig.3.31: Espectros de CL obtenidos a 85 K en dos zonas del rectángulo irradiado mostrado en la figura 3.29 (a).

Las imágenes composicionales obtenidas mediante WDX en las zonas irradiadas muestran una distribución espacial homogénea de Sr y Cu, siendo los contenidos de estos elementos en dichas zonas los mismos que en el material no irradiado. Por contra, estas mismas imágenes muestran un menor contenido de Bi y una distribución inhomogénea de Ca en dichas regiones irradiadas. Un ejemplo se presenta en la figura 3.32, correspondiente a la franja (marcada con líneas negras) mostrada en la figura 3.30 (c).

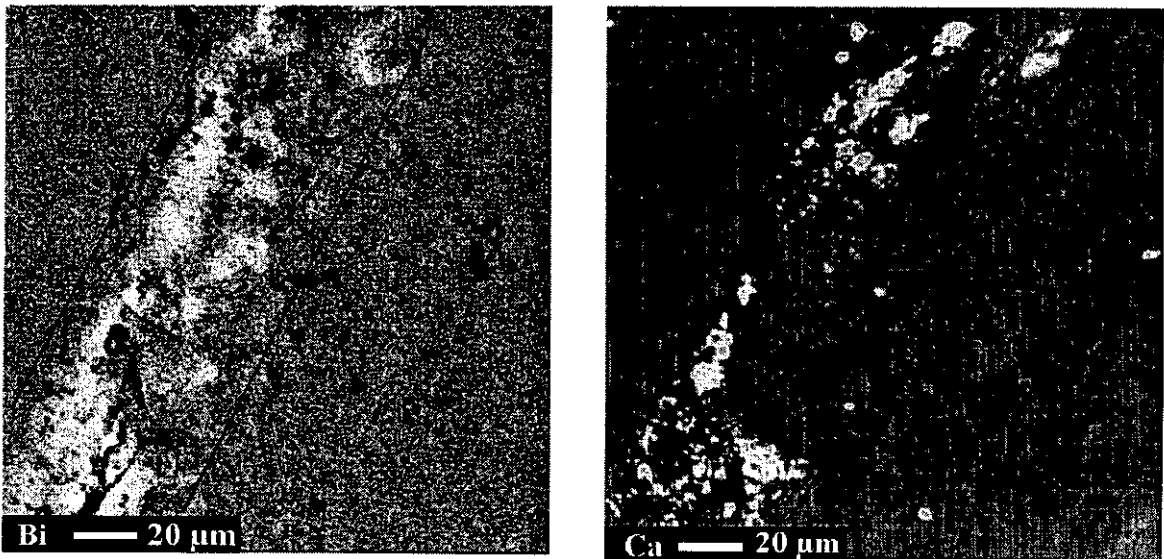
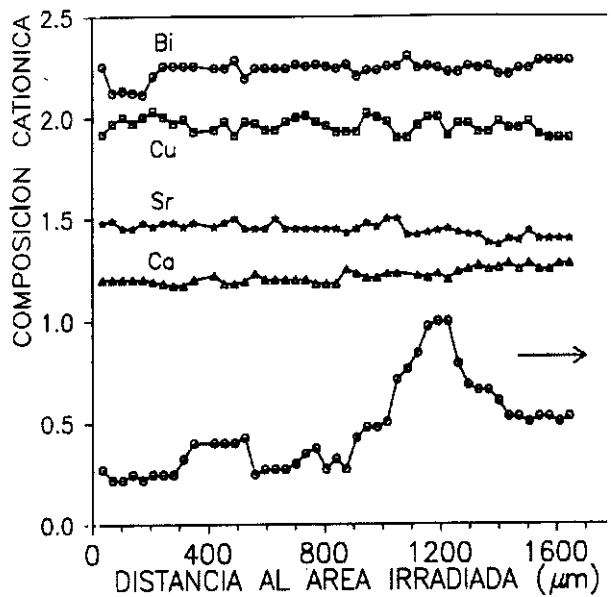


Fig.3.32: Imágenes composicionales de Bi y Ca obtenidas mediante WDX en la franja irradiada mostrada en la figura 3.29 (a). Los tonos más oscuros corresponden a un mayor contenido del catión.

En lo que se refiere a la EES, los valores de δ medidos en el interior de las áreas irradiadas fueron siempre mayores que el medido fuera de las mismas, que resultó además ser constante. La variación de δ presenta una distribución espacial diferente de la de los cambios de composición de los cationes, pues se extiende a mayor distancia desde los límites de las regiones irradiadas. Así se muestra en la figura 3.33, en la que aparecen los valores de la composición catiónica y de δ medidos en función de la distancia a la franja irradiada de la figura 3.30 (c). δ aumenta desde el borde de la banda irradiada y después de alcanzar un máximo a una distancia de unas 1200 μm , decrece hasta llegar al valor estable característico del material no irradiado. En esta misma zona no se observan alteraciones en la composición catiónica.



δ (u.a.)

Fig.3.33: Composición catiónica, determinada mediante EDX, y tasa de emisión de electrones secundarios (δ) medidos en función de la distancia a la franja irradiada mostrada en la figura 3.30 (c). Las medidas se realizaron en intervalos de 35 μm .

Por otra parte, la intensidad de la CL visible aumenta en una región, denominada desde ahora región A, comprendida entre 300 y 600 μm de la misma franja irradiada. En ella la estequiometría catiónica original de la cerámica también se conserva. La figura 3.34 presenta las imágenes de secundarios y CL pancromática obtenidas en esta región. En dichas micrográficas puede apreciarse que la distribución de la intensidad de CL no se corresponde con la morfología observada en la imagen de electrones secundarios.

Los espectros adquiridos a 85 K en la región A y en la franja irradiada (figura 3.35) muestran una apariencia similar. La banda verde centrada en 2.40 eV domina el espectro y la banda azul aparece como un hombro centrado cerca de 2.8 eV. Con el propósito de investigar la distribución a distintas profundidades de los centros responsables de la emisión observada, se varió el voltaje acelerador del haz de electrones del SEM entre 12 y 25 kV, lo que corresponde a rangos de penetración comprendidos entre 0.8 y 2.8 μm (ver tabla 2.2). A excepción del esperado descenso de la intensidad de la CL al descender el potencial acelerador, no se observaron cambios en relación a los espectros mostrados en la figura 3.35.

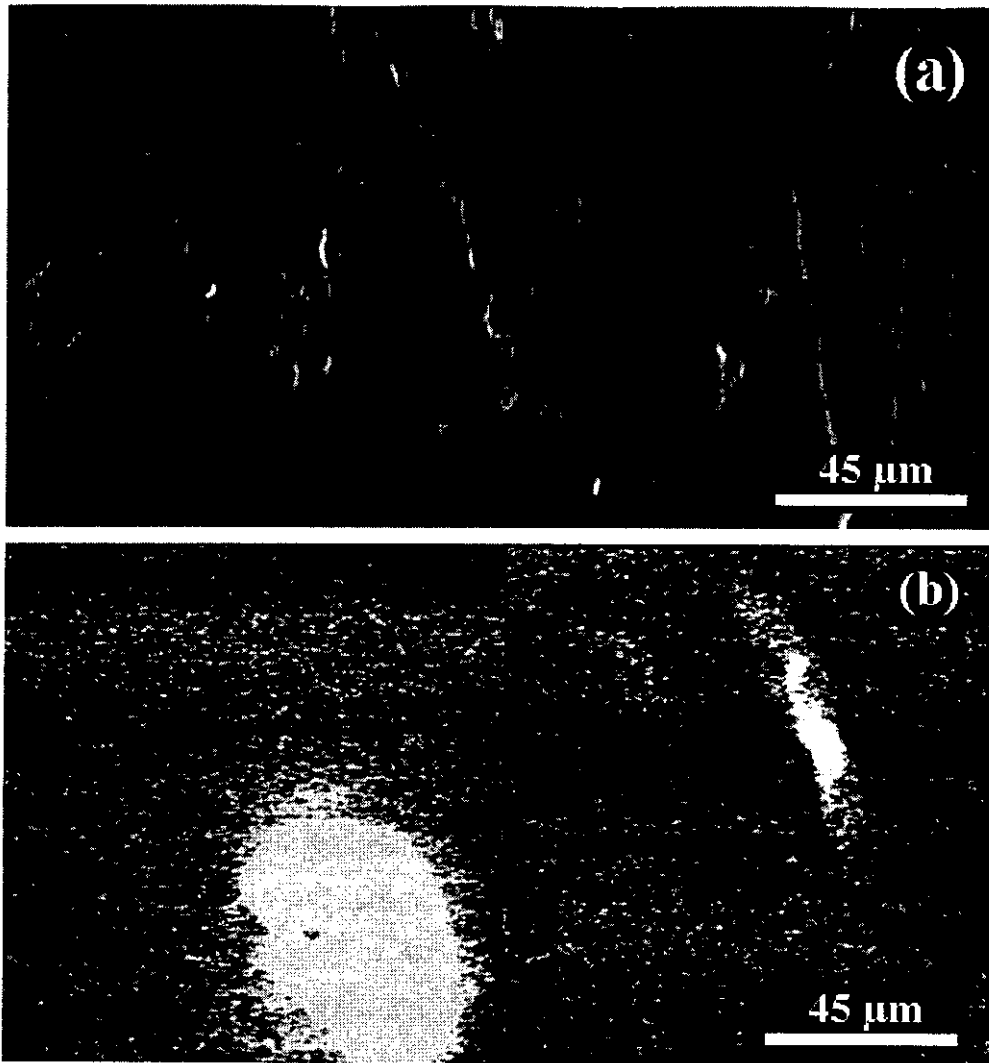


Fig.3.34: Imagen de electrones secundarios (a) y CL total a 85 K (b) de la región A.

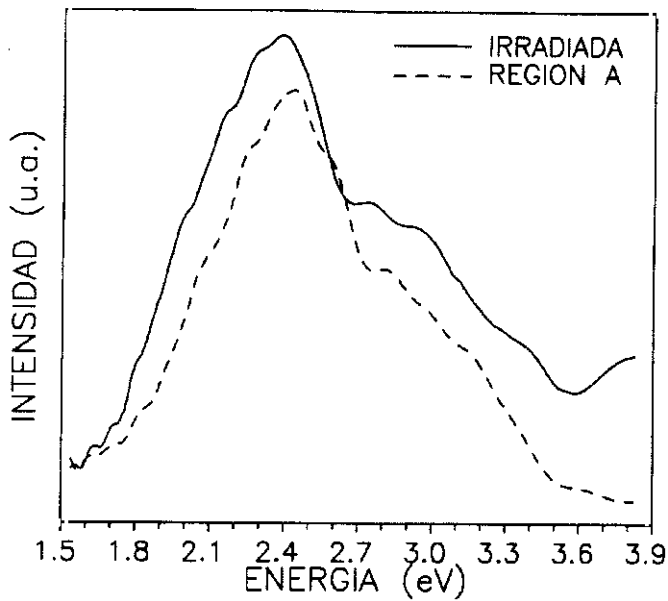


Fig.3.35: Espectros de CL obtenidos a 80 K en la región A y en la franja irradiada.

3.2.3 Catodoluminiscencia de monocristales de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_x$. Influencia de la deformación plástica.

Las muestras investigadas fueron crecidas a partir del fundido de los precursores. Los espectros de CL obtenidos a diferentes temperaturas en una región extensa de uno de los monocristales se muestran en la figura 3.36. La CL fue excitada con un potencial acelerador de 20 kV, observándose la emisión en el intervalo comprendido entre 1.8 y 3.4 eV.

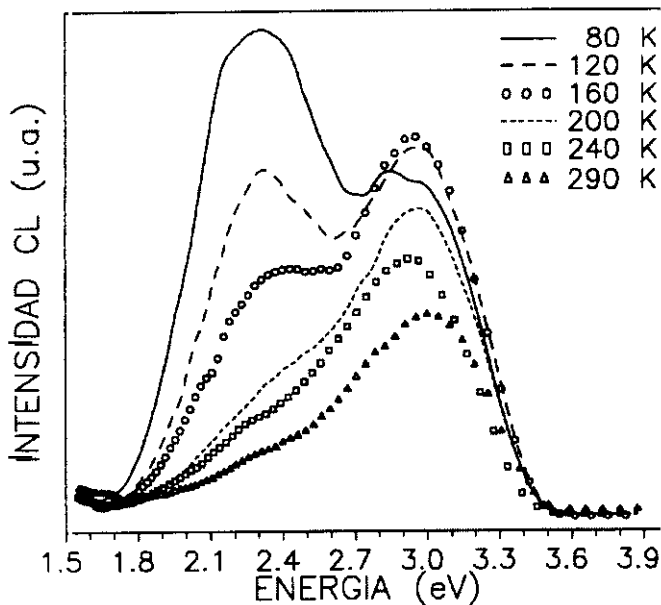


Fig.3.36: Dependencia con la temperatura de los espectros de CL representativos de los cristales de Bi-2212 desde un punto de vista macroscópico.

A 80 K aparecen resueltas las bandas azul y verde, centradas en 2.95 y 2.35 eV respectivamente. Además de un descenso de la intensidad de la CL total, se observa que ambas bandas siguen un comportamiento opuesto al aumentar la temperatura. En efecto, un incremento de temperatura favorece el crecimiento de la banda azul mientras que disminuye el peso relativo de la emisión verde, la cual aparece como un hombro de la primera desde aproximadamente 180 K. Los espectros adquiridos en regiones extensas muestran la misma apariencia y dependencia de la temperatura en todos los monocristales investigados. No se observaron cambios en los espectros de CL de este tipo de regiones o de áreas de menor tamaño al variar el potencial acelerador del haz entre 12 y 25 kV.

Los microanálisis EDX efectuados en las muestras indican un ligero enriquecimiento en Bi y Cu, así como una pequeña deficiencia de Ca y Sr en relación a la estequiometría 2:2:1:2, como muestran los valores que aparecen en la tabla 3.1. No

obstante, las imágenes composicionales obtenidas mediante WDX muestran una distribución espacial muy homogénea de todos los cationes.

Tabla 3.1. Composición catiónica de los monocristales de Bi-2212 investigados. Cada valor de la tabla corresponde al promedio de seis medidas efectuadas en diferentes áreas de $200 \times 250 \mu\text{m}^2$.

MUESTRA	Composición catiónica ± 0.1			
	Bi	Sr	Ca	Cu
# 1	2.1	2.0	0.9	2.0
#2	2.1	1.9	0.9	2.1
#3	2.0	1.9	1.0	2.1

La única excepción a esta homogeneidad se encuentra en algunas zonas de uno de los monocristales, en las que pueden apreciarse partículas de forma esférica cuyo diámetro varía entre 1 y $5 \mu\text{m}$ [figura 3.37 (a)]. Los microanálisis EDX efectuados en las partículas de mayor tamaño muestran que se trata de material rico en Bi y pobre en Sr. La composición promedio medida en diez de estas esferas es: Bi 2.4 ± 0.1 Sr 1.7 ± 0.1 Ca 0.92 ± 0.08 Cu 2.02 ± 0.06 O_x. La imagen de CL total correspondiente [figura 3.37 (b)], muestra que tales partículas son fuertemente luminiscentes.

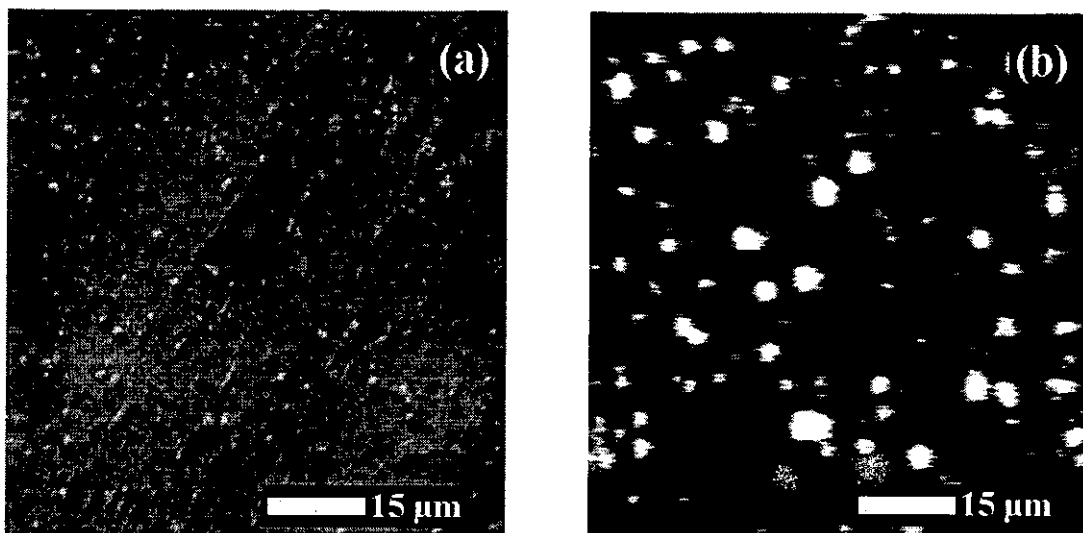


Fig. 3.37: Partículas esféricas observadas en la superficie de uno de los monocristales de Bi-2212 investigados. (a) Imagen de emisión de electrones secundarios, (b) imagen de CL pancromática.

El espectro obtenido a 80 K en una de las esferas aparece en la figura 3.38. La banda verde, centrada en 2.40 eV, es la emisión dominante. Las imágenes monocromáticas de CL tomadas a diferentes longitudes de onda sólo muestran cambios en la intensidad de la emisión, pero no en la distribución de la luminiscencia. Puede por tanto descartarse la posibilidad de que el espectro mostrado en la figura 3.38 estuviese integrado por emisiones asociadas a distintos tipos de partículas esféricas.

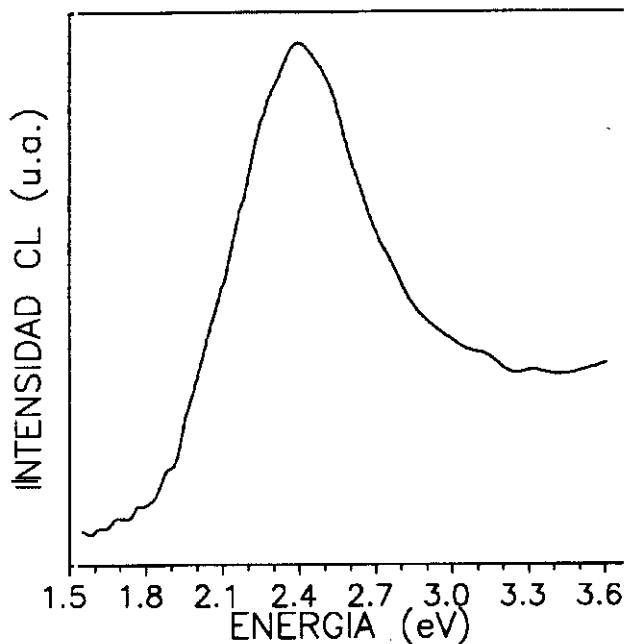


Fig.3.38: Espectro de CL adquirido a 80 K en una de las partículas esféricas mostrada en la figura 3.36.

Las imágenes de electrones secundarios de los monocristales muestran la existencia de regiones con diferentes morfologías. Algunas áreas, como la que aparece en la figura 3.39 (a), presentan superficies relativamente planas, mientras que en todas las muestras pueden observarse regiones con escalones de crecimiento paralelos [figura 3.40 (a),(c)]. En las imágenes de CL adquiridas en estas regiones [figuras 3.39 (b) y 3.40 (b),(d)] se observa, a semejanza de los monocristales de YBCO, una distribución inhomogénea de la luminiscencia relacionada con algunos de los rasgos topográficos mostrados en las imágenes de secundarios. De nuevo, los escalones que separan las terrazas corresponden a las zonas en las que la emisión de CL es más intensa. Las comprobaciones descritas en la sección anterior permiten descartar que el contraste observado sea un efecto topográfico.

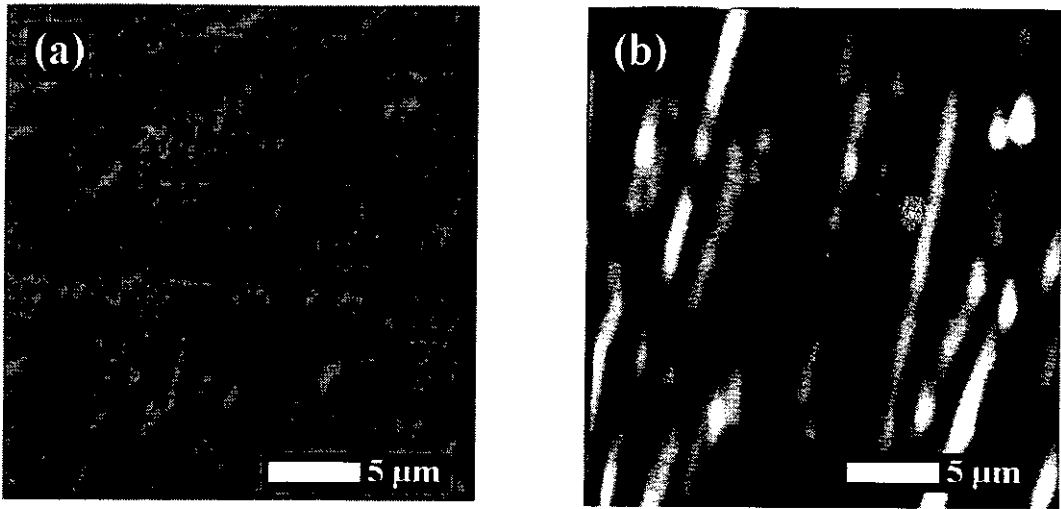


Fig.3.39: Imágenes de electrones secundarios (a) y CL total a 80 K de una superficie plana de un monocristal de Bi-2212.

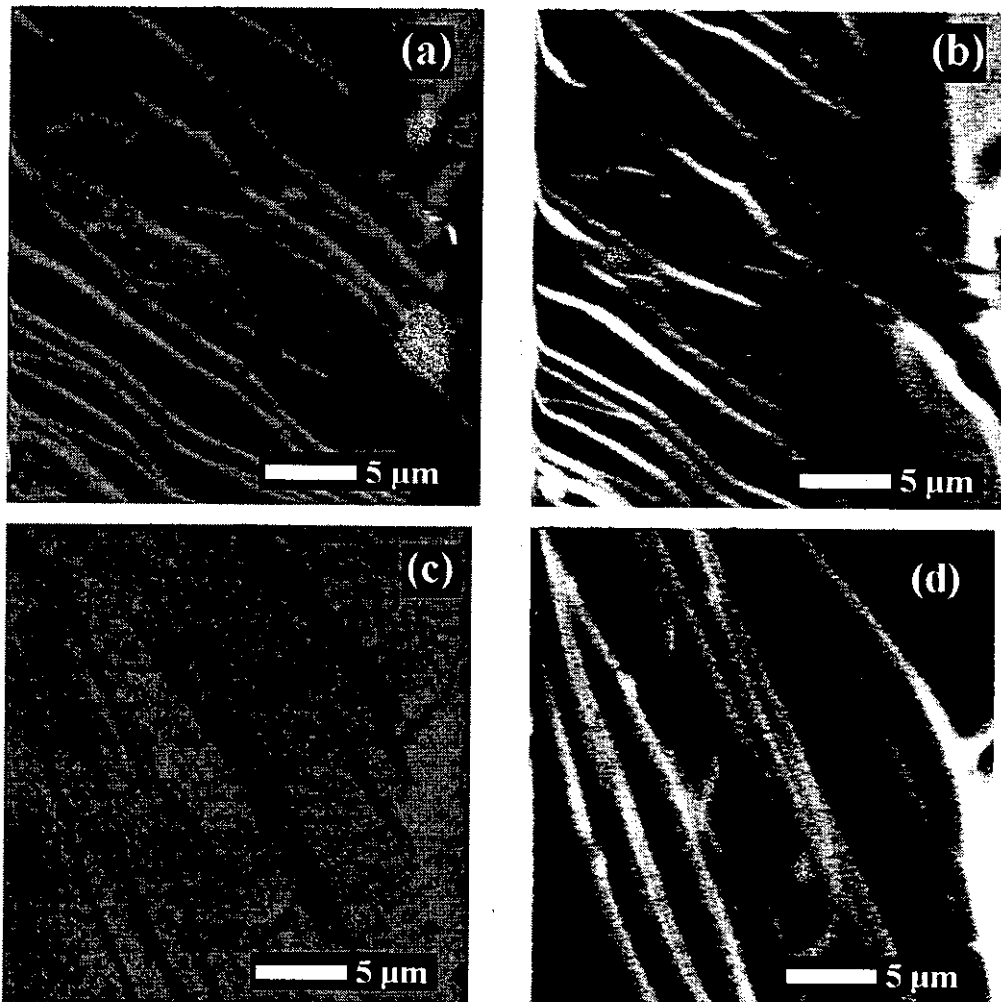


Fig.3.40: Escalones de crecimiento de dos monocristales de Bi-2212. (a), (c) Imágenes de electrones secundarios; (b), (d) imágenes de CL pancromática a 80 K.

En la figura 3.41 se muestra el espectro de CL obtenido a 80 K en la zona plana mostrada en la figura 3.39. La banda verde está centrada en 2.35 eV y la azul se observa como un hombro alrededor de 2.8 eV.

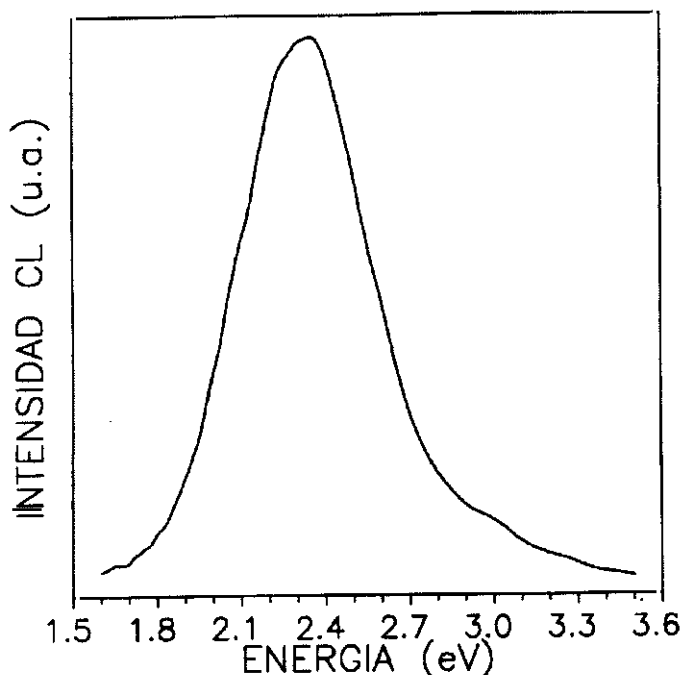


Fig.3.41: Espectro de CL adquirido a 80 K en la región mostrada en la figura 3.39.

Los espectros adquiridos en los escalones luminiscentes dependen ligeramente de la zona considerada, pero muestran siempre una emisión de gran anchura centrada alrededor de 2.6 eV (figura 3.42). El carácter compuesto de dicha emisión se aprecia con claridad en algunos de estos espectros, como el de la figura 3.42 (b), en el que pueden observarse resueltos dos picos en 2.40 eV y 2.55 eV, además de la banda azul centrada en 2.95 eV. Los microanálisis efectuados en los escalones muestran una composición catiónica muy similar a la de las regiones extensas de los monocristales (tabla 3.1). Por ejemplo, la composición medida en los escalones que se muestran en la figura 3.40 (a) y (c) fue $\text{Bi}_{2.1}\text{Sr}_{1.9}\text{Ca}_{1.1}\text{Cu}_{1.9}\text{O}_x$ y $\text{Bi}_{2.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{0.9}\text{Cu}_{2.1}\text{O}_x$ respectivamente.

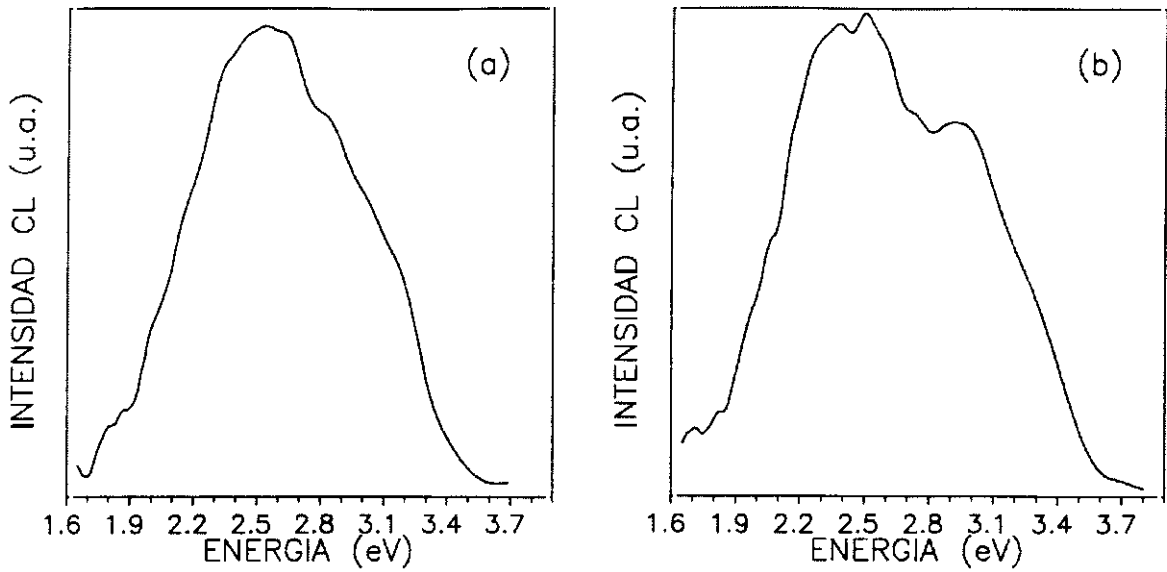
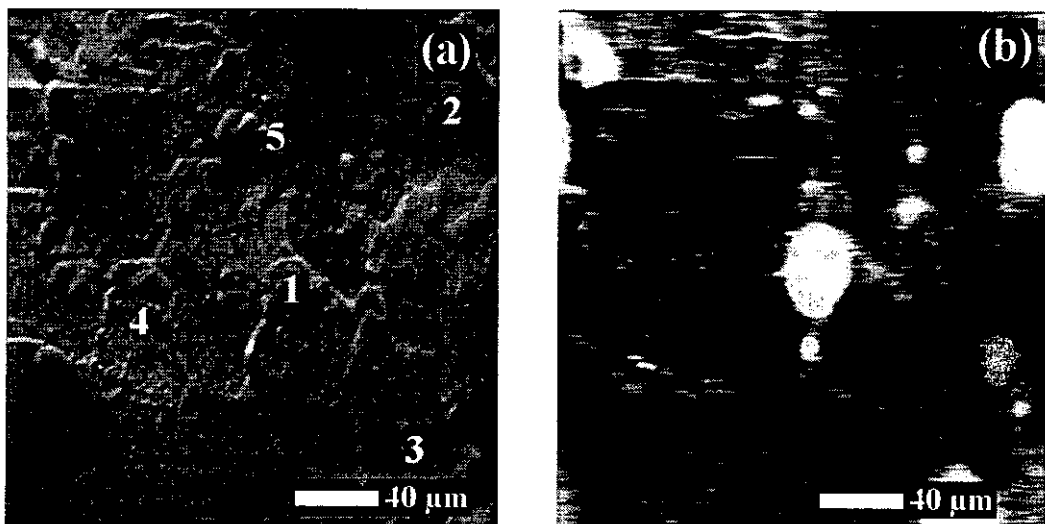
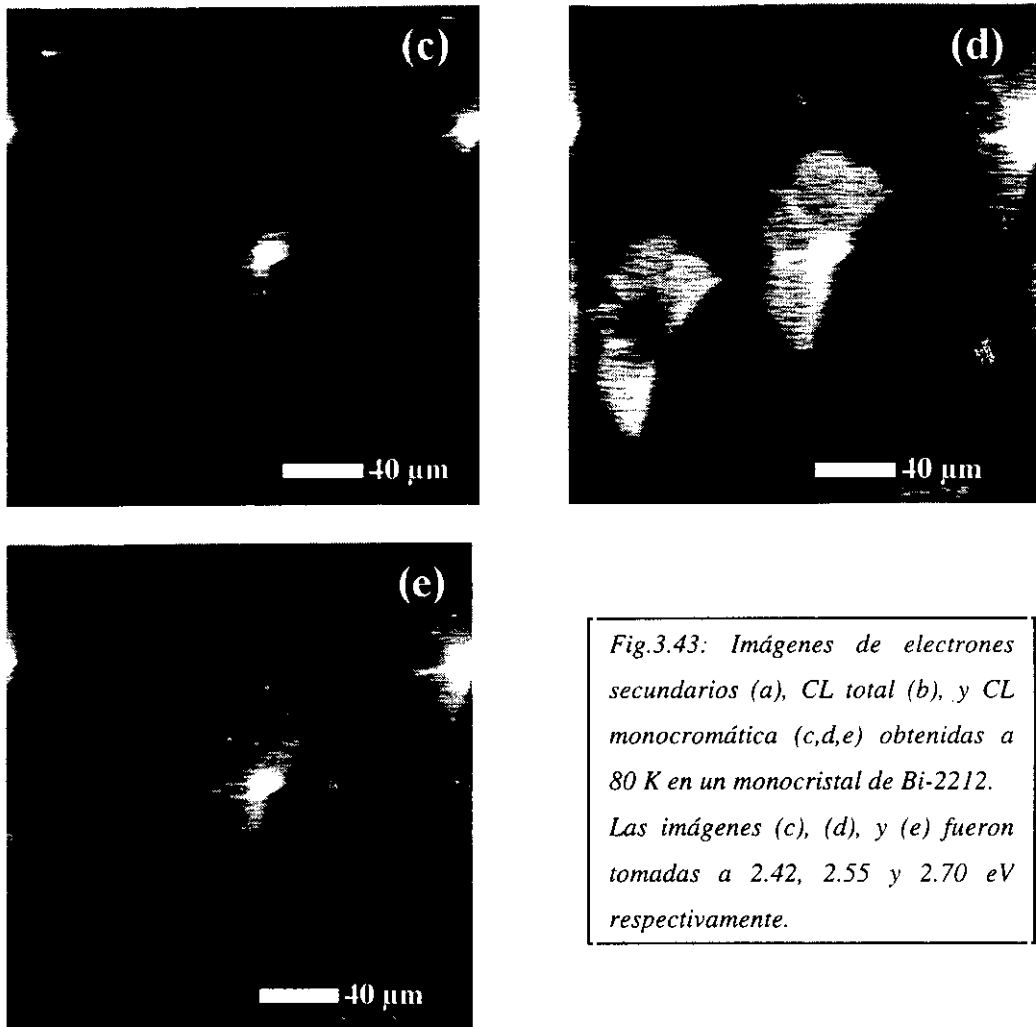


Fig.3.42: Espectros de CL obtenidos a 80 K en los escalones mostrados en la figura 3.39. El espectro (a) corresponde a los escalones de la imagen 3.40 (a) y el (b) a los de la 3.40 (c).

En ciertas ocasiones fue posible la obtención de imágenes monocromáticas de CL, que permitieron asociar algunos de los picos observados en los espectros con áreas luminiscentes concretas. Un ejemplo se muestra en la figura 3.43. Los números que aparecen en la imagen de electrones secundarios marcan las posiciones de las zonas luminiscentes cuya composición fue analizada mediante EDX.





Los espectros adquiridos a distintas temperaturas en la región mostrada en la figura anterior aparecen en la figura 3.44. A 80 K la intensidad de la emisión es máxima en 2.55 eV, observándose dos hombros alrededor de 2.42 y 2.70 eV. En las correspondientes imágenes monocromáticas [figura 3.43 (c-e)] puede apreciarse que algunas zonas luminiscentes aparecen siempre, con mayor o menor contraste, mientras que otras están ausentes en alguna de estas micrografías, como la que se observa a la izquierda de las figuras 3.43 (d) y (e) pero no en la 3.43 (c).

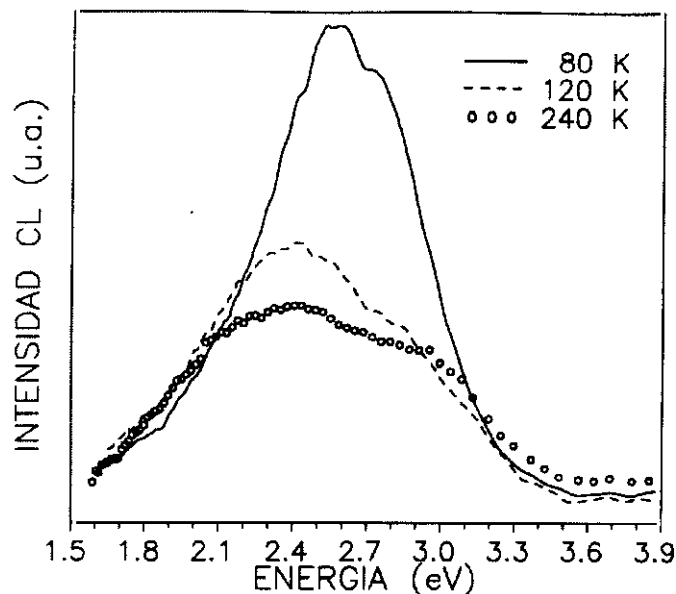


Fig.3.44: Espectros de CL obtenidos a diferentes temperaturas en la región mostrada en la imagen 3.43 (a).

Los resultados de los microanálisis efectuados en las zonas marcadas en la imagen 3.43 (a) se muestran en la tabla 3.2. A excepción de la región #5, donde se observa un bajo contenido de Sr, no se aprecian desviaciones significativas de la composición estequiométrica.

Tabla 3.2. Composición catiónica, determinada mediante EDX, de las zonas marcadas en la figura 3.43 (a).

<u>REGIONES</u>				
<u>MARCADAS</u>	Composición catiónica ± 0.1			
	Bi	Sr	Ca	Cu
# 1	2.1	1.9	1.0	2.0
#2	2.1	1.8	1.1	2.0
#3	2.0	2.0	1.2	1.8
#4	2.1	1.9	0.9	2.1
#5	2.2	1.7	1.1	2.0

Siguiendo el mismo procedimiento que en el caso de los monocristales de YBCO, se realizaron indentaciones Vickers en algunos monocristales de Bi-2212 con objeto de estudiar los efectos de la deformación plástica sobre la CL del superconductor. Las cargas aplicadas fueron de 50 y 100 g. La imagen de electrones secundarios de una de estas

indentaciones se muestra en de la figura 3.45 junto con su correspondiente imagen de CL. En este caso la emisión del área deformada aparece concentrada en el perímetro y el centro de la huella producida en la superficie por dicha indentación.

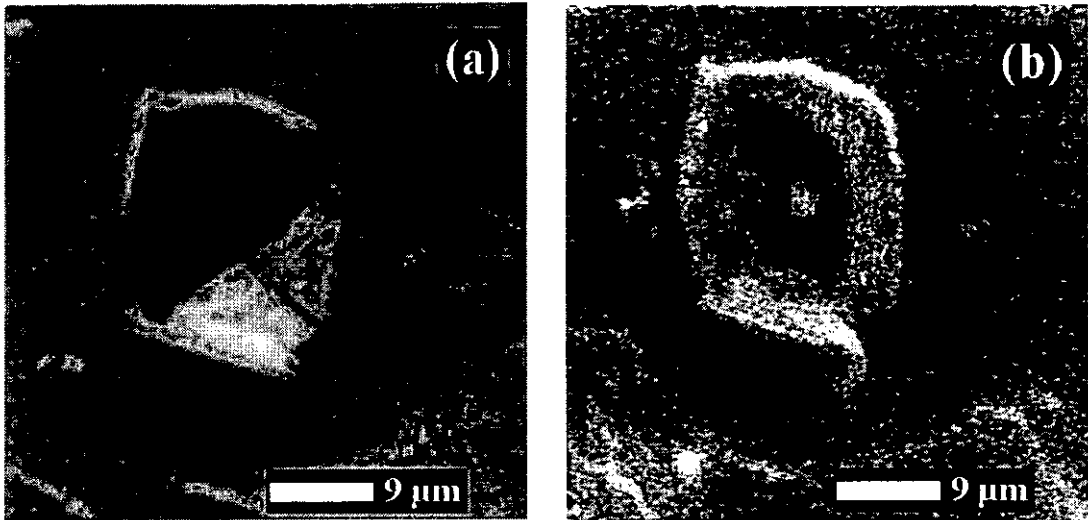


Fig.3.45: Indentación Vickers realizada en un monocristal de Bi-2212 aplicando una carga de 100 g. (a) Imagen de emisión de electrones secundarios, (b) CL total a 85 K.

Sin embargo, en otras ocasiones se observa un mayor contraste en algunas zonas próximas a las indentaciones, como ocurre en el caso de la región mostrada en la figura 3.46. En la parte superior e inferior de la imagen de electrones secundarios [figura 3.46(a)], aparecen las huellas de dos indentaciones de 50 y 100 g. respectivamente. En la imagen de CL [figura 3.46(b)], puede observarse que la emisión se distribuye básicamente a lo largo de una estrecha región situada a la derecha de las mismas, y es especialmente intensa en las proximidades de la indentación asociada a la mayor carga aplicada. Este contraste tampoco puede atribuirse a un efecto topográfico, pues variando en el SEM la orientación de la muestra respecto del fotomultiplicador se obtuvieron imágenes de CL idénticas.

Los espectros adquiridos a 85 K en las áreas deformadas (figura 3.47) muestran una banda compuesta cuya anchura depende de la zona considerada, pero cuyo máximo de emisión aparece siempre centrado entre 2.60 y 2.65 eV. En el espectro obtenido en la indentación mostrada en la figura 3.45, pueden observarse además otros tres máximos en 1.75 eV, 2.35 eV y 2.90 eV. Estos dos últimos corresponden respectivamente a una de las componentes de la banda verde y a la banda azul. En el espectro adquirido en la franja brillante mostrada en la figura 3.46 (b) se observa claramente también la emisión azul,

mientras que la componente en 2.35 eV es mucho menos intensa y queda englobada en la banda centrada en 2.62 eV. No se observa en esta ocasión la emisión centrada en 1.75 eV que aparecía en el espectro anterior.

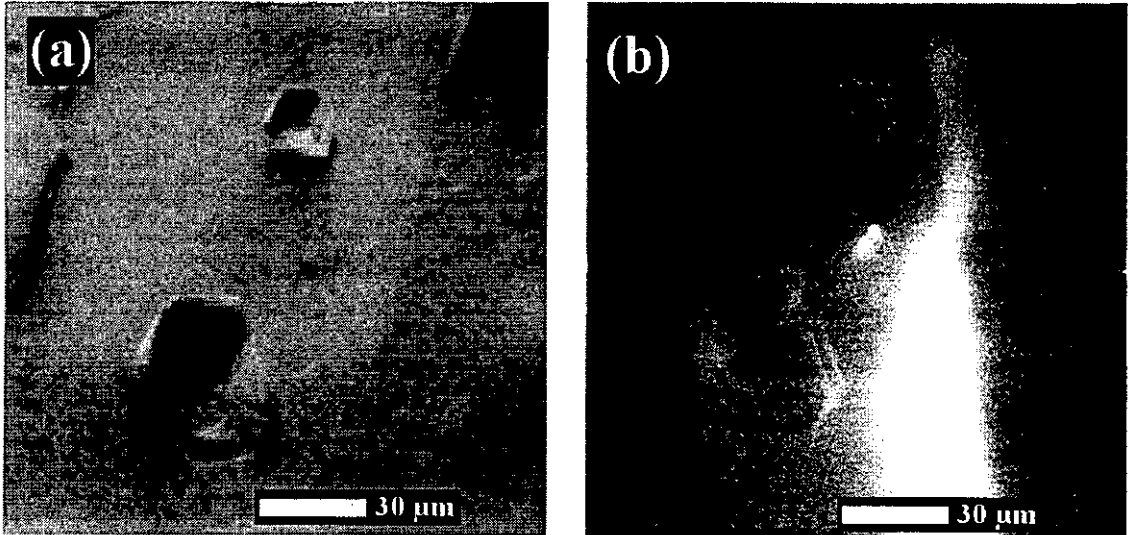


Fig.3.46 Imágenes de emisión de electrones secundarios (a) y CL total a 85 K (b) mostrando dos indentaciones realizadas en un monocristal de Bi-2212 aplicando cargas de 50 y 100 g.

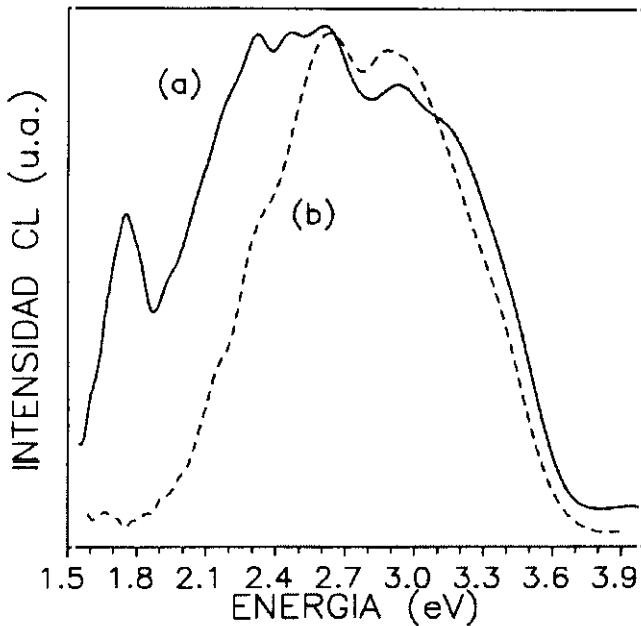


Fig.3.47: Espectros de CL a 85 K de áreas deformadas por indentaciones Vickers. (a) Espectro adquirido en la huella de la indentación mostrada en la figura 3.45. (b) Espectro obtenido en la franja brillante mostrada en la figura 3.46.

3.2.4 Catodoluminiscencia de monocristales de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ atacados químicamente.

El ataque químico se realizó sumergiendo las muestras durante 30 segundos en una disolución de $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ destilada en la proporción 1:25. Estudios previos [145] realizados en monocristales de Bi-2212 crecidos por técnicas de flujo han demostrado la idoneidad de este atacante para revelar puntos de emergencia de dislocaciones y faltas de apilamiento. La presencia de estos defectos ha sido respectivamente asociada en dichos estudios a la aparición en las muestras de pocitos de ataque y estriaciones lineales. En nuestro caso la superficie de los monocristales atacados presenta la topografía mostrada en la imagen de secundarios que aparece en la figura 3.48. En ella se observan tanto pocitos de ataque de forma rectangular (1), que en ocasiones se superponen longitudinalmente (2), y también otros pozos de formas más redondeadas o poligonales (3).

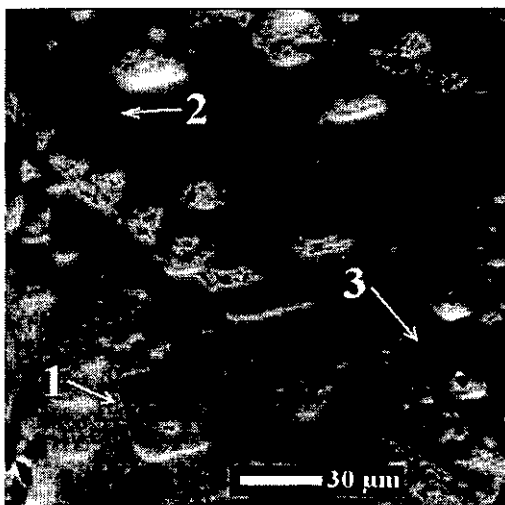


Fig:3.48: Micrografía de emisión de electrones secundarios mostrando la topografía de un monocristal de Bi-2212 atacado con ácido nítrico diluido. Los números indican la posición de los distintos tipos de pocitos de ataque que pueden observarse en esta superficie.

La morfología de dos tipos distintos de pocitos de ataque se muestra con más detalle en la figura 3.48. En la imagen 3.49 (a) aparece un pocito de forma casi cuadrangular y estructura escalonada, mientras que en la 3.49 (c) se muestra un pocito más alargado en cuyo interior se observa un núcleo elongado que podría tratarse de material que ha resistido el ataque químico. La intensidad de la emisión catodoluminiscente es mayor en aquellas regiones en las que se observa la presencia de pocitos. En las imágenes de CL obtenidas a 85 K en los pozos descritos anteriormente [figura 3.49 (b) y (d)], se aprecia como la emisión se concentra en los bordes y el centro de éstos. Esta distribución

de la luminiscencia es semejante a la observada en la imagen de CL de la indentación Vickers mostrada en la figura 3.45 (b).

La pequeña intensidad de la emisión hizo imposible, incluso a 85 K, la obtención de espectros de CL en pocitos individuales, por lo que fue necesario adquirir éstos en áreas de mayor tamaño. Por esta razón, los espectros que aparecen en la figura 3.50 corresponden en realidad a la suma de las emisiones procedentes de aproximadamente 40 pocitos de ataque de diversas morfologías. A bajas temperaturas la banda centrada en 2.45 eV domina el espectro, mientras también es posible observar la banda azul centrada en 2.85 eV. A partir de 180 K el peso relativo de ambas emisiones se iguala. La intensidad de la CL total disminuye al aumentar la temperatura desde 85 K a 200 K, aumenta en el intervalo comprendido entre 200 y 250 K y vuelve a disminuir entre 250 K y temperatura ambiente.

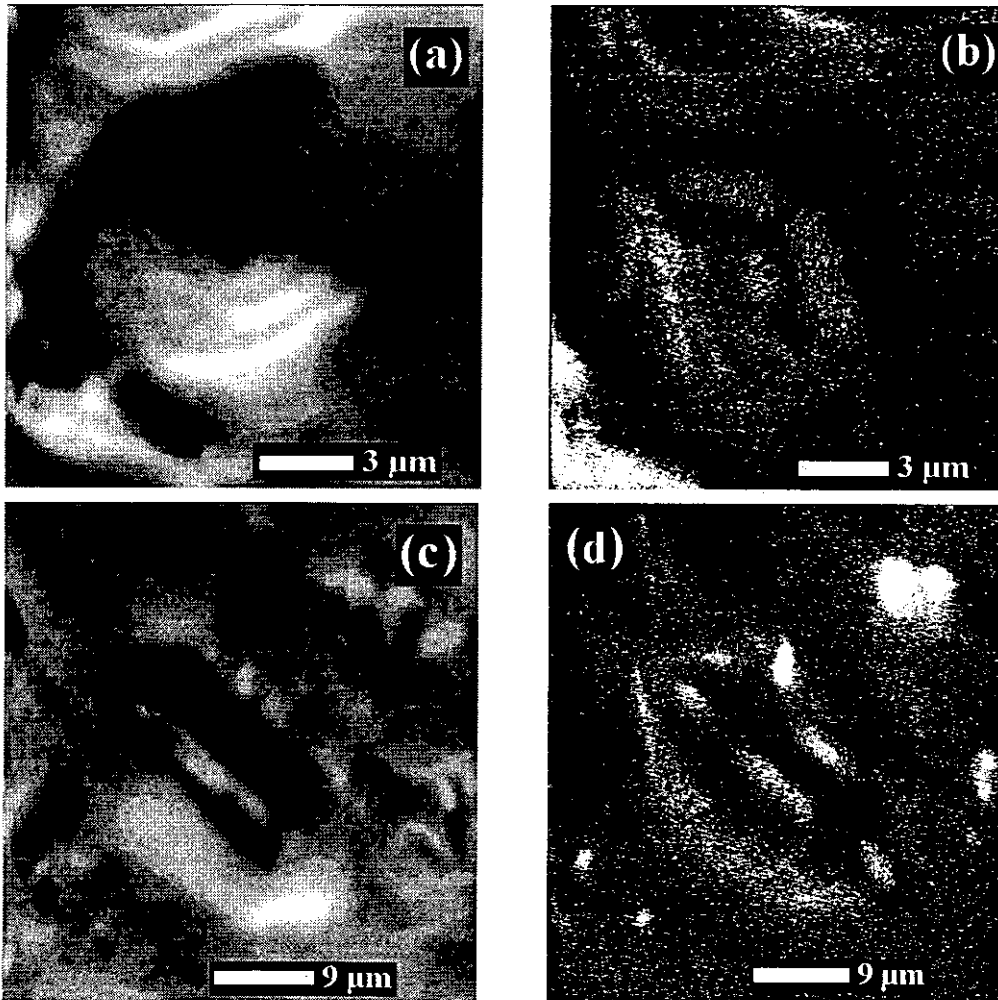


Fig.3.49: Imágenes de electrones secundarios (a),(c) y CL pancromática a 85 K (b), (d) de dos tipos de pocitos en un monocristal de Bi-2212 atacado químicamente con ácido nítrico diluido.

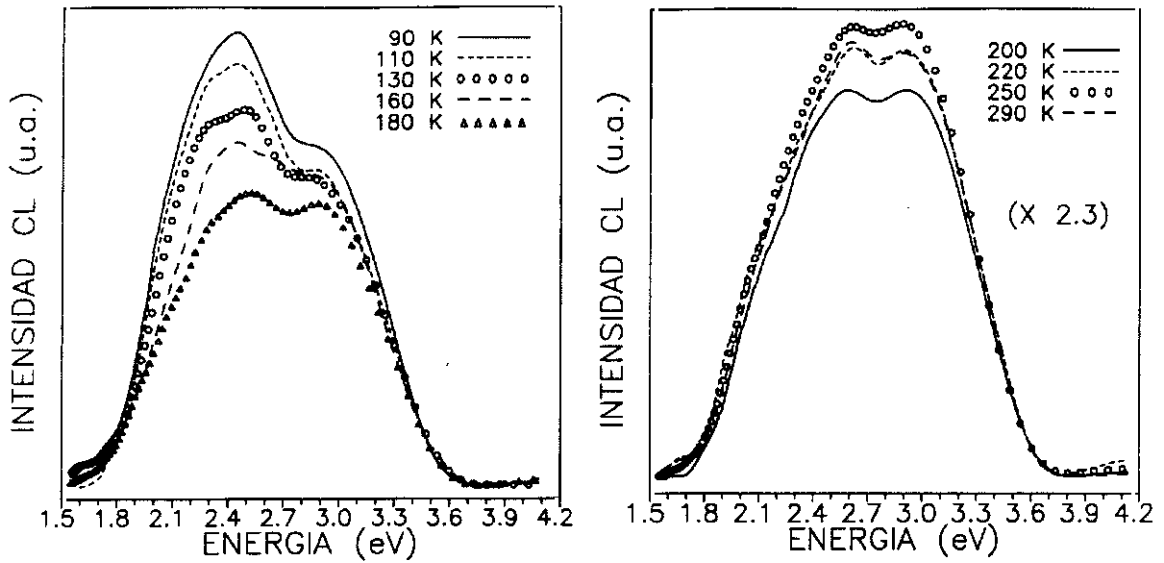


Fig.3.50: Espectros de CL obtenidos a distintas temperaturas en un área de un monocristal de Bi-2212 atacado químicamente. Los espectros corresponden a la suma de las emisiones procedentes de que unos 40 pocitos de ataque.

3.2.5 Discusión de resultados.

$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8-x}$ cerámico

La CL del Bi-2212 ha sido mucho menos estudiada que la del YBCO, y los resultados obtenidos se refieren a cerámicas [30,146] o láminas de distintos grosores [28]. Los espectros de emisión en el rango visible se caracterizan por la presencia de la banda azul de 2.8 eV, que suele extenderse hacia menores energías. La banda verde, que aparece centrada en 2.3 eV, se observa resuelta y como la emisión de mayor intensidad solamente en muestras cerámicas recocidas en vacío o sometidas a irradiación electrónica en el SEM [30]. Lo mismo puede afirmarse de los espectros de PL obtenidos en cerámicas y monocristales de este superconductor [30,111,119,123,146].

Los espectros de CL de las cerámicas pulidas de Bi-2212 investigadas en este trabajo muestran, sin embargo, una intensa banda verde centrada en 2.4 eV que domina la emisión en el intervalo de temperaturas comprendido entre 80 K y 280 K (figura 3.29). Su naturaleza compuesta se aprecia claramente en los espectros adquiridos a menor temperatura, y coincide tanto con la caída biexponencial de la emisión de 2.4 eV medida en estudios de PL con

resolución temporal [30], como con el carácter compuesto de la banda de 2.4 eV observada en las cerámicas pulidas de YBCO. De modo análogo a como lo hiciera en este último material, la deformación mecánica inducida por el pulido parece causar también en el Bi-2212 un refuerzo de la emisión verde, como confirmarán los espectros de los monocristales sometidos a indentaciones Vickers. El posible origen de la emisión de 2.4 eV en el Bi-2212 será discutido con mayor profundidad al analizar los resultados de CL obtenidos tras irradiar estas mismas cerámicas en el SEM.

La banda azul de 2.8 eV aparece también en los espectros de CL de nuestras cerámicas, pero sólo lo hace como una emisión resuelta en aquellos obtenidos en algunas áreas concretas de las muestras, mientras que aparece como un hombro no resuelto de la banda de 2.4 eV en los espectros que son representativos de las mismas a nivel macroscópico. Uno de los modelos propuestos para explicar esta emisión está formado por un centro F localizado en un plano Bi-O y un oxígeno en posición intersticial [123], como se describió anteriormente. Son varios los estudios de microscopía electrónica de transmisión que confirman la existencia de oxígenos intersticiales en los planos Bi-O. De hecho, este exceso de oxígeno es el responsable de la modulación inconmensurable observada a lo largo del eje cristalográfico *b* de la red del Bi-O [147]. Sukhareva y Eremenko [101] proponen también que la existencia de centros F en los planos Bi-O es responsable de la PL de 2.8 eV observada en este superconductor.

Los microanálisis de rayos X confirman, por otra parte, que las emisiones observadas no están asociadas a segundas fases o impurezas. La desviación de la composición media respecto de la estequiométrica, básicamente causada por un déficit de Sr, no afecta a la luminiscencia en cuanto a la aparición de nuevas bandas se refiere.

Efectos de la irradiación electrónica en cerámicas de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$

La alteración de la topografía original de las cerámicas de Bi-2212 causada por la irradiación en el SEM (figura 3.30) es muy semejante a la originada en las cerámicas de YBCO, aunque en esta ocasión la rugosidad de las superficies es algo menor. El aspecto de dichas superficies sugiere de nuevo que el calentamiento producido por el haz de electrones ha sido suficiente para provocar el fundido de la muestra. No obstante, los microanálisis de rayos X indican que, además del fundido y posterior resolidificación, la irradiación

electrónica provoca también algunos procesos de segregación superficial. La disminución del contenido de Bi en las zonas irradiadas, mostrado en las imágenes obtenidas mediante WDX (figura 3.32), coincide con las observaciones efectuadas mediante espectroscopía micro-Raman [30] y difracción de rayos X [31] en cerámicas y monocristales de Bi-2212 irradiados o recocidos en vacío, en las que fue apreciada la evaporación de este elemento. En cualquier caso, la composición catiónica de este superconductor parece menos sensible a la irradiación que la del YBCO, lo que concuerda con comparaciones previas sobre la estabilidad de láminas gruesas de Bi-2212 y de YBCO frente a la acción del haz de electrones de un SEM [28].

Los valores de δ medidos en las regiones irradiadas son más elevados que los correspondientes a las áreas no afectadas de la cerámica, lo que se explica por la aparición de fases aislantes o semiconductoras asociadas a cambios en la composición catiónica o la distribución del contenido de oxígeno producidos por la irradiación en tales regiones. La desorción de oxígeno tras el bombardeo con radiación ultravioleta o irradiación electrónica se ha observado frecuentemente en el Bi-2212 [120,148]. Por otra parte, los efectos de diferentes tratamientos térmicos sobre la composición y estructura de los superconductores de alta T_c basados en Bi es tema de gran interés y motivo de controversia entre distintos autores, especialmente en lo referido a su influencia sobre las propiedades de transporte del superconductor [31,149,150]. Al contrario que en el caso del YBCO, donde una reducción del contenido de oxígeno hace descender progresivamente la T_c del material, en el Bi-2212 existe un contenido óptimo de oxígeno que corresponde al máximo valor de la temperatura crítica. De hecho, la forma de la curva resultante de representar tanto el número de portadores como la T_c frente al contenido de oxígeno, presenta siempre un máximo para cierta concentración de este elemento [151-153]. La dependencia de δ del contenido de oxígeno tiene idéntica forma [153], y coincide cualitativamente con el perfil de la curva resultante de representar δ frente a la distancia al área irradiada (figura 3.33), en la que se observa un máximo a unas 1200 μm de tal área. Esto indica la existencia alrededor de dicha zona de una región intermedia cuya concentración de oxígeno se ha visto reducida por la acción del haz de electrones. La falta de una curva de calibración adecuada impidió, por desgracia, realizar un cálculo cuantitativo de dichas pérdidas similar al efectuado en el caso del YBCO. La región intermedia tiene una extensión lateral de aproximadamente 1400 μm ,

distancia a partir de la cual se recupera el contenido original de oxígeno. En dicha zona la topografía no se ve modificada por la irradiación, mientras que los microanálisis de rayos X no detectan alteraciones de la composición catiónica. Parece pues que la difusión de oxígeno activada por el gradiente térmico inducido por la irradiación es también responsable en esta ocasión de la creación de una región intermedia con un menor contenido de este elemento. El escenario creado por la irradiación electrónica en el Bi-2212 es entonces similar al creado en el YBCO en lo que se refiere a la aparición de nuevas fases en la región cuya topografía modifica el haz de electrones, y en la existencia y características composicionales del área circundante. Las diferencias estriban en la extensión de tal área, mayor en el caso del Bi-2212 posiblemente a causa de su estructura estratificada [120] y su menor conductividad térmica, y en la forma en que δ depende de la distancia a la región irradiada. Esta dependencia puede explicarse, siguiendo el modelo de Tomashpolsky y col. [153] considerando la existencia de dos subsistemas electrónicos, electrones libres asociados a la deficiencia de oxígeno (I) y huecos (II), que son los portadores de carga en los planos CuO_2 . Tal suposición no contradice los modelos propuestos para explicar ciertos procesos electrónicos en los superconductores de Bi-2212 [149,152,154]. En el Bi-2212 los estratos Bi-O actúan como suministradores de huecos, y la concentración global de portadores proviene tanto de esos planos como de la no-estequiometría del contenido de oxígeno. El papel de los primeros no es independiente de ésta última, y su efecto es más significativo cuando la no-estequiometría de oxígeno es pequeña [152]. La existencia de electrones libres tras la pérdida de oxígeno producida por la irradiación parece lógica independientemente del origen de tal deficiencia (creación de vacantes, eliminación de átomos de este elemento situados en posiciones intersticiales, etc.). Por otro lado, es lógico suponer una interacción entre ambos subsistemas, ya que un cambio en la concentración de electrones libres influye en la de huecos [149,152].

La expresión que describe la tasa de EES viene dada por la fórmula [37]:

$$\delta = (\beta \lambda n) B \exp(-\lambda/L) \quad (3.3)$$

donde β es la sección eficaz de dispersión de los electrones secundarios, λ la profundidad de escape de dichos electrones, n la concentración de portadores libres y L su recorrido libre medio. B representa la probabilidad que los secundarios tienen de sobrepasar la barrera de la

superficie, $(\beta \lambda n)$ describe la generación de tales electrones y el término exponencial su dispersión. Los cambios en el contenido de oxígeno (x) se consideran como un parámetro. La influencia del término exponencial es dominante, y es necesario considerar recorridos libres medios diferentes para los portadores de carga pertenecientes a los dos subsistemas. Para los electrones relacionados con la deficiencia de oxígeno, $L_e = 1/n_e \alpha_e$, mientras para los huecos $L_h = 1/n_h \alpha_h$, donde α_e y α_h representan las secciones eficaces de dispersión elástica de los electrones secundarios en los portadores de los correspondientes subsistemas. La dependencia de x del término $\exp[-\lambda (n_e \alpha_e + n_h \alpha_h)]$ está relacionada con la influencia de x en n_e y n_h . Cuando x (y la concentración de oxígeno) decrece, el número de electrones libres aumenta y el de huecos disminuye. Estos efectos decrecen e incrementan respectivamente el valor de δ . El cambio neto producido en dicho valor depende del mecanismo de interacción entre los subsistemas I y II, la concentración inicial de huecos, los valores de α_e y α_h y las pérdidas de oxígeno admisibles antes de que el material se descomponga. En el Bi-2212 se observa un descenso significativo en la concentración de huecos para pequeñas pérdidas de oxígeno [149], y por consiguiente un aumento de δ . Mayores pérdidas de oxígeno inducen un incremento de n_e y un descenso de δ . Como consecuencia, en la curva $\delta(x)$ se observa un máximo.

Las imágenes de CL indican una mayor concentración de centros luminiscentes en las regiones irradiadas (figura 3.30), en acuerdo con las observaciones previas efectuadas en las cerámicas de YBCO y en muestras irradiadas de este mismo superconductor [30]. El análisis espectral de la luminiscencia revela la presencia de varias bandas cuya intensidad es función de la posición en la que se obtuvieron los correspondientes espectros (figura 3.31), pero de nuevo el rasgo distintivo de la CL de las zonas irradiadas es el carácter dominante de la banda verde centrada en 2.35 eV. El resto de bandas que aparece en los espectros son la azul centrada en 2.90 eV y otras emisiones que apenas se aprecian resueltas en 2.15 y 3.10 eV, y que pueden atribuirse a las fases pobres en Bi y ricas en Ca creadas por la irradiación. Además, la irradiación electrónica no sólo modifica la luminiscencia intrínseca del Bi-2212 en las zonas directamente expuestas a la acción del haz, sino también en algunas zonas de la región que rodea a ésta. Un ejemplo es el incremento de la CL detectado en la región comprendida entre 300 y 600 μm de la banda irradiada (región A, figura 3.34) en donde el aumento de temperatura producido por la irradiación ha inducido la formación de los centros

luminiscentes responsables de la emisión verde, como indican los espectros obtenidos en la mencionada región A (figura 3.35). Por otra parte, hay que considerar que el calentamiento de la muestra puede inducir también la formación de defectos extensos que contribuyan a incrementar aún más el desorden de la subred de oxígeno del superconductor. Por ejemplo, Goncharov y col. [155] calentaron muestras de Bi-2212 a temperaturas cercanas a 700 K en el interior de la cámara de un microscopio electrónico de transmisión ($P \approx 10^{-6}$ Torr) sin exponer las mismas a la acción del haz, y observaron posteriormente la formación de faltas de apilamiento a consecuencia de la distribución inhomogénea de oxígeno producida por el tratamiento térmico. Estos resultados confirman la relación existente entre la aparición de la banda de 2.3-2.4 eV y una disminución o redistribución del contenido de oxígeno en el Bi-2212. El hecho de que la distribución de la luminiscencia de 2.4 eV no sea uniforme en la región circundante a la irradiada sugiere que también en el Bi-2212 los centros causantes de dicha luminiscencia involucran vacantes de oxígeno preexistentes en el superconductor. Estudios de espectroscopía micro-Raman llevados a cabo en cerámicas recocidas de este material [30] mostraron una relajación de la estructura de la subred de oxígeno, posiblemente causada por la desorción de este elemento provocada por el tratamiento térmico y la consiguiente formación de vacantes. En estas mismas muestras una intensa emisión de 2.3-2.4 eV fue observada mediante CL y PL. La aparición de esta banda verde en el Bi-2212, cuya estructura cristalográfica carece de cadenas Cu-O, refuerza la idea de que esta banda se relaciona con procesos electrónicos asociados a los planos CuO_2 de transferencia de carga. La posible existencia de vacantes de oxígeno en dichos planos no solo ha sido probada por numerosos estudios teóricos, e.g. [156], sino también confirmada experimentalmente [157,158]. Dichas vacantes son de hecho las mayores fuentes de centros de anclaje (“pinning”) en estos superconductores. Por otra parte algunos efectos termoeléctricos en superconductores basados en Bi se han sido explicado suponiendo incluso la pérdida de uno de cada cuatro oxígenos en los planos CuO_2 [159].

Al igual que en el caso del YBCO, en el Bi-2212 se ha relacionado la existencia de transiciones ópticas en el mismo rango de energías que la banda verde de 2.3-2.4 eV con procesos de transferencia de carga en los planos CuO_2 . Garriga y col. [113] y Kelly y col. [160] observaron dos bandas anchas centradas en 2.4 eV y 2.7 eV en la función dieléctrica de este superconductor, y atribuyeron las mismas a transiciones electrónicas en dichos planos. Por su parte, Fugol y col. [115] observaron tres picos centrados en 1.95, 2.10 y 2.60 eV en el

espectro de absorción óptica de láminas delgadas de Bi-2212, que asignaron a transiciones desde niveles situados en el interior de un gap de transferencia de carga de 1.6 eV de anchura a la banda de conducción $\text{Cu } 3d^{10} - \text{O } 2p$. Otros autores han estimado la anchura de este gap en 2 eV [161]. Estos resultados se ven apoyados por la detección de gaps localizados de transferencia de carga en los estudios de las excitaciones ópticas del Bi-2212 llevados a cabo mediante espectroscopía de pérdidas de energía de electrones [162]. En concreto, las excitaciones observadas en 2.7 y 3.6 eV fueron atribuidas a dos de estos procesos de transferencia de carga en los planos CuO_2 . Distintos autores han observado la excitación de 3.6 eV también mediante elipsometría [161,163]. Dicha excitación es tanto más acusada cuanto menor es el contenido de oxígeno de la muestra [163]. Esta energía prácticamente coincide con la del máximo de excitación de la emisión de PL de 2.4 eV observada en cerámicas de Bi-2212 recocidas o irradiadas, que es 3.4 eV [30]. Como se comentó anteriormente estos tratamientos conllevan una disminución o redistribución del contenido de oxígeno del superconductor.

En cuanto a las modificaciones que pudieran ser inducidas por la irradiación en la estructura cristalina del Bi-2212, independientemente de los procesos de calentamiento, los cálculos teóricos indican que la máxima energía que los electrones de un haz acelerado con una diferencia de potencial de 30 keV podrían transferir por colisión a los átomos de oxígeno sería 4.2 eV aproximadamente [130]. Esta energía es inferior a la necesaria para provocar por colisión directa el desplazamiento de un oxígeno de un plano CuO_2 [164] y crear por tanto una vacante en éste, pero es similar a la necesaria para inducir la migración de átomos de oxígeno situados en posiciones intersticiales, y bastante inferior a la requerida para el movimiento de los oxígenos en el seno de los planos CuO_2 [165]. Estos cálculos confirman pues que la irradiación electrónica en el SEM es capaz de crear defectos en la subred de oxígeno del Bi-2212, los cuales son responsables de la CL observada no solo en el área irradiada sino también en la región que la circunda.

Monocristales de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$

Los espectros de CL obtenidos en áreas extensas de cualquiera de los monocristales investigados muestran la presencia de las bandas verde y azul, respectivamente centradas en 2.35 eV y 2.95 eV, disminuyendo la intensidad de la CL total al aumentar la temperatura. La

evolución de ambas bandas en dichos espectros (figura 3.36) sugiere la posibilidad de que los mecanismos que originan ambas emisiones compitan entre sí, pues un incremento de temperatura parece disminuir el peso relativo de la banda verde frente a la emisión azul. Otra posibilidad es que las dos bandas sigan distintos comportamientos con la temperatura, en el sentido de que sus respectivas intensidades se vean afectadas por la aparición de procesos no radiativos que entren en acción a diferentes temperaturas y con diferentes energías de activación. Las investigaciones realizadas por Gómez y col. [30] en cerámicas de Bi-2212 recocidas en vacío parecen apoyar esta última hipótesis y coinciden con los resultados de CL mostrados en la figura 3.36. En efecto, estos autores observaron que la emisión de PL azul centrada en 2.8 eV, dominante en los espectros de las muestras antes de la aplicación del mencionado tratamiento térmico, decaía exponencialmente a partir de 130 K con una energía de activación de 50 meV. Por el contrario, la emisión de PL de 2.4 eV, dominante en los espectros de las muestras recocidas, decaía también exponencialmente pero a partir de una temperatura inferior, 110 K, y con menor energía de activación, 20 meV.

La evolución de la PL de 2.8 eV en el intervalo de temperatura (20-280) K fue también estudiada en monocristales de Bi-2212 por Fugol y col. [123], quienes observaron que la intensidad de esta emisión a temperatura ambiente era un 15 % inferior a la medida a 80 K. En nuestro caso la intensidad de la banda azul de CL es, a 290 K, un 40 % menor que la medida a 80 K, pero la presencia de la banda de 2.35 eV podría enmascarar la verdadera magnitud de la disminución de la intensidad de esta primera emisión.

Los monocristales investigados fueron también crecidos a partir del fundido. Como ocurriera con los monocristales de YBCO, las condiciones de síntesis de los monocristales de Bi-2212 son también claves para obtener muestras con buenas propiedades de transporte. Los rasgos topográficos más característicos mostrados por las imágenes de electrones secundarios son las pequeñas esferas ricas en Bi que aparecen en ciertas áreas de uno de los monocristales (figura 3.37), y los escalones de crecimiento que aparecen en todas las muestras (figura 3.40). La densidad de escalones es en cualquier caso menor que la encontrada en los cristales de YBCO. El proceso de fundido del Bi-2212 tiene lugar en varias etapas, y la temperatura a la cual desaparece la estructura cristalina del superconductor es sensible a varios parámetros. Bessergenev y col. [166] observaron la formación de $\text{Bi}_{2.5}\text{Sr}_{1.97}\text{Ca}_{1.25}\text{Cu}_2\text{O}_x$ después del enfriamiento rápido del Bi-2212 previamente calentado

hasta su punto de fusión. Por su parte Takekawa y col. [167] observaron que el $\text{Bi}_{2.0}(\text{Bi}_{0.2}\text{Sr}_{1.8}\text{Ca}_{1.0})\text{Cu}_2\text{O}_x$ fundía de modo incongruente y coexistía con una fase líquida rica en Bi de composición $\text{Bi}_{2.4}\text{Sr}_{1.5}\text{Ca}_{1.0}\text{Cu}_{1.8}\text{O}_x$. Las partículas esféricas que aparecen en uno de nuestros monocristales pueden muy bien tener el mismo origen, es decir, haberse formado durante el crecimiento de la muestra como consecuencia de la solidificación de fases sólo parcialmente fundidas. Por otro lado, el enlace entre los átomos de Bi situados en los planos Bi-O es muy débil. El efecto combinado de este enlace con un eje c considerablemente largo y la superestructura existente a lo largo del eje b , hace que los monocristales de Bi-2212 crezcan por nucleación bidimensional y mediante la formación de estratos [168]. De hecho, la morfología estratificada observada en nuestras muestras es muy similar a las estructuras que aparece en otros monocristales de Bi-2212 [168,169]. La existencia de escalones de crecimiento afecta notablemente a la forma de la curva de resistencia frente a la temperatura y a la anchura de la transición superconductora en los monocristales (001) de Bi-2212 [170], y además contribuye al anclaje de las líneas de flujo magnético en este superconductor [171,172].

Las imágenes de CL obtenidas en los monocristales muestran que la emisión está preferentemente asociada a las inhomogeneidades estructurales descritas, y es especialmente intensa en los escalones que separan los distintos estratos. La composición de estos escalones, determinada por microanálisis de rayos X, indica que la luminiscencia no proviene de impurezas o inclusiones de segundas fases. El análisis espectral de la emisión de estas zonas muestra el predominio de la banda verde de 2.4 eV, que esta vez no aparece asociada a tratamientos térmicos o de irradiación. Estos resultados coinciden con los obtenidos en monocristales de YBCO, y refuerzan la idea de que los defectos de la subred de oxígeno asociados a ciertas irregularidades morfológicas son los principales causantes de la emisión verde observada en ambos monocristales. En comparación con los espectros de CL adquiridos en los escalones de las muestras de YBCO, los obtenidos en las de Bi-2212 muestran que la emisión de 2.4 eV se extiende hacia mayores energías (figura 3.42). Este efecto puede explicarse por la combinación de dos factores. El primero es el mayor o menor peso de la banda azul de 2.95 eV, que queda englobada en la banda verde y provoca el mencionado desplazamiento de la posición del máximo de la emisión global. El segundo es la naturaleza compuesta de la banda verde, que se revela en las imágenes monocromáticas adquiridas a 2.42 eV y 2.55 eV en uno de los monocristales (figura 3.43). En ellas puede

apreciarse la diferente distribución espacial de los centros asociados a cada banda. Los microanálisis efectuados mediante EDX muestran una composición catiónica muy similar a la estequiométrica en todas las zonas luminiscentes, lo que permite descartar también en esta ocasión que alguna de las citadas componentes de la emisión de CL esté relacionada con segundas fases.

La deformación plástica inducida mediante indentaciones Vickers en los monocristales origina un aumento de la emisión catodoluminiscente no sólo en parte de las áreas dañadas (figura 3.45), sino también en algunas regiones adyacentes a las mismas (figura 3.46). La emisión es apreciable únicamente a temperaturas inferiores a 100 K, lo que explica el fracaso de intentos previos de observar emisión catodoluminiscente a temperatura ambiente en monocristales indentados de Bi-2212 [173]. Los espectros obtenidos en las huellas de las indentaciones muestran una intensa emisión en el rango 2.30-2.65 eV, así como la presencia de la banda azul de 2.9 eV. En comparación con los espectros de las regiones deformadas en los cristales de YBCO, los obtenidos en este tipo de regiones en el Bi-2212 muestran una menor intensidad de la emisión de 2.3-2.4 eV. La deformación altera la luminiscencia intrínseca de los monocristales y origina la aparición de una emisión centrada en 2.65 eV, que queda claramente separada de la banda azul de 2.9 eV. Esta emisión se observa también en el espectro obtenido en la franja brillante que aparece tras realizar las indentaciones en el área mostrada por la imagen de CL de la figura 3.46. Resulta difícil asociar este contraste a un tipo concreto de defecto. Parece que la intensidad de la emisión de la franja es tanto mayor cuanto mayor es la carga aplicada en la indentación que se encuentra en sus proximidades. Por otro lado, la luminiscencia no se distribuye simétricamente alrededor de la huella, y tampoco aparecen rosetas con brazos en direcciones radiales, como en los cristales de haluros alcalinos y de ciertos semiconductores. De hecho, la formación de franjas de este tipo fue observada solamente en el área mostrada en la imagen 3.46. Una posible explicación de esta luminiscencia es que la deformación produce la formación y migración de defectos puntuales, posiblemente vacantes o intersticiales de oxígeno, los cuales se acumulan alrededor de un defecto extenso preexistente en el monocristal, por ejemplo una dislocación. Otra posibilidad es que esta luminiscencia esté directamente asociada a defectos extensos creados a consecuencia de la deformación plástica, como faltas de apilamiento, cuya formación se vería favorecida por la estructura laminar del Bi-2212, o bien a una grieta situada bajo la superficie. La anisotropía de la fuerza

del campo de tensiones creado por la indentación explicaría que los mencionados defectos se formasen únicamente en cierta zona alrededor de la indentación. La responsable de dicha anisotropía sería la curvatura de la superficie de los monocristales, causante también de la ligera deformación de la huella observable en las micrografías de electrones secundarios.

Influencia del ataque químico en la CL del $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$

El ataque con ácido nítrico diluido de las superficies (001) de los monocristales de Bi-2212 da lugar a la formación de dos tipos de pocitos; rectangulares escalonados, los cuales se superponen longitudinalmente en algunas ocasiones, y ovalados. Los primeros están asociados a los puntos de emergencia de dislocaciones helicoidales [145,174], mientras que los segundos han sido relacionados con impurezas o segundas fases [145]. De hecho la morfología de estos últimos parece corresponder a inclusiones que quedan al descubierto tras el ataque químico y que resisten el efecto de éste mientras el material que las rodea se va disolviendo (figura 3.50). Por su parte, las cadenas lineales de pocitos rectangulares se asemejan a las estriaciones lineales observadas por algunos autores, quienes asocian las mismas a la presencia de faltas de apilamiento en los monocristales [174]. Además de la formación de pocitos, el ataque provoca también la eliminación de la mayoría de los escalones de crecimiento existentes en la superficie original de los monocristales.

Ambos tipos de pocitos de ataque muestran emisión catodoluminiscente a baja temperatura, aunque la emisión no es lo suficientemente intensa para obtener espectros en pocitos individuales. No obstante, los obtenidos en regiones que abarcan algunas decenas de ellos indican un mayor peso de la banda verde en comparación con los espectros adquiridos antes del ataque en áreas extensas de los monocristales. En efecto, en éstos últimos la emisión de 2.4 eV es dominante a 80 K, pero pierde intensidad al aumentar la temperatura, y a 290 K no es sino un hombro de la banda azul. Por el contrario, en los obtenidos en las muestras atacadas (figura 3.50) la intensidad de la emisión azul de 2.85 eV no sobrepasa la de la banda de CL de 2.4 eV en todo el rango de temperaturas investigado. Estos resultados concuerdan con la observación de emisión de CL en los pocitos de ataque de los monocristales de YBCO, y sugieren que también en el Bi-2212 el desorden introducido por algunos defectos extensos en la subred de oxígeno del superconductor [175] produce un aumento de la banda verde de 2.3-2.4 eV.

3.3 Catodoluminiscencia del $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$

Se presentan seguidamente los resultados obtenidos en cerámicas de $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$ (Tl-2201) con distintos contenidos de oxígeno y estructuras cristalográficas (tetragonal u ortorrómbica). Sus respectivas temperaturas críticas son 91.1 K (muestra TM-850), 52.4 K (muestra TH2-850b) y la tercera muestra (TKO-930) no es superconductora. Todas las cerámicas se recibieron ya pulidas, pero se investigaron también las secciones transversales de las mismas. Las características de estas muestras se detallan en la tabla 2.1. En el estudio de estas cerámicas de Tl-2201 se tuvo además la ocasión de analizar las propiedades luminiscentes de los precursores, $Tl_2Ba_2O_5$ y CuO_x , utilizados en su fabricación.

Algunas de las cerámicas fueron deliberadamente irradiadas en el SEM utilizando altas condiciones de excitación. Se investigan los cambios inducidos por el haz de electrones en la composición catiónica y la distribución del contenido de oxígeno mediante CL, microanálisis EDX y emisión de electrones secundarios (EES). Como se comentará más adelante, en las áreas irradiadas se detectó un acusado déficit de Tl y un enriquecimiento en Ba. Estas observaciones sugirieron la posibilidad de que en dichas áreas la irradiación hubiese inducido la formación de $BaCuO_2$, cuya presencia ha sido detectada en estudios previos de otros superconductores irradiados con láser [176]. Este óxido es además una de las segundas fases que con mayor frecuencia se encuentra presente en las cerámicas de los superconductores de alta T_c , especialmente en las de YBCO. Por otra parte, se sabe que el $BaCuO_2$ muestra propiedades termoluminiscentes [177], pero no existen estudios previos sobre su posible emisión de CL ó PL. Tales investigaciones serían de gran utilidad para distinguir la respuesta luminiscente de este material de la de la matriz superconductora. Todos estos factores justifican el estudio, efectuado mediante CL y PL con resolución temporal, de las propiedades luminiscentes de este compuesto.

3.3.1 Catodoluminiscencia de cerámicas de $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$ sin tratar.

El aspecto general de las micrografías de emisión de electrones secundarios y CL visible es muy similar en todas las cerámicas estudiadas. La figura 3.51 muestra una imagen típica de la morfología de una sección transversal y su correspondiente imagen de

CL adquirida a 80 K. Puede apreciarse que la distribución de la luminiscencia es muy inhomogénea y no se corresponde con los rasgos topográficos de la superficie.

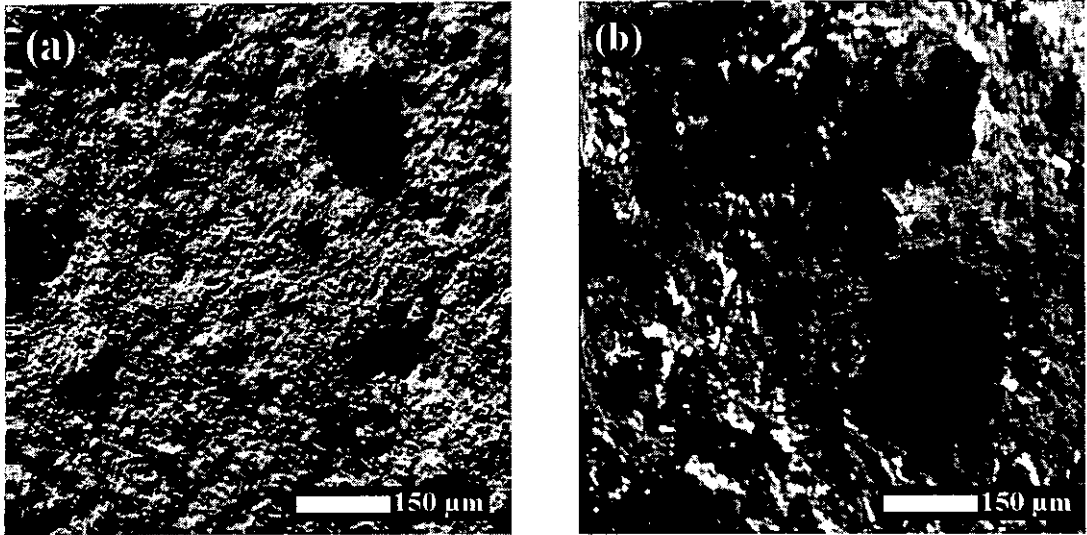


Fig.3.51: Imagen de secundarios (a) y CL total a 80 K (b) de una superficie no pulida (sección transversal) de la muestra TH2-850b.

Las superficies pulidas (figura 3.52) se caracterizan por la presencia de numerosos poros de forma irregular y tamaños comprendidos entre 1 y 25 μm , que corresponden a las zonas donde la emisión de CL es más intensa.

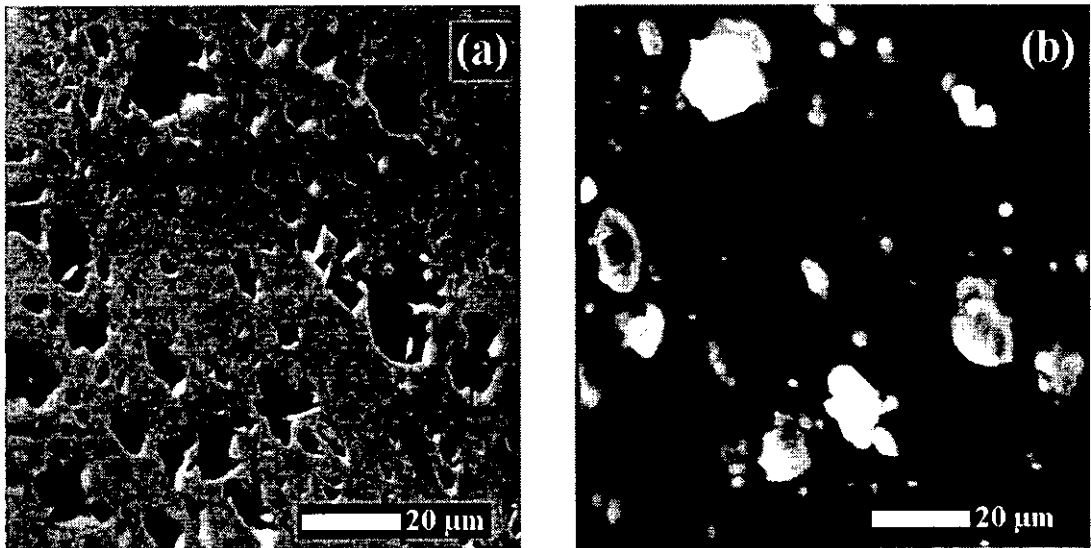


Fig.3.52 Superficie pulida de la muestra TH2-850b. (a) Imagen de secundarios, (b) CL total a 80 K.

Con objeto de comprobar si este efecto era debido a restos del abrasivo utilizado en el pulido, los cuales podrían haberse introducido en el interior de los poros tras limpiar las muestras, se observaron a mayores aumentos las superficies interiores de los mismos y se realizaron en ellas microanálisis EDX. Sólomente la estructura granular de la cerámica y ninguna partícula extraña se observó en el interior de dichos poros, midiéndose además una composición muy cercana a la estequiométrica e idéntica a la medida en la superficie pulida.

Los espectros de CL obtenidos dependen de la muestra considerada, del estado de su superficie (pulido o no pulido), de la temperatura y de las condiciones de excitación (haz de electrones del SEM enfocado o desenfocado). La figura 3.53 muestra los espectros adquiridos a 80 K y 290 K en áreas de igual tamaño de las secciones transversales de las tres cerámicas investigadas.

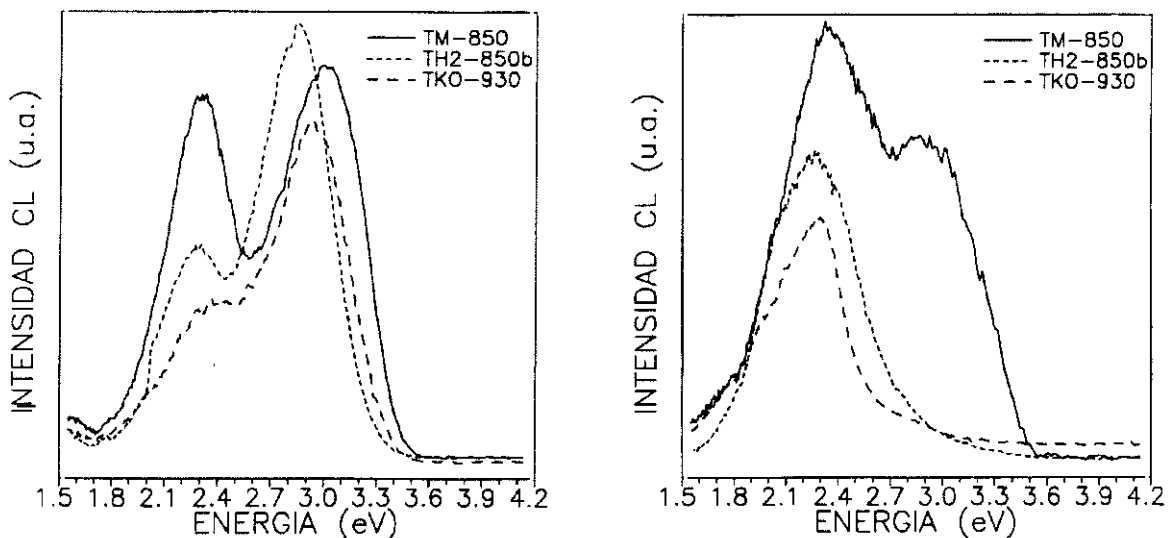


Fig.3.53: Espectros de CL adquiridos a 80 K (a) y 290 K (b) en las secciones transversales de las tres cerámicas de Tl-2201 investigadas.

A bajas temperaturas se observan dos bandas centradas alrededor de 2.88 eV y 2.30 eV. En la muestra no superconductora la emisión azul en 2.88 eV domina el espectro y la banda verde en 2.30 eV aparece como un hombro de la anterior. En la muestra con $T_c = 52.4$ K, la banda verde sí aparece resuelta, aunque su intensidad es menor que la de la azul. En el espectro correspondiente a la muestra con $T_c = 91.1$ K la intensidad de ambas

bandas es similar. Así pues, la banda verde centrada en 2.30 eV crece al aumentar la temperatura crítica de las muestras, lo que en el caso del Tl-2201 equivale a decir que aumenta al disminuir su contenido de oxígeno. Esto mismo se observa también a temperatura ambiente [figura 3.53 (b)]. En este caso la banda azul aparece sólo en el espectro de la muestra de mayor T_c .

La figura 3.54 muestra la dependencia de la temperatura de los espectros de CL de la muestra TM-850. La intensidad total aumenta al disminuir la temperatura, y el peso relativo de las bandas de emisión cambia. El descenso de temperatura favorece el crecimiento de la banda azul centrada en 2.88 eV, que se observa bien resuelta hasta aproximadamente 200 K. Desde esta temperatura hasta temperatura ambiente la emisión centrada en 2.30 eV es más intensa que la anterior. Una dependencia similar de los espectros de CL con la temperatura fue observada en las demás muestras investigadas.

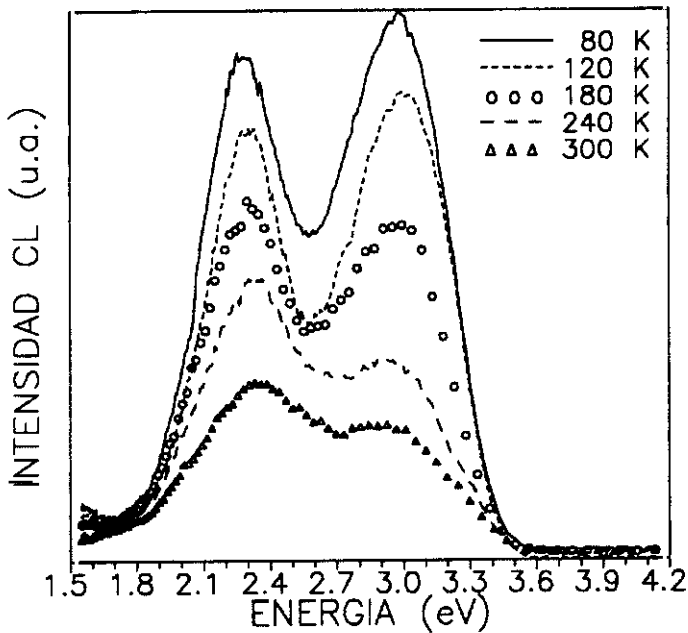


Fig.3.54: Espectros de CL adquiridos a diferentes temperaturas en la sección transversal de la muestra TM-850 ($T_c = 91.1$ K).

Los espectros presentados en las figuras 3.53 y 3.54 fueron obtenidos excitando las muestras con el haz de electrones del SEM enfocado, y corresponden a zonas de las cerámicas en cuyas imágenes de CL se incluyen tanto áreas con contraste claro como otras con contraste oscuro. Cuando se utiliza el haz del SEM desenfocado o se escogen determinadas zonas de menor tamaño los espectros resultantes varían. Concretamente, en los espectros obtenidos desenfocando el haz (es decir, disminuyendo la densidad de excitación) se observa un incremento relativo de la banda verde de 2.30 eV. Por otro lado,

los espectros de CL adquiridos en zonas fuertemente luminiscentes de las muestras TH2-850b ($T_c = 52.4$ K) y TKO-930 (no superconductor) presentan el aspecto mostrado en la figura 3.55 (a) y (b) respectivamente. En los de la muestra superconductor y a 80 K, se observa resuelta únicamente la emisión de 2.88 eV, mientras que a temperatura ambiente se observa una banda de gran anchura centrada alrededor de 2.1 eV. El espectro obtenido a 80 K en un área de intensa emisión catodoluminiscente de la cerámica no superconductor, muestra, además de las emisiones de 2.30 y 2.88 eV, otra banda centrada en 1.72 eV.

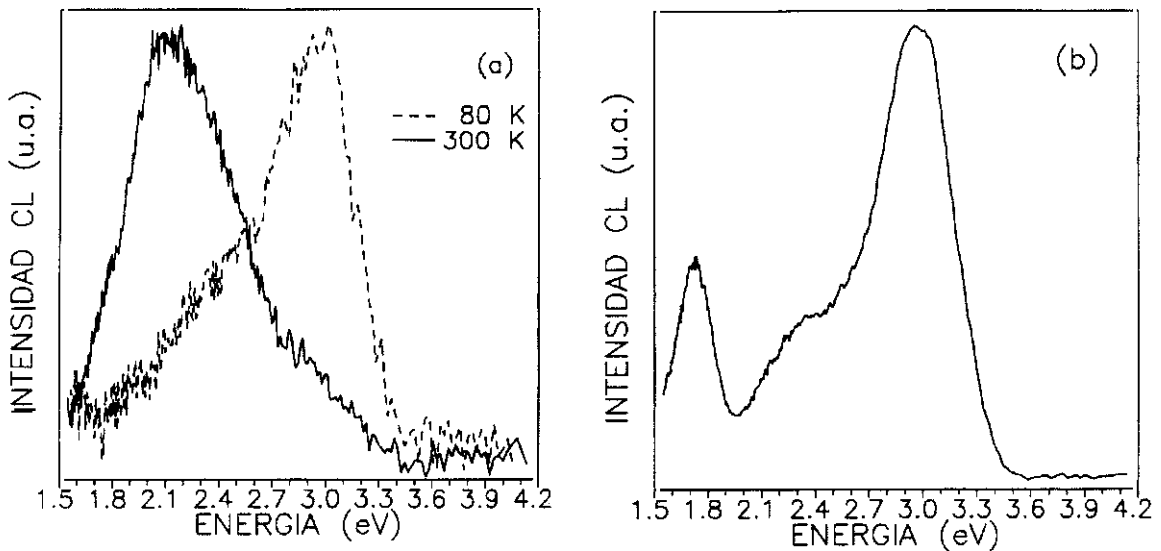


Fig.3.55: Espectros de CL obtenidos en un área fuertemente luminiscente de la muestra TH2-850b (a) y TKO-930 (b).

La emisión de CL de las superficies pulidas emerge preferentemente de los poros, como muestra la figura 3.52. El análisis espectral revela que la banda centrada en 2.30 eV es la principal responsable de la emisión observada. La figura 3.56 muestra el espectro obtenido a 80 K en un poro de la muestra TH2-850b, en el cual la emisión verde de 2.30 eV es dominante y la azul de mayor energía aparece como un hombro. Como en el caso de las superficies no pulidas, en los espectros obtenidos con el haz desenfocado se observa un crecimiento de la banda verde.

Los espectros adquiridos en áreas que incluyen tanto poros como material pulido, muestran generalmente la banda de 2.30 eV como la emisión principal, mientras que la azul aparece como un hombro cuya intensidad relativa aumenta al descender la temperatura. Como en los espectros de las secciones transversales, la contribución de la

banda verde a la emisión total es tanto mayor cuanto mayor es el valor de la T_c de las muestras.

En la muestra no superconductora (TKO-930) la forma del espectro de CL depende de la porosidad del área considerada. De hecho, en las regiones porosas la contribución de la banda azul al espectro es mucho mayor que en ambas muestras superconductoras. La figura 3.57 muestra los espectros adquiridos a 80 K en dos zonas con distinta porosidad de esta cerámica. La banda azul es mucho más intensa que en el espectro de CL mostrado en la figura anterior, y su máximo se desplaza de 2.88 eV a 2.76 eV al aumentar la porosidad de la región considerada.

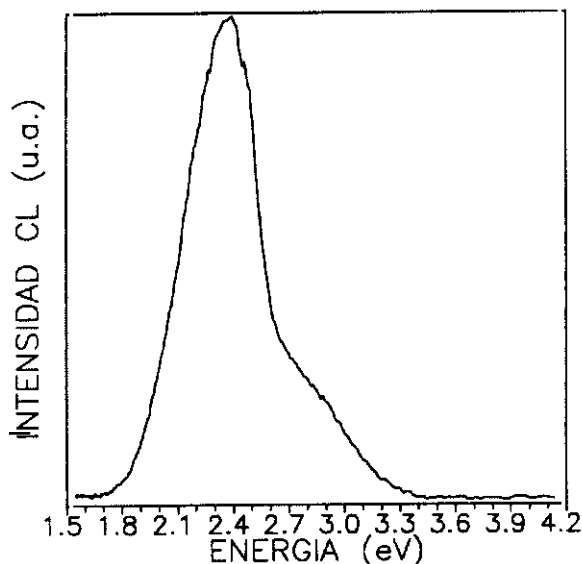


Fig.3.56: Espectro de CL obtenido a 80 K en un poro de la muestra superconductora TH2-850b.

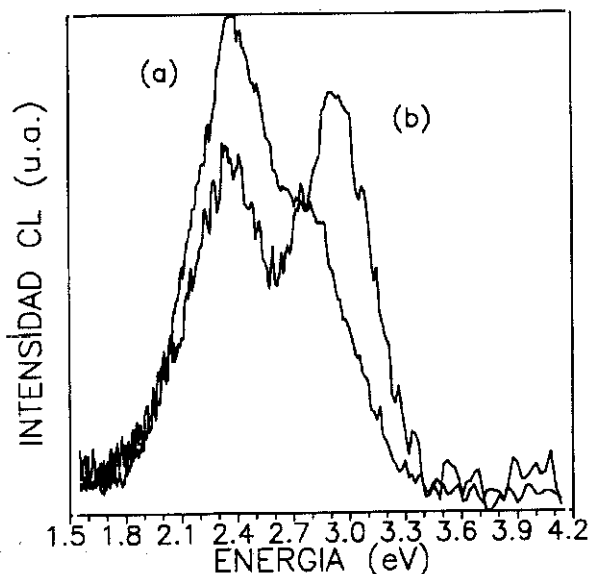


Fig.3.57: Espectros de CL obtenidos a 80 K en una zona no porosa (a) y una porosa (b) de la superficie pulida de la muestra no superconductora TKO-930.

3.3.2 Catodoluminiscencia de los precursores utilizados en la fabricación de las muestras de Tl-2201.

CuO_x

Se investigó la superficie pulida y la sección transversal de una cerámica de este material. En el espectro de CL correspondiente a la superficie pulida [figura 3.58 (a)] se observan a 85 K dos bandas resueltas, centradas en 2.78 eV y 2.34 eV respectivamente. En los espectros adquiridos en la sección transversal [figura 3.58 (b)] la emisión se extiende entre 1.85 y 3.1 eV, y están dominados por una banda centrada en 1.70 eV cuya intensidad aumenta al descender la temperatura.

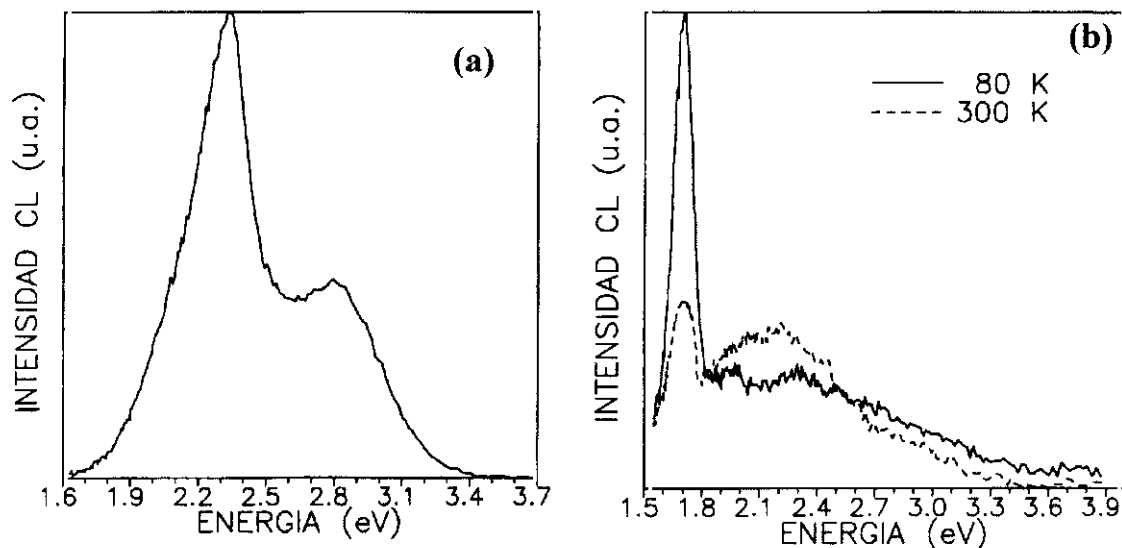


Fig.3.58: Espectros de CL obtenidos en la superficie pulida de una cerámica de CuO_x (a) y en su sección transversal (b).

Tl₂Ba₂O₅

Los espectros de CL obtenidos en este precursor a distintas temperaturas se muestran en la figura 3.59. En todos ellos pueden apreciarse dos bandas centradas en 2.95 eV y 2.25 eV. La segunda de ellas domina el espectro hasta una temperatura cercana a los 200 K.

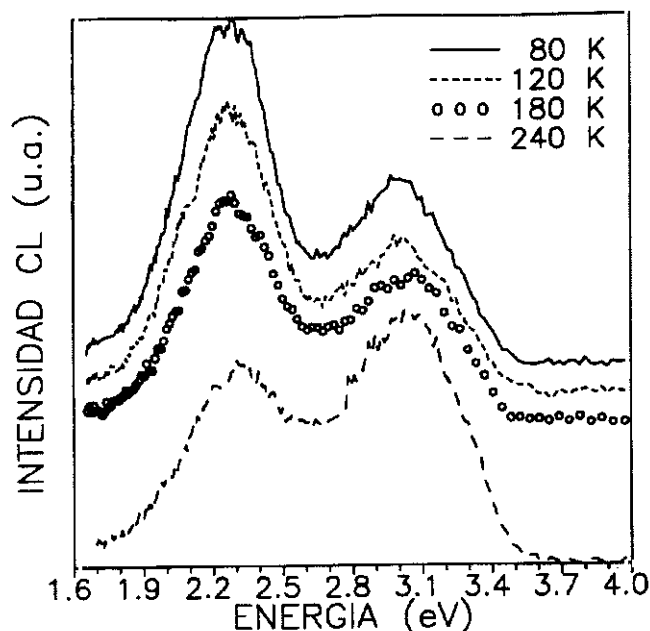


Fig.3.59: Espectros de CL de una muestra de $Tl_2Ba_2O_5$ obtenidos a diferentes temperaturas.

3.3.3 Irradiación electrónica de cerámicas de $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$. Estudio mediante CL, emisión de electrones secundarios y EDX.

Con el ánimo de completar el estudio de los efectos de la irradiación electrónica en la luminiscencia y composición química de distintos superconductores de alta T_c , algunas regiones de las muestras de Tl-2201 TH2-850b ($T_c = 52.4$ K) y TKO-930 (no superconductora) fueron deliberadamente irradiadas en el SEM. La irradiación se llevó a cabo a temperatura ambiente durante periodos comprendidos entre 9 y 20 segundos, utilizándose un potencial acelerador de 25 kV y corrientes de haz superiores a 10^{-7} A.

La figura 3.60 (a) muestra un área rectangular de $160 \times 275 \mu m^2$ de la cerámica TKO-930 irradiada durante 12 segundos. Su correspondiente imagen de CL total a 80 K aparece en la imagen de la figura 3.60 (b). Las micrografías de electrones secundarios y CL pancromática a 80 K de una región irradiada durante 15 segundos en la cerámica superconductora TH2-850b, se muestran en las figuras 3.60 (c) y (d) respectivamente.

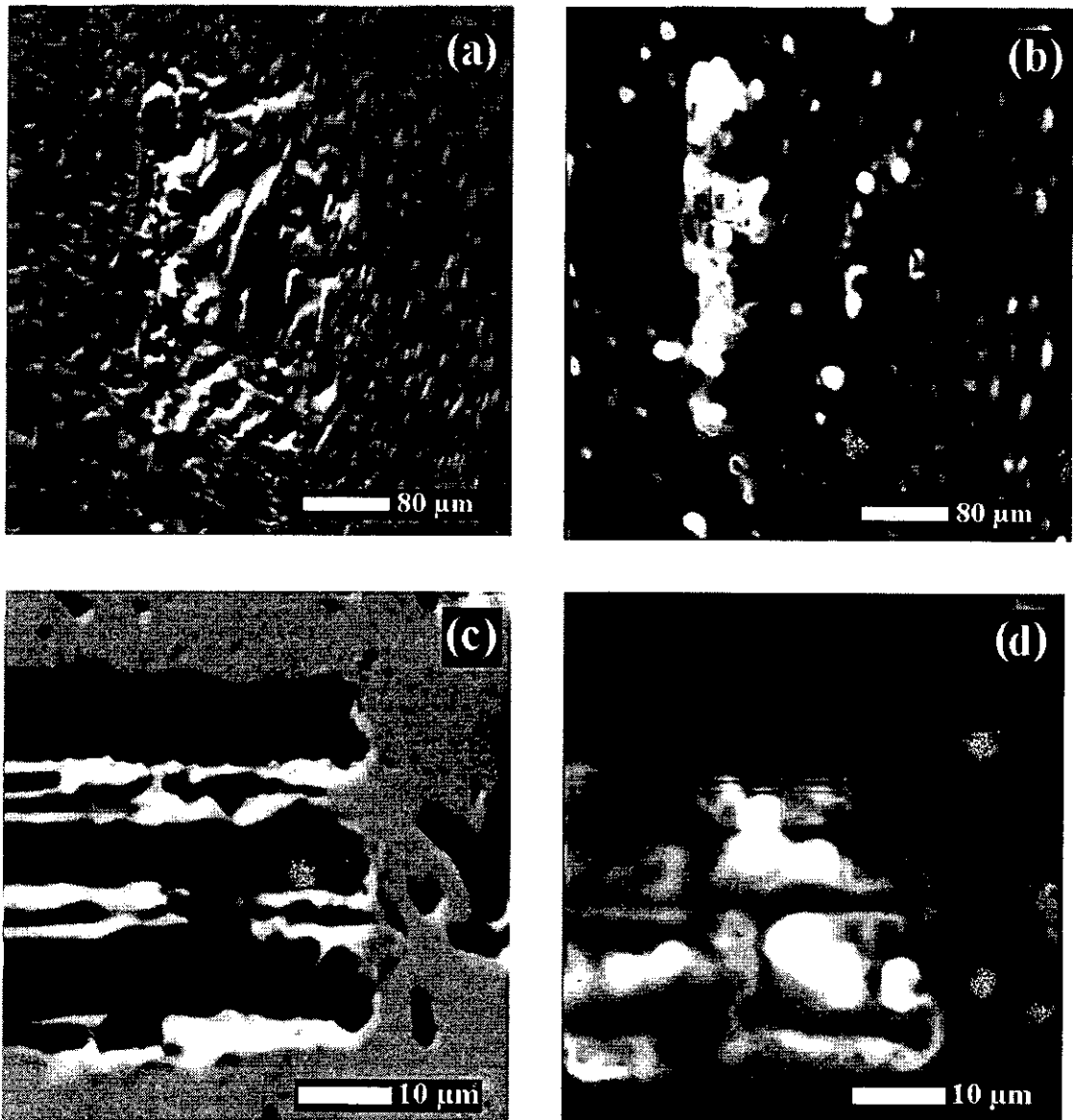


Fig.3.60: Imágenes de áreas irradiadas en las cerámicas de Tl-2201. Muestra TKO-930: (a) electrones secundarios, (b) CL total a 80 K. Muestra TH2-850b: (c) electrones secundarios, (d) CL total a 80 K.

Como ya sucediera en el caso de las cerámicas de YBCO y Bi-2212, la irradiación altera la topografía original de las muestras. La emisión de CL es más intensa en las zonas irradiadas, en cuyo interior se distribuye de forma inhomogénea. No obstante, cuando la irradiación se efectúa en condiciones intermedias entre las normales de observación y las antes descritas, concretamente con corrientes de haz inferiores a 10^{-7} A, no se observan cambios en la morfología de las superficies pulidas pero sí en los espectros de CL

obtenidos en las mismas. Un ejemplo se muestra en la figura 3.61, en la que puede apreciarse un gran incremento de la banda verde centrada en 2.30 eV en el espectro adquirido en la región ligeramente irradiada.

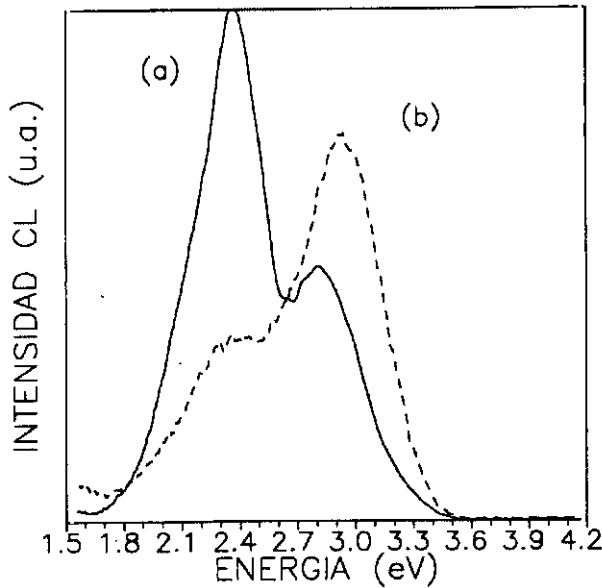


Fig.3.61: Espectros de CL adquiridos a 80 K en un área ligeramente irradiada (a) y una región no irradiada (b) de la muestra TKO-930.

Los espectros de CL obtenidos a 80 K y temperatura ambiente en el área irradiada de la muestra superconductora TH2-850b, se comparan en la figura 3.62 con los correspondientes a regiones no irradiadas. Los espectros adquiridos a baja temperatura muestran que el principal efecto de la irradiación electrónica es la aparición de una ancha banda de emisión centrada en 2.10 eV. Una componente de esta banda compuesta es la emisión de 2.30 eV resuelta en el espectro de la cerámica no irradiada. De hecho, tal emisión es mucho más intensa en el espectro obtenido a 300 K en las zonas irradiadas.

Los cambios introducidos por la irradiación en los espectros de CL de la cerámica no superconductora (figura 3.63) son pequeños en comparación con los provocados en la muestra superconductora, no observándose en esta ocasión la banda centrada en 2.10 eV.

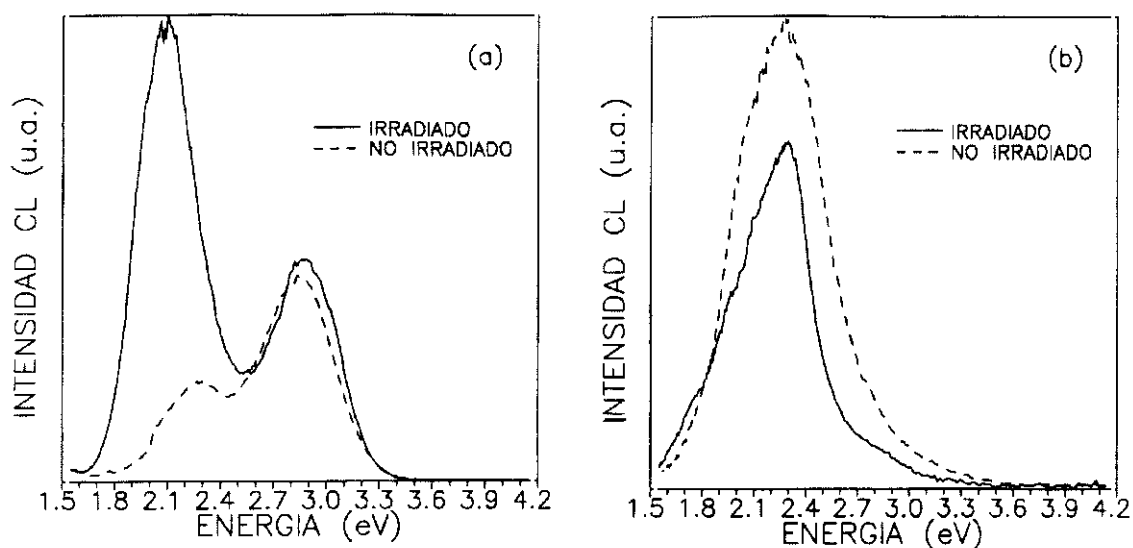


Fig.3.62: Espectros de CL adquiridos a 80 K (a) y 300 K (b) en la muestra superconductora TH2-850b antes y después de una irradiación electrónica severa.

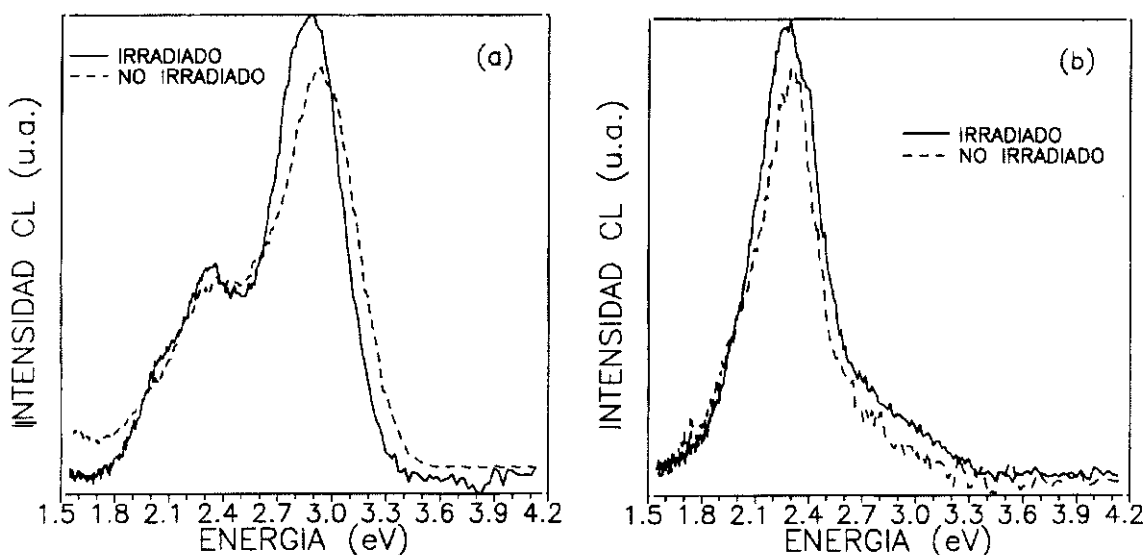


Fig.3.63: Espectros de CL de la muestra no superconductora TKO-930 obtenidos a 80 K (a) y 300 K (b) antes y después de someter a la muestra a una fuerte irradiación electrónica.

Los microanálisis efectuados mediante EDX en varias regiones no irradiadas de las tres cerámicas de $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$, indican que la composición catiónica es prácticamente la estequiométrica (2:2:1). Por contra, las medidas realizadas en todas las regiones irradiadas indican un acusado déficit de Tl y un enriquecimiento en Ba, mientras que no se aprecian cambios tan significativos en la concentración de Cu. Las variaciones en la composición

catiónica original se extienden hasta 2 ó 3 μm fuera de las áreas irradiadas, tal como muestra la figura 3.64.

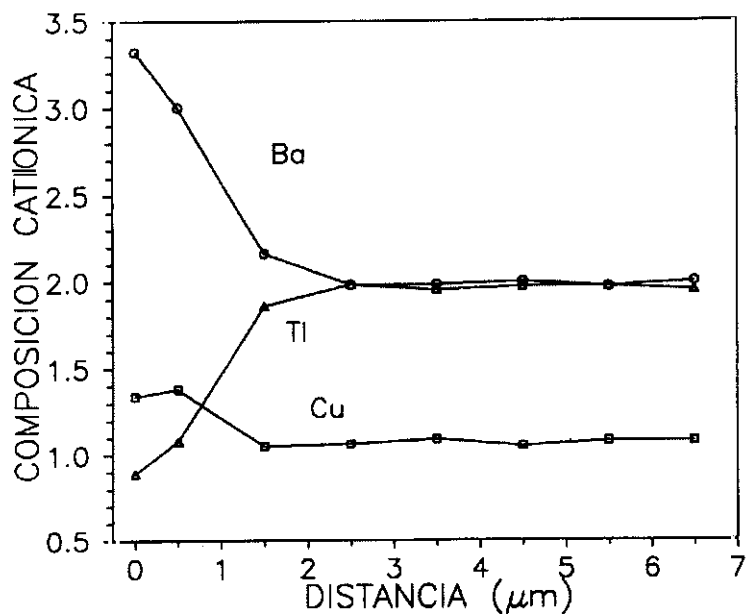


Fig.3.64: Composición catiónica en función de la distancia a un área irradiada de la muestra superconductora TH2.850b.

La tasa de emisión de electrones secundarios (δ) medida en las muestras no irradiadas se muestra en la figura 3.65 en función de su T_c . Los valores están normalizados a la δ de la cerámica no superconductora.

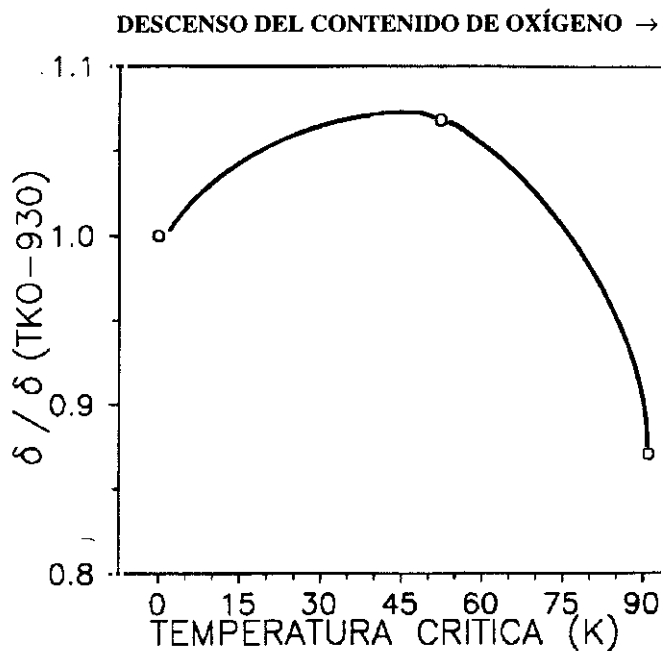


Fig.3.65: Dependencia de δ de la T_c de las muestras investigadas. Los valores están normalizados al valor correspondiente a la δ de la cerámica no superconductora.

Dado que sólo se dispuso de tres muestras, la forma real de la curva es desconocida, pero la reproducibilidad de los resultados demuestra la tendencia general mostrada en esta gráfica del aumento de δ seguido por un posterior descenso a mayores temperaturas críticas. Puesto que una T_c más elevada corresponde a un menor contenido de oxígeno, este resultado implica que δ aumenta en primera instancia, y decrece posteriormente, al disminuir progresivamente el contenido de este elemento.

En las regiones irradiadas se obtienen valores más elevados de δ . Debido a que dichas regiones presentan una topografía muy acusada, no se midió este efecto en áreas extensas de superficies muy rugosas. Sin embargo, al investigar regiones de unas $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ situadas en el interior de las zonas irradiadas, se midieron valores de δ muy superiores a los correspondientes al material no irradiado.

La distribución espacial de los cambios en δ es, por otro lado, diferente de la de la alteración de la composición catiónica, pues se extiende a mayor distancia de las regiones irradiadas que ésta última. La figura 3.66 (a) muestra la δ medida en la muestra no superconductora en función de la distancia a una zona irradiada. δ aumenta desde el borde de la misma, y decrece posteriormente tras alcanzar un máximo a unas $600 \mu\text{m}$ de dicha región. Según la figura 3.65, tal comportamiento es compatible con una variación continua del contenido de oxígeno según se aumenta esta distancia, como se representa cualitativamente en la figura 3.66. Los cambios en la concentración de este elemento se extienden hasta unas $1000 \mu\text{m}$ del borde del área irradiada. La composición catiónica en esta región intermedia entre la irradiada y el material no afectado es muy aproximadamente la estequiométrica.

La figura 3.66 (b) muestra los resultados de medidas similares efectuadas en la muestra superconductora TH2-850b. En este caso, δ alcanza un máximo a unas $100 \mu\text{m}$ del área irradiada. En la misma figura se presenta también una curva cualitativa del contenido de oxígeno y medidas cuantitativas (EDX) de la composición catiónica en función de la distancia a dicha región.

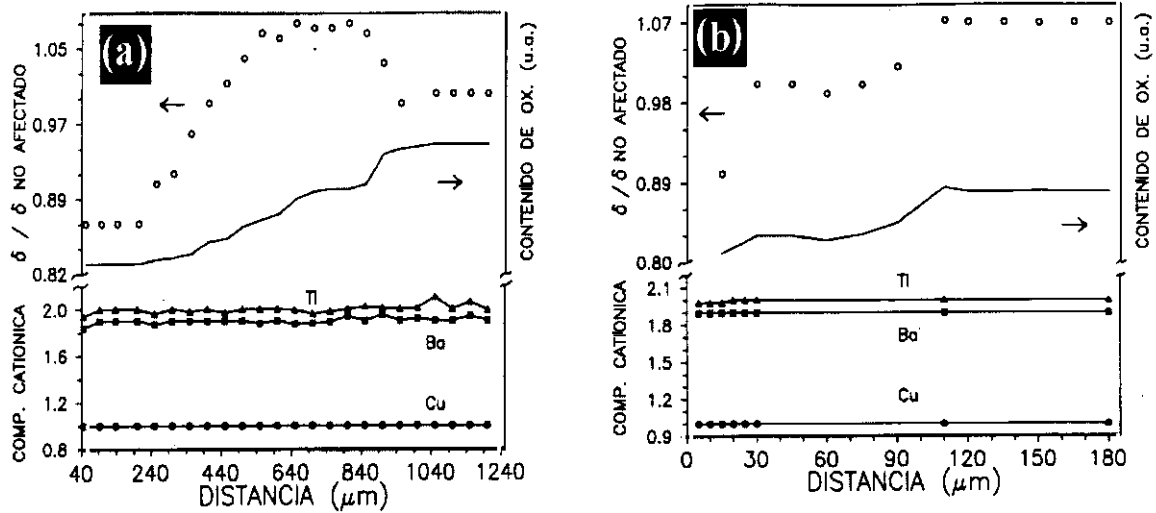


Fig.3.66: Valores de δ , composición catiónica, y distribución del contenido de oxígeno en función de la distancia a un área irradiada en la muestra TKO-930 (a) y TH2-850b (b). Los valores de δ están normalizados al correspondiente al material no afectado por la irradiación.

El análisis espectral de la emisión procedente de las regiones contiguas a las irradiadas apoya los resultados obtenidos con las medidas de EES, pues los espectros de CL adquiridos en dichas regiones muestran, en comparación con aquellos obtenidos en el material no afectado por la irradiación, un significativo incremento de la banda centrada en 2.30 eV (figura 3.67).

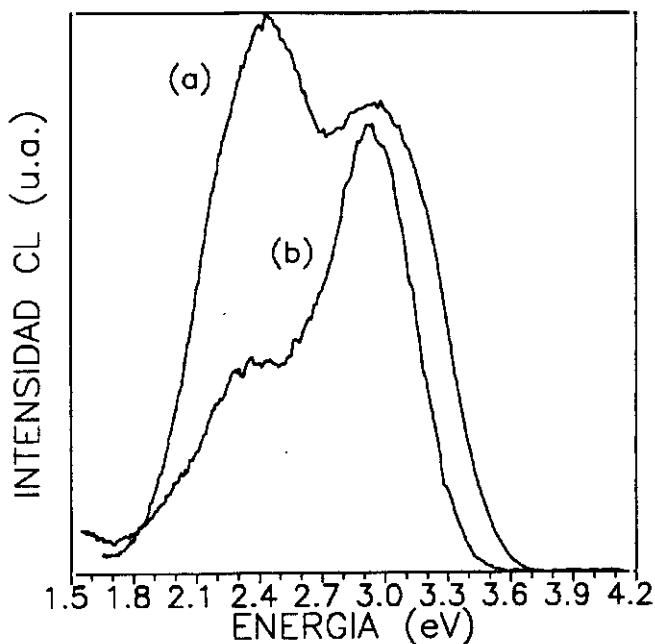


Fig.3.67: Espectros de CL obtenidos a 80 K en un área contigua a una región irradiada (a) y en una región no afectada por la irradiación electrónica (b). (Muestra TKO-930).

3.3.4 Catodoluminiscencia y fotoluminiscencia del BaCuO_2 .

Los diagramas de difracción de rayos X de la cerámica investigada indican que la muestra es prácticamente pura, observándose tan solo una pequeña cantidad de $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$. A una temperatura de 10 K la máxima intensidad de PL se obtiene excitando con una energía de 4.35 eV (285 nm). En el correspondiente espectro de emisión se observa una banda ancha con picos centrados en 2.70 eV (459 nm) y 2.54 eV (487 nm), tal como muestra la figura 3.68. El perfil de la banda de 2.54 eV se ajusta a una gaussiana cuyo máximo no se desplaza y cuya anchura a media altura (0.73 eV) no varía al aumentar la temperatura hasta aproximadamente 200 K.

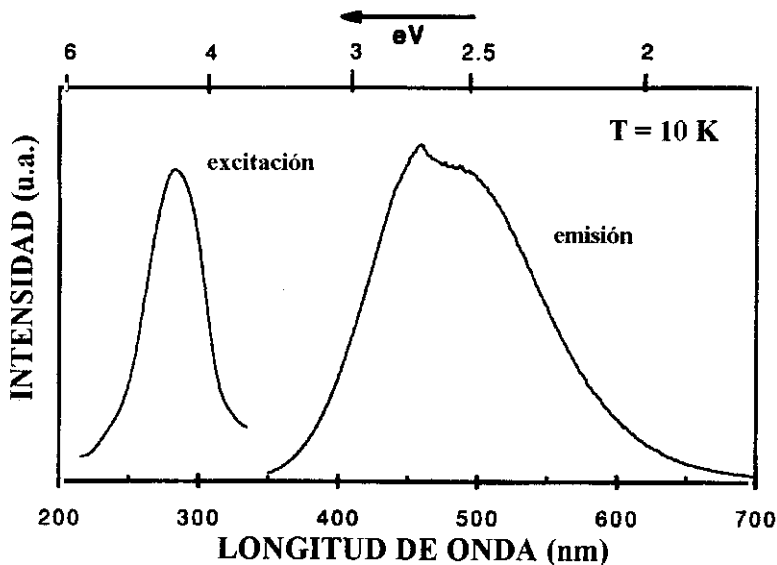


Fig.3.68: Espectros de PL de excitación y emisión del BaCuO_2 obtenidos a 10 K.

La figura 3.69 muestra los espectros de emisión de PL del BaCuO_2 obtenidos entre 10 K y 270 K. Por encima de esta última temperatura la intensidad de la emisión es insuficiente para adquirir los espectros con el sistema experimental utilizado. La evolución de la intensidad de la PL total con la temperatura se muestra en la figura 3.70, observándose una caída exponencial de la misma a partir de 140 K. La energía de activación calculada a partir de los datos mostrados en esta figura es 50 meV.

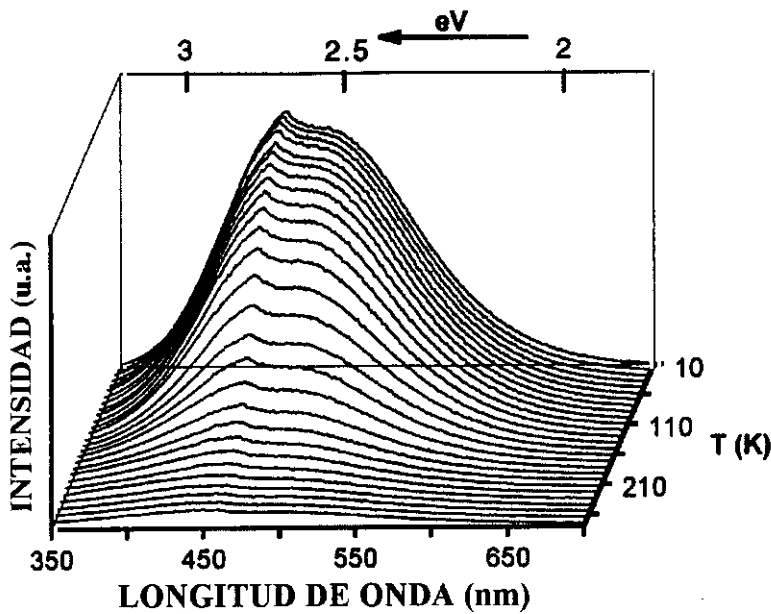


Fig.3.69: Evolución con la temperatura de los espectros de emisión de PL del BaCuO₂.

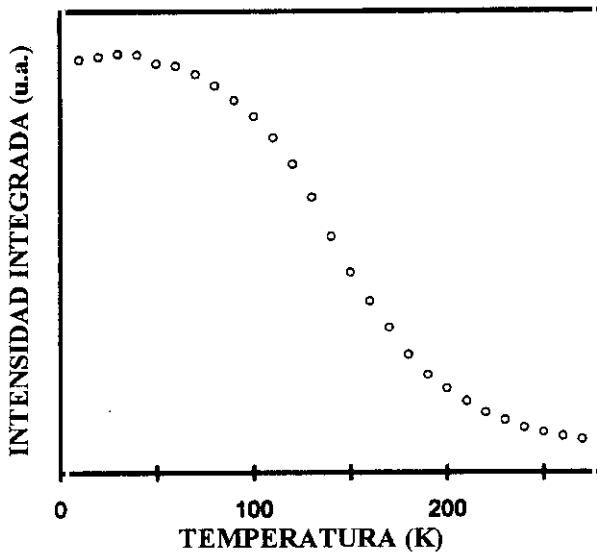


Fig.3.70: Intensidad de la emisión total de PL del BaCuO₂ en función de la temperatura.

Los espectros de PL con resolución temporal, obtenidos a 10 K con diferentes tiempos de retardo, se muestran en la figura 3.71. Los máximos de ambas bandas (2.70 eV y 2.54 eV) siguen una evolución similar al aumentar dicho retardo. La intensidad en función del tiempo puede representarse mediante la ecuación:

$$I(t) = A + B_1 \exp(-t / \tau_1) + B_2 \exp(-t / \tau_2)$$

con una componente rápida de la caída τ_1 de $10 \mu\text{s}$ y otra lenta, τ_2 , de $200 \mu\text{s}$. En la ecuación anterior A representa la corrección del nivel de fondo. Los valores de B_1 y B_2 obtenidos muestran que la intensidad fraccionaria, definida como $f_i = 100 B_i \tau_i / (\sum B_i \tau_i)$, del proceso lento es 11 veces menor que la del proceso rápido.

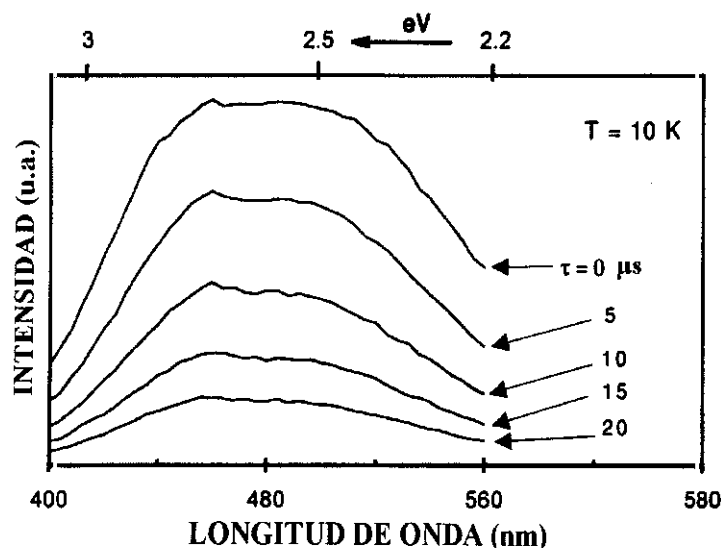


Fig.3.71: Espectros de PL resuelta en el tiempo obtenidos a 10 K para diferentes tiempos de retardo.

Los espectros de CL adquiridos en áreas extensas de las muestras a temperaturas comprendidas entre 80 y 290 K, están siempre dominados por una emisión de gran anchura centrada alrededor de 2.50 eV y que se extiende hacia mayores energías [figura 3.72 (a)]. Otra banda centrada en 3.0 eV aparece como un hombro de la emisión principal. Esta banda de CL está ausente en los espectros de PL, mientras que las bandas en 2.70 eV y 2.54 eV observadas en dichos espectros parecen estar incluidas en la emisión de CL centrada en 2.50 eV. Estas diferencias se observan con frecuencia cuando se comparan los espectros de emisión correspondientes a dos técnicas de excitación diferentes. En concreto, la excitación de la PL mediante una radiación monocromática es más selectiva que la excitación mediante el haz de electrones del SEM.

Los espectros obtenidos a diferentes temperaturas en zonas de la muestra donde se detecta una mayor intensidad de la emisión catodoluminiscente se presentan en la figura 3.72 (b). Dichos espectros están dominados por la banda de menor energía, que aparece centrada esta vez en 2.60 eV.

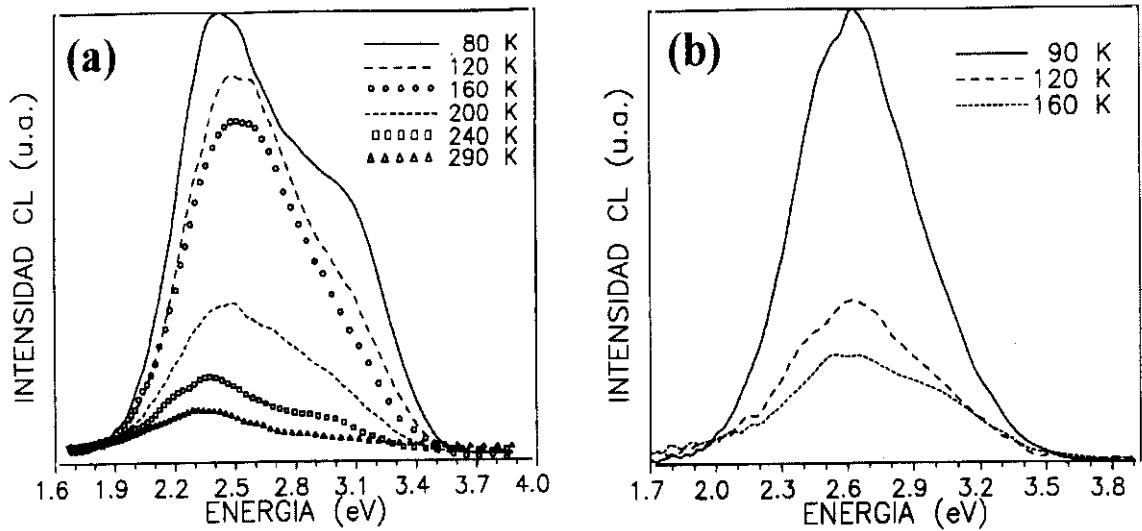


Fig.3.72: Espectros de CL obtenidos a diferentes temperaturas en un área extensa de la muestra de $BaCuO_2$ (a) y en una zona fuertemente luminiscente de ésta (b)

Las imágenes de CL total obtenidas a 85 K [figura 3.73 (a)] muestran una distribución espacial de la luminiscencia muy inhomogénea en la cerámica, que no se corresponde con la topografía mostrada en las imágenes de electrones secundarios [figura 3.73 (b)]. En ocasiones las bandas de CL de alta y baja energía aparecen resueltas, como en el espectro mostrado en la figura 3.74. Las imágenes de CL monocromática (figura 3.75) muestran que la distribución espacial de los centros luminiscentes responsables de ambas bandas de emisión es diferente, lo que indica que al menos dos centros radiativos distintos están involucrados en la emisión global.

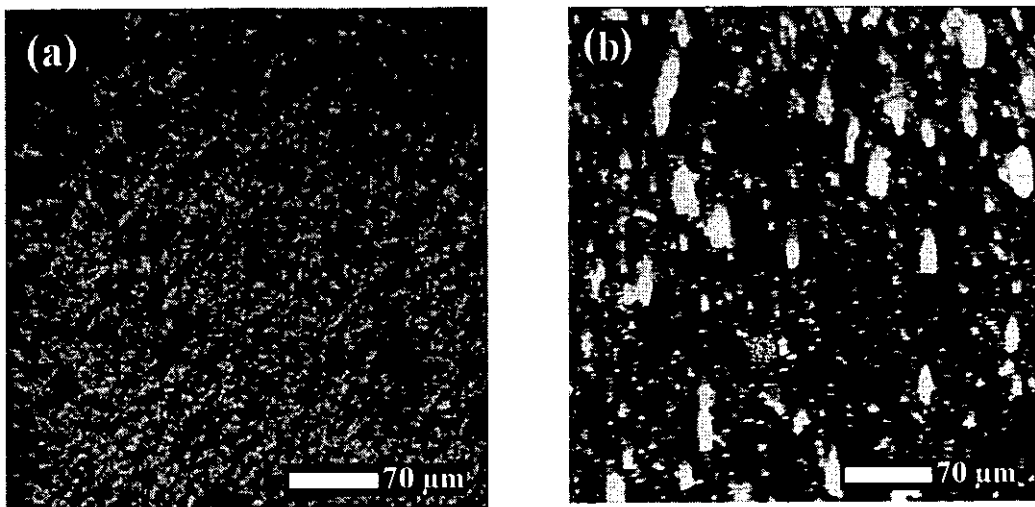


Fig.3.73: Imágenes de electrones secundarios (a) y CL total a 85 K (b) de una región extensa de la muestra.

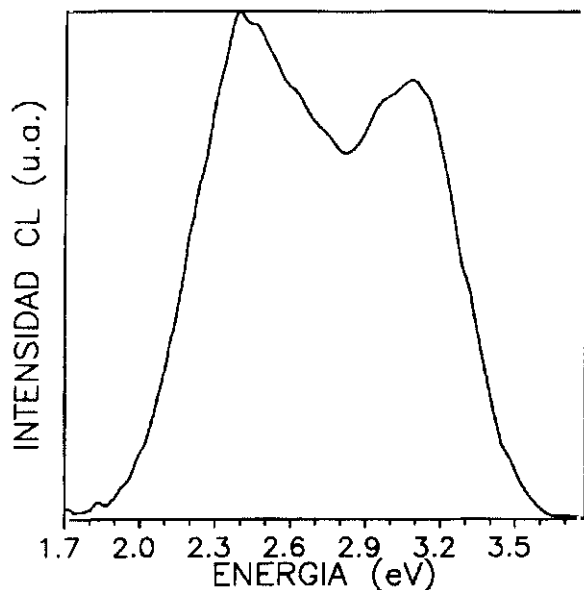


Fig.3.74: Espectro de CL obtenido a 85 K en la región mostrada en la figura 3.73.

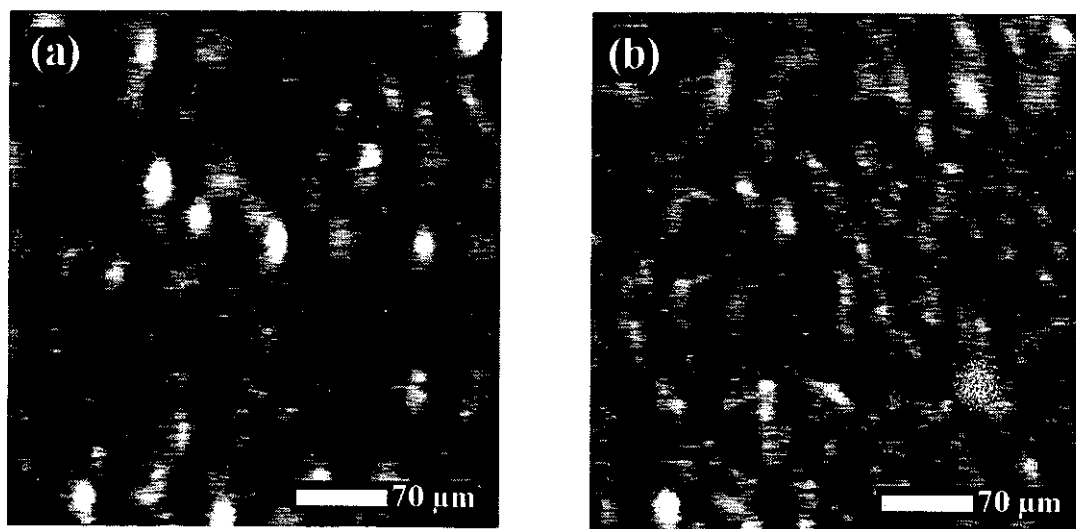


Fig.3.75: Imágenes de CL monocromática de la región mostrada en la figura 3.73. (a) 2.38 eV, (b) 3.08 eV.

3.3.5 Discusión de resultados

CL de cerámicas de $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$

Las imágenes de CL de todas las muestras investigadas revelan que la distribución espacial de la emisión es muy inhomogénea. Esta observación concuerda con las efectuadas en cerámicas de YBCO y Bi-2212, y es independiente de las propiedades superconductoras

de las cerámicas y de su estructura cristalina, ya sea esta tetragonal u ortorrómbica. El aspecto de las imágenes de CL de las superficies sin pulir y pulidas, mostrado en las figuras 3.51 y 3.52 respectivamente, es similar en cerámicas procedentes de las partidas A y B, aunque el contenido de impurezas en ambas partidas es muy distinto. Las cerámicas de la partida A contienen un bajo porcentaje ($< 0.1\%$ en volumen) de granos de CuO y $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$, mientras que las procedentes de la partida B contienen además inclusiones del precursor $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{O}_5$, aunque en un porcentaje inferior al 5% en volumen [51,178,179]. Por otra parte, observaciones de microscopía de transmisión de alta resolución, microanálisis de rayos X y medidas efectuadas mediante espectroscopía de emisión de plasma [179] revelan la existencia de áreas de cientos de μm de tamaño que contienen exclusivamente granos de composición $\text{Tl}:\text{Ba}:\text{Cu} = 2:2:1$. Según estos resultados y el tamaño y distribución de las zonas luminiscentes, la CL observada en estas cerámicas no puede atribuirse a las mencionadas impurezas, como confirmará el estudio de la CL de los precursores que se discutirá más adelante.

La CL intrínseca del Tl-2201 ha sido estudiada anteriormente sólo en una cerámica superconductora similar a la muestra TM-850 (ver tabla 2.1) investigada en este trabajo [32]. La inhomogeneidad observada en la emisión catodoluminiscente de esta muestra fue atribuida a variaciones locales del contenido de oxígeno, que influyen en la intensidad de la banda verde de 2.3 eV . Por otro lado, los modelos propuestos para explicar la banda azul de $2.8\text{-}2.9 \text{ eV}$ [119,123] también involucran defectos en las subredes de oxígeno de los distintos superconductores. Por ello es importante analizar la posible influencia que pudiera ejercer la estructura de esta subred en la respuesta espectral de las diferentes muestras de Tl-2201 investigadas en este trabajo. Dichas muestras difieren en su contenido de oxígeno como resultado de las pérdidas de masa sufridas durante el proceso de síntesis. En concreto, la muestra tetragonal superconductora TM-850 tiene un menor contenido de oxígeno que la ortorrómbica no superconductora TKO-930, habiéndose estimado esta diferencia en aproximadamente 0.4 por fórmula unidad [179]. La otra cerámica investigada (TH2-850b) tiene una temperatura crítica intermedia (52.4 K), y está parcialmente oxigenada [51]. Como muestran los espectros de la figura 3.53, tanto a 80 K como a temperatura ambiente, un menor contenido de oxígeno se corresponde con un incremento de la intensidad de la emisión de 2.3 eV . Esta correlación ha sido observada asimismo en cerámicas de YBCO [25,29], y lleva a la conclusión de que también las vacantes de oxígeno forman parte de los

centros que originan la luminiscencia de 2.3 eV en el Tl-2201. Dichos centros podrían haberse formado en el transcurso del proceso de fabricación a alta temperatura de las muestras. La comparación entre los resultados obtenidos en el TL-2201 y el YBCO indica asimismo que la intensidad de esta emisión no está relacionada con la T_c del superconductor, pues tal banda es más intensa en la muestra de Tl-2201 con mayor temperatura crítica y menor concentración de oxígeno, y por el contrario es más intensa en las muestras de YBCO no superconductoras y menos oxigenadas. La relación propuesta entre el contenido de oxígeno y la banda verde de 2.3 eV explica también la inhomogeneidad de la distribución espacial de la CL, que sería consecuencia de la distribución inhomogénea de este elemento en el material [32], efecto que explica la reducida fracción superconductora ($f < 50\%$) de las muestras [51].

La emisión de 2.3 eV aumenta en relación a la emisión de 2.88 eV cuando la CL es excitada con el haz de electrones del SEM desenfocado (condiciones de baja densidad de excitación). Se ha observado un efecto similar en varios semiconductores, en los que la intensidad de las bandas asociadas a centros profundos aumenta al desenfocar el haz del SEM como consecuencia de la pequeña concentración de los mismos [180]. En los espectros obtenidos con el haz de electrones desenfocado se mantiene la misma correlación entre el contenido de oxígeno y la intensidad de la banda de 2.3 eV. La comparación entre los espectros de CL de las superficies pulidas y no pulidas muestra una mayor intensidad relativa de la emisión verde en las cerámicas pulidas, lo que concuerda con los resultados obtenidos en cerámicas de YBCO y Bi-2212 sometidas al mismo tratamiento.

La banda azul de 2.88 eV, que también ha sido asociada a procesos electrónicos en la subred de oxígeno [27,119,123], tiene un origen distinto del de la de 2.3 eV, como revela la distinta dependencia de ambas bandas con la temperatura (figura 3.54), su diferente respuesta a los cambios en la densidad de excitación, y el descenso de la intensidad de la emisión de 2.88 eV en las muestras pulidas. La presencia de la banda azul de 2.88 eV en todas las muestras de Tl-2201 investigadas está de acuerdo con las observaciones efectuadas en cerámicas y monocristales de YBCO y Bi-2212, y confirma su carácter intrínseco. Los resultados obtenidos en este trabajo no contradicen el modelo propuesto por Fugol y col. [123] para explicar esta emisión en el YBCO y el Bi-2212. Siguiendo este modelo, la banda de 2.88 eV observada en el Tl-2201 estaría asociada a una transferencia de carga entre un

centro F y un ion de oxígeno situado en posición intersticial. Las propiedades estructurales y superconductoras del Tl-2201 dependen de al menos dos tipos de defectos, cuya existencia ha sido probada por medio de difracción de rayos X, difracción de neutrones y dispersión resonante de radiación X sincrotrón [10,181,182]. El primero de ellos es la sustitución de parte del Tl por Cu. Esta sustitución es más acusada en las muestras tetragonales que en las ortorrómbicas [181,182], y puede llegar a ser de hasta un 5%. El segundo defecto es la existencia de átomos de oxígeno ocupando posiciones intersticiales entre dos planos Tl-O adyacentes. Estos intersticiales distorsionan la estructura de los planos Tl-O incrementando las distancias entre los oxígenos vecinos contenidos en los mismos [181]. Además de estos dos defectos, estudios recientes de difracción de rayos X muestran la existencia de un tercer tipo de defecto relacionado con la concentración de oxígeno, posiblemente vacantes en los planos Tl-O [183]. Estas investigaciones indican que el análogo del centro luminiscente responsable según Fugol y col. [123] de la emisión de 2.8-2.9 eV en el YBCO y Bi-2212, consistiría en el caso del Tl-2201 en un centro F localizado en uno de los planos Tl-O adyacentes y un oxígeno intersticial situado entre ambos. La existencia de vacantes de oxígeno en los planos Tl-O fue asumida por Szymczak y col. [184] para explicar los cambios fotoinducidos observados en la T_c y algunas propiedades magnéticas de muestras de $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$. Por otra parte, resulta interesante recordar la relación entre la PL de 2.3-2.4 eV detectada en el YBCO y los cambios fotoinducidos observados en sus propiedades de transporte [102], pues en el caso del Tl-2201 se ha detectado asimismo fotoconductividad persistente [111] y PL en el rango visible [185]. La dependencia espectral de la fotoconductividad persistente del Tl-2201 muestra dos niveles de excitación [111] que han sido asociados a los dos tipos de defectos estructurales descritos anteriormente. Por otro lado, la PL se asigna a la relajación radiativa de una transición electrónica desde el nivel de Fermi a la banda híbrida Cu 3d - O 2p de conducción [185]. Dicha transición corresponde al máximo observado alrededor de 3.4 eV en el espectro de absorción de este superconductor [186]. La posición del máximo es sensible al contenido de oxígeno de la muestra, y se desplaza hacia mayores energías al aumentar éste. La PL de 2.3 eV fue también observada en nuestras cerámicas, pero la debilidad de la señal impidió efectuar un análisis detallado de la emisión [187]. Estos resultados y los obtenidos en el estudio de CL demuestran la relación existente entre la estructura de defectos de la subred de oxígeno del Tl-2201 y la luminiscencia observada.

Además de la dependencia de la intensidad relativa de la banda de 2.3 eV de la muestra considerada, se detectaron otras diferencias en los espectros de CL adquiridos en algunas zonas más localizadas de las cerámicas. Por ejemplo, en algunas áreas brillantes del superconductor TH2-850b la banda de 2.88 eV es la emisión dominante a baja temperatura [figura 3.55 (a)], y lo mismo puede decirse de las regiones porosas de la superficie pulida de la muestra no superconductora (figura 3.57). Mientras que estas diferencias se deben probablemente a la fuerte inhomogeneidad de los centros luminiscentes intrínsecos, otros rasgos espectrales son debidos a la presencia de impurezas. Este es el caso de la banda roja centrada en 1.72 eV que aparece en los espectros obtenidos en zonas concretas, de pequeño tamaño, de la cerámica no superconductora TKO-930 [figura 3.55 (b)]. Esta banda se observa también en los espectros de la sección transversal de una muestra del precursor CuO_x [figura 3.58 (b)] utilizado en la preparación de nuestras cerámicas. La emisión de 1.72 eV ha sido atribuida en estudios de PL y CL del Cu_2O a vacantes de oxígeno [143,144], de lo cual se deduce que ciertas zonas de la muestra TKO-930 contienen dicho óxido.

En los espectros adquiridos en la superficie pulida de la cerámica de CuO_x se observa la desaparición de la banda roja de 1.72 eV, mientras dos emisiones centradas en 2.78 y 2.34 eV aparecen claramente resueltas [figura 3.58 (a)]. Este espectro es similar a los de las muestras de Tl-2201, cuya luminiscencia no puede atribuirse a inclusiones de CuO_x , como se discutió en el inicio de este epígrafe. Por consiguiente, la analogía parece consecuencia de la existencia de elementos estructurales comunes a los superconductores de alta T_c y los óxidos de cobre. En concreto, la unidad estructural del CuO es similar a los planos Cu-O de los superconductores. Por otro lado el CuO es un aislante de transferencia de carga [188], y los cupratos superconductores muestran excitaciones de transferencia de carga entre estados O 2p y Cu 3d [189,190].

Respecto a las impurezas de $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{O}_5$, éstas fueron detectadas únicamente en muestras de la partida B, por lo que no pueden ser responsables de las características luminiscentes comunes a todas las cerámicas investigadas. Por otro lado, los espectros de CL de este material (figura 3.59) muestran bandas de emisión centradas en 2.95 y 2.25 eV. Al contrario de lo que ocurre con la emisión de 2.30 eV en el Tl-2201, la intensidad de la emisión de 2.25 eV del $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{O}_5$ aumenta al disminuir la temperatura.

Efectos de la irradiación electrónica en la CL de cerámicas de $Tl_2Ba_2CuO_{6+\delta}$

El efecto de la irradiación electrónica en la luminiscencia intrínseca, la morfología y la composición química de las cerámicas superconductoras y no superconductoras de Tl-2201 fue investigado mediante EDX, EES y CL en el SEM de modo análogo a como se hiciera en el caso de las cerámicas de YBCO y Bi-2212. La excitación con corrientes de haz superiores a 10^7 A altera la topografía original de las muestras, lo que parece verse especialmente favorecido por la porosidad de las cerámicas. De hecho, la irradiación provoca en algunas ocasiones surcos en las superficies, como los que aparecen en la figura 3.60 (c), mientras en otras ocasiones se observa una morfología similar a la mostrada en las imágenes de secundarios de las cerámicas irradiadas de YBCO y Bi-2212.

La irradiación electrónica provoca un incremento de la intensidad de la CL, como se muestra en las correspondientes micrografías y espectros. Utilizando condiciones de excitación intermedias que no alteran la morfología de las cerámicas, se observan en los espectros las mismas bandas de emisión descritas con anterioridad, pero el peso relativo de dichas bandas varía considerablemente. Además de aumentar la intensidad de la CL total, la banda de 2.30 eV se convierte en la emisión dominante (figura 3.61). En las regiones cuya topografía se ve alterada por la irradiación, el mecanismo responsable del incremento de la emisión depende de la muestra considerada. Como muestra la figura 3.62, el aumento de la CL de la cerámica TH2-850b es debido a la aparición de una intensa banda compuesta centrada en 2.10 eV, una de cuyas componentes es la emisión verde de 2.30 eV. Sin embargo, la intensidad de la CL de 2.88 eV sufre sólo un pequeño aumento. Por el contrario, el efecto de la irradiación en la intensidad de la CL de la muestra no superconductora TKO-930 es mucho menor (figura 3.63), siendo a baja temperatura un ligero incremento de la banda azul el cambio más destacado. Estos resultados confirman que la banda de 2.30 eV está relacionada con defectos en los que aparecen involucradas vacantes de oxígeno, y concuerdan con observaciones efectuadas en YBCO [25] de las que se deduce que la irradiación genera centros luminiscentes que incluyen vacantes de oxígeno preexistentes en el material. Como se indicó previamente, las cerámicas difieren en su contenido inicial de oxígeno, siendo éste menor en la superconductora TH2-850b que en la no superconductora TKO-930. Los espectros de las figuras 3.61 y 3.62 muestran que un menor contenido de oxígeno está asociado a una mayor intensidad de la emisión de 2.30

eV en las cerámicas irradiadas de Tl-2201. Esta misma correlación fue observada en cerámicas de YBCO [25], lo que sugiere que también en el Tl-2201 la irradiación electrónica genera centros luminiscentes que incluyen vacantes de oxígeno y causan la emisión de CL de 2.30 eV. Esta banda aparece claramente resuelta a temperatura ambiente, mientras que queda incluida en una banda de mayor anchura centrada en 2.10 eV en los espectros obtenidos a 80 K en la muestra TH2-850b. La banda de 2.10 eV parece consecuencia de los cambios que tienen lugar durante la irradiación, entre los que se incluye la alteración de la composición catiónica del material. Dada la fuerte deficiencia de Tl y el exceso de Ba detectado mediante EDX en las áreas irradiadas, se consideró la posibilidad de que el Tl-2201 se descompusiera dando lugar a la formación de BaCuO₂. La presencia de este óxido es relativamente frecuente en cerámicas de YBCO, y también se ha observado en algunos superconductores irradiados con láser [176]. Como se discutirá en la siguiente sección, la emisión catodoluminiscente del BaCuO₂ es diferente de la de las muestras irradiadas de Tl-2201, por lo que la banda de 2.10 eV está, o bien relacionada con otras fases producidas durante la irradiación, o bien tiene su origen en cambios estructurales inducidos por ésta. Dicha emisión aparece también tanto en los espectros de CL adquiridos a baja temperatura en algunas cerámicas de YBCO pulidas (figura 3.4), como en los obtenidos en cerámicas de este mismo superconductor irradiadas con láser [33]. Igual que en el caso del Tl-2201, la banda de 2.10 eV está ausente en los espectros obtenidos a 300 K, en los que domina la emisión verde de 2.30 eV. El hecho de que la intensidad de la banda de 2.10 eV aumente al desenfocar el haz de electrones del SEM indica una baja concentración de los centros que producen esta emisión en el YBCO [33]. Todas estas observaciones sugieren que dicha banda no está relacionada con impurezas o segundas fases producto de la irradiación, sino más bien con alteraciones que ésta provoca en la estructura del Tl-2201 y que influyen en su luminiscencia intrínseca.

La tasa de EES (δ) es mayor en las regiones irradiadas, lo que coincide con las observaciones efectuadas en YBCO y Bi-2212, y se explica análogamente por la pérdida de oxígeno y los cambios inducidos en la composición catiónica del Tl-2201. Las medidas de δ en función de la distancia a las zonas irradiadas muestran asimismo la existencia de una región alrededor de éstas en la que el contenido de oxígeno es inferior al del material no irradiado (figuras 3.65 y 3.66). La concentración catiónica en dicha región es siempre la

estequiométrica, pero su extensión depende de la muestra considerada. Mientras en la cerámica no superconductora alcanza una distancia de casi 1000 μm , se extiende únicamente hasta 100 μm del borde del área irradiada en la cerámica superconductora TH2-850b. Este resultado apoya la hipótesis de que el aumento de temperatura provocado por la irradiación activa la difusión de los oxígenos intersticiales existentes en la estructura del Tl-2201. El menor alcance de este proceso en la muestra TH2-850b podría estar relacionado con su menor concentración inicial de oxígeno. Por otro lado, el aumento de la intensidad de la banda de CL de 2.30 eV observado en los espectros obtenidos en la región que rodea a la irradiada (figura 3.67) confirma la relación existente entre esta emisión y un menor contenido de oxígeno en el material.

La dependencia de δ de la distancia al área irradiada es muy similar a la observada en muestras de Bi-2212, y coincide con la forma de la curva de δ en función de la T_c de las muestras de Tl-2201 investigadas. La representación gráfica de la temperatura crítica del Tl-2201 en función de su contenido de oxígeno es también una curva que alcanza un máximo para cierta concentración de este elemento [191,192]. El mismo modelo propuesto en el Bi-2212 para explicar la mencionada variación de δ en función del contenido de oxígeno es también aplicable al caso del Tl-2201. Tanto la existencia de los dos subsistemas de portadores de carga, electrones libres asociados a la deficiencia de oxígeno y huecos, como su interacción mutua han sido experimentalmente demostradas [10].

Catodoluminiscencia y fotoluminiscencia del BaCuO_2

La CL en el SEM ha sido utilizada ocasionalmente para detectar impurezas o restos de precursores en diversos superconductores de alta T_c [193]. Con objeto de separar la respuesta luminiscente de la matriz superconductora de la de dichas impurezas, es siempre importante conocer el comportamiento luminiscente de estas últimas. Una de las segundas fases que con mayor frecuencia ha sido observada en los superconductores es el BaCuO_2 . Este compuesto muestra propiedades termoluminiscentes [177], pero no existen trabajos previos sobre la emisión catodoluminiscente del mismo. La detección mediante EDX de una severa deficiencia de Tl y un exceso de Ba en las regiones irradiadas de las cerámicas de Tl-2201, sugirió la posibilidad de que uno de los efectos de la irradiación electrónica

fuese precisamente la formación de BaCuO_2 . Las consideraciones anteriores motivaron el estudio mediante CL y PL con resolución temporal de cerámicas sinterizadas de este óxido.

Los espectros de PL obtenidos a temperaturas comprendidas entre 10 y 200 K muestran dos máximos de emisión en 2.70 y 2.54 eV (figura 3.69), mientras que en los de CL se aprecia la existencia de dos bandas anchas centradas en 2.5 y 3.0 eV (figura 3.70). La diferencia en la posición de los máximos puede explicarse en virtud del carácter más selectivo de la PL excitada mediante radiación monocromática. Estas observaciones indican que la emisión de CL de 2.10 eV que aparece en los espectros obtenidos a 80 K en una de las muestras irradiadas de Tl-2201 no puede ser atribuida a la formación de BaCuO_2 . Lo mismo puede afirmarse respecto a las restantes emisiones observadas en este superconductor, el YBCO y el Bi-2212, lo que confirman las medidas de los tiempos de caída de la emisión de PL (10 y 200 μs), distintos de los medidos en estos dos últimos materiales [30,99], que están comprendidos entre 12 y 87 μs . Por consiguiente, estos resultados demuestran que es posible diferenciar la PL y CL del BaCuO_2 de la de los tres superconductores investigados.

Las micrografías de CL muestran que la distribución espacial de la emisión es muy inhomogénea (figura 3.73). Las imágenes monocromáticas revelan además que la distribución de los centros luminiscentes asociados a la banda de 3 eV es distinta de los asociados a la emisión de menor energía (figura 3.75). El análisis espectral de la CL indica por otra parte que el peso relativo de ambas bandas depende de la zona de la muestra considerada. El aspecto de las imágenes de CL del BaCuO_2 es similar al de las cerámicas de los superconductores de alta T_c en lo que se refiere a la inhomogeneidad de la emisión. Dado que las medidas de difracción de rayos X de las muestras investigadas solo muestran una pequeña cantidad de impurezas de $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$, las fluctuaciones de la intensidad de la luminiscencia estarían relacionadas con defectos estructurales y/o variaciones locales de la composición. Numerosos estudios sobre la estructura cristalina y la composición del BaCuO_2 indican que en este material son frecuentes las desviaciones respecto de la composición estequiométrica. En concreto, el contenido de oxígeno medido en distintas muestras varía entre 1.8 y 2.5 átomos por fórmula unidad [194,195], y, como en el caso de los superconductores de alta T_c , pueden existir variaciones locales de la concentración de este elemento en cada muestra. Los cambios locales en el contenido de oxígeno del

BaCuO₂ y su influencia sobre el ordenamiento de los iones Cu²⁺ vecinos se han investigado recientemente [196], y explican la variedad de respuestas magnéticas que puede mostrar este óxido.

3.4 Catodoluminiscencia de cerámicas de $Ba_2Ca_5Cu_6O_{12+\delta}$

3.4.1. Resultados experimentales

Los superconductores de alta T_c basados en el sistema Ba-Ca-Cu-O responden en general a una de las siguientes estequiometrías: $(Cu_{1-x}C_x)Ba_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2(n+1)+\delta}$ ($n = 3-6$; $x \in [0,0.5]$) ó $Ba_2Ca_{n-1}Cu_n(Ca_xCu_y)O_{2(n+1)+\delta}$, con $n = 3,4$; $x \in [0.4,0.9]$; $y \in [0,0.7]$. Las muestras de ambas familias fabricadas hasta la fecha se caracterizan por sus reducidas fracciones superconductoras (inferiores a un 40 % en volumen) y su tendencia a la degradación en aire debida a la incorporación de H_2O y CO_2 . En este trabajo se investigaron cerámicas de composición nominal $Ba_2Ca_5Cu_6O_{14+\delta}$, resultado del primer intento de sinterizar muestras pertenecientes a la segunda de las familias mencionadas con un $n > 4$.

Todas las cerámicas estudiadas presentan un aspecto similar en las imágenes de emisión de electrones secundarios, observándose una estructura muy compacta sin grietas ni fisuras. Sólo en una zona muy localizada de una de las muestras se advirtió la existencia de poros, cuyo diámetro oscila entre 20 y 35 μm . El tamaño medio de los granos planos y alargados que componen la mayor parte de la cerámica es 50 μm [figura 3.76 (a)]. Entre ellos aparecen incrustados otros de menor tamaño (3-20 μm) y formas más redondeadas, como los señalados con flechas en la figura 3.76 (b). Estos últimos aparecen rodeados ocasionalmente de un tercer tipo de grano con forma de placa rectangular, como los marcados con asteriscos en la misma imagen.

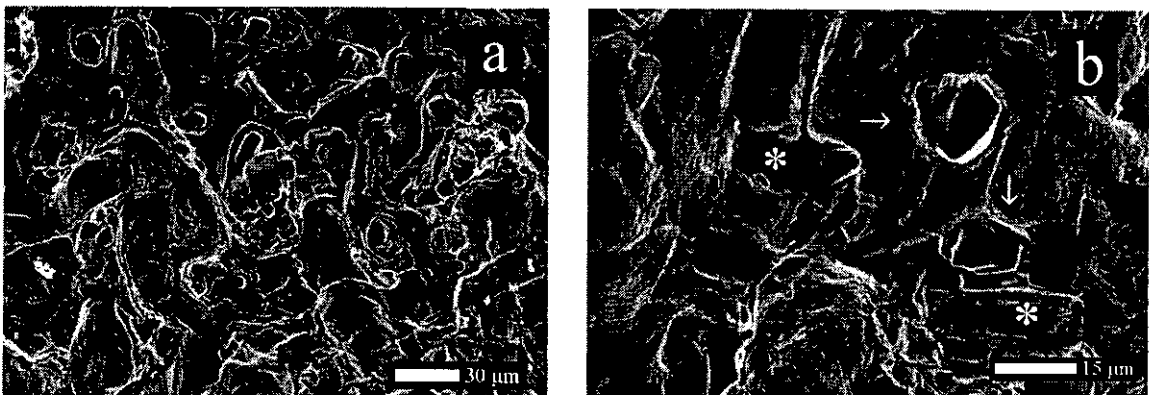


Fig.3.76: Imágenes de electrones secundarios de una cerámica de $Ba_2Cu_5Ca_6(Ca_xCu_y)O_z$, mostrando el aspecto general de la muestra (a) y distintos tipos de granos que componen su estructura (b).

Al contrario que en observaciones previas efectuadas mediante microscopía de barrido en muestras de $Ba_2Ca_2Cu_3(Ca_xCu_y)O_z$ expuestas al aire [197], no se observó en esta ocasión degradación alguna de la superficie de las cerámicas investigadas.

Los análisis composicionales realizados mediante EDX en áreas extensas de las muestras ($\sim 1200 \times 900 \mu m^2$) indican un acusado déficit de Ca en relación a la composición nominal. No obstante, dada la diversidad de granos observada en las imágenes de secundarios tales resultados podrían muy bien corresponder al promedio de las composiciones de distintas fases, por lo que resulta imprescindible el análisis de granos individuales. En la tabla 3.3 se especifica tanto la composición catiónica de las segundas fases detectadas en los microanálisis de rayos X como la composición de los granos con posibles características superconductoras. Los granos redondeados de pequeño tamaño a los que antes se hacía referencia fueron identificados como $Cu_2Ca_3O_x$, mientras que la composición obtenida en aquellos con forma de placa fue $BaCa_3Cu_7O_x$. De entre todos los óxidos binarios detectados los más abundantes fueron el mencionado $Cu_2Ca_3O_x$ y el $BaCuO_x$, ambos en concentraciones cercanas a un 15% en volumen.

Tabla 3.3: Composición de las segundas fases y posibles fases superconductoras determinada por EDX en las muestras de $Ba_2Cu_5Ca_6(Ca_xCu_y)O_z$.

<u>SEGUNDAS FASES</u>	<u>POSIBLES FASES SUPERCONDUCTORAS</u>
Ba_2CaO_x	
$BaCuO_x$	$Ba_2Ca_2Cu_{3.5}O_x$
BaO	$Ba_2Ca_{4.5}Cu_{5.7}O_x$
$Cu_2Ca_3O_x$	$Ba_2Ca_{2.6}Cu_{3.6}O_x$
$CuCa_2O_x$	$Ba_2Ca_{4.3}Cu_{5.6}O_x$
$Ba_2Cu_3O_x$	$Ba_2Ca_{2.2}Cu_{3.5}O_x$
$BaCa_3Cu_7O_x$	

Las imágenes composicionales obtenidas mediante WDX (figura 3.77) reflejan una distribución espacial de los elementos metálicos muy inhomogénea, especialmente del Ba y el Cu. En dichas imágenes puede observarse asimismo la existencia de los óxidos

binarios detectados mediante EDX. Es precisamente la gran cantidad de segundas fases existentes quien dificulta la determinación fiable de la estructura cristalográfica de las muestras investigadas, pues los diagramas de difracción de rayos X están dominados por los picos correspondientes a las mismas, especialmente por los del $\text{BaCuO}_{2\pm x}$.

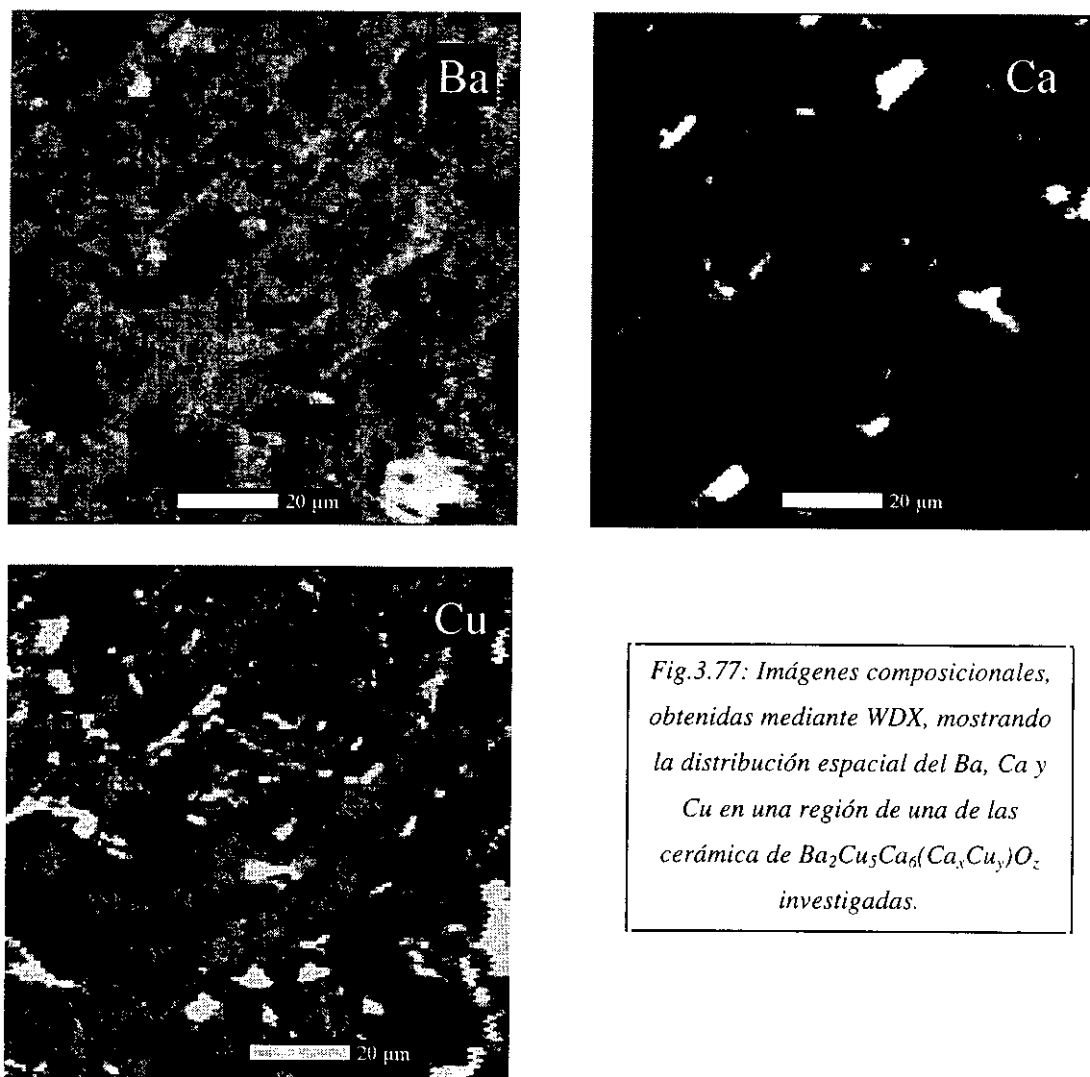


Fig.3.77: Imágenes composicionales, obtenidas mediante WDX, mostrando la distribución espacial del Ba, Ca y Cu en una región de una de las cerámicas de $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{Ca}_6(\text{Ca}_x\text{Cu}_y)\text{O}_z$ investigadas.

Las imágenes de CL pancromática, adquiridas a 90 K, presentan el mismo aspecto en todas las cerámicas. Un ejemplo representativo se muestra en la figura 3.78. Puede establecerse una correlación entre ciertas áreas luminiscentes observadas en estas micrografías, en concreto los puntos brillantes que aparecen en la figura 3.78 (c), y algunos de los granos visibles en las imágenes de electrones secundarios, que fueron identificados como BaCuO_x en los microanálisis de rayos X. La segunda fase no superconductora

mayoritaria, el $\text{Cu}_2\text{Ca}_3\text{O}_x$, no emite CL en el rango espectral visible. No puede establecerse, sin embargo, una correspondencia similar entre el resto de las áreas luminiscentes y la topografía de las muestras.

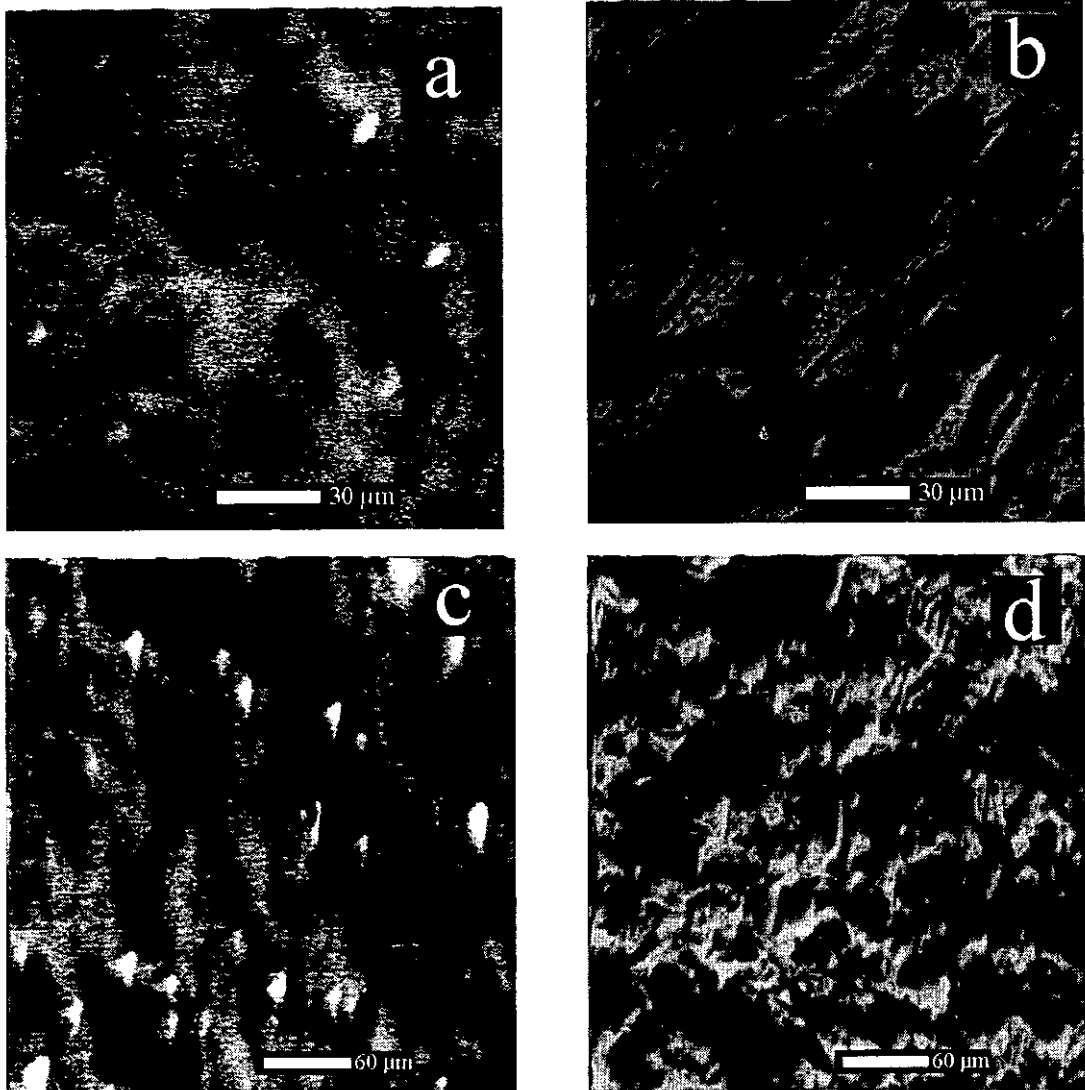


Fig.3.78: Imágenes de CL total (a,c) y electrones secundarios (b,d) adquiridas a 90 K en dos muestras de $\text{Ba}_2\text{Cu}_5\text{Ca}_6(\text{Ca}_x\text{Cu}_y)\text{O}_z$

El análisis espectral de la CL muestra que en el rango visible la emisión se extiende entre 2.0 y 3.6 eV. En regiones representativas de las muestras a nivel macroscópico, y a diferentes temperaturas, se distinguen siempre dos bandas; una en la zona violeta del espectro, centrada en 3.08 eV, y otra en la zona verde, centrada en 2.38 eV (figura 3.79). En ningún caso las posiciones de los máximos de emisión siguen una tendencia definida

con el aumento o disminución de la temperatura, y prácticamente no se desplazan al variar ésta. Lo mismo puede afirmarse respecto a la anchura de las bandas. En el intervalo de temperaturas comprendido entre 90 y 220 K, la intensidad de ambas emisiones de CL disminuye exponencialmente. Las energías de activación calculadas son 25 ± 3 meV para la banda centrada en 3.08 eV y 19 ± 2 eV para la centrada en 2.38 eV. Aunque la intensidad relativa de ambas emisiones depende de la región de la muestra considerada, el cociente $I_{CL}(2.38 \text{ eV}) / I_{CL}(3.08 \text{ eV})$ aumenta siempre con la temperatura. La banda de 2.38 eV aparece también en los espectros de áreas de menor tamaño libres de la presencia de impurezas o segundas fases según los microanálisis de rayos X.

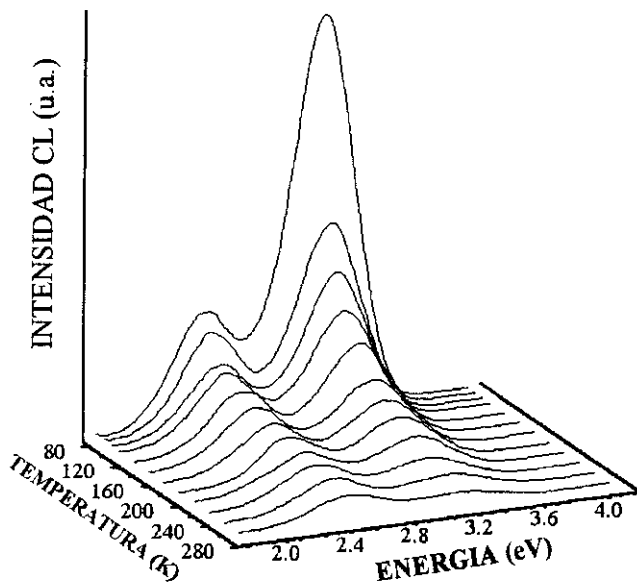


Fig.3.79: Espectros de CL obtenidos a diferentes temperaturas en una de las cerámicas de $Ba_2Cu_5Ca_6(Ca_xCu_y)O_z$ investigadas.

Los espectros obtenidos en los granos luminiscentes a 85 K se muestran en la figura 3.80. En ellos puede observarse una nueva banda de emisión centrada en 2.55 eV que se extiende hacia la zona de menores energías, observándose en algunos casos un hombro alrededor de 2.15 eV. La banda centrada en 3.08 eV aparece también resuelta en estos espectros, y corresponde en ocasiones a la emisión de mayor intensidad.

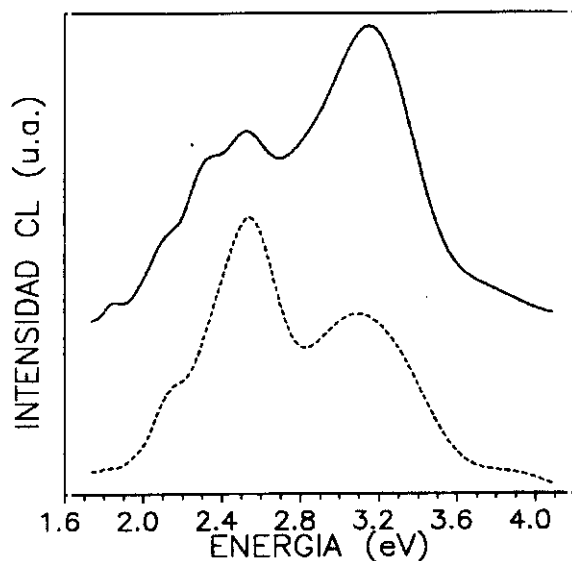


Fig.3.80: Espectros de CL adquiridos a 85 K en dos zonas fuertemente luminiscentes como las que aparecen en la figura 3.78 (c).

El $\text{Ba}_2\text{Cu}_5\text{Ca}_6(\text{Ca}_x\text{Cu}_y)\text{O}_z$ es el único de los superconductores estudiados en este trabajo en el cual se detectó emisión catodoluminiscente en el rango infrarrojo sin necesidad de someter al material a una irradiación electrónica previa. Tal como muestra la imagen que aparece en la figura 3.81, la CL infrarroja emerge de regiones de pequeño tamaño distribuidas inhomogéneamente en las cerámicas, y no parece existir correlación alguna entre las áreas luminiscentes y la topografía mostrada en la correspondiente micrografía de electrones secundarios.

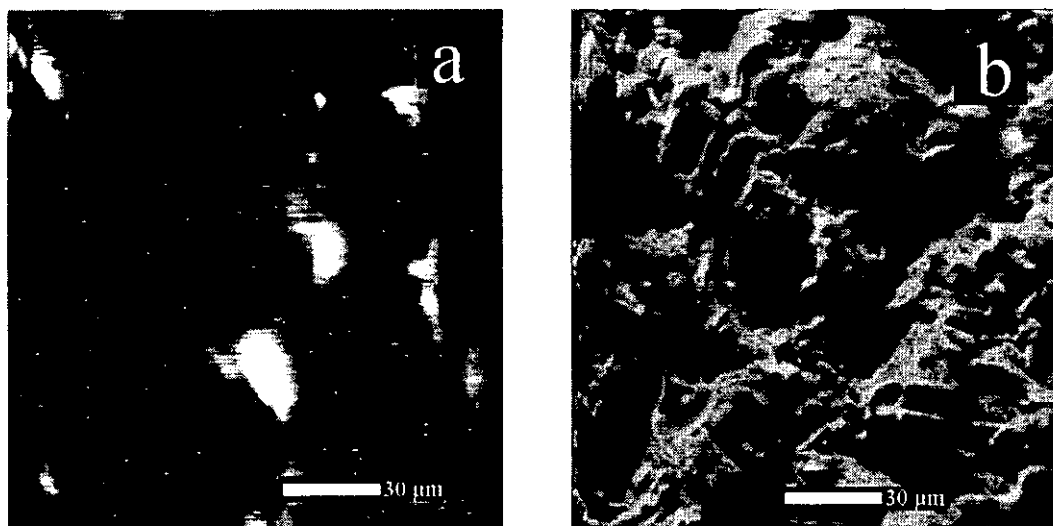


Fig.3.81. Distribución de la luminiscencia infrarroja en una región de una de las muestras de $\text{Ba}_2\text{Cu}_5\text{Ca}_6(\text{Ca}_x\text{Cu}_y)\text{O}_z$ investigadas (a) e imagen de electrones secundarios de la misma zona (b).

La emisión infrarroja decrece muy rápidamente al aumentar la temperatura, no detectándose señal por encima de 120 K. En los espectros de CL adquiridos a 85 K en cualquiera de las mencionadas zonas luminiscentes (figura 3.82), pueden siempre apreciarse dos bandas centradas en 1.25 eV y 1.31 eV. Otras dos emisiones englobadas en ésta última no se observan resueltas, y aparecen como dos hombros centrados alrededor de 1.27 eV y 1.32 eV. La banda de 1.31 eV es generalmente la emisión dominante.

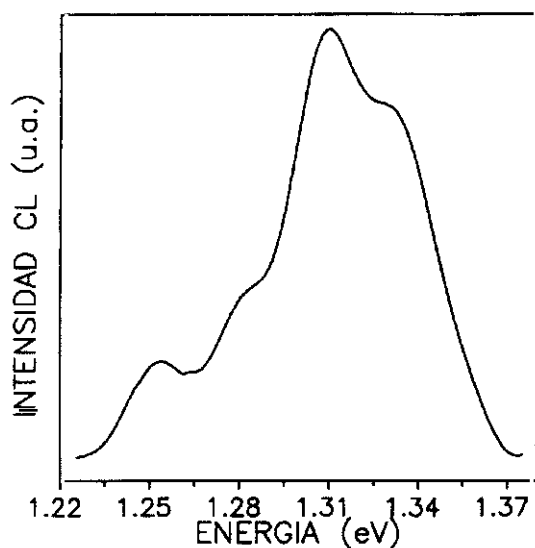


Fig.3.82: Espectro de CL infrarroja de una de las cerámicas obtenido a 85 K.

3.4.2 Discusión de resultados

Las cerámicas de $\text{Ba}_2\text{Ca}_5\text{Cu}_6\text{O}_z$ investigadas se caracterizan por su gran inhomogeneidad composicional, como se pone de manifiesto en los microanálisis efectuados mediante EDX y WDX. Esta inhomogeneidad se traduce en un déficit global de calcio y en la existencia de un gran número de segundas fases (tabla 3.3). Tales estudios se ven refrendados por los diagramas de difracción de rayos X obtenidos en las muestras, dominados por las reflexiones correspondientes a las distintas fases, y a partir de los cuales es por tanto imposible extraer información fiable acerca de la estructura cristalográfica del material. Por otro lado, las muestras investigadas no son globalmente superconductoras, pero sí se observa una transición de este tipo a 150 K en las curvas de susceptibilidad magnética [198]. De hecho, los granos con una composición catiónica cercana a la estequiométrica, detectados también en los microanálisis EDX, podrían muy bien ser los responsables de la

transición observada en tales curvas. Todos estos datos apuntan la necesidad de mejorar las rutas de sinterizado de las muestras (presión, temperatura, tiempo y flujo de oxigenación, etc.), con objeto de aumentar el grado de cristalinidad del compuesto y su homogeneidad. Es conocido que en éstos y otros superconductores de alta T_c , las condiciones de presión y temperatura son claves a la hora de conseguir un material de calidad aceptable, pero es quizás en los basados en el sistema Ba-Ca-Cu-O donde pequeñas variaciones de presión y temperatura afectan de modo más significativo a la calidad final de las muestras obtenidas [197]. Hay que considerar en cualquier caso, que las cerámicas investigadas son el primer intento de obtener superconductores con $n > 4$ pertenecientes a la familia $Ba_2Ca_{n-1}Cu_n(Ca_xCu_y)O_z$ (BCCO), cuyos integrantes se caracterizan hasta el momento por su inestabilidad composicional frente a los agentes atmosféricos, sus reducidas fracciones superconductoras y su baja cristalinidad (como demuestra el hecho de que aún no se hayan fabricado en forma de monocristales ni láminas delgadas) [199,200].

La existencia de emisión de CL en el rango visible y su distribución inhomogénea en las muestras concuerda con las observaciones de CL efectuadas en cerámicas de YBCO, Bi-2212 y Tl-2201 presentadas en este trabajo. Sin embargo, es en las cerámicas de BCCO en las únicas en las que pueden distinguirse claramente dos tipos de áreas emisivas. El primer tipo corresponde a ciertos granos que de forma individual aparecen como pequeñas manchas brillantes en las imágenes de CL (figura 3.78). El análisis espectral de esta emisión revela la existencia de dos bandas centradas en 3.08 eV y 2.55 eV (figura 3.80), que corresponden a las emisiones observadas en el estudio de la CL y PL del $BaCuO_2$ presentado en la sección anterior. La asignación de estas emisiones al $BaCuO_2$ se ve respaldada por los microanálisis de rayos X, que indican que este óxido es una de las segundas fases mayoritarias en la muestra. Esto pone de manifiesto la capacidad de la CL para, por un lado, distinguir las emisiones procedentes de las impurezas de las procedentes de la matriz superconductora, y por otra parte, visualizar la distribución espacial de las primeras en las muestras.

El segundo tipo de región luminiscente no puede relacionarse con rasgos topográficos concretos de las cerámicas, como ya sucediera en el caso de los restantes superconductores estudiados. Los espectros de CL obtenidos en dichas regiones y en áreas extensas de las muestras (figura 3.79), se caracterizan por la presencia de una banda verde centrada en 2.38 eV. La posición del máximo de esta banda, su comportamiento con la temperatura, y su

relación con el segundo tipo de áreas luminiscentes descrito indican que se trata de la misma emisión que aparece centrada entre 2.3 y 2.4 eV en cerámicas y monocristales de YBCO y Bi-2212, además de en cerámicas superconductoras y no superconductoras de Tl-2201. La relación de esta banda de CL con el contenido de oxígeno o el desorden en la subred de este elemento ha sido discutida en las secciones anteriores de este capítulo. Dichas propuestas estarían de acuerdo con el carácter no superconductor mostrado por las cerámicas, consecuencia probablemente de una distribución inhomogénea del contenido de oxígeno producida por las condiciones de sinterizado, la cual se vería además favorecida por la peor densificación de la cerámica alrededor de la abundante cantidad de segundas fases detectadas. Por otro lado, la observación de la banda de CL de 2.38 eV en el BCCO apoya la hipótesis de que los planos Cu-O, únicos elementos estructurales comunes a todos los superconductores estudiados, están involucrados en el proceso que origina dicha luminiscencia. La estructura electrónica del $\text{Ba}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n(\text{Ca}_x\text{Cu}_y)\text{O}_z$ no ha sido todavía investigada, por lo que resulta muy difícil establecer un modelo concreto del centro luminiscente responsable de la emisión de 2.38 eV en este material. No obstante, la analogía con la CL del YBCO y el TL-2201 sugiere la participación de vacantes de oxígeno en el mismo. Respecto a la posición que dichas vacantes podrían ocupar en la red cristalina, estudios de fotoemisión y microscopía electrónica de transmisión efectuados en cerámicas de otro superconductor basado en el sistema Ba-Ca-Cu-O, el $\text{CuBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2(n+1)-\delta}$ [201], revelan la presencia de un número considerable de vacantes de oxígeno alrededor de sus bloques BaO/CuO_y/BaO de reserva de carga. En el caso del BCCO se supone que dicho papel es desempeñado por un doble estrato BaO separado por un plano intermedio Ca_xCu_y parcialmente lleno. Las vacantes podrían estar también localizadas en los planos BaO, pero tampoco puede descartarse a priori su existencia en los planos CuO₂ que integran los bloques activos del superconductor.

La aparición en las muestras de BCCO de emisión catodoluminiscente en el infrarrojo (IR) cercano, sin necesidad de tratamientos térmicos o irradiaciones previas, supone una novedad respecto a la CL del resto de superconductores investigados. Esta vez, las regiones luminiscentes no corresponden en ningún caso a granos concretos de las cerámicas, y tampoco pueden relacionarse con la topografía de las mismas (figura 3.81). De hecho, el BaCuO₂ presente en estas cerámicas no muestra emisión de CL IR, como tampoco

lo hicieron las muestras de este compuesto estudiadas en la sección anterior. Lo mismo puede afirmarse de la otra fase mayoritaria detectada mediante EDX, el $\text{Cu}_2\text{Ca}_3\text{O}_5$. Estos resultados indican que la emisión infrarroja observada en el BCCO no es atribuible a segundas fases o posibles restos de precursores presentes en el material.

El máximo de emisión aparece en los espectros de CL IR del BCCO en 1.31 eV (figura 3.82). Denisov y col. [132] observaron un máximo de emisión alrededor de 1.3 eV en los espectros de PL cerámicas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ($x < 0.2$). Estos autores comprobaron que las impurezas usualmente existentes en el YBCO no emitían en el IR cercano, salvo el Y_2O_3 que lo hacía en 1 eV. Por su parte, García y col. [146] observaron emisión de PL y CL IR en muestras cerámicas de Bi-2212 recocidas en vacío. En los espectros de emisión de PL a 90 K se aprecia un máximo en 1.325 eV, mientras que en los espectros de CL obtenidos a temperaturas comprendidas entre 80 y 100 K aparece una banda ancha centrada en 1.30 eV. En la tabla 3.4 se detallan las posiciones de los máximos observados con cada técnica y a cada temperatura en los espectros de luminiscencia IR de los mencionados materiales.

Todos los espectros de CL IR adquiridos a 85 K en las cerámicas de BCCO pueden ajustarse siempre a una suma de cuatro gaussianas centradas respectivamente en 1.25 eV, 1.28 eV, 1.30 eV y 1.32 eV, siendo el coeficiente de correlación $r^2 \geq 0.9992$. No ocurre lo mismo sin embargo con los espectros de CL visible, los cuales admiten múltiples deconvoluciones con similares coeficientes de correlación. Los espectros de PL obtenidos a 100 K en $\text{YBCO}_{6.15}$ [202] son también de carácter compuesto. La emisión observada se explica asumiendo la existencia de una estrecha banda electrónica situada dentro del *gap* de transferencia de carga y relacionada con la existencia de complejos O(4)-Cu(1)-O(4). Dicha banda sería la $\text{Cu}(1)3d^{10}$. Los fotones incidentes generarían pares electrón – hueco. Los huecos migrarían de la banda de valencia O(2,3)2p a la $\text{Cu}(1)3d^{10}$. Los electrones quedarían excitados en los planos Cu(2)-O(2) y entrarían en interacción coulombiana con dichos huecos pesados asociados a los complejos O(4)-Cu(1)-O(4), formando estados excitónicos situados por debajo del fondo de la banda de conducción $\text{Cu}(2)3d^{10}$. Posteriormente tendría lugar la recombinación radiativa de ambas partículas con la consiguiente emisión de fotones.

La intensidad de la luminiscencia disminuye al aumentar el contenido de oxígeno, debido probablemente a la apertura de nuevos procesos radiativos inducidos por el dopado y

asociados a estados localizados dentro del *gap*. La densidad de estos niveles aumentaría al incrementarse el contenido de oxígeno.

Tabla 3.4 Luminiscencia infrarroja en superconductores cerámicos

MATERIAL Y REFERENCIA	TÉCNICA	T (K)	POSICIÓN MÁXIMO (eV)
YBa ₂ Cu ₃ O _{6.15} Denisov y col. [202]	PL	10	1.315
		100	1.275
		200	1.240
		290	1.255
Bi-2212 Recocido en vacío García y col. [146]	PL	10	1.342
		90	1.325
		100	1.322
		200	1.295
	CL	80	1.30
		100	1.30
BCCO	CL	200	1.25
		85	1.31

La CL de las cerámicas de BCCO presenta además marcadas analogías con la luminiscencia de las cerámicas de Bi-2212 recocidas en vacío observada en [146]. Dicha emisión es también compuesta, los mejores ajustes de los espectros de PL obtenidos a 100 K corresponden a dos gaussianas centradas en 1.23 y 1.33 eV, mientras que los de CL a 80 K pueden descomponerse en suma de tres gaussianas centradas en 1.16 eV, 1.21 eV, y 1.30 eV.

Además de la luminiscencia IR, en estas muestras fue observada también la banda verde centrada en 2.4 eV. El espectro de excitación de PL, con un máximo centrado en 3.40 eV, resultó ser el mismo tanto para la emisión IR de 1.3 eV como para la visible de 2.4 eV. Por otra parte, la energía de activación de la banda de 2.4 eV medida a partir de la caída exponencial de su intensidad con la temperatura es 20 meV, casi idéntica a la energía de activación medida en este trabajo para la banda de 2.38 eV, que resultó ser de 19 meV. Los resultados obtenidos en nuestro estudio, así como las mencionadas observaciones en YBCO y Bi-2212, confirman que puede descartarse la posibilidad de que la CL IR emitida por las cerámicas de BCCO sea debida a una impureza o precursor, lo que se ve respaldado por el hecho de que, a excepción del CuO o CuO₂ (cuya presencia no fue detectada en los microanálisis de rayos X), no existen segundas fases comunes a los tres materiales. Por el contrario, estos mismos resultados sugieren una relación entre la luminiscencia IR de 1.3 eV y una deficiencia en el contenido de oxígeno o una distribución inhomogénea del mismo en las muestras, puesto que dicha emisión ha sido observada únicamente en YBCO pobre en oxígeno, Bi-2212 sometido a recocido en vacío y en estas cerámicas de BCCO, apareciendo en los dos últimos casos asociada a la banda de 2.4 eV.

Capítulo 4

CATODOLUMINISCENCIA DE ALGUNOS ÓXIDOS ANTIFERROMAGNÉTICOS. RELACIÓN CON LA CATODOLUMINISCENCIA DEL $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos en el estudio de la CL y PL del NiO y la CL del CoO. Ambos compuestos son óxidos antiferromagnéticos (AF) de transferencia de carga. El interés de este estudio radica, por un lado, en el hecho de que los superconductores de alta T_c derivan de aislantes de transferencia de carga adecuadamente dopados [203,204], y por otro en que algunos de estos materiales muestran en determinadas condiciones un comportamiento AF, e.g. el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ cuando $x > 0.6$ [205,206]

La luminiscencia de otro monóxido AF basado en un metal de transición, el MnO, se ha investigado en profundidad recientemente [207,208]. La dependencia con la temperatura de la intensidad de su PL y la posición del máximo de emisión, demuestran que los centros luminiscentes de este compuesto están íntimamente relacionados con el ordenamiento magnético de los espines del Mn. Los resultados obtenidos en dicho aislante AF se explican suponiendo la existencia de PL asistida por ondas de espín de larga longitud de onda por debajo de la temperatura de Néel (T_N), y corta longitud de onda a temperaturas superiores a T_N . En otros compuestos AF de Mn se han obtenido resultados similares [209,210] que demuestran la influencia del ordenamiento magnético en la luminiscencia de este tipo de materiales. Considerando la posibilidad de que algunas de las características de la luminiscencia observada en el NiO y el CoO estén relacionadas con procesos de ordenamiento magnético por debajo de T_N , los resultados obtenidos serán comparados con la luminiscencia de otros óxidos AF y la del mencionado $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ($0.6 \leq x \leq 1$).

El NiO y el CoO son, además de antiferromagnéticos, eléctricamente aislantes, cristalizando ambos en la misma estructura que el NaCl. La naturaleza aislante de estos monóxidos de metales de transición se ha investigado durante muchos años. Considerados en un principio como prototipos de aislantes de Mott, se ha demostrado en recientes estudios experimentales y teóricos que su comportamiento sólo puede explicarse mediante un mecanismo de transferencia de carga. En concreto, el NiO es un aislante de transferencia de carga con un intervalo de energías prohibidas de aproximadamente 4 eV de anchura [203,211,212], mientras que ciertos estudios de la estructura electrónica del CoO indican la existencia de una banda de energía prohibida de unos 2.5 eV [213]. Gran parte de la información disponible sobre la estructura de estas bandas en el NiO y el CoO la han proporcionado estudios de absorción óptica [214-218]. Sin embargo, las propiedades de emisión de estos materiales apenas se han investigado, caso del NiO [219,220], o no lo han sido en absoluto, como en el caso del CoO.

4.1 Catodoluminiscencia del NiO. Dependencia de la temperatura.

El NiO es un aislante AF cuya temperatura de Néel es 523 K. Los espectros de fotoemisión muestran que el nivel de ionización más cercano al nivel de Fermi se origina a partir de la excitación de un electrón desde su estado fundamental $3d^8$, donde el hueco generado se apantalla mediante una transferencia de carga del oxígeno ligando (L) a los iones metálicos, resultando en último término un hueco en una banda enlazante d^8L^{-1} . El nivel de afinidad de menor energía es un estado $3d^9$. En este sentido el intervalo de energías prohibidas de 4 eV de anchura responsable de la naturaleza aislante del NiO es de transferencia de carga [203,221]. La influencia del orden AF en la absorción óptica [222,223] y la reflectividad [224] de este material son conocidas, pero como se comentó anteriormente, su emisión prácticamente no ha sido investigada. Por otra parte, existen aún algunos puntos oscuros en la estructura electrónica de los sistemas fuertemente correlacionados como el NiO, por ejemplo, el mecanismo de dopado y la posición de los niveles electrónicos inducidos por éste [213,225]. El calentamiento en vacío produce vacantes de oxígeno (exceso de Ni) en dicho óxido [203,226], de forma que el material queda dopado con electrones. Con objeto de estudiar el efecto de este tratamiento en la

luminiscencia del NiO, algunas muestras fueron recocidas en vacío moderado (10^{-2} Torr) a $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 5 h.

El estudio de la emisión del NiO se llevó a cabo mediante CL en el SEM (25 kV , $I_b = 10\text{ nA}$) y PL con resolución temporal a temperaturas de entre 10 K y 300 K . La emisión de PL visible de las muestras de NiO aparece en el intervalo comprendido entre 3.5 y 2.1 eV ($355\text{-}590\text{ nm}$). A 10 K la intensidad máxima se obtiene empleando una energía de excitación de 4.43 eV (280 nm). En el correspondiente espectro de emisión (figura 4.1) se observa una banda ancha centrada en 2.8 eV con un hombro centrado alrededor de 3.2 eV . La emisión de 2.8 eV disminuye al aumentar la temperatura, mientras que la banda de 3.2 eV sigue una tendencia opuesta y se convierte en la emisión dominante a partir de 150 K .

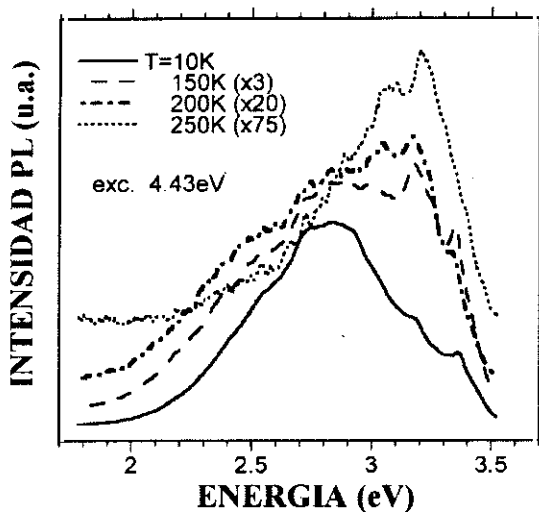


Fig.4.1: Espectros de emisión de PL del NiO en el rango visible, obtenidos a diferentes temperaturas.

La evolución con la temperatura de la intensidad de la PL total se muestra en la figura 4.2. La intensidad es aproximadamente constante hasta unos 120 K y decrece rápidamente a mayores temperaturas.

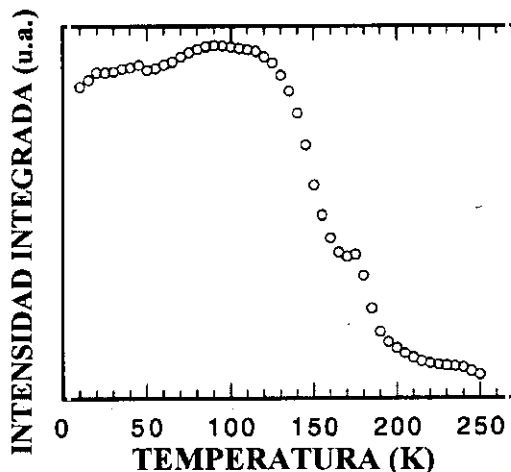


Fig.4.2: Dependencia con la temperatura de la intensidad de la PL del NiO en el rango visible.

Esta caída es exponencial en el intervalo comprendido entre 130 y 170 K, así como en el que se extiende entre 180 y 240 K, mientras que entre 165 K y 175 K la intensidad es constante. Las energías de activación calculadas son 50 meV en el primer intervalo y 100 meV en el segundo.

La figura 4.3 muestra los espectros de PL con resolución temporal obtenidos a 10 K para diferentes tiempos de retardo. Las emisiones de 2.8 eV y 3.2 eV observadas en el espectro adquirido en estado estacionario (figura 4.1) aparecen ahora claramente separadas. La banda dominante de 3.2 eV decrece mucho más rápido que la débil luminiscencia de 2.8 eV. La intensidad de la emisión de PL de 3.2 eV en función del tiempo puede representarse mediante una ecuación del tipo: $I(t) = A + B_1 \exp(-t / \tau_1) + B_2 \exp(-t / \tau_2)$, con una componente rápida de caída τ_1 de 10 μs y otra lenta τ_2 de 75 ms. Los valores obtenidos de B_1 y B_2 muestran que la intensidad fraccionaria, $f_1 = 100 B_1 \tau_1 / (\sum B_i \tau_i)$, del proceso rápido es 2320 veces menor que la del proceso lento. La PL de 2.8 eV muestra una dependencia temporal similar. En este caso la componente rápida τ_1 es de 10 μs y la lenta τ_2 de 200 μs , siendo la intensidad fraccionaria del proceso lento 3.6 veces menor que la del rápido. No se observó emisión de PL en el rango espectral del IR cercano (0.7-1.55 eV).

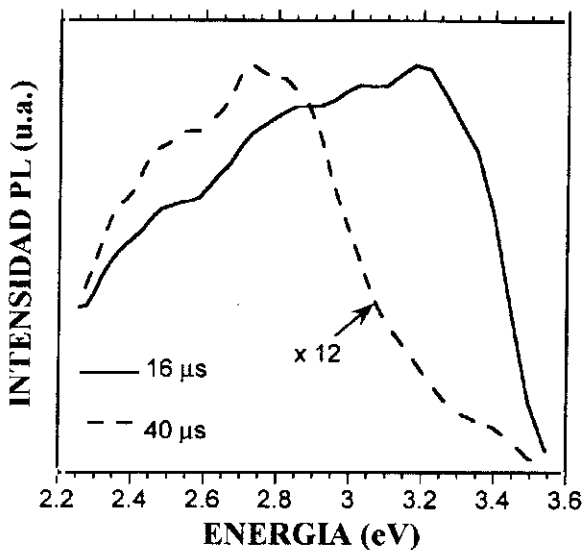


Fig.4.3: Espectros de PL resuelta en el tiempo obtenidos a 10 K para distintos tiempos de retardo.

Los espectros de CL del NiO obtenidos a distintas temperaturas en los rangos visible e IR se muestran en la figura 4.4. Los principales máximos de emisión aparecen centrados en 0.78 eV, 0.87 eV, 2.40 eV, 2.90 eV y 3.10 eV. La CL infrarroja aumenta al elevar la

temperatura. La intensidad de la CL visible disminuye al aumentar la temperatura en el rango 80-190 K, aumenta con la misma a partir de ese punto hasta alcanzar un máximo en torno a 250-260 K, y vuelve luego a disminuir con un nuevo incremento de temperatura (figura 4.5). La aparición del mencionado máximo es reproducible, se obtiene en diferentes muestras y en sucesivos ciclos de calentamiento – enfriamiento. No son reproducibles, sin embargo, los aspectos cuantitativos, como por ejemplo la intensidad del máximo en relación a la intensidad de la CL a 80 K.

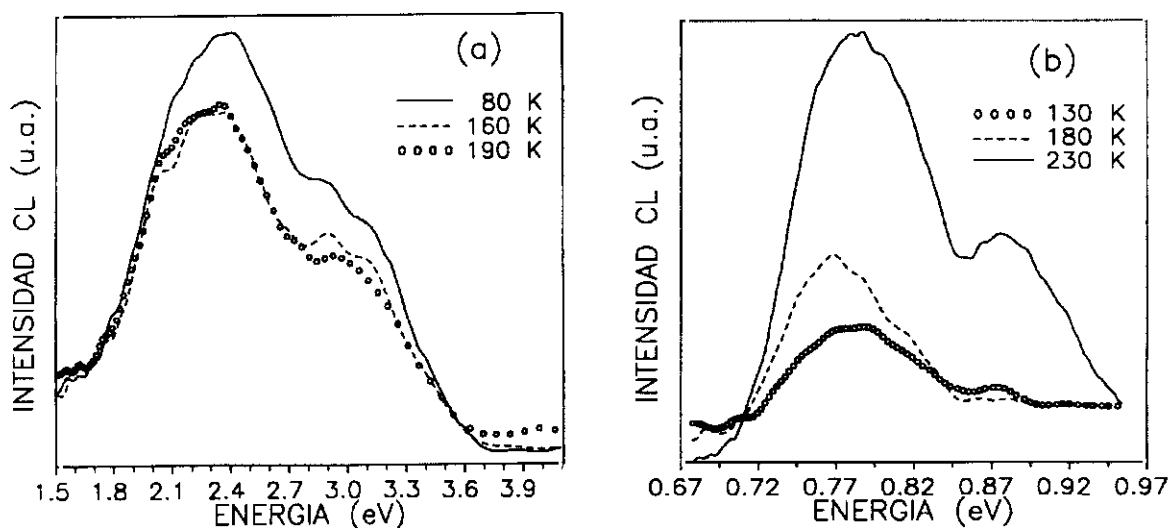


Fig.4.4: Espectros de CL de NiO obtenidos a distintas temperaturas en el rango visible (a) y el IR cercano (b).

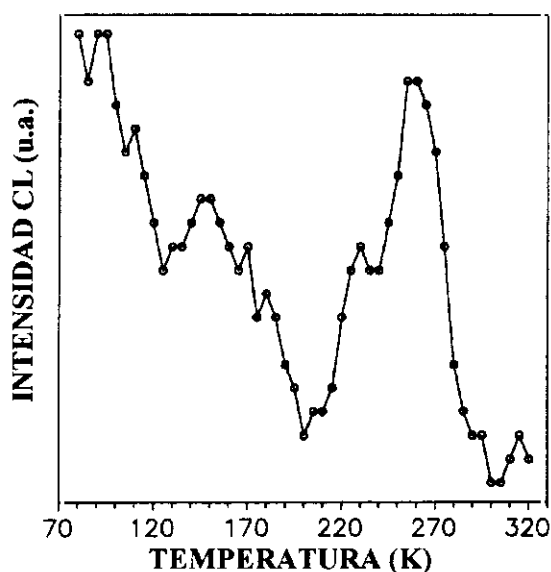


Fig.4.5: Dependencia con la temperatura de la intensidad de la emisión de CL del NiO en el rango visible.

La figura 4.6 (a) muestra los espectros de CL a diferentes temperaturas del NiO recocido en vacío. La banda ancha que aparecía centrada en 2.40 eV en los espectros de las muestras sin tratar se estrecha tras el recocido, y las dos emisiones que parecían quedar englobadas en la misma se observan ahora resueltas y centradas en 2.6 y 2.4 eV respectivamente. Por otra parte, se aprecia un claro incremento de la CL en la zona de mayores energías del espectro, concretamente entre 2.7 y 3.6 eV, con bandas centradas cerca de 2.95 eV y 3.2 eV. La intensidad de éstas aumenta al aumentar la temperatura, y a partir de 220 K muestran prácticamente la misma intensidad que las bandas de 2.4 y 2.6 eV. A excepción de un leve descenso de la intensidad de la emisión, las medidas de PL efectuadas en las muestras de NiO recocidas no mostraron diferencias significativas en comparación con la PL de las muestras no tratadas. Tampoco en el NiO recocido se observó emisión de PL en el IR. Sí se observa, por el contrario, emisión de CL en este rango espectral [figura 4.6 (b)]. Una banda compuesta y de gran anchura, centrada entre 0.81 y 0.83 eV según la temperatura, aparece como la emisión dominante. Dicha banda incluye la centrada en 0.78 eV, que era la más intensa en los espectros de las muestras no tratadas. Además, la emisión de las muestras recocidas se extiende hacia mayores energías en comparación con la CL de las no tratadas, pudiéndose apreciar claramente dos hombros centrados en 0.91 eV y 0.93 eV.

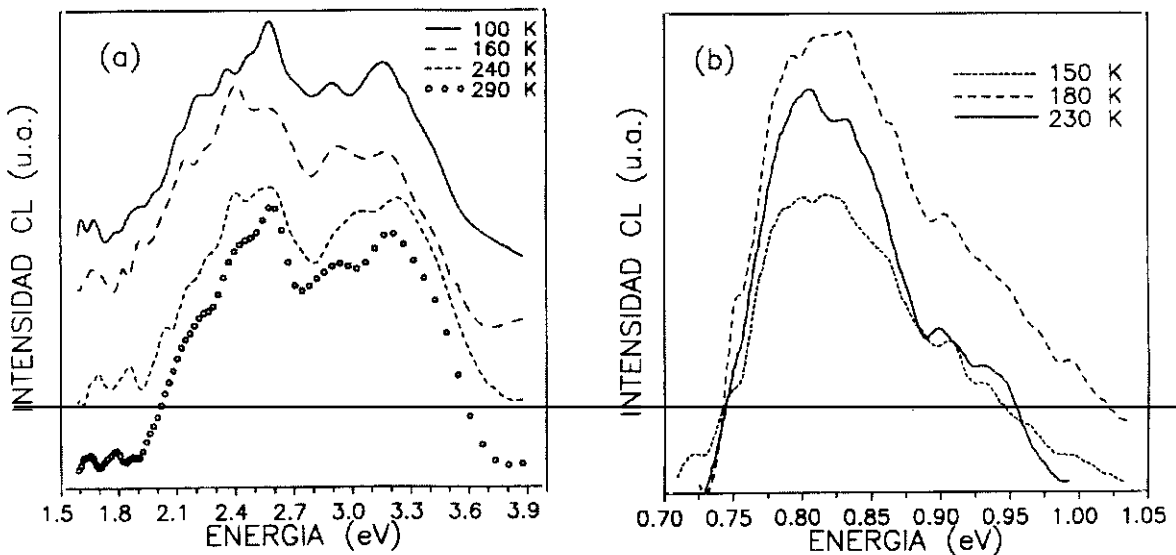


Fig.4.6: Espectros de CL de NiO recocido en vacío obtenidos a distintas temperaturas en el rango visible (a) e IR cercano (b).

4.2 Catodoluminiscencia del CoO. Dependencia de la temperatura.

El CoO es otro aislante de transferencia de carga que muestra comportamiento AF, siendo su $T_N = 291$ K. Las propiedades de emisión de este óxido no se han investigado previamente, según nuestra información, mediante ninguna técnica de luminiscencia. El presente estudio de la emisión del CoO se efectuó mediante CL en el SEM, utilizando las mismas condiciones de excitación empleadas en el estudio de la emisión del NiO. La figura 4.7 muestra los espectros obtenidos a distintas temperaturas en los rangos visible e IR cercano. Los principales máximos de emisión aparecen centrados en 0.76 eV, 0.87 eV, 2.65 eV y 2.85 eV.

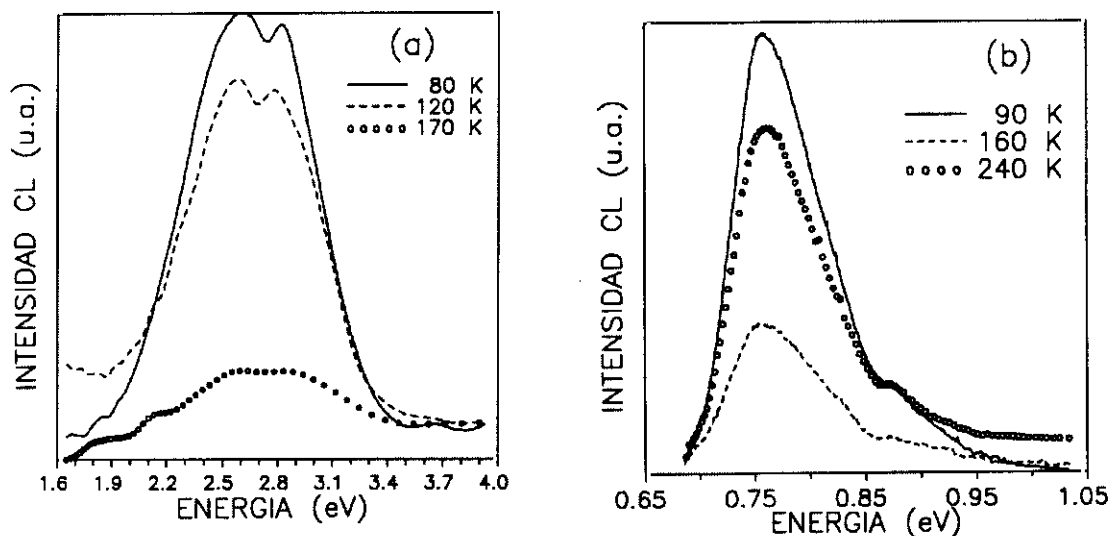


Fig. 4.7: Espectros de emisión de CL del CoO en los rangos visible (a) e IR cercano (b) a distintas temperaturas.

La evolución con la temperatura de la intensidad de la emisión catodoluminiscente en el rango visible se muestra en la figura 4.8. La intensidad disminuye al aumentar la temperatura, a excepción de en el intervalo comprendido entre 120 y 160 K, donde se observa un ligero incremento de la misma. Al igual que en el caso del NiO, la reproducibilidad de esta dependencia fue comprobada analizando la emisión de diferentes muestras.

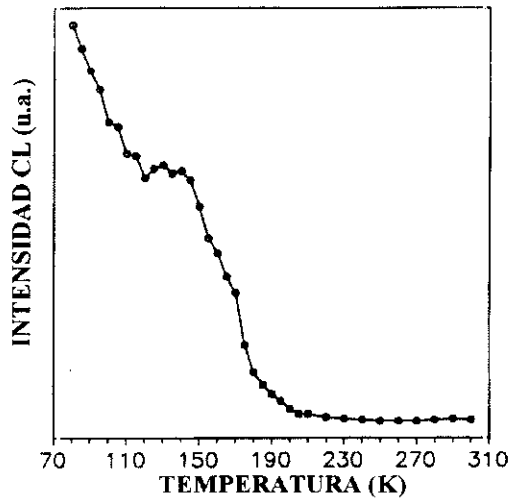


Fig.4.8: Evolución con la temperatura de la intensidad de la CL visible del CoO.

4.3 Discusión de resultados. Comparación de la CL del NiO y el CoO con la del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

El máximo del espectro de excitación de PL del NiO, centrado en 4.33 eV, corresponde a la banda de energías prohibidas de este material, lo que concuerda con los resultados obtenidos mediante absorción óptica y reflectividad [215,216,225], así como con las medidas de fotoemisión de rayos X (XPS) efectuadas en dicho óxido [227]. La comparación de los espectros de CL y PL revela diferencias en la intensidad relativa de las emisiones excitadas. Las bandas de PL centradas en 2.8 y 2.4 eV aparecen en los espectros de CL centradas alrededor de 2.9 y 3.1 eV como hombros de la emisión dominante de 2.4 eV. Esta última banda no se observa en los espectros de PL, lo que puede explicarse por el carácter más selectivo de las condiciones de excitación asociadas a esta técnica. De hecho, algunos autores sostienen que la excitación mediante un haz de electrones induce fácilmente en el NiO tanto la creación de huecos en la banda O-2p como la de huecos profundos muy por debajo del nivel de Fermi [219]. Por otro lado, mientras los máximos de las bandas de CL se desplazan ligeramente hacia menores energías al aumentar la temperatura, la forma de los espectros de PL muestra una fuerte dependencia de este parámetro. Estas diferencias se deben a la gran sensibilidad frente a la temperatura de las emisiones de 3.2 y 2.8 eV, muy intensas en los espectros de PL pero relativamente débiles en los de CL, dominados por la emisión de 2.4 eV. En un trabajo previo sobre la CL de láminas delgadas de NiO [220], se

observó que los espectros de emisión dependían de las condiciones de deposición de dichas láminas, apareciendo en todos ellos una intensa emisión asociada al intervalo de energías prohibidas pero sólo en ocasiones la luminiscencia de 2.4 eV. En nuestro caso no se observa ninguna banda cerca de 4 eV relacionada con dicho intervalo de energías, probablemente a causa de la baja eficiencia del sistema de detección en el correspondiente rango espectral. La emisión dominante centrada en 2.4 eV a 80 K corresponde a la banda de CL centrada en 2.5 eV a 6 K observada por Tsu y Esaki [219]. Esta emisión fue tentativamente asignada a un estado excitónico $3d^8 2p$ de carácter magnético. Otra emisión de CL de gran anchura, centrada en 3.4 eV y que podría corresponder a la emisión de PL de 3.2 eV observada en nuestro estudio, fue asignada a una transición $3d^7 4s \rightarrow 3d^8$. La existencia de numerosas transiciones electrónicas a energías inferiores al ancho de la banda de energía prohibida ha sido detectada en el NiO mediante numerosas técnicas, principalmente mediante absorción óptica. Tsuboi y Kleeman [216] observaron nueve bandas de absorción asociadas al ion Ni^{2+} en el intervalo energético comprendido entre 0.9 y 3.1 eV. Por su parte, Adler y Feinleib [225] interpretaron una serie de picos de absorción por debajo de 4 eV como transiciones intraiónicas $3d^8-3d^8$. Estas transiciones de los electrones $3d^8$ de los iones Ni^{2+} se han detectado también mediante técnicas de espectroscopía de pérdida de energía de electrones (EELS) [228]. Respecto a la CL IR del NiO, se ha observado emisión luminiscente en el rango (0.7 – 0.9) eV, asignada a transiciones ${}^3T_{2g} \rightarrow {}^3A_{2g}$ de los iones Ni^{2+} en coordinación O_h , en varios fluoruros dopados con níquel [229]. A pesar de que no existen resultados previos ni sobre la PL del NiO ni sobre su luminiscencia IR, los resultados obtenidos en [229] y las medidas de absorción indican que las emisiones de PL y CL observadas en este estudio son debidas a transiciones electrónicas asociadas a los iones Ni^{2+} . Por otra parte, se sabe que el NiO es normalmente deficiente en Ni [230]. Los defectos aniónicos e intersticiales no desempeñan ningún papel importante en la estructura de defectos puntuales de este óxido, siendo las vacantes en la subred catiónica los defectos más abundantes. Así pues, dichos defectos podrían ser en principio responsables de algunas de las bandas de PL y CL observadas. Sin embargo, la débil absorción óptica inducida por tales defectos en el NiO alcanza su máximo en 2 eV [230], lo que sugiere que esta posibilidad puede descartarse y apoya la hipótesis de que las emisiones de PL y CL están relacionadas con transiciones electrónicas de los iones Ni^{2+} .

Como se expuso en el inicio de este capítulo, el dopado con electrones del NiO puede conseguirse mediante recocido en vacío. Este tratamiento provoca la pérdida de oxígeno y la formación de iones o átomos tipo Ni^0 , aunque la naturaleza exacta de los defectos inducidos por el mismo no está aún bien establecida. Las medidas de XPS efectuadas en NiO recocido en vacío indican que los estados tipo Ni^0 se comportan como centros de color con una configuración Ni^0 ($3d^9 4s^1$). Tal configuración se obtendría del ion Ni^{2+} ($3d^8$) original mediante la captura de dos electrones procedentes de cada ion O^{2-} eliminado [203]. Estas investigaciones aportaron evidencia experimental de la creación de un estado ocupado y otro vacío situados respectivamente 0.6 eV y 1.7 eV por encima del borde de la banda de conducción. Dichos resultados indican la posibilidad de que las diferencias observadas entre los espectros de CL obtenidos en el NiO recocido y aquellos adquiridos en las muestras no tratadas, estén relacionadas con transiciones electrónicas que involucren estados asociados a defectos y situados en el interior del intervalo de energías prohibidas de este compuesto.

No existen trabajos previos sobre la luminiscencia del CoO. En nuestro caso la emisión de CL detectada es atribuible a las condiciones de alta excitación utilizadas en el SEM. De hecho, en estas mismas muestras de CoO no se pudo detectar emisión de PL incluso a 10 K [231]. Según la anchura de la banda prohibida de energía del CoO, 2.5 ± 0.3 eV [213], la emisión de CL de este óxido en el rango visible puede relacionarse con transiciones entre estados cercanos al borde de banda o estar asociada a la propia transición correspondiente al intervalo de energías prohibidas. No obstante, no puede descartarse la posibilidad de que parte de la luminiscencia observada corresponda a transiciones intraiónicas entre estados 3d del Co^{2+} . La existencia en el CoO de transiciones intraiónicas d-d en el rango (0.8-3.2) eV no solo ha sido comprobada mediante medidas de absorción óptica [232], sino también deducida a partir de cálculos *ab initio* [233]. La CL IR observada en nuestros espectros podría estar relacionada con algunos de dichos máximos de absorción.

En los trabajos sobre la PL del MnO mencionados en el comienzo de este capítulo, la banda de emisión interpretada como luminiscencia asistida por magnones desaparece en el entorno de la T_N de este material. Como muestran las figuras 4.5 y 4.8, la intensidad de la emisión catodoluminiscente del NiO y el CoO pudo medirse sólo a temperaturas inferiores que sus respectivas temperaturas de Néel (523 K y 291 K). Por este motivo, no se pudo investigar la posibilidad de que la CL del NiO y el CoO siguiese una evolución con la

temperatura semejante a la de la luminiscencia del MnO. Discutiremos por tanto el comportamiento de la CL de estos óxidos a temperaturas inferiores a sus T_N considerando los resultados previos obtenidos en otros compuestos AF de Mn. Holloway y col. [234,235] observaron cambios en la frecuencia, vida media e intensidad de la emisión luminiscente del MnF_2 y $KMnF_3$ a temperaturas cercanas a $T_N/2$. También se observaron cambios de menor envergadura en estos y otros compuestos de Mn a sus temperaturas de Néel [235,236]. Estas alteraciones se explican suponiendo que el ordenamiento magnético induce una distorsión local de la red cristalina alrededor de los iones excitados Mn^{2+} . El orden magnético influye en el diagrama de coordenada configuracional dado que la distancia media entre un ion excitado de Mn y sus vecinos más próximos dependerá de si los iones no excitados se encuentran magnéticamente ordenados o no. En algunos modelos más elaborados de coordenada configuracional [236,237] se propone que los saltos observados en la frecuencia e intensidad de la luminiscencia son consecuencia de un efecto magnetoelástico local que altera la distorsión de la red alrededor del ion excitado. Dicha distorsión es a su vez función de la orientación local de los espines. La temperatura a la cual se produce el cambio en la luminiscencia es una medida de la energía de canje de la configuración del electrón del ion excitado.

Los resultados presentados en las figuras 4.5 y 4.8 muestran que el efecto del ordenamiento magnético en la luminiscencia descrito en los compuestos de Mn, aparece también en los óxidos antiferromagnéticos de Ni y Co. En concreto, ambos materiales muestran anomalías reproducibles en la intensidad de la emisión de CL frente a la temperatura alrededor de $T_N/2$. En el caso particular del NiO, se han detectado asimismo anomalías en otras propiedades ópticas a $T_N/2$, como en el espectro Raman de magnones medido por Grimsditch y col. [238]. A bajas temperaturas dicho espectro muestra una estructura de doblete, una de cuyas componentes desaparece a 260 K, es decir, prácticamente a $1/2$ de la T_N de este óxido. Investigaciones previas sobre la dispersión Brillouin del NiO [239] han demostrado que sus propiedades elásticas y magnéticas están fuertemente acopladas, lo que apoya la hipótesis de que un efecto magnetoelástico local puede ser responsable de los cambios en la intensidad de la CL también en el caso de este material.

El comportamiento de la CL con la temperatura observado en el NiO, el CoO y los citados compuestos de Mn sugiere asimismo que los efectos inducidos por el orden magnético pueden ser detectables en otros óxidos con propiedades AF, como es el caso de

varios superconductores de alta T_c en determinados rangos composicionales. Los resultados de CL presentados en el capítulo anterior muestran que la distribución espacial de la emisión en las diferentes muestras superconductoras no es uniforme, lo cual indica a su vez una distribución inhomogénea del contenido de oxígeno. En el caso del YBCO y Tl-2201, las áreas en las que la intensidad de la CL es mayor corresponden a zonas con un reducido contenido de este elemento [25,29]. En concreto, el $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ muestra comportamiento AF cuando $x \geq 0.6$. En esta fase los átomos vecinos de cobre situados dentro de los planos CuO_2 poseen espines antiparalelos, y la estructura magnética puede visualizarse como una secuencia de dobles estratos antiferromagnéticos débilmente acoplados a lo largo del eje tetragonal c . Aunque existe cierta dispersión en los valores medidos de la temperatura de Néel, puede afirmarse que ésta queda incluida en el intervalo (400-415) K cuando $x = 1$, y que decrece progresivamente al aumentar el contenido de oxígeno [205,206,240,241]. La figura 4.9 muestra la dependencia con la temperatura de la intensidad de la CL medida por Gómez y col. [25] en YBCO cerámico, así como la medida en el monocristal de YBCO cuyos espectros aparecen en la figura 3.18, ambas obtenidas con el mismo sistema experimental.

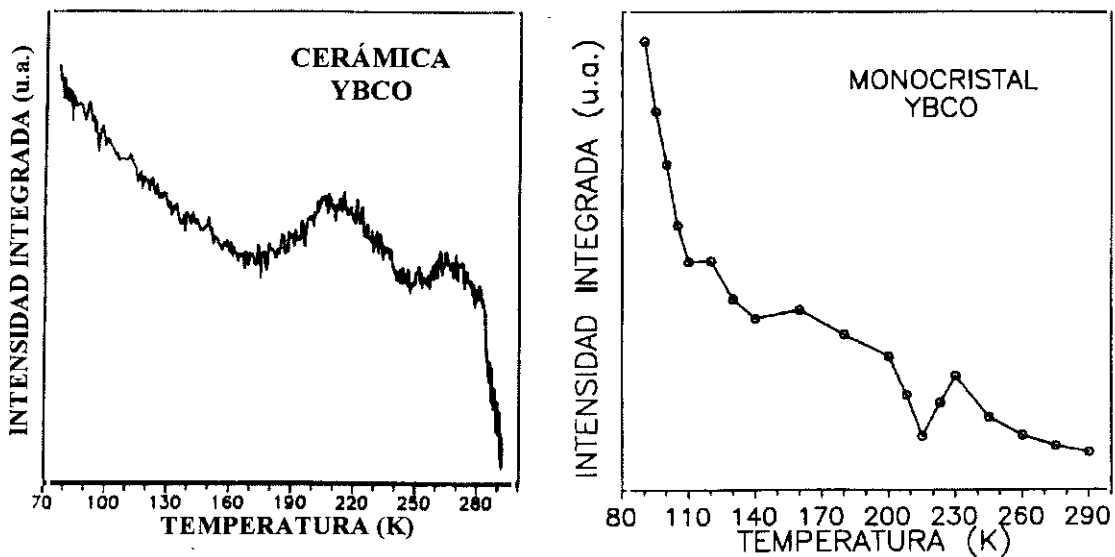


Fig.4.9: Dependencia de la intensidad de la emisión de CL visible con la temperatura en YBCO cerámico (izquierda, Gómez y col. [25]) y en un monocristal del mismo superconductor (derecha).

La tendencia general marcada por el descenso de la intensidad de la CL con el aumento de la temperatura se interrumpe en las dos curvas alrededor de 215-230 K, donde se

aprecia un incremento de la emisión. Este incremento es reproducible en las diferentes medidas efectuadas en sucesivos ciclos de calentamiento – enfriamiento en distintas regiones de las muestras. Cabe destacar que dicho máximo de la intensidad de la CL ha sido también observado por otros autores en cerámicas y láminas delgadas de YBCO [26,28,242], variando su posición entre 210 y 225 K. Esta temperatura coincide con aquella en la que se detectaron anomalías en otras propiedades físicas del material, como el calor específico [26]. En [242] el incremento de la CL fue asignado a una transición orden-desorden en la subred de oxígeno. Por otro lado, cerca de 220-230 K se han detectado asimismo anomalías en las propiedades acústicas del YBCO [243,244] cuyo origen no ha sido aún completamente esclarecido. Estas anomalías han sido atribuidas tanto a transformaciones estructurales orden-desorden asociadas a la disposición de los átomos de oxígeno en las cadenas Cu-O [244], como a transiciones de naturaleza ferro o antiferroeléctrica que implican desplazamientos permanentes de los átomos de oxígeno [243]. Sin embargo, Pal-Val y col. [245] observaron la misma anomalía a 230 K no sólo en muestras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.3}$, sino también en muestras de CuO, por lo que asignaron esta irregularidad a una transición de fase antiferromagnética, dado que el CuO experimenta un ordenamiento de este tipo por debajo de su $T_N = 230$ K. En el caso del YBCO (figura 4.9), el máximo en la emisión de CL aparece a una temperatura que corresponde a 1/2 de la T_N del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ o a la T_N del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.25-6.30}$ [205,206,240,241], lo que sugiere que su origen físico puede ser el mismo que el causante de las anomalías observadas en la CL del NiO y el CoO y en la luminiscencia de los compuestos AF de Mn investigada en otros trabajos. En el YBCO la señal de CL proviene fundamentalmente de las zonas pobres en oxígeno, y antiferromagnéticas, presentes también en las muestras con un contenido medio de oxígeno elevado.

Capítulo 5

ESTUDIO MEDIANTE REBIC DE DEFECTOS ELÉCTRICAMENTE ACTIVOS EN SUPERCONDUCTORES DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Y $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$.

La investigación de la estructura de los defectos cargados presentes en los superconductores de alta T_c , y su influencia en el mecanismo de conducción eléctrica de los mismos, son temas de gran interés tecnológico debido a la potencial aplicación de estos materiales en el campo de la electrónica. Una de las técnicas de inyección de haces basadas en el SEM, el voltaje inducido por el haz de electrones (EBIV, Electron Beam Induced Voltage), se ha utilizado recientemente en el estudio de las propiedades de transporte de láminas delgadas de YBCO y en la caracterización de uniones Josephson [246]. Otra de estas técnicas, la corriente inducida por el haz de electrones (EBIC), se emplea frecuentemente en la caracterización de diversos semiconductores [59]. Sin embargo, su aplicación al estudio de superconductores de alta T_c se ha limitado a la medida a temperatura ambiente de la corriente inducida entre los electrodos de algunos transistores MISFET basados en YBCO [247]. Como se expuso en el segundo capítulo, las medidas de EBIC requieren la formación de una barrera, como una unión p-n o una barrera Schottky, para separar los portadores de carga. Cuando es conveniente emplear un método no destructivo, resulta más apropiado el uso de una geometría alternativa con dos contactos óhmicos en los extremos opuestos de la muestra. Esta técnica se denomina EBIC remoto o REBIC [248]. Los pares electrón – hueco creados por el haz de electrones del SEM son separados por los campos eléctricos asociados a los defectos cargados, produciendo una corriente que, tras ser amplificada, se utiliza para obtener una imagen de la distribución espacial de los defectos de este tipo existentes en el

material. La técnica REBIC se ha aplicado al estudio de los mecanismos de recombinación electrónica y conducción eléctrica de algunos semiconductores de banda estrecha y de ciertos compuestos semiaislantes [249,250], pero su aplicabilidad en la caracterización de superconductores de alta T_c no ha sido aún investigada.

A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos en las medidas de REBIC efectuadas en los monocristales y cerámicas de YBCO y Bi-2212 previamente caracterizados mediante CL. Los contactos óhmicos, separados aproximadamente dos mm en las superficies, fueron fabricados con hilos de oro y pintura de plata. Las medidas se llevaron a cabo con potenciales aceleradores del haz de electrones comprendidos entre 10 y 25 kV, variándose la corriente del haz entre 10^{-9} y 10^{-7} A, y la temperatura entre 80 K y 300 K.

5.1 REBIC en monocristales de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$.

El contraste observado en nuestras imágenes REBIC de los monocristales de YBCO crecidos a partir del fundido aparece frecuentemente asociado, como el contraste de CL, a algunas de las estructuras topográficas observadas en las micrografías de electrones secundarios. Tal es el caso de los distintos tipos de escalones de crecimiento que se muestran en las figuras 5.1, 5.2 y 5.3. En general, el contraste REBIC varía según las condiciones de excitación utilizadas, es decir, el potencial acelerador del haz de electrones del SEM (V_h), la corriente del mismo (I_h) y la temperatura. El contraste blanco - negro que aparece en algunos de los mencionados escalones se denomina usualmente PAT (Peak And Trough), y ha sido previamente observado en las imágenes REBIC de otros materiales [249].

La figura 5.1 (a) muestra la micrografía de electrones secundarios de uno de los escalones con forma de barra observado en uno de los monocristales, y cuya imagen de CL aparece en la figura 3.14. Las figuras 5.1 (b) y (c) muestran las correspondientes micrografías REBIC obtenidas a distintas temperaturas. En todos los monocristales investigados el contraste REBIC comienza a ser apreciable a partir de aproximadamente 230 K, y aumenta al disminuir la temperatura, no observándose ninguna anomalía al llegar a la T_c del superconductor. La figura 5.2 muestra la dependencia del contraste REBIC de la misma región con el voltaje acelerador del haz de electrones. El contraste blanco - negro de alguno de los escalones se convierte en sólo negro al variar alguno de estos parámetros, como ocurre por ejemplo con el escalón señalado por una flecha blanca en la esquina superior izquierda

de la imagen 5.1 (a) cuando la temperatura es superior a 140 K o V_h es menor que 18 kV. Además del contraste asociado a los escalones, se aprecia también otro contraste REBIC distinto en las regiones planas situadas a ambos lados de la barra, el cual desaparece cuando V_h supera los 20 kV.

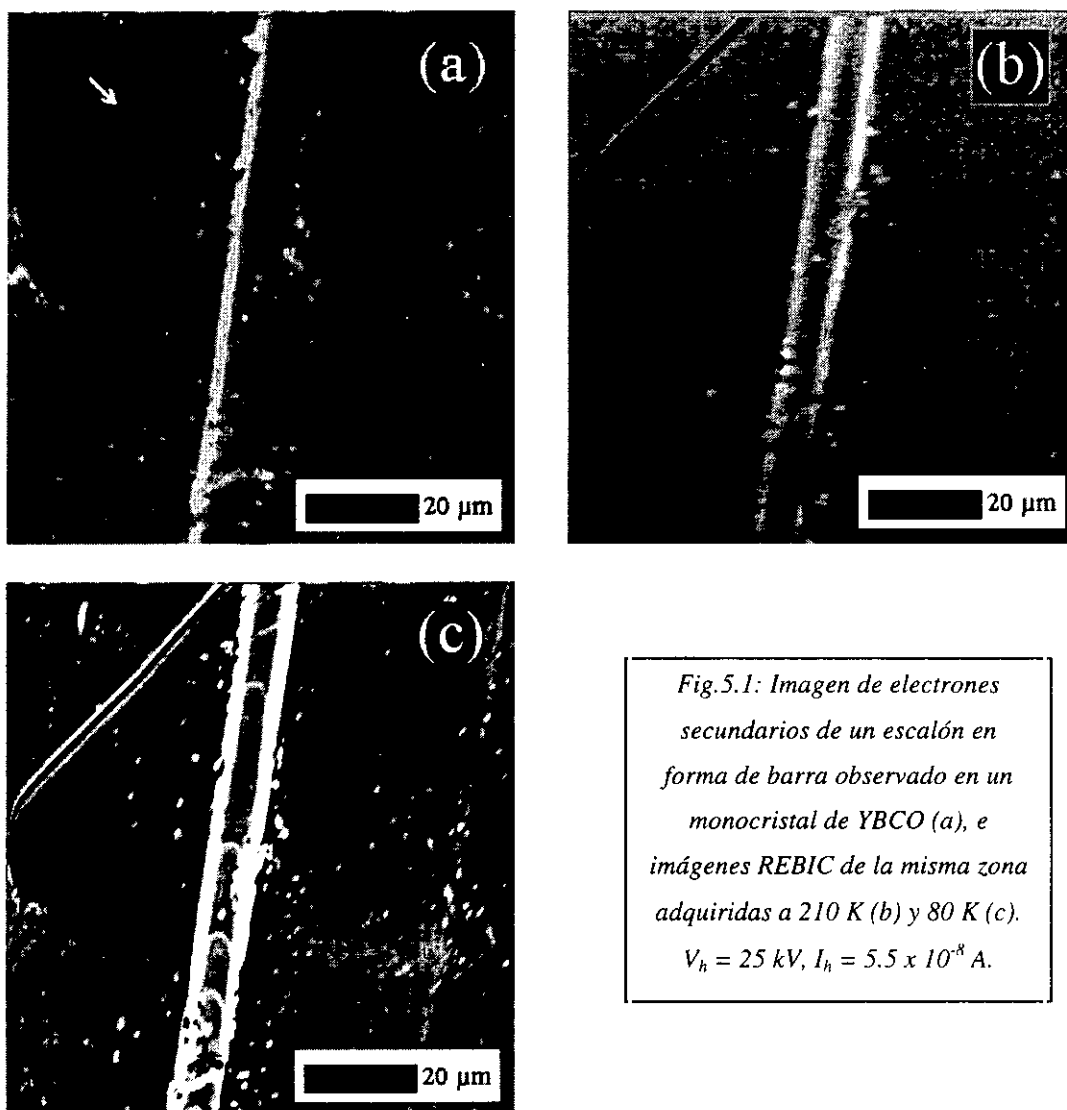


Fig.5.1: Imagen de electrones secundarios de un escalón en forma de barra observado en un monocristal de YBCO (a), e imágenes REBIC de la misma zona adquiridas a 210 K (b) y 80 K (c). $V_h = 25$ kV, $I_h = 5.5 \times 10^{-8}$ A.

La figura 5.3 muestra una formación de terrazas, separadas entre sí por escalones de formas más redondeadas, en la que puede observarse la dependencia del contraste REBIC con la intensidad de la corriente del haz del SEM. Como ya ocurriera en el caso anterior, el contraste de algunos escalones varía al modificarse las condiciones de excitación, como sucede por ejemplo con el escalón marcado en la parte inferior de la figura 5.3 (a). Se

observa asimismo el segundo tipo de contraste REBIC en las áreas planas entre escalones. Esta vez dicho contraste desaparece a corrientes superiores a 5×10^{-8} A.

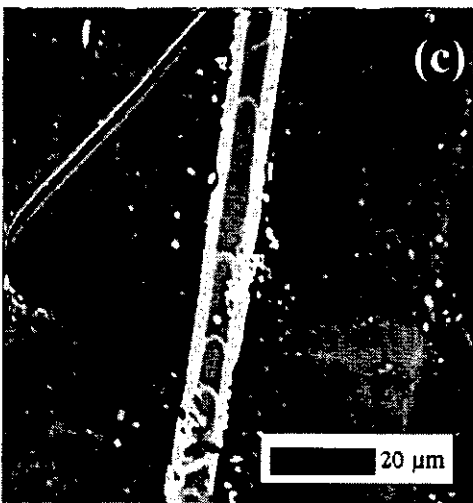
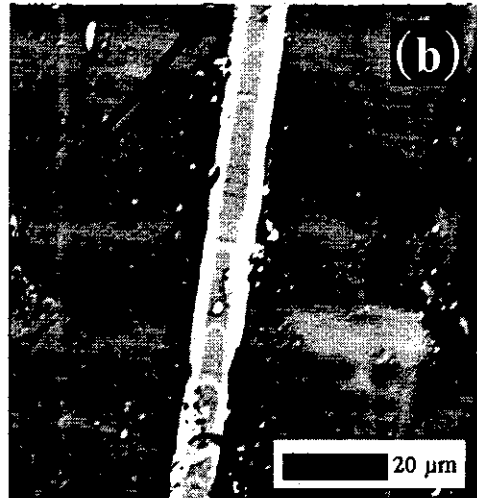
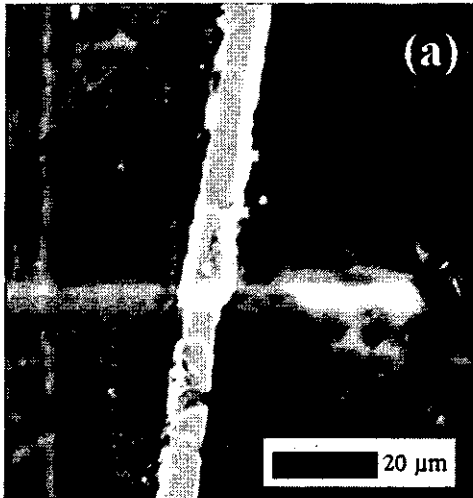
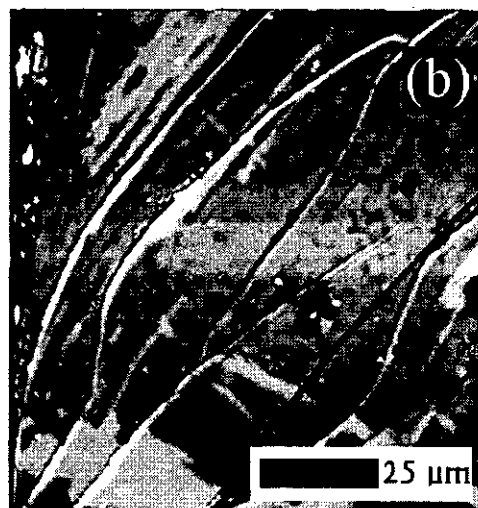
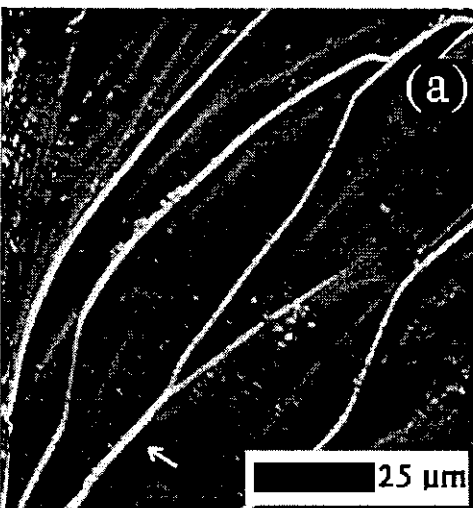


Fig.5.2: Imágenes REBIC del área escalonada mostrada en la figura 5.1 obtenidas a 80 K para diferentes voltajes aceleradores del haz de electrones del SEM. (a) 10 kV, (b) 15 kV, (c) 25 kV.



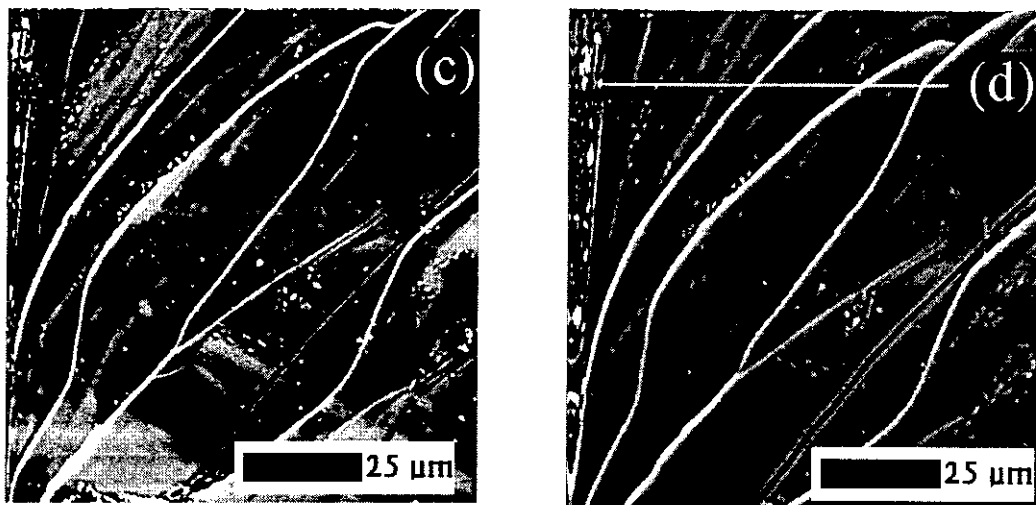


Fig.5.3: Imagen de electrones secundarios de una región escalonada de uno de los monocristales de YBCO (a), e imágenes REBIC de la misma zona adquiridas con $I_h = 2 \times 10^{-8}$ A. (b), $I_h = 4 \times 10^{-8}$ A (c) e $I_h = 7.5 \times 10^{-8}$ A (d). $V_h = 20$ kV, $T = 80$ K.

El perfil de la señal REBIC obtenido a lo largo de la línea blanca indicada en la figura 5.3 (d) se muestra en la figura 5.4. En el se aprecian claramente tres marcas de contraste blanco - negro (PAT), asimétricas en amplitud y forma, que corresponden a los tres escalones que dicha línea atraviesa.

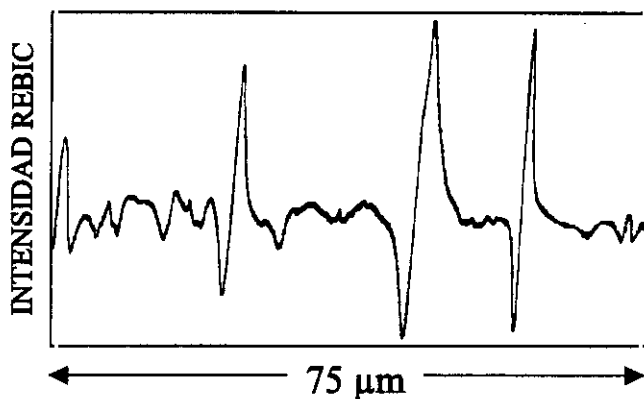


Fig.5.4: Perfil REBIC correspondiente a la línea blanca marcada en la figura 5.3 (d).

Suponiendo que la recombinación superficial es despreciable, la intensidad de la corriente REBIC puede expresarse como $I_{REBIC} \propto \exp(x/L)$, donde x es la distancia al defecto considerado y L la longitud de difusión de los portadores de carga [251,252]. Los ajustes a esta dependencia exponencial de los perfiles de línea obtenidos experimentalmente

indican que el valor de L depende del escalón considerado. Manteniendo $V_h = 20$ kV e $I_h = 7.5 \times 10^{-8}$ A, L varía entre $0.3 \mu\text{m}$ y $0.6 \mu\text{m}$ a 180 K, mientras que a una temperatura de 80 K L varía entre 0.8 y $1.6 \mu\text{m}$.

La figura 5.5 muestra un área agrietada próxima a un borde de uno de los monocristales de YBCO. La imagen REBIC de dicha región revela la existencia de pequeñas grietas situadas por debajo de la superficie, las cuales no pueden apreciarse en la micrografía de electrones secundarios, como la marcada con una flecha blanca en el centro de la imagen 5.5 (b). Esta imagen demuestra la capacidad que tiene la técnica REBIC de detectar defectos estructurales asociados a tensiones o procesos de deformación en los monocristales de este superconductor.

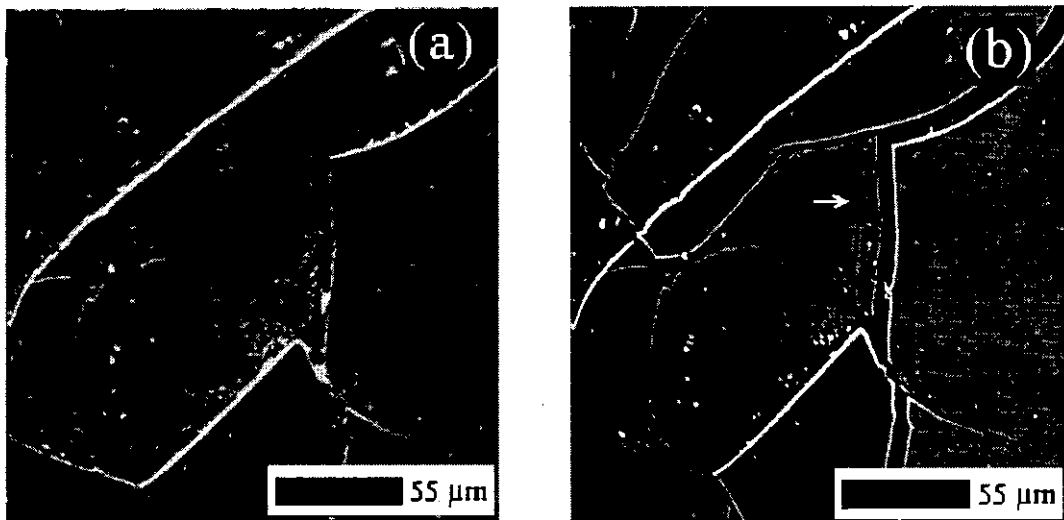
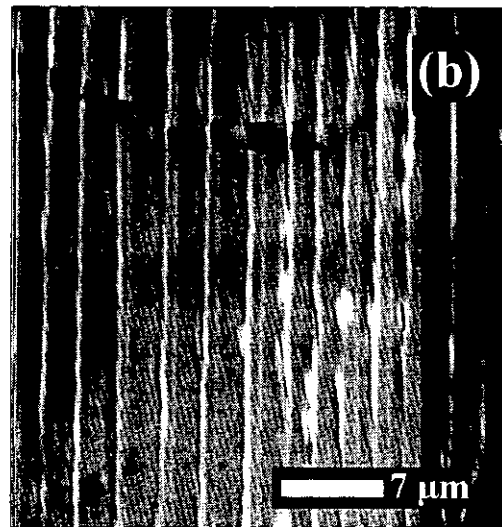
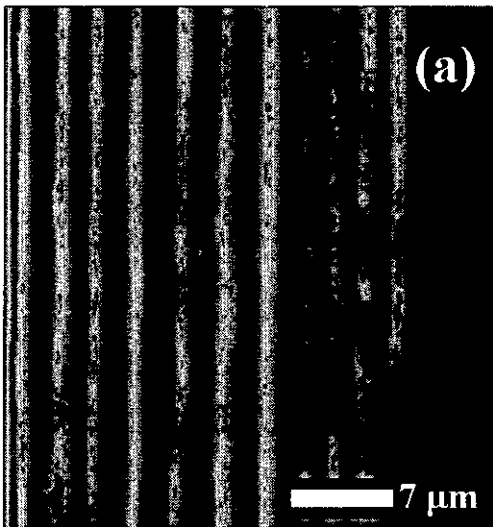


Fig.5.5: Imágenes de electrones secundarios (a) y REBIC (b) de un área agrietada de uno de los monocristales de YBCO investigados. $T = 80$ K, $I_h = 7 \times 10^{-8}$ A, $V_h = 25$ kV.

Por último, cabe mencionar que también se intentaron medidas de REBIC en las cerámicas de YBCO previamente caracterizadas mediante CL y EDX. La detección de la señal REBIC de estas muestras se ve dificultada por la inhomogeneidad de sus superficies (poros, fronteras de grano, etc.), que complica la elaboración de los contactos. El contraste REBIC observado está generalmente influido por la topografía y es mucho más débil que el que aparece en los monocristales del mismo material. Dicho contraste solo se detecta a temperaturas por debajo de aproximadamente 100 K y cuando se utilizan condiciones de alta excitación; concretamente potenciales superiores a 20 kV y corrientes mayores de 5×10^{-8} A.

5.2 Irradiación electrónica de monocristales de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$. Estudio mediante REBIC.

Con objeto de investigar el efecto de la irradiación electrónica en la señal de corriente inducida de los monocristales de YBCO, se irradió en el SEM a temperatura ambiente un área plana de uno de estos cristales en la que no se había detectado previamente contraste REBIC. Para ello se utilizó un potencial acelerador de 30 kV y una corriente de haz superior a 10^{-7} A, barriéndose en estas condiciones a lo largo de líneas paralelas equiespaciadas sobre la superficie del monocristal. El tiempo de irradiación en cada franja fue 6 segundos. El aspecto final de la región expuesta a la acción del haz de electrones se muestra en la imagen de secundarios de la figura 5.6. Como en el caso de los monocristales no irradiados, el contraste REBIC depende del potencial acelerador y de la corriente del haz, así como de la temperatura. Las mayores diferencias en dicho contraste se observan al modificar el potencial acelerador (V_h), como puede apreciarse en las imágenes REBIC de la figura 5.6 (b) y (c). En la imagen REBIC obtenida a 10 kV, una línea de contraste discontinuo cruza la parte superior del área irradiada. Dicha línea desaparece en la imagen obtenida a 18 kV, en la que el rasgo distintivo es el contraste PAT que aparece asociado a los bordes que marcan la separación entre las sucesivas franjas irradiadas. La figura 5.6 (d) muestra la imagen de CL visible de esa misma región, adquirida también a 18 kV, y en la que puede observarse como la emisión se concentra asimismo en algunos de estos bordes.



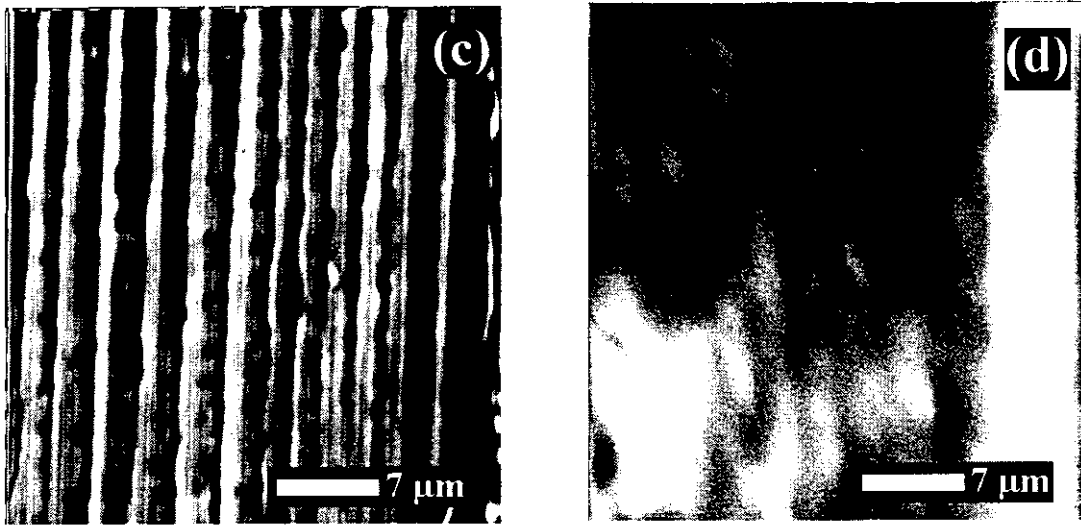


Fig.5.6: Superficie irradiada en un monocristal de YBCO. (a) Imagen de electrones secundarios, (b) y (c) imágenes REBIC obtenidas con $V_h = 10$ kV y 18 kV respectivamente, (d) imagen pancromática de CL visible. $T = 80$ K, $I_h = 2 \times 10^{-8}$ A.

La figura 5.7 muestra el efecto inducido por un aumento de la corriente del haz de electrones del SEM en el contraste REBIC del área irradiada, y como éste puede asimismo modificarse aplicando un pequeño voltaje de polarización (V_b) a la muestra. En la figura 5.7 (a) aparece la imagen REBIC adquirida en las mismas condiciones experimentales de voltaje acelerador y temperatura que la imagen mostrada en la figura 5.6 (b), pero con $I_h = 5 \times 10^{-8}$ A. La línea discontinua observada en esta última imagen aparece ahora como una línea oscura continua, que muy probablemente indica la presencia de una grieta situada bajo la superficie irradiada del monocristal. Dicha grieta no es visible en la correspondiente imagen de electrones secundarios [figura 5.6 (a)]. Puede también observarse que el contraste PAT de los bordes de las franjas se ha convertido ahora en un contraste brillante. Aplicando diferencias de potencial de entre 40 y 80 mV el contraste brillante de dichos bordes se atenúa, mientras que surgen áreas brillantes en la parte central de la imagen cuya intensidad depende del signo del voltaje de polarización aplicado. Voltajes de polarización superiores a 100 mV desestabilizan el amplificador de corriente utilizado para medir la señal REBIC.

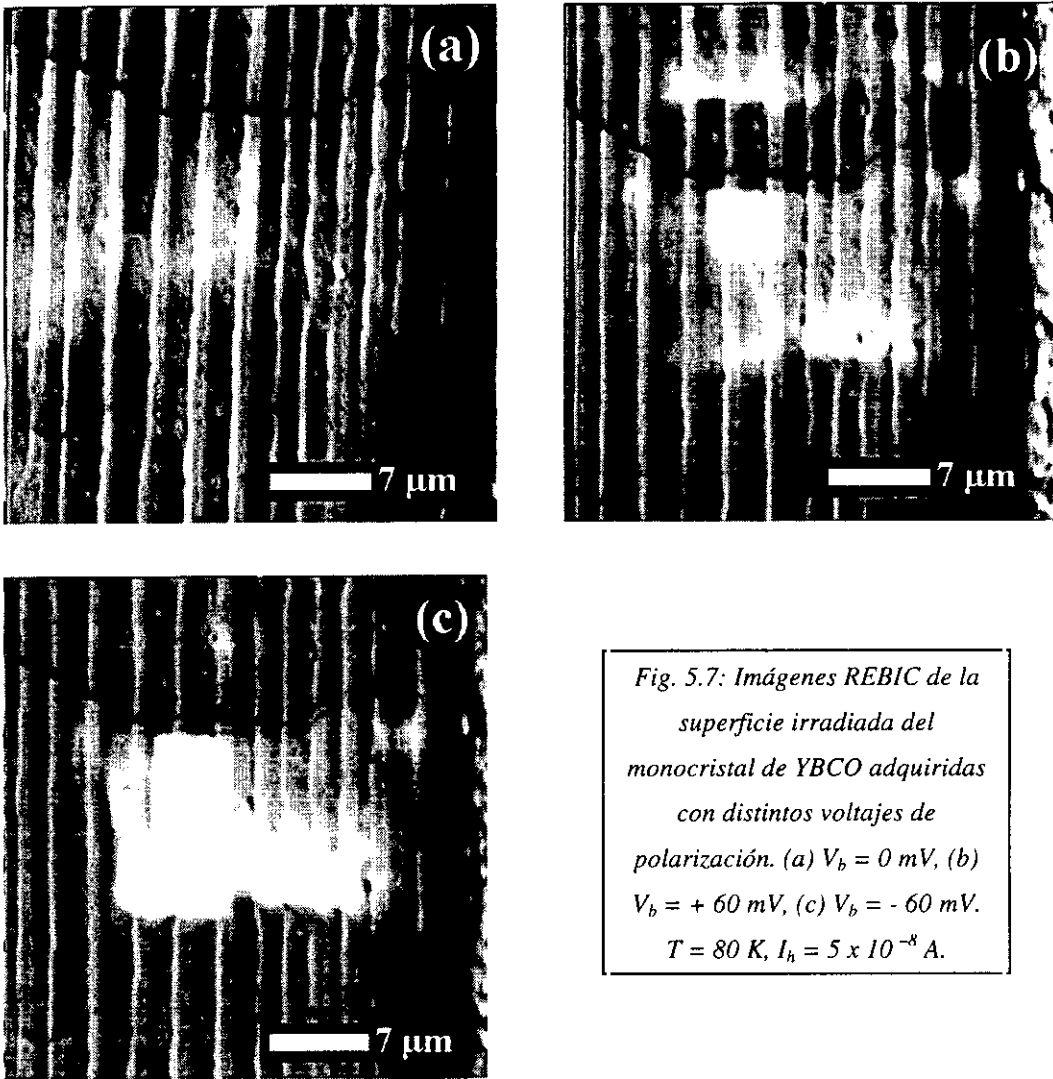


Fig. 5.7: Imágenes REBIC de la superficie irradiada del monocristal de YBCO adquiridas con distintos voltajes de polarización. (a) $V_b = 0$ mV, (b) $V_b = +60$ mV, (c) $V_b = -60$ mV. $T = 80$ K, $I_h = 5 \times 10^{-8}$ A.

5.3 REBIC en monocristales de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$.

Las condiciones de excitación necesarias para obtener una señal REBIC detectable en los monocristales de Bi-2212 son similares a las descritas en el caso de las cerámicas de YBCO; temperaturas inferiores a 95 K, potenciales aceleradores superiores a 20 kV y corrientes de haz de al menos 5×10^{-8} A. Como sucede en los monocristales de este último superconductor, el contraste REBIC aparece generalmente asociado a los escalones de crecimiento (figura 5.8), y es también del tipo blanco - negro (PAT). No se observan, sin

embargo, variaciones significativas en el contraste cuando se modifican tales condiciones de excitación, al contrario de lo que ocurre en los monocristales de YBCO.

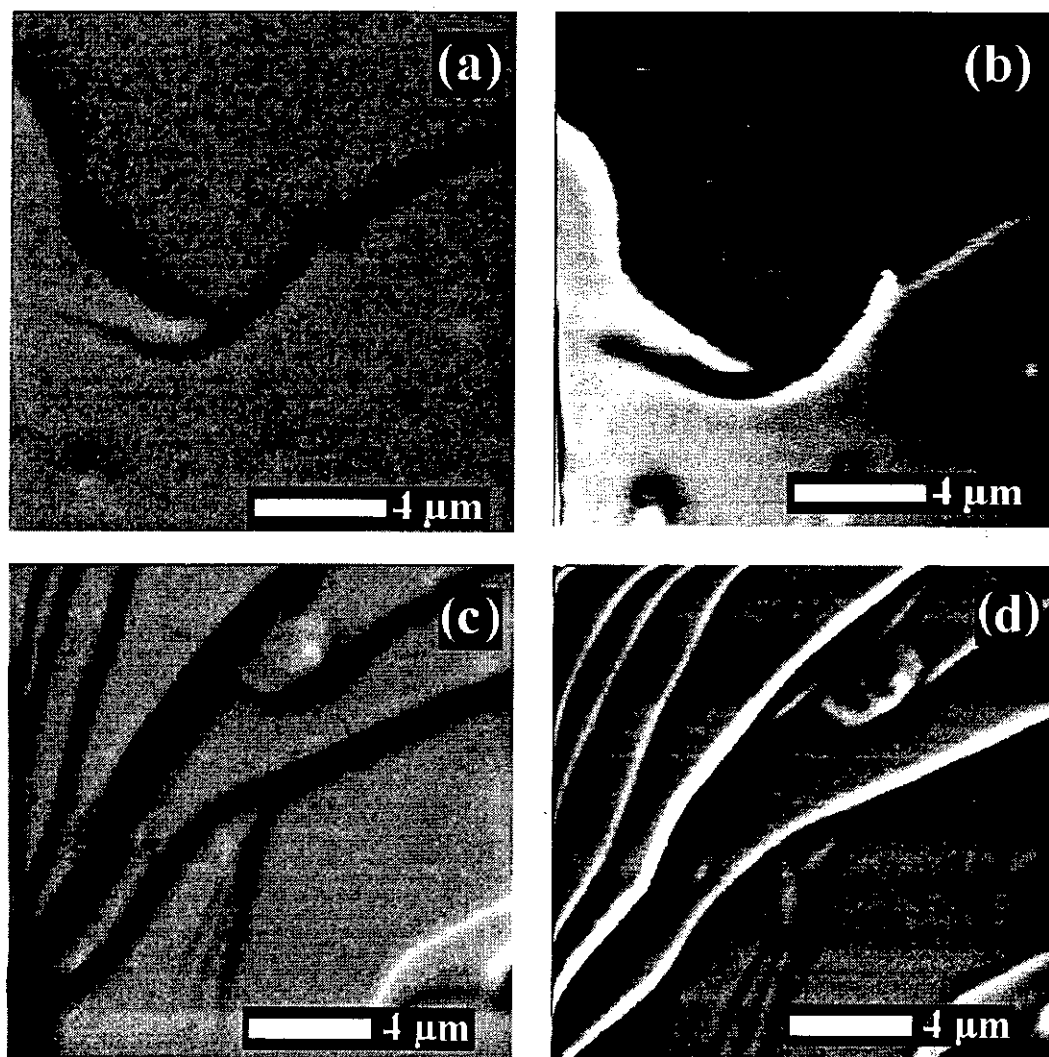


Fig.5.8: Imágenes de electrones secundarios (a), (c) y REBIC (b), (d) de escalones de crecimiento en dos monocristales de Bi-2212. $T = 80 \text{ K}$, $V_h = 25 \text{ kV}$, $I_h = 5 \times 10^{-8} \text{ A}$.

La longitud de difusión de los portadores (L) determinada a partir de los perfiles de línea de la señal REBIC obtenidos en varios escalones a 80 K de temperatura, $V_h = 20 \text{ kV}$ e $I_h = 5 \times 10^{-8} \text{ A}$, varía entre $1 \mu\text{m}$ y $1.8 \mu\text{m}$.

La figura 5.9 muestra una micrografía de electrones secundarios y la correspondiente imagen de REBIC de una región de uno de los monocristales caracterizada por la presencia de partículas esféricas luminiscentes (véase la figura 3.36) ricas en Bi. En dicha imagen se

observa como tales partículas presentan normalmente un contraste REBIC brillante, mientras que de nuevo puede apreciarse contraste PAT en los escalones.

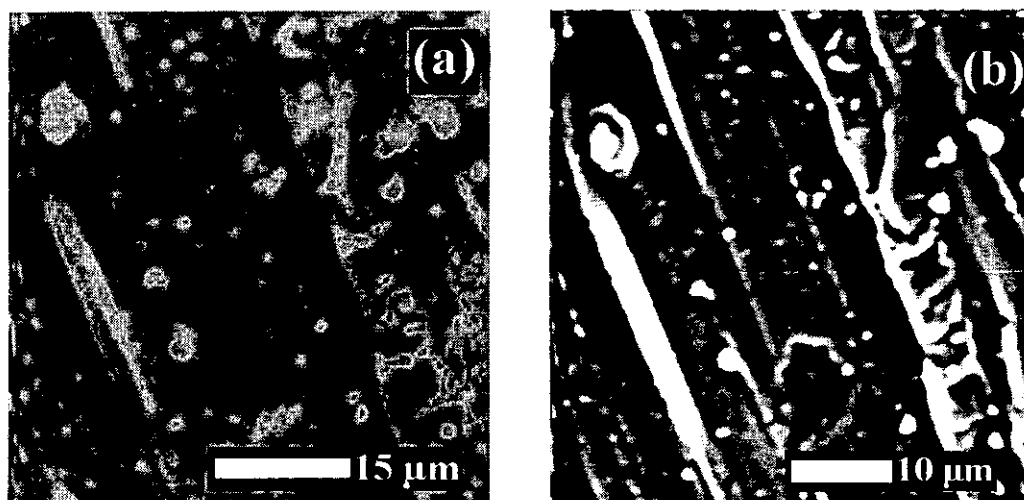


Fig.5.9: Partículas esféricas observadas en la superficie de uno de los monocristales de Bi-2212 investigados. (a) Imagen de electrones secundarios, (b) imagen REBIC obtenida a 85 K con $V_h = 22$ kV e $I_h = 6 \times 10^{-8}$ A.

5.4 Discusión de resultados.

En el modo REBIC la señal de corriente inducida se debe a la existencia de regiones con distinta resistividad y a la presencia de defectos estructurales o composicionales cargados. Estos defectos llevan asociado un campo eléctrico local que origina la formación de una barrera de potencial que separa los portadores de carga. La técnica REBIC no se ha aplicado con anterioridad a la caracterización de superconductores de alta T_c , pero el contraste observado en algunas de las imágenes obtenidas en los monocristales de YBCO y Bi-2212 investigados es análogo al que aparece en las imágenes REBIC de varios semiconductores y materiales semiaislantes [248-252]. Tal es el caso del contraste blanco – negro (PAT) observado generalmente en los diferentes escalones de crecimiento de las muestras (figuras 5.1, 5.2, 5.3 y 5.8). Dicho contraste se debe a que el campo eléctrico local sigue direcciones opuestas a uno y otro lado del defecto, el cual se comporta como dos barreras Schottky enfrentadas y separadas por una interfase delgada [250,251,253]. La aparición de este tipo de contraste depende de la geometría del defecto, de la configuración de los contactos, y de la dirección del barrido del haz del SEM respecto de la posición del

defecto. La asimetría de las marcas correspondientes al contraste PAT observada en los perfiles de la señal REBIC obtenidos en los escalones de los monocristales de YBCO (figura 5.4), puede ser debida a una longitud de difusión de portadores (L) diferente a uno y otro lado de la barrera de potencial del defecto. Los valores de L calculados a partir de estos perfiles están de acuerdo con las medidas efectuadas por Iwabuchi y col. [247] en las imágenes EBIC de un transistor MISFET basado en YBCO. Estos autores estimaron que, a temperatura ambiente, el valor de L en dicho superconductor estaba comprendido entre 0.1 y 0.2 μm .

Por otro lado, el contraste blanco – negro (PAT) observado en algunos escalones de crecimiento de los monocristales se puede alterar variando la temperatura o la densidad de excitación del haz de electrones del SEM (figuras 5.1-5.3), de forma que dicho contraste puede desaparecer o convertirse en un contraste sólo blanco o sólo negro modificando las citadas condiciones experimentales. Estos cambios se explican también en función de la influencia de los parámetros de excitación en la altura de las diferentes barreras de potencial asociadas a los defectos eléctricamente activos. Un cambio similar en el contraste podría inducirse mediante la aplicación de un voltaje de polarización. Este proceso se muestra esquemáticamente en la figura 5.10. Las bandas de energía se doblan en las proximidades de un defecto cargado (negativamente en este ejemplo), cuya barrera de potencial asociada tiene una altura Φ_B . La carga del defecto se compensa mediante la creación de una zona de vaciamiento de anchura w . Esta situación provoca la aparición de campos eléctricos de signo opuesto que son los responsables de la formación de la señal de tipo PAT, donde el contraste blanco corresponde al máximo de la curva del perfil REBIC y el negro al mínimo [figura 5.10 (a)]. Aplicando un potencial V_B positivo a uno u otro lado del defecto puede alcanzarse la condición de bandas planas (campo nulo) en estas regiones del material, desapareciendo el contraste negro o el blanco, como se muestra en las figuras 5.10 (b) y (c) respectivamente.

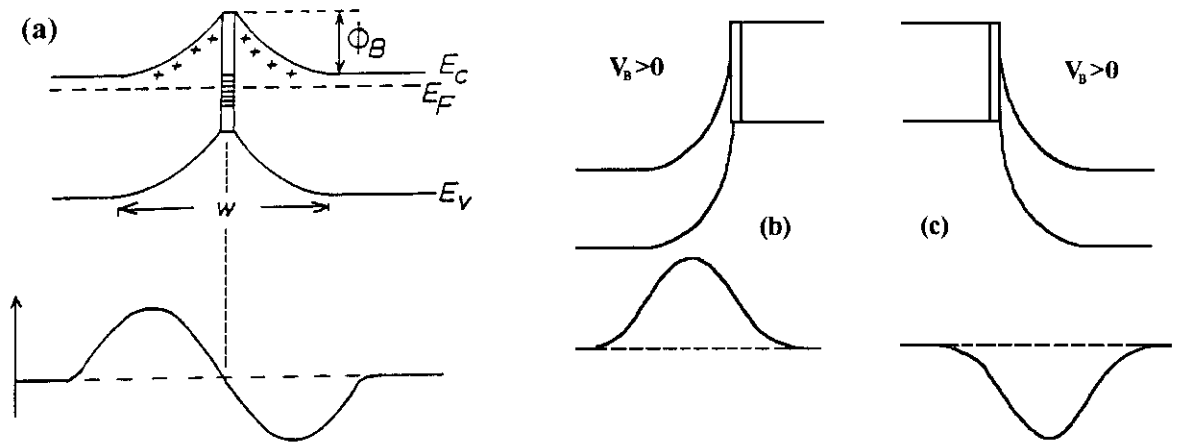


Fig.5.10: Esquema de bandas de energía en las cercanías de un defecto cargado sin V_B aplicado (a), aplicando un $V_B > 0$ a la izquierda del defecto (b), aplicando un $V_B > 0$ a la derecha del defecto (c). Los correspondientes perfiles REBIC se muestran debajo de cada diagrama.

En la imagen 5.3 puede observarse además como el contraste REBIC de algunos escalones de crecimiento no es uniforme. Este es el caso del escalón marcado en la imagen 5.3 (a), el cual muestra en su tramo inicial un contraste blanco que se interrumpe bruscamente y se convierte en contraste tipo PAT [imagen 5.3 (c)]. Cambios similares del contraste REBIC se han observado a lo largo de las fronteras de grano de cristales semiconductores de PbTe [249], ZnSe [250,253] y GaP [251]. En todos estos casos las alteraciones del contraste se explican por la intersección de las fronteras de grano con otros defectos, generalmente maclas o sub-fronteras, que aunque no son necesariamente eléctricamente activos, sí inducen cambios en la estructura cristalográfica del material y/o modifican su nivel de dopado. En el caso de los monocristales de YBCO las maclas suelen ser los defectos extensos más abundantes [135]. Por otro lado, el $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ es un aislante de transferencia de carga cuando $x = 1$, pero muestra características semiconductoras si se le dopa con oxígeno de forma tal que $x \approx 0.5-0.7$ [254-257]. Incrementando aún más el contenido de este elemento el material se convierte en un superconductor de alta T_c , transformándose su estructura cristalina tetragonal en ortorrómbica. Las imágenes y espectros de CL obtenidos en los escalones de crecimiento de estas muestras (figuras 3.14-3.17) revelan una mayor intensidad de la emisión de 2.3-2.4 eV, causada precisamente por

centros luminiscentes complejos de los cuales forman parte vacantes de oxígeno [25]. Esta distribución inhomogénea del contenido de oxígeno es pues capaz de introducir cambios locales en la conductividad y la estructura cristalográfica del YBCO, los cuales explicarían las variaciones de contraste REBIC observadas en los escalones de este superconductor.

El contraste PAT se observa también en las imágenes de diversos semiconductores obtenidas mediante la técnica LBIC (Laser Beam Induced Current), en la que la excitación del material se efectúa con un haz láser en lugar de con el haz de electrones de un SEM [258,259]. Hennessy y McDonald [258] describen matemáticamente el fenómeno LBIC basándose en un análogo geofísico que especifica el campo existente en el entorno de un cuerpo cargado con forma de plano de longitud $2a$, el cual se encuentra enterrado a cierta profundidad h y forma un ángulo θ con la superficie [260]. El esquema de esta configuración se ilustra en la figura 5.11. En el modelo geofísico la superficie es la terrestre, y el cuerpo enterrado puede representar, por ejemplo, un depósito de minerales. En nuestro caso la superficie es la del superconductor y el cuerpo enterrado representa un defecto cargado.

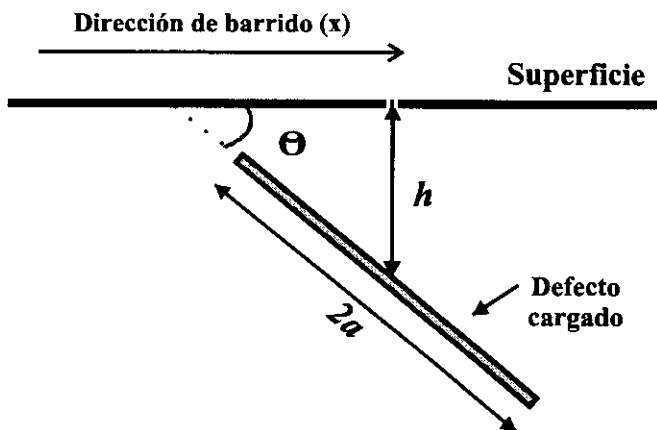


Fig.5.11: Geometría del modelo del cuerpo enterrado [260].

La corriente LBIC, REBIC en nuestro caso, viene dada por la expresión:

$$\frac{I(x)}{M} = \left[\frac{(x - a \cos \theta)}{(x - a \cos \theta)^2 + (h + a \operatorname{sen} \theta)^2} \right] - \left[\frac{(x + a \cos \theta)}{(x + a \cos \theta)^2 + (h - a \operatorname{sen} \theta)^2} \right] \quad (5.1)$$

donde M es una constante. Este modelo no es demasiado realista, por cuanto asume que el valor de la longitud de difusión de portadores en el material (L) es cero. En primera

aproximación los efectos de difusión pueden simularse incluyendo un término W ($W \neq L$) tal que $x' = x/W$, y sustituyendo x' por x en la ecuación anterior. La figura 5.12 muestra los resultados obtenidos al aplicar el modelo a dos perfiles REBIC obtenidos en un escalón de crecimiento de un monocristal de YBCO y en otro de un monocristal de Bi-2212. En el caso del YBCO, el ajuste proporciona los siguientes valores: $h = 1.15 \mu\text{m}$, $a = 0.82 \mu\text{m}$, $\theta = 87^\circ$, $W = 0.30$, siendo el coeficiente de correlación $r^2 = 0.996$. Para el Bi-2212 se obtiene: $h = 1.05 \mu\text{m}$, $a = 0.93 \mu\text{m}$, $\theta = 88^\circ$, $W = 0.35$, con un coeficiente de correlación $r^2 = 0.991$.

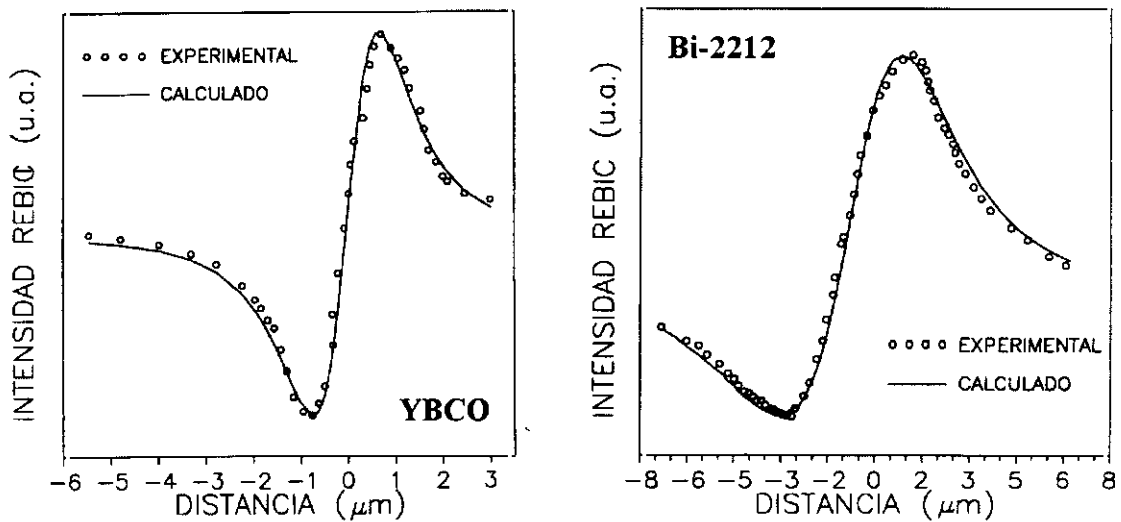


Fig.5.12: Comparación de los perfiles PAT de la señal REBIC obtenidos en un escalón de un monocristal de YBCO y otro de Bi-2212 con los calculados mediante ajustes a la expresión (5.1).

Los ajustes efectuados con las trazas de la señal REBIC correspondiente a otros escalones proporcionan resultados similares a los obtenidos con los perfiles mostrados en la figura 5.12. Estos ajustes demuestran que el conjunto de los defectos eléctricamente activos situados a lo largo de los escalones de crecimiento de los superconductores pueden modelarse como láminas cargadas de unas $2 \mu\text{m}$ de tamaño, prácticamente perpendiculares a la superficie de la muestra y cuyo centro se sitúa aproximadamente $1 \mu\text{m}$ por debajo de ésta.

En determinadas condiciones experimentales, un contraste diferente del blanco – negro descrito anteriormente aparece en las imágenes REBIC de algunas regiones de los monocristales de YBCO, como muestran las figuras 5.2 y 5.3. La comparación con las respectivas micrografías de electrones secundarios indica que las zonas oscuras o brillantes

que se pueden observar en las imágenes REBIC no están relacionadas con ninguno de los rasgos topográficos característicos de los monocristales (escalones, grietas, etc.). La actividad eléctrica de los defectos cargados responsables de este contraste es distinta de la de los defectos causantes del contraste PAT. En efecto, al contrario de lo que sucede con el contraste blanco – negro de los bordes de las terrazas, el contraste REBIC observado en las áreas planas de los monocristales desaparece cuando el potencial acelerador del haz del SEM supera los 20 kV o cuando se emplean corrientes de haz mayores de 50 nA. En estas condiciones, el haz de electrones induce una inyección de portadores que compensa el estado de carga del defecto, desapareciendo su barrera de potencial asociada y por tanto el contraste. Estas observaciones revelan la existencia de inhomogeneidades en las propiedades de recombinación electrónica del superconductor, lo que concuerda con los resultados previos de CL que indican una distribución inhomogénea del contenido de oxígeno en estas mismas muestras. De hecho, la conductividad del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ es muy sensible a la concentración de dicho elemento [254,255], habiéndose medido diferencias de hasta seis órdenes de magnitud en el valor de ésta al variar x entre 0.1 y 0.8 [256]. La conductividad del Bi-2212 depende asimismo de su contenido de oxígeno, pero los cambios no son tan acusados como en el caso del YBCO. Así pues, las variaciones locales del contenido de oxígeno y su influencia en las conductividades de ambos superconductores podrían también explicar el contraste observado en algunas terrazas de los monocristales de YBCO, y por qué tal contraste no aparece en las imágenes REBIC adquiridas en los monocristales de Bi-2212. En estos últimos las micrografías REBIC revelan por el contrario la actividad eléctrica de algunos defectos composicionales, como las partículas esféricas ricas en Bi mostradas en la figura 5.9. Este contraste es similar al observado en los precipitados de Te que aparecen en algunas imágenes REBIC de cristales semiconductores de CdTe [249,261].

Las imágenes REBIC de la región irradiada en uno de los monocristales de YBCO (figuras 5.6 y 5.7) revelan la formación de defectos cargados como consecuencia de la acción del haz del SEM. El contraste REBIC es especialmente acusado en los bordes de las franjas irradiadas, donde se observa también una mayor intensidad de la emisión de CL visible. Este escenario es pues similar al observado en los escalones de crecimiento de las muestras, y confirma la relación existente entre los defectos cargados causantes de la señal REBIC y la inhomogeneidad de la distribución del contenido de oxígeno en el superconductor. Como se discutió anteriormente, la irradiación electrónica disminuye la concentración de este

elemento en el YBCO y/o altera su ordenación en el mismo. También en la región irradiada el contraste REBIC se ve afectado por las condiciones de excitación utilizadas. Así, a 80 K de temperatura y corrientes de haz mayores de 10 nA, el uso de potenciales aceleradores inferiores a 12 kV permite la visualización de ciertos defectos estructurales causados por la irradiación, como la grieta que aparece en las figuras 5.6 (b) y 5.7. Tanto esta grieta como la mostrada en la figura 5.5 (b) no se observan en las correspondientes micrografías de electrones secundarios, lo que indica que se encuentran situadas bajo la superficie de los monocristales. Su procedencia es, sin embargo, distinta. Mientras la primera parece consecuencia de la tensión generada por el incremento de temperatura inducido por el haz del SEM durante la irradiación, la segunda tiene su origen en los diferentes coeficientes de dilatación del YBCO cristalino y el fundido residual sobre el cual queda solidificado [134]. La actividad eléctrica de las grietas, atribuida generalmente a la formación de defectos cargados cercanos a la superficie y situados a lo largo de las mismas o a cambios locales de la conductividad en el entorno de éstas, se ha estudiado ocasionalmente en semiconductores como el HgCdTe [258]. En cualquier caso, las mencionadas imágenes muestran la capacidad que posee la técnica REBIC para detectar defectos estructurales creados por tensiones en este material. Estos resultados sugieren asimismo que dicha técnica podría ser una herramienta de utilidad en la caracterización de micropuentes o de distintos tipos de uniones creadas en muestras superconductoras mediante litografía por haz de electrones.

El contraste REBIC observado en la región irradiada se puede además modificar mediante la aplicación de un voltaje de polarización a la muestra (figura 5.7). El valor del voltaje aplicado, 60 mV, es unas cien veces menor que el necesario para provocar la formación de defectos en la subred de oxígeno del superconductor por efectos de electromigración [262]. Por lo tanto, la alteración del contraste se explica también mediante el cambio inducido por el voltaje en la altura de las barreras de potencial de los defectos cargados, tal como se ilustra en la figura 5.10.

Capítulo 6

MICROSCOPIA Y ESPECTROSCOPIA TUNEL DE MONOCRISTALES SUPERCONDUCTORES DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ Y $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$.

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos en el estudio efectuado mediante microscopía y espectroscopía túnel (STM / STS) de los monocristales de YBCO y Bi-2212 previamente caracterizados mediante CL, EDX y REBIC. El sistema experimental utilizado no dispone de la posibilidad de trabajar a baja temperatura, lo que implica que las muestras superconductoras fueron caracterizadas en su estado normal. En primer lugar se investiga mediante el STM la morfología superficial de los monocristales, para estudiar después las propiedades electrónicas y composicionales de dichas superficies mediante las técnicas de espectroscopía túnel con resolución espacial descritas en el segundo capítulo de esta memoria; la CITS (Current Induced Tunnelling Spectroscopy) [67] y la CITM (Current Induced Tunnelling Microscopy) [73]. Las medidas de espectroscopía túnel se efectuaron en las zonas escalonadas que muestran un contraste intenso en las imágenes de CL y REBIC obtenidas en el SEM, así como en áreas alejadas de tales zonas. Esta labor se ve facilitada por la capacidad que el microscopio combinado SEM / STM empleado en este trabajo tiene para visualizar el área de barrido del STM y situar su punta dentro de la misma. Por último, se investiga la posible aplicación del STM como técnica litográfica capaz de producir modificaciones a escala nanométrica en las superficies de los superconductores. Este tipo de modificaciones tiene un gran interés tecnológico, puesto que permitiría la fabricación sistemática de dispositivos electrónicos de dimensiones muy reducidas, como por ejemplo uniones Josephson miniaturizadas [263,264].

6.1 Estudio mediante STM de la morfología superficial de monocristales de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ y $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$.

Las muestras fueron examinadas en condiciones de alto vacío, $(2 - 4) \times 10^{-6}$ Torr, utilizando puntas de Pt-Ir cortadas o afiladas electroquímicamente. Antes de ser observados mediante el STM, los monocristales de Bi-2212 se limpiaron en un baño de etanol en ultrasonidos durante 30 minutos. Dada la inestabilidad de la corriente túnel detectada en los monocristales de YBCO, éstos fueron sometidos a un tratamiento de limpieza adicional en ácido acético diluido (1:4) durante 20 minutos. Las imágenes que se presentan a continuación se obtuvieron en el modo de corriente constante. El voltaje de túnel (V_t) está referido a la muestra.

La figura 6.1 muestra una imagen representativa de la topografía de uno de los monocristales de YBCO investigados, en la que se observa una morfología irregular en la que aparecen mezcladas áreas relativamente planas cruzadas por pequeños escalones (zona inferior de la imagen) y mesetas de alturas cercanas a los 100 nm, como la que comienza en la parte superior de la figura.

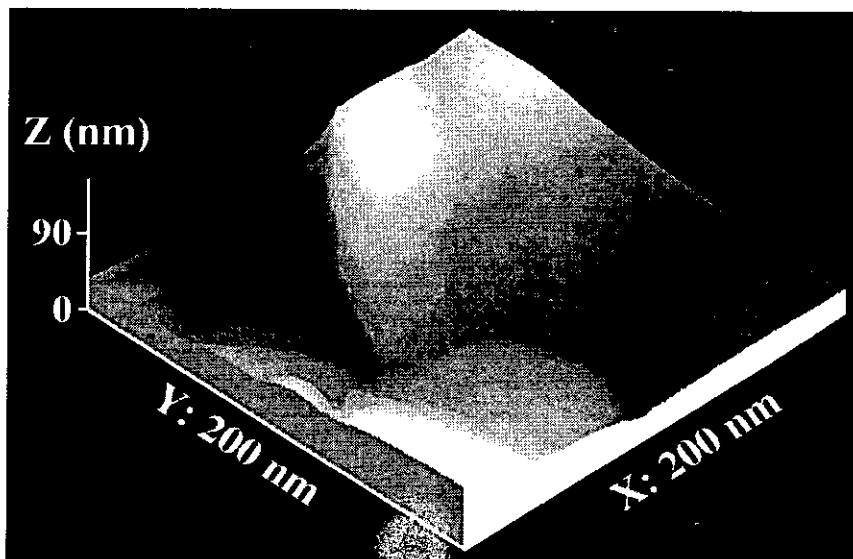


Fig.6.1: Imagen de STM de la topografía de un monocristal de YBCO. $V_t = +1.2\text{V}$, $I_t = 0.40\text{ nA}$.

Las formaciones escalonadas se observan en todos los monocristales de YBCO examinados mediante el STM. Generalmente la altura de los escalones que separan las terrazas es un múltiplo entero de la longitud del eje c de la celda unidad de este

superconductor (1.18 nm), pero en algunas ocasiones la altura de los mismos no corresponde a ninguno de estos valores. La figura 6.2 presenta un ejemplo de ambos tipos de escalones. En la imagen de STM que aparece en la figura 6.2 (a) la altura de los escalones medida en los perfiles topográficos oscila entre $5c$ y $65c$. Un ejemplo se muestra en el perfil correspondiente a la línea blanca marcada en dicha imagen. No puede decirse lo mismo de la altura de los escalones que separan las terrazas observadas en la parte superior derecha de la imagen 6.2 (b). El perfil obtenido a lo largo de la línea blanca ortogonal al borde de los escalones muestra, sin embargo, que las terrazas planas están separadas en ocasiones por peldaños que forman con ellas un ángulo de 45° .

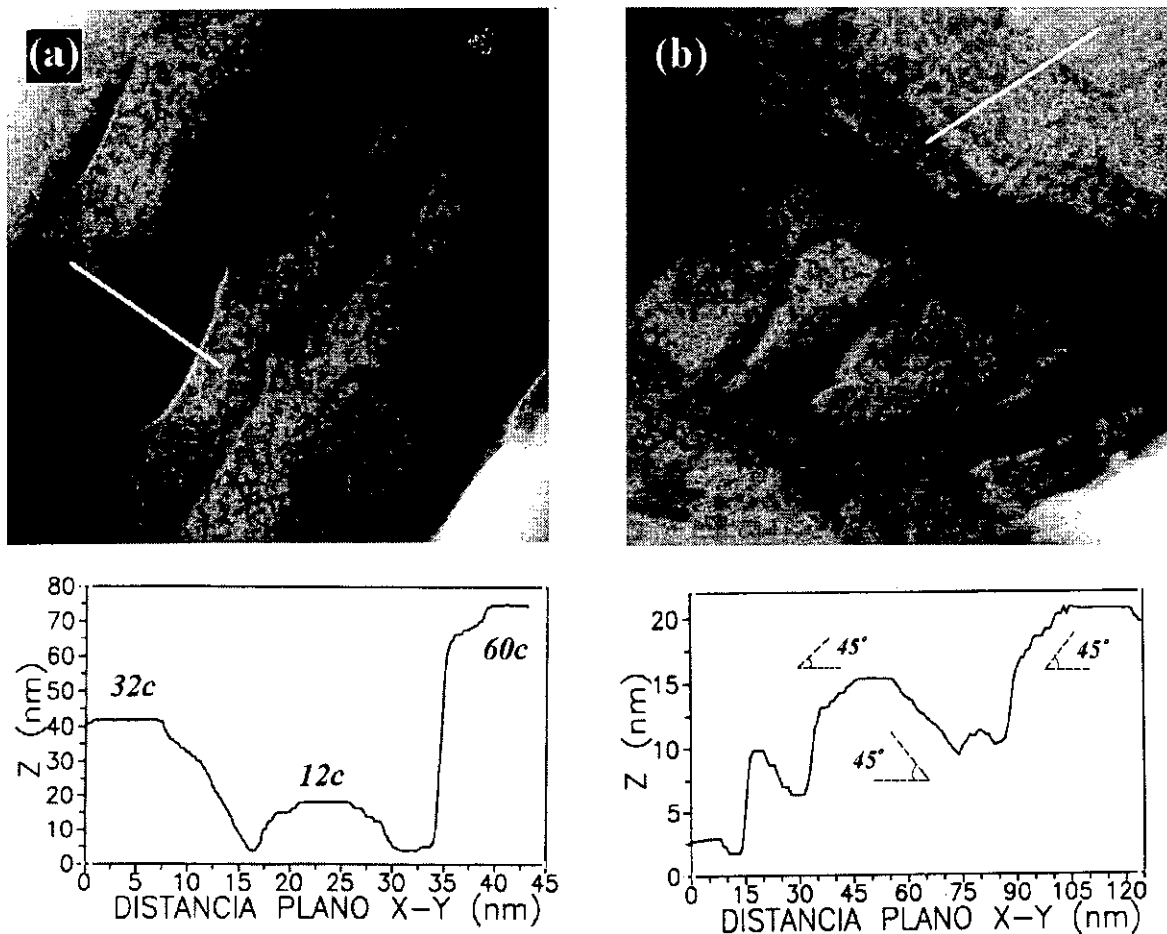


Fig.6.2: Micrografías de STM de dos zonas de un monocristal de YBCO mostrando escalones de distintas alturas. (a) $130 \times 130 \text{ nm}^2$, $V_t = +1.3\text{V}$, $I_t = 0.25 \text{ nA}$, $\Delta Z = 160 \text{ nm}$. Las alturas medidas en el perfil son múltiplos enteros de la longitud del eje c de la celda unidad. (b) $300 \times 300 \text{ nm}^2$, $V_t = +0.39 \text{ V}$, $I_t = 0.49 \text{ nA}$, $\Delta Z = 34 \text{ nm}$. Las alturas de los escalones no son múltiplo del eje c , y algunos peldaños forman ángulos de 45° con las terrazas.

La corrugación de las superficies de los monocristales de Bi-2212 es, por lo general, inferior a la de los cristales de YBCO. La figura 6.3 presenta una imagen de la topografía de una de estas muestras, en las que frecuentemente se observa la presencia de terrazas alargadas de entre 20 y 90 nm de longitud y cuya anchura oscila entre 10 y 40 nm aproximadamente. Estas terrazas son de menor tamaño que las observadas en los superconductores de YBCO. En la imagen se aprecia también como dichas terrazas se orientan paralelamente a una de las dos direcciones indicadas por las rectas blancas trazadas en el extremo superior derecho de la figura, y como la orientación de las mismas cambia precisamente al llegar a la posición marcada por la línea discontinua.

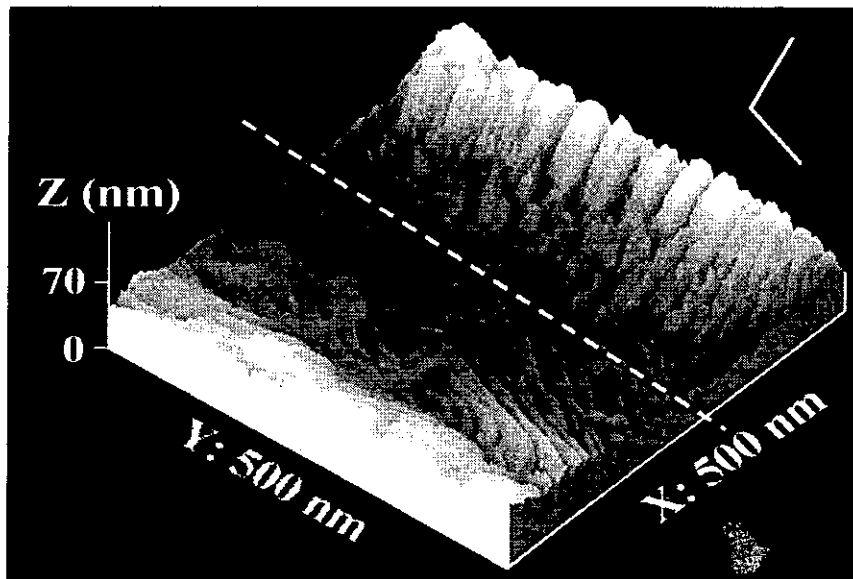


Fig.6.3: Imagen de la topografía de un monocristal de Bi-2212. $V_t = +1V$, $I_t = 0.35 \text{ nA}$.

Análogamente al caso del YBCO, la altura de los escalones que separan las terrazas paralelas observadas en los monocristales de Bi-2212 es usualmente múltiplo de la longitud del eje c de la celda unidad de este material, 3.08 nm, pero esta vez la altura de algunos escalones es un múltiplo semi-entero de dicha longitud. Un ejemplo de ambos tipos de escalones se muestra en las imágenes de STM que aparecen en la figura 6.4. En los perfiles correspondientes a las líneas blancas dibujadas en las micrograffías se indica la altura medida en cada escalón. Como se deduce de la comparación entre los perfiles obtenidos en las imágenes de STM de ambos tipos de superconductores, las diferencias de altura entre terrazas son considerablemente menores en el caso de los monocristales de Bi-2212. En muy pocos casos se observaron en éstos escalones cuya altura no fuera un múltiplo de c o $c/2$.

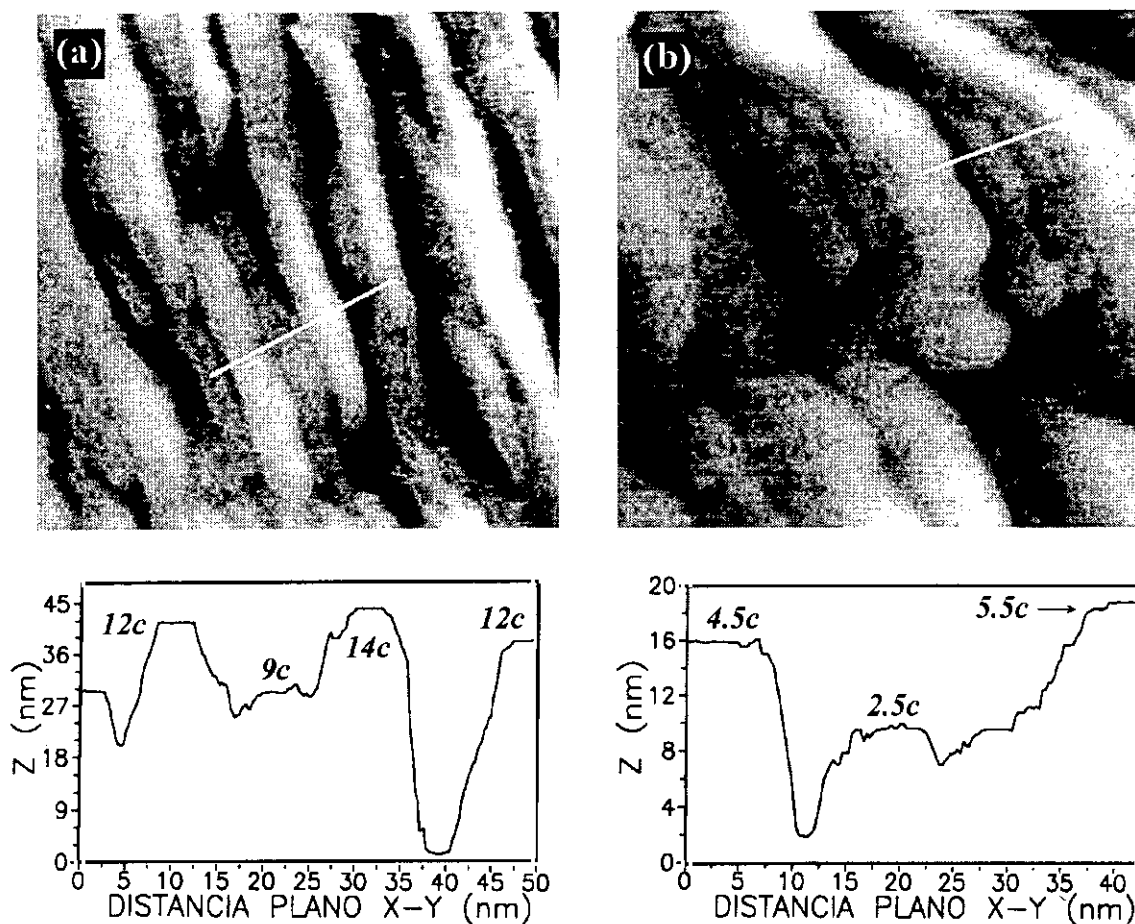


Fig.6.4: Imágenes de STM de dos áreas de un monocristal de Bi-2212 mostrando formaciones de terrazas alargadas y paralelas. (a) $125 \times 125 \text{ nm}^2$, $V_t = +1\text{V}$, $I_t = 0.22 \text{ nA}$, $\Delta Z = 55 \text{ nm}$. Las alturas medidas en el perfil son múltiplos enteros de la longitud del eje c de la celda unidad. (b) $130 \times 130 \text{ nm}^2$, $V_t = +1 \text{ V}$, $I_t = 0.25 \text{ nA}$, $\Delta Z = 38 \text{ nm}$. Las alturas de los escalones son múltiplos semi-enteros de la longitud del eje c de la celda unidad.

6.2 Espectroscopía túnel de monocristales de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ y

$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$.

Las medidas de espectroscopía túnel (STS) se efectuaron en las mismas condiciones de alto vacío que las observaciones topográficas. Dichas medidas fueron realizadas con distintas puntas, cortadas o afiladas electroquímicamente, en diferentes posiciones de las muestras y variando las condiciones de túnel. La reproducibilidad de los resultados obtenidos indica que los datos son representativos de los superconductores investigados.

Las técnicas de espectroscopía utilizadas, CITS y CITM, proporcionan imágenes de corriente de las muestras a distintos voltajes de túnel (CITS) o a diferentes separaciones

punta – muestra (CITM). A partir de las imágenes de CITS pueden representarse las gráficas de la conductancia diferencial normalizada, $(dI/dV)/(I/V)$, frente al voltaje de túnel. Como se explicó en el capítulo dedicado a la descripción de las técnicas experimentales empleadas en este trabajo, dicho cociente es proporcional a la densidad de estados de la superficie de la muestra. Las curvas de conductancia diferencial normalizada extraídas de los ficheros CITS mostrados en esta sección representan el promedio de entre 15 y 20 curvas individuales. Los resultados obtenidos en las medidas de CITS y CITM fueron corroborados por los obtenidos en las curvas $I(V)$ e $I(z)$ estáticas realizadas como comprobación.

Según las observaciones previas de CL y REBIC de los monocristales de YBCO y Bi-2212, los escalones de crecimiento de las muestras son zonas de recombinación radiativa en las que además existen defectos cargados, por lo que las medidas de STS se realizaron tanto en áreas cercanas a los bordes de las terrazas como en regiones alejadas de las mismas. La altura de los escalones supera el rango de movimiento vertical del STM, lo que impide visualizar en una misma imagen superficies correspondientes a dos terrazas distintas. La figura 6.5 (a) muestra una imagen de electrones secundarios obtenida en el SEM en la que puede observarse la punta del STM barriendo la superficie de una de las terrazas de un monocristal de YBCO. Una vez realizada la medida y con objeto de investigar un área plana alejada de los escalones de crecimiento, la punta se desplazó a unas 40 μm de la posición anterior utilizando el sistema de guiado del STM. La figura 6.5 (b) muestra una imagen de secundarios de la punta barriendo en esta nueva posición. El asterisco blanco indica las terrazas en las que barría la punta inicialmente.

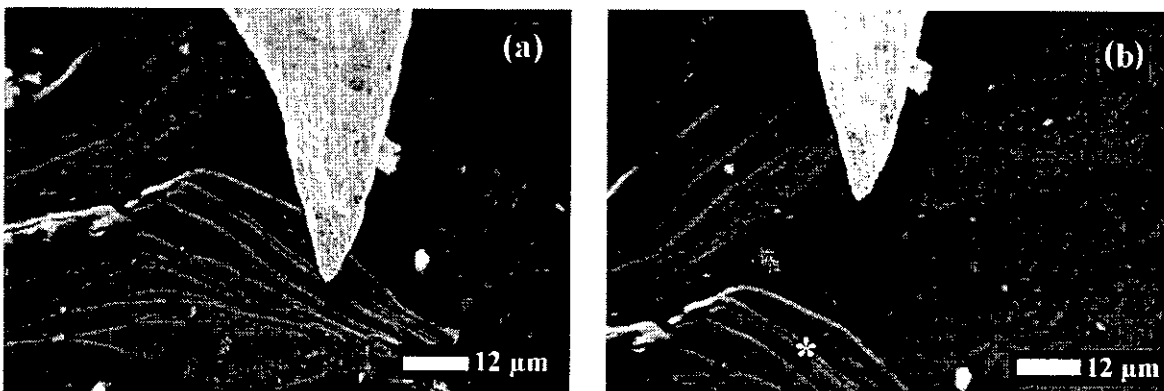


Fig.6.5: Imágenes de electrones secundarios de la punta del STM barriendo en dos posiciones de la superficie de un monocristal de YBCO. (a) En una terraza de una región escalonada, (b) en un área plana alejada de los escalones. El asterisco blanco indica las terrazas en las que barría la punta inicialmente.

En la figura 6.6 se muestra una imagen de topografía y tres imágenes CITS obtenidas en un área plana de un monocristal de YBCO alejada de los escalones de crecimiento. El contraste es más acusado en las imágenes obtenidas a pequeños voltajes, observándose en ocasiones una inversión del mismo al cambiar la polaridad de V_t , como en el caso de las figuras 6.6 (c) y (d).

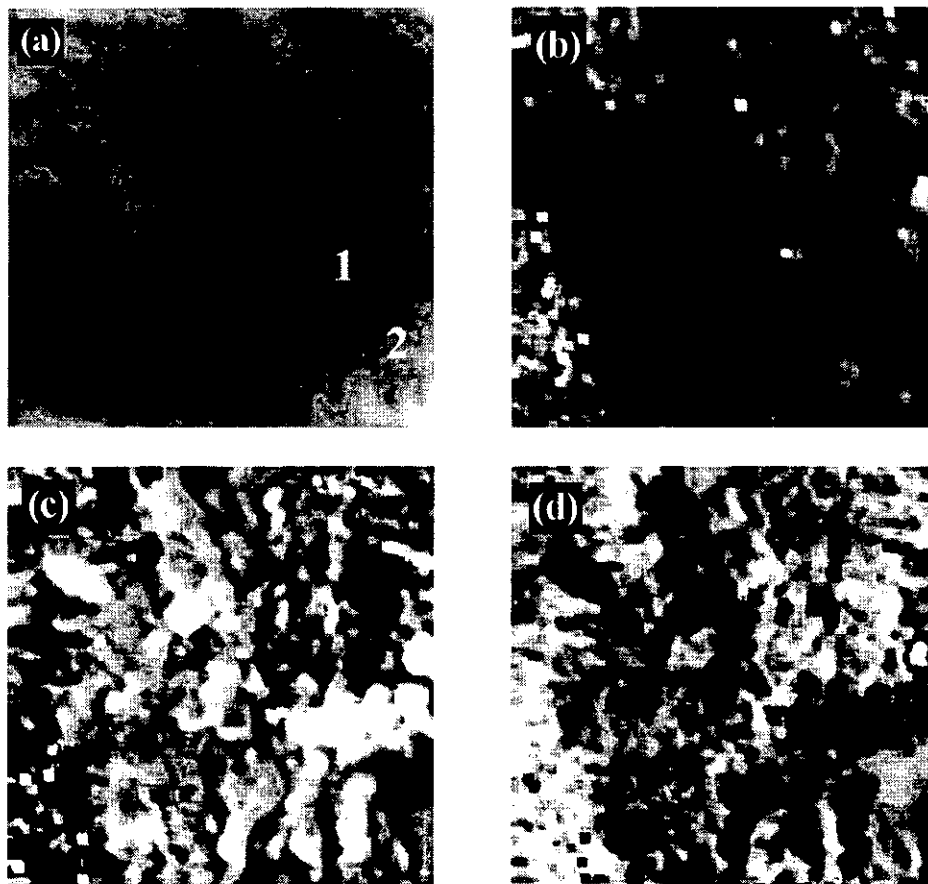


Fig.6.6: Imágenes de STM de la superficie de un monocristal de YBCO. (a) Imagen de topografía de un área alejada de los escalones de crecimiento. $300 \times 300 \text{ nm}^2$, $V_t = 0.9 \text{ V}$, $I_t = 0.8 \text{ nA}$, $\Delta Z = 164 \text{ nm}$. (b - d) Imágenes de CITS obtenidas a -1 V (b), -0.50 V (c) y 0.50 V (d).

Las curvas de conductancia diferencial normalizada obtenidas en las zonas indicadas por los números blancos de la figura 6.6 (a) muestran un marcado carácter metálico (figura 6.7). Las curvas prácticamente coinciden el rango de pequeños voltajes de túnel, apareciendo las mayores diferencias a partir de voltajes superiores a $\pm 0.2 \text{ V}$. Este comportamiento se observó en todas las superficies situadas lejos de las formaciones escalonadas investigadas en los distintos monocristales de YBCO.

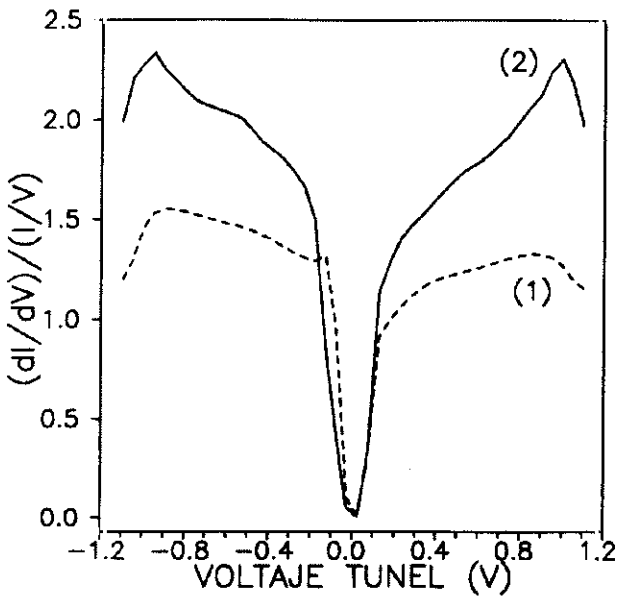


Fig.6.7: Curvas de conductancia diferencial normalizada en función del voltaje de túnel obtenidas en las posiciones indicadas en la figura 6.6 (a). Cada curva representa el promedio de aproximadamente 15 curvas individuales.

Un ejemplo representativo de las medidas de CITS realizadas en las terrazas separadas por los escalones de crecimiento de los monocristales de YBCO se muestra en la figura 6.8. Las mayores diferencias de contraste se observan esta vez alrededor de los bordes de las terrazas que aparecen en la imagen, especialmente a voltajes de túnel negativos. Las curvas $(dI/dV) / (I/V)$ obtenidas en las regiones marcadas en la figura 6.8 (a) muestran en este caso comportamientos muy diferentes en lo que a la conductividad se refiere (figura 6.9). Así, las curvas de conductancia diferencial normalizada obtenidas en los bordes de las mencionadas terrazas muestran comportamiento semiconductor, como por ejemplo la curva (2) de la figura 6.9. La anchura del intervalo de energías prohibida en superficie, correspondiente a la parte plana de la gráfica en la que la conductancia es nula, es aproximadamente 0.5 eV. La curva está desplazada hacia la izquierda en relación a la posición del nivel de Fermi, $V_t = 0$, lo que indica que la conductividad en esa zona de la superficie es tipo p. Por el contrario, las curvas $(dI/dV) / (I/V)$ obtenidas en el centro de las terrazas o en zonas de menor altura situadas al pie de éstas muestran un comportamiento metálico [figura 6.9, curvas (1) y (3)]. Resultados muy similares se obtuvieron en el resto de terrazas investigadas en todos los monocristales de YBCO.

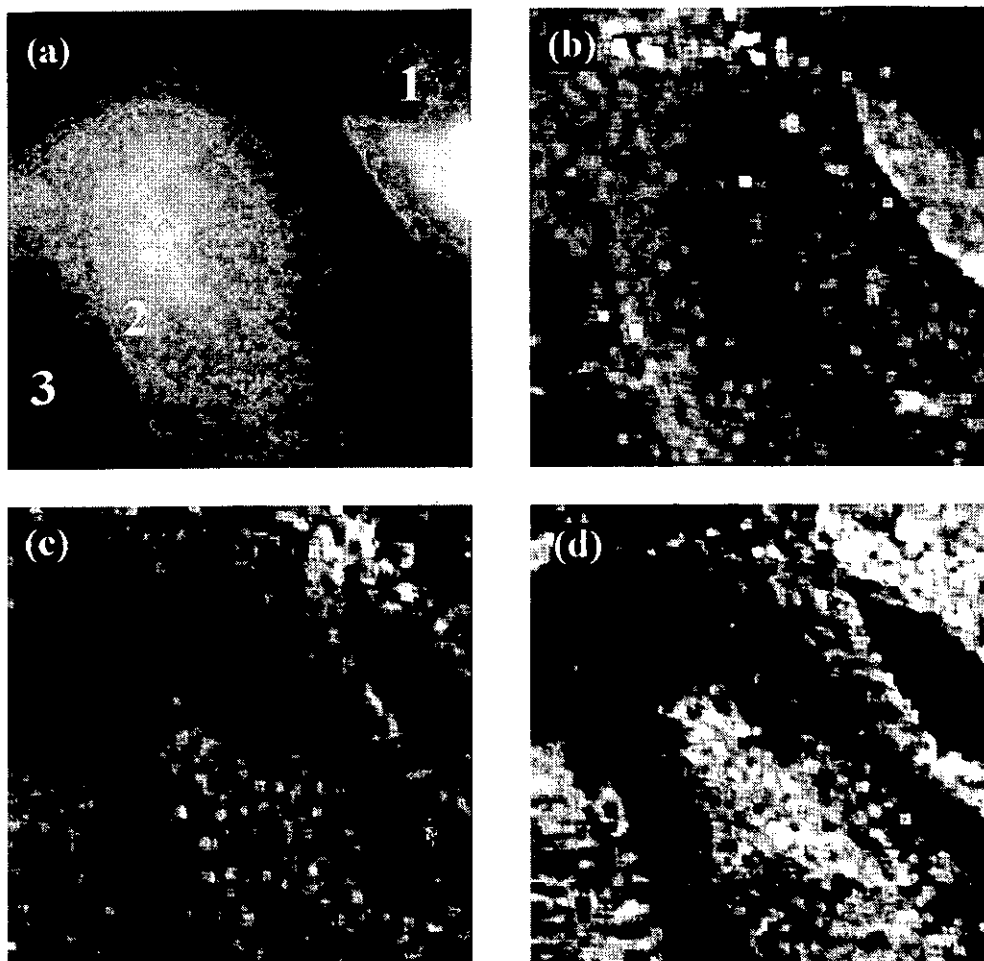


Fig.6.8: Imágenes de STM de un monocristal de YBCO. (a) Imagen de topografía de la superficie de una terraza situada entre escalones de crecimiento. $200 \times 200 \text{ nm}^2$, $V_t = 0.9\text{V}$, $I_t = 0.3 \text{ nA}$, $\Delta Z = 85 \text{ nm}$. (b - d) Imágenes de CITS obtenidas a $+0.63\text{V}$ (b), $+1 \text{ V}$ (c) y -0.63 V (d).

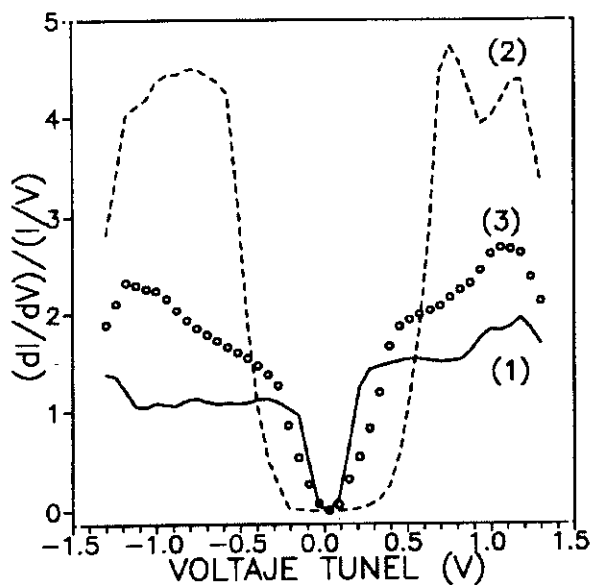


Fig.6.9: Curvas de conductancia diferencial normalizada en función del voltaje de túnel obtenidas en las posiciones indicadas en la figura 6.8(a). Cada curva representa el promedio de aproximadamente 25 curvas individuales

Los intentos de efectuar medidas de CITM en los monocristales de YBCO resultaron en general infructuosos debido a la gran inestabilidad de la corriente túnel detectada al variar la distancia entre punta y muestra (z). En las ocasiones en que la estabilidad de la misma fue suficiente para llevar a cabo la medida, no se observó apenas contraste en los mapas de altura de barrera, y tampoco grandes diferencias en las imágenes de corriente a distintas z .

En lo que se refiere a los monocristales de Bi-2212, los resultados de CITS mostrados en la figura 6.10 pueden considerarse representativos de los obtenidos en las medidas realizadas en áreas alejadas de los escalones de crecimiento de las muestras. El contraste es, como en los monocristales de YBCO, mayor a pequeños voltajes de túnel, observándose también con frecuencia la inversión de éste al cambiar la polaridad de dicho voltaje.

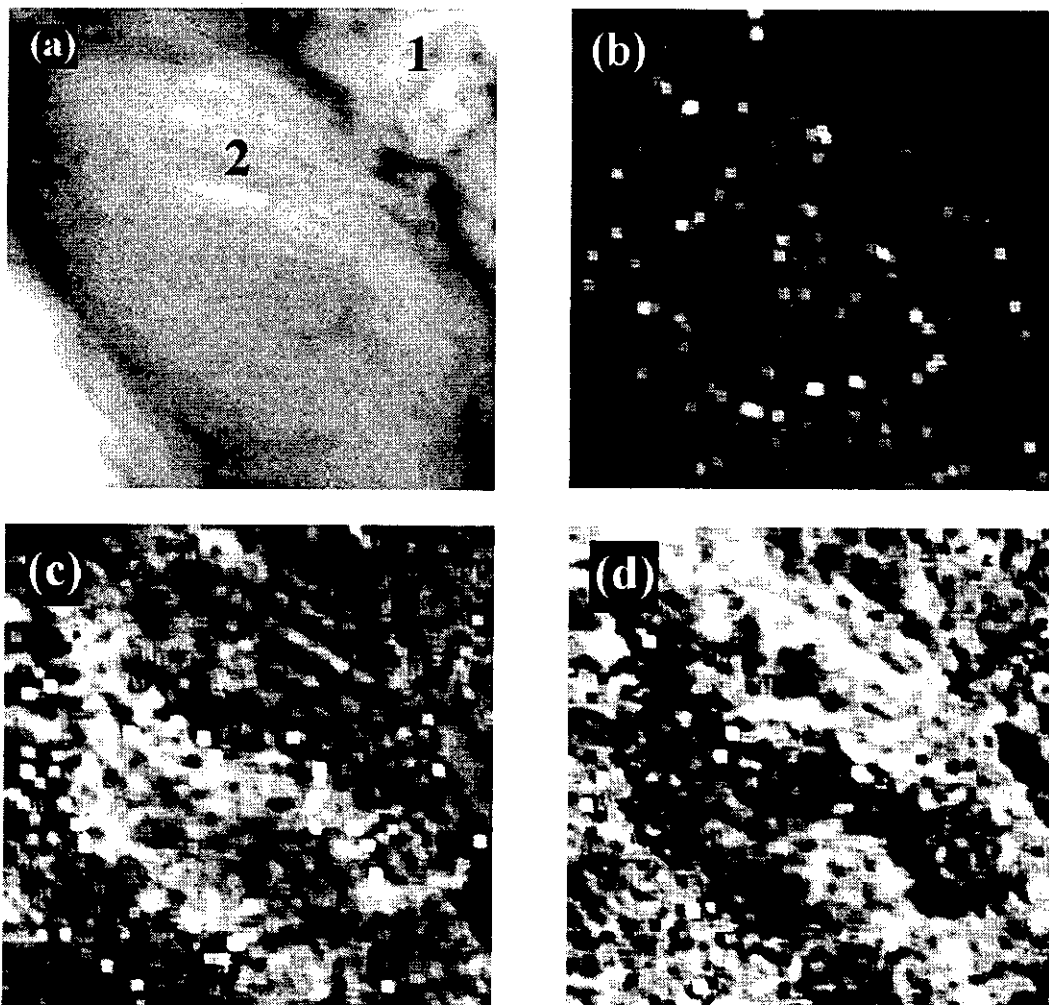


Fig.6.10: Imágenes de STM de la superficie de un monocristal de Bi-2212. (a) Imagen de topografía de un área alejada de los escalones de crecimiento. $250 \times 250 \text{ nm}^2$, $V_t = +1 \text{ V}$, $I_t = 0.3 \text{ nA}$, $\Delta Z = 149 \text{ nm}$. (b - d) Imágenes de CITS obtenidas a -1.14 V (b), -0.53 V (c) y $+0.53 \text{ V}$ (d).

Las curvas de conductancia diferencial normalizada muestran también un marcado carácter metálico, como puede apreciarse en la figura 6.11. Esta vez las mayores diferencias aparecen a voltajes en torno a ± 0.5 V, aproximadamente en el rango en el que se observa la inversión del contraste de las imágenes de CITS.

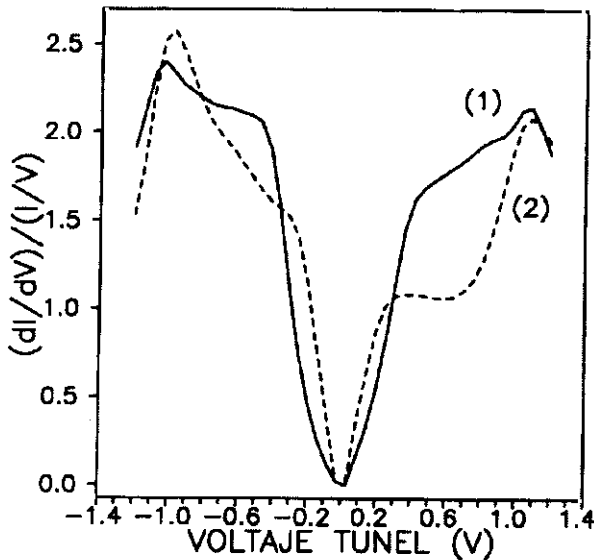


Fig.6.11: Variación de la conductancia diferencial normalizada en función del voltaje de túnel obtenida en las posiciones indicadas en la figura 6.10 (a). Cada curva representa el promedio de aproximadamente 20 curvas individuales.

Las imágenes de topografía de las terrazas que separan los escalones de crecimiento en los monocristales de Bi-2212 muestran la existencia de pequeñas mesetas de contornos redondeados, como la indicada en la figura 6.12 (a), posición (3). Las correspondientes imágenes de CITS [figura 6.12 (b - d)] muestran que el contraste es más acentuado en los bordes de las mesetas, especialmente a voltajes de túnel inferiores en valor absoluto a 0.6 V.

Las curvas de conductancia diferencial normalizada (figura 6.13) indican, como en el caso de los monocristales de YBCO, el carácter semiconductor de la superficie de los bordes de las mesetas. La anchura de la banda de energías prohibidas en superficie es de aproximadamente 0.45 eV, y la conductividad es, de nuevo, tipo p. Todas las curvas $(dI/dV)/(I/V)$ obtenidas en las áreas centrales de las mesetas, y en general en zonas alejadas de los márgenes de las mismas, son muy semejantes entre sí, y muestran el carácter metálico de tales superficies.

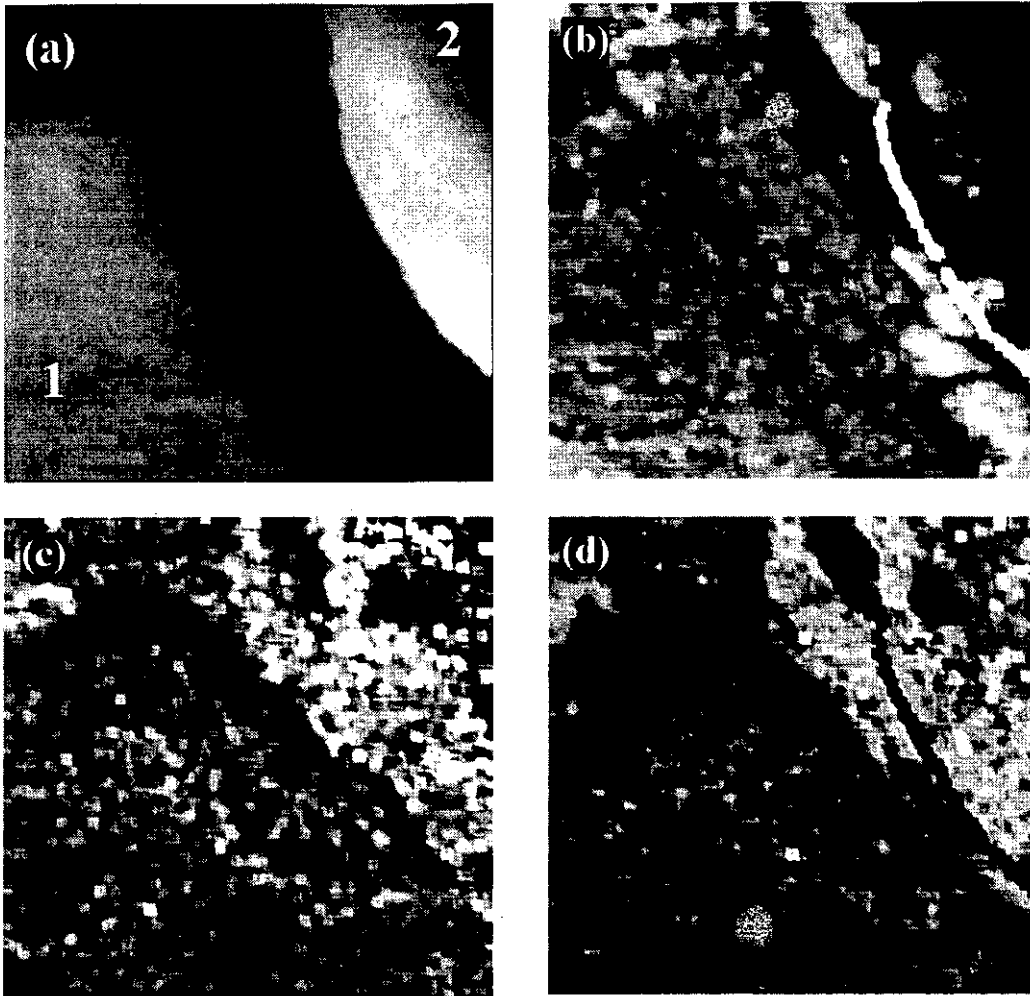


Fig.6.12: Micrografías de STM de la superficie de un monocristal de Bi-2212. (a) Imagen de topografía de una terraza situada entre escalones de crecimiento. $200 \times 200 \text{ nm}^2$, $V_t = +0.8 \text{ V}$, $I_t = 0.3 \text{ nA}$, $\Delta Z = 57 \text{ nm}$. (b - d) Imágenes de CITS obtenidas a $+0.39 \text{ V}$ (b), $+1 \text{ V}$ (c) y -0.44 V (d).

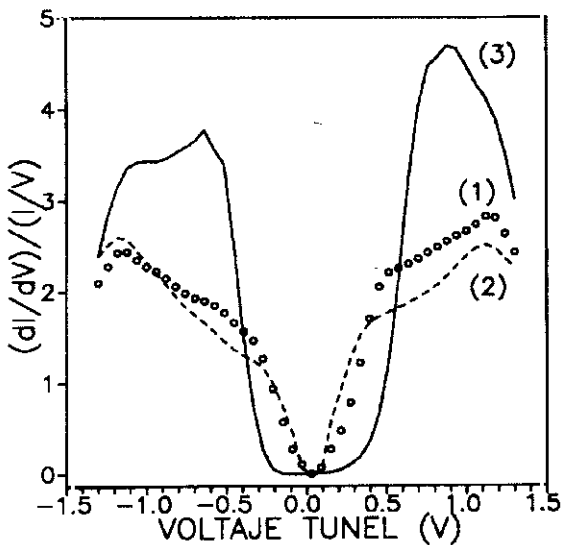


Fig.6.13: Curvas de conductancia diferencial normalizada obtenidas en las posiciones marcadas en la figura 6.12 (a). Cada curva representa el promedio de 25 curvas individuales aproximadamente.

Las medidas de CITM llevadas a cabo en los monocristales de Bi-2212 permitieron detectar diferencias en la altura aparente de la barrera túnel de las superficies de los contornos de las mesetas. En la figura 6.14 se muestran las imágenes de corriente constante y altura de barrera de una de estas superficies, así como las curvas $I(z)$ medidas en las posiciones marcadas en la imagen de topografía. La altura de barrera medida en la posición (1) es 1.24 eV, mientras que la medida en la posición (2) es 0.29 eV.

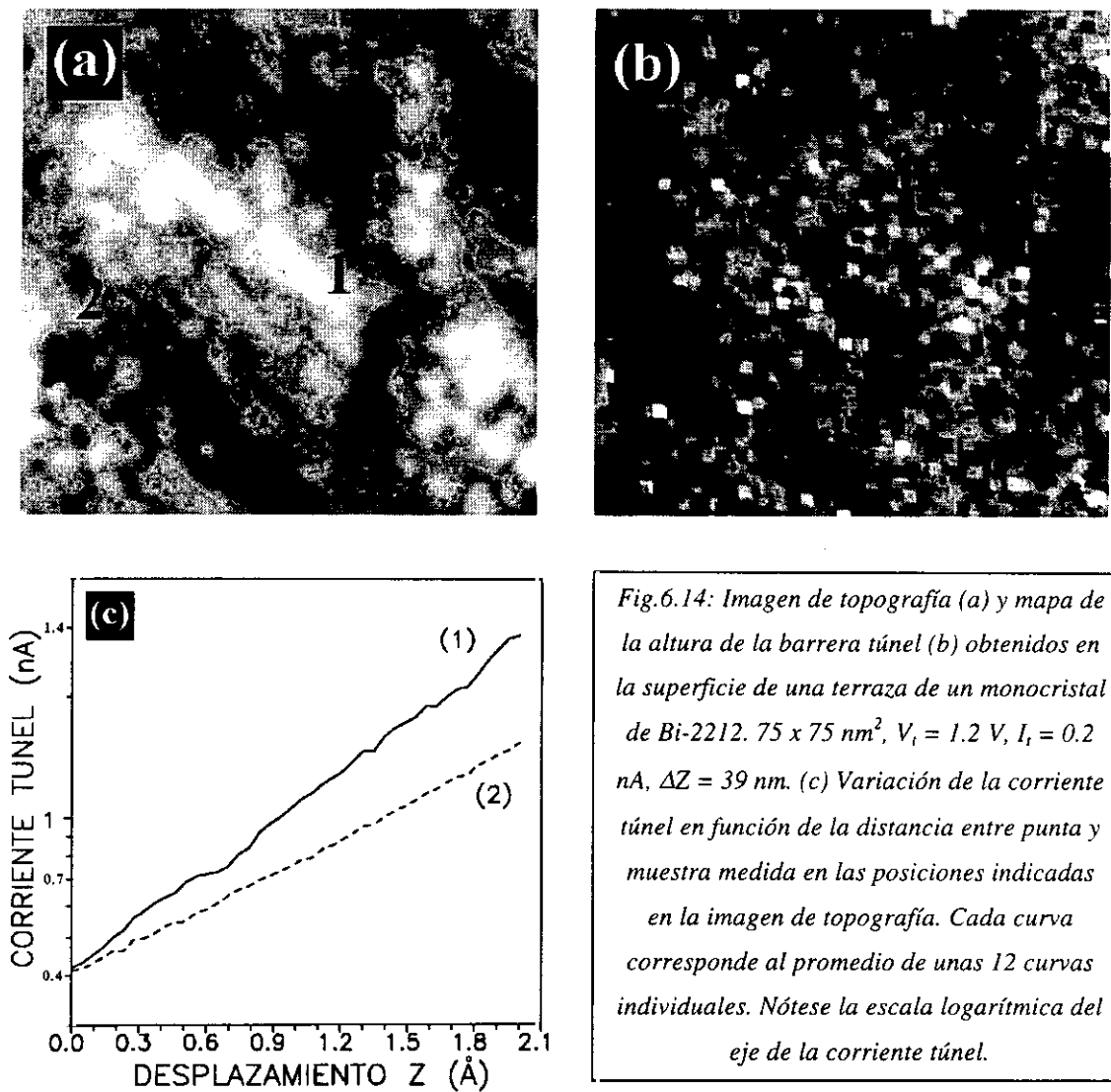


Fig.6.14: Imagen de topografía (a) y mapa de la altura de la barrera túnel (b) obtenidos en la superficie de una terraza de un monocristal de Bi-2212. $75 \times 75 \text{ nm}^2$, $V_t = 1.2 \text{ V}$, $I_t = 0.2 \text{ nA}$, $\Delta Z = 39 \text{ nm}$. (c) Variación de la corriente túnel en función de la distancia entre punta y muestra medida en las posiciones indicadas en la imagen de topografía. Cada curva corresponde al promedio de unas 12 curvas individuales. Nótese la escala logarítmica del eje de la corriente túnel.

6.3 Modificación a escala nanométrica de las superficies de monocristales de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ y $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ mediante el STM.

La técnica utilizada con objeto de modificar localmente la superficie de los monocristales superconductores fue la aplicación de pulsos de voltaje en posiciones predeterminadas de la superficie. Las modificaciones fueron realizadas con puntas afiladas electroquímicamente, con el propósito de minimizar en lo posible la influencia que la irregularidad de las puntas cortadas pudiera tener en la morfología de las alteraciones superficiales o en las condiciones necesarias para crear éstas. Manteniendo constante una corriente túnel de 0.3 nA, se aplicaron pulsos de voltaje cada vez mayores para tratar de determinar el voltaje umbral capaz de modificar la morfología superficial de las muestras. El tiempo durante el cual se aplicó cada pulso fue 90 ms aproximadamente. Los experimentos efectuados en diversas zonas de las superficies de varios monocristales de YBCO indican que el voltaje umbral capaz de alterar la superficie de este material es (2.1 ± 0.3) V, independiente de si la superficie investigada pertenece o no a una de las terrazas situadas entre los escalones de crecimiento. En el caso de los monocristales de Bi-2212 dicho voltaje umbral es ligeramente mayor, (2.3 ± 0.3) V. Este valor es también independiente de la posición en la muestra del área barrida.

La figura 6.15 muestra dos imágenes de la topografía resultante al aplicar un pulso de 4.5 V en una superficie prácticamente plana de un monocristal de YBCO [figura 6.15 (a)] y de un monocristal de Bi-2212 [figura 6.15 (b)], así como los perfiles topográficos obtenidos a lo largo de las líneas indicadas en éstas. En el caso del YBCO el pulso origina la formación de un cráter de unos 20 nm de diámetro y 45 nm de profundidad. En la parte superior derecha del borde del cráter puede observarse un montículo resultado de la acumulación de parte del material levantado de la superficie original. En el Bi-2212 el cráter creado tiene un diámetro de aproximadamente 15 nm y una profundidad de 36 nm. El perfil de topografía indica la formación de escalones monoatómicos o cuya altura es múltiplo de la longitud del eje *c* de la celda unidad de este superconductor. El pulso de voltaje crea pues una escalera de peldaños de anchura desigual que desciende hacia el centro del cráter. No se observa en esta ocasión ninguna acumulación en la superficie del material que originalmente ocupaba el hueco del cráter, como no se observó alrededor de ninguno de los cráteres creados por los pulsos de voltaje aplicados en las superficies de los monocristales de Bi-2212.

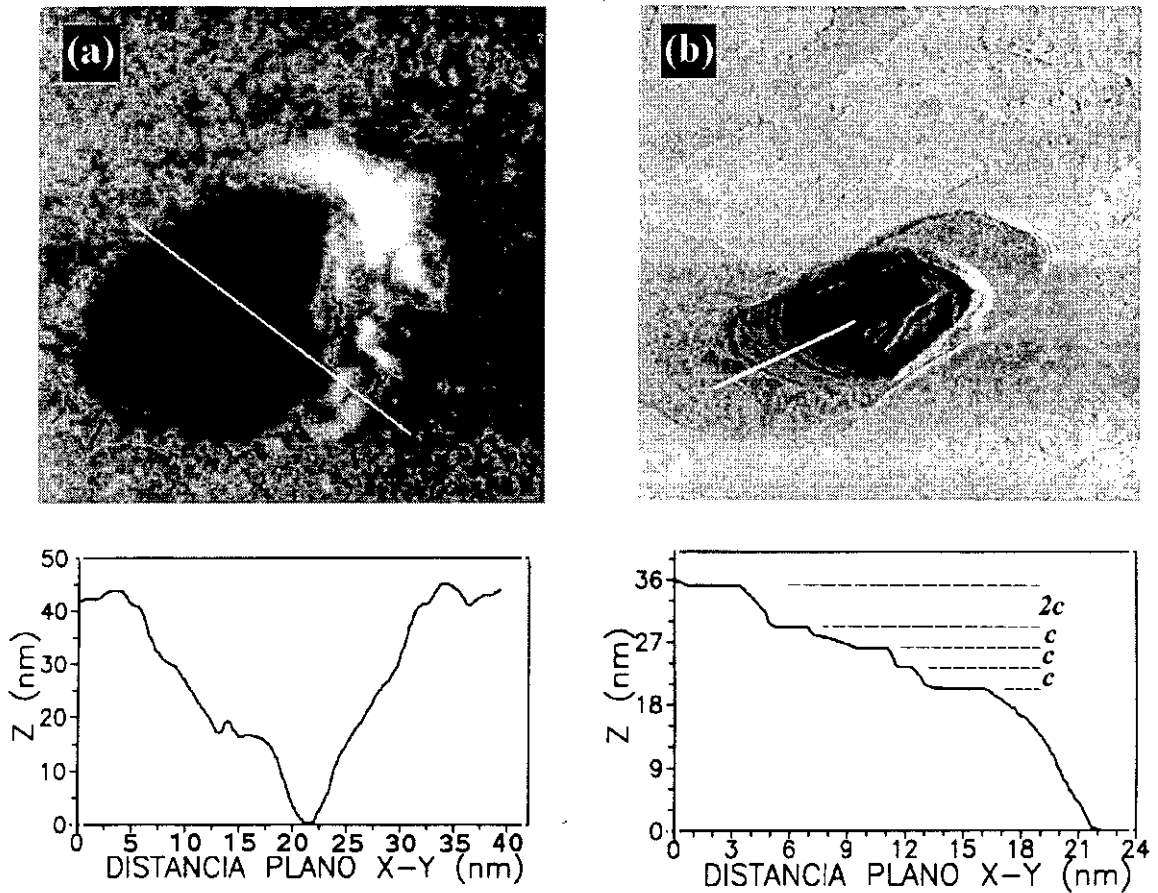


Fig.6.15: Imágenes de STM mostrando la topografía de la superficie de un monocristal de YBCO (a) y de un monocristal de Bi-2212 (b) tras la aplicación de un pulso de voltaje de 4.5 V. Debajo de cada imagen aparece el perfil de topografía obtenido a lo largo de la línea indicada en la micrografía correspondiente. Las condiciones de túnel son $I_t = 0.3 \text{ nA}$ y $V_t = 1.1 \text{ V}$ para la imagen (a) e $I_t = 0.3 \text{ nA}$ y $V_t = 1 \text{ V}$ para la (b).

Con objeto de investigar el mecanismo físico responsable de la formación de los cráteres y la naturaleza del material de los depósitos formados a su alrededor, se realizaron medidas de CITS en las superficies modificadas de los monocristales de YBCO. La figura 6.16 muestra los resultados obtenidos en una de estas superficies tras aplicar un pulso de 3.2 V. El cráter tiene esta vez un diámetro de 50 nm y una profundidad de 63 nm. El contraste de las imágenes de CITS [figura 6.16 (b-d)] es más acusado en el borde del cráter, donde de nuevo parece que se ha depositado material tras incrementar el voltaje. Las curvas de conductancia diferencial normalizada obtenidas alrededor de la perforación, como la curva (1) de la figura 6.17, muestran un carácter semiconductor. La anchura del intervalo de energía prohibida en superficie es 1.1 eV aproximadamente, y el nivel de Fermi está situado

prácticamente en el centro de dicho intervalo. Por el contrario, aquellas obtenidas en el centro del cráter o lejos de éste muestran carácter metálico [figura 6.17, curvas (2) y (3)].

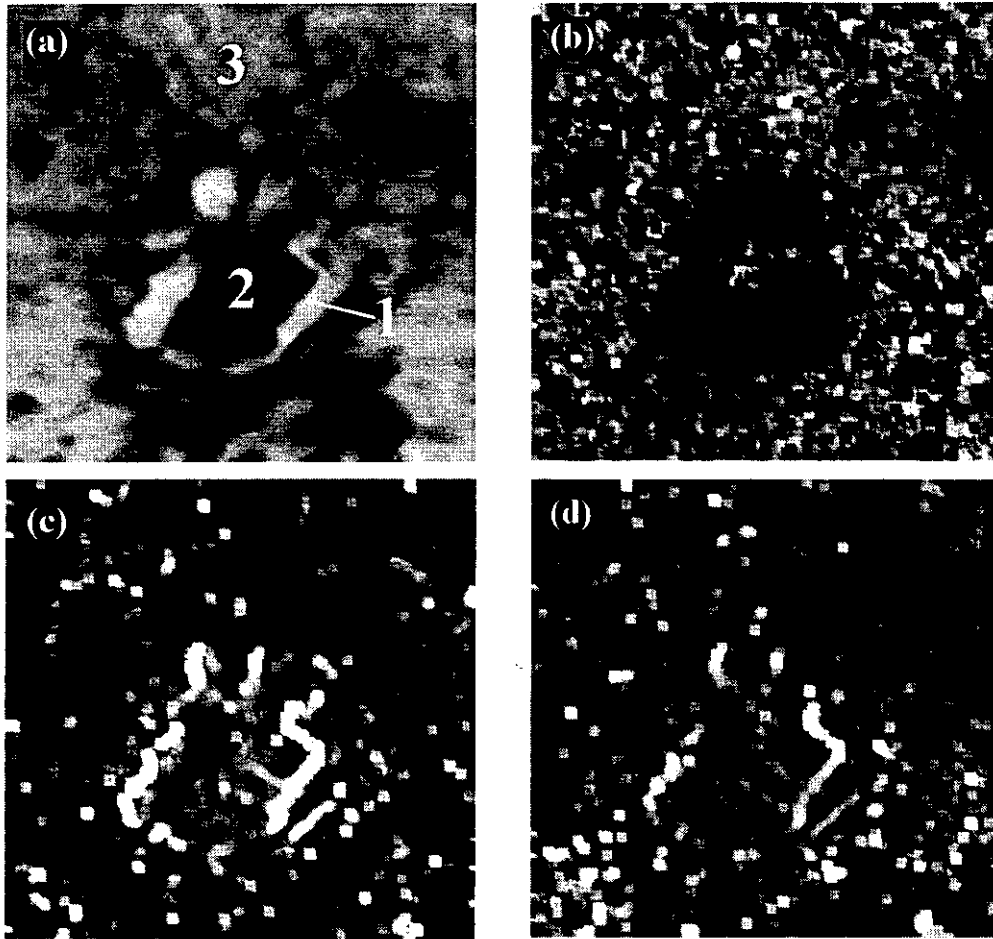


Fig.6.16: Imágenes de STM de la superficie de un monocristal de YBCO modificada por un pulso de voltaje de 3.2 V. (a) Imagen de topografía. $210 \times 210 \text{ nm}^2$, $V_t = +0.9\text{V}$, $I_t = 0.3 \text{ nA}$, $\Delta Z = 65 \text{ nm}$. (b - d) Imágenes de CITS obtenidas a $+1.72 \text{ V}$ (b), $+0.88 \text{ V}$ (c) y -0.88 V (d).

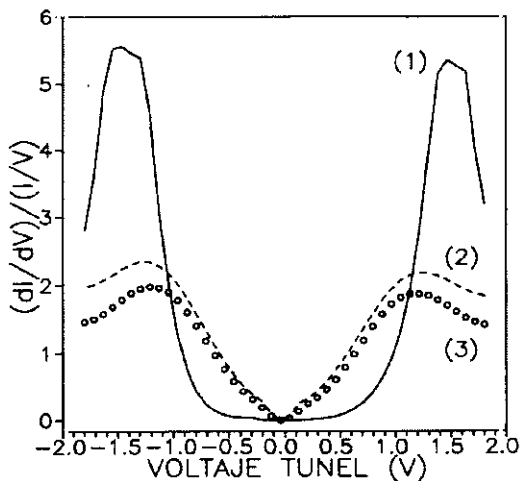


Fig.6.17: Variación de la conductancia diferencial normalizada en función del voltaje de túnel obtenida en las posiciones indicadas en la figura 6.16 (a). Cada curva representa el promedio de unas 15 curvas individuales.

6.4 Discusión de resultados.

La mayoría de los estudios acerca de la morfología superficial de superconductores de alta T_c efectuados mediante microscopía túnel en condiciones atmosféricas o de alto vacío, se han centrado en la caracterización de láminas delgadas crecidas por diferentes técnicas sobre diversos sustratos, e.g. [264,265]. Por el contrario, son mucho más escasos los estudios que mediante esta técnica se han llevado a cabo en muestras monocristalinas [266,267]. Mientras parece probado que el plano de fácil exfoliación del Bi-2212 es el Bi-O, y por tanto este es el plano en el que terminan sus superficies [268,269], existe una gran controversia sobre la terminación de la superficie del YBCO. Las observaciones realizadas mediante microscopía de transmisión permite afirmar que generalmente el plano final es el de las cadenas Cu-O [270], pero ciertos experimentos de XPS indican que dicho plano puede ser también el Ba-O [271]. De hecho, ambas terminaciones se han observado mediante STM en láminas delgadas de este superconductor [272].

Los resultados obtenidos en nuestro estudio de la topografía de monocristales de YBCO y Bi-2212 crecidos a partir del fundido, confirman la orientación eje c de todas las muestras investigadas y la lentitud del crecimiento a lo largo de dicha dirección [266]. En ambos tipos de materiales se aprecia la formación de escalones de altura considerablemente mayor que la longitud del eje c de la celda unidad. Esto sugiere la existencia de irregularidades superficiales que, en el transcurso del proceso de crecimiento, frenan el avance de los escalones y permiten que otros les alcancen, originando así peldaños de altura múltiplo de la de dicha celda. Entre estas irregularidades se incluyen los pequeños campos de tensiones paralelas a la superficie, como los inducidos por dislocaciones o maclas, que retrasan el progreso de los escalones o modifican la dirección a lo largo de la cual éstos avanzan [273]. Uno de tales defectos podría ser responsable del cambio de orientación de las terrazas observadas en la superficie de Bi-2212 que se muestra en la figura 6.3.

En ambos materiales aparecen también escalones cuya altura no es un múltiplo de la celda unidad, siendo estos más frecuentes en los monocristales de YBCO. Estas observaciones coinciden con estudios previos de STM en láminas y monocristales de Bi-2212 e YBCO, en los que la existencia de los mencionados escalones fue atribuida a la presencia de faltas de apilamiento o dislocaciones [267,274], a la formación de un estrato de

composición distinta de la del superconductor [275], a la coexistencia de diferentes planos cristalográficos en la superficie [266,267], o a defectos de crecimiento tales como la nucleación local de $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ en el caso de los cristales de YBCO y de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ en los de Bi-2212 [267]. La observación de escalones de altura igual a $c/2$ en nuestras muestras de Bi-2212 es compatible con la exfoliación entre dos planos Bi-O adyacentes, y coincide con estudios previos de este material efectuados mediante STM y microscopía de fuerza atómica (AFM) [267,276]. En el caso del YBCO, aparecen en ocasiones terrazas unidas por peldaños que forman con ellas ángulos de aproximadamente 45° [figura 6.2 (b)]. Estas observaciones coinciden con las de van de Leemput y col. [266], quienes en su estudio mediante STM de monocristales del mismo material, crecidos también a partir del fundido, atribuyeron estas facetas a superficies (013). A excepción de la dirección del eje cristalográfico c , las direcciones a lo largo de las cuales el crecimiento de los cristales de YBCO es más lento son las normales a dichas caras.

El objetivo fundamental de las medidas de espectroscopía túnel (STS) realizadas hasta la fecha en superconductores de YBCO y Bi-2212, ha sido la investigación de diversos aspectos de la estructura electrónica de estos materiales en su estado superconductor, tales como la densidad local de estados, la anisotropía de la superficie de Fermi o la simetría del parámetro de orden [277,278]. Dichas medidas han sido pues efectuadas a temperaturas inferiores a T_c . Exceptuando el estudio de CITS llevado a cabo por Edwards y col. [279] en monocristales de YBCO exfoliados a 20 K en condiciones de UHV, la mayoría de estas medidas carecen además de resolución espacial. Por otro lado, son muy pocos los trabajos de microscopía túnel en los cuales se ha tratado de establecer una relación entre las propiedades de transporte de los superconductores en su estado normal y la homogeneidad del material [41,280].

Los resultados de CITS obtenidos en este trabajo muestran claras semejanzas en el comportamiento electrónico de los dos tipos de superconductores investigados, YBCO y Bi-2212. En ambos materiales, las curvas de conductancia diferencial normalizada revelan el carácter metálico de las superficies que se encuentran alejadas de los escalones de crecimiento. Dichas curvas indican, además, que el contraste observado en las imágenes de CITS es debido a las diferencias de conductancia existentes a voltajes de túnel superiores a 0.3 V aproximadamente. Las superficies de YBCO expuestas al aire son muy sensibles a la

corrosión inducida por la humedad [281], mientras que las de Bi-2212 son mucho más estables [282]. En el caso de los monocristales de YBCO, nuestras observaciones demuestran la estabilidad en alto vacío de las superficies limpiadas con ácido acético, y sugieren que dichas superficies corresponden a los planos que contienen las cadenas Cu-O. Medidas previas de conductancia diferencial efectuadas mediante STS en policristales de YBCO, indican que las superficies terminadas en dichos planos poseen características metálicas, mientras que el comportamiento eléctrico de aquellas superficies terminadas en planos Ba-O es semejante al de un semiconductor [280].

Respecto a los monocristales de Bi-2212, existen opiniones contrarias en lo que se refiere al carácter aislante o conductor de las superficies Bi-O. Diversos experimentos de STS realizados a temperatura ambiente en UHV o atmósfera de Ar, muestran en ocasiones la existencia de una banda de energías prohibidas cuya anchura depende de la posición de la muestra en la que se efectúa la medida, y que oscila entre 0.3 y 1.9 eV [269,283]. Resultados similares se han obtenido en condiciones atmosféricas, en las que la anchura del intervalo de energías prohibidas observado en algunas curvas de conductancia varía entre 0.4 y 1 eV [276,284]. Los mencionados resultados de STS contradicen varios cálculos teóricos de la estructura de bandas del Bi-2212 según los cuales el plano Bi-2212 debería ser conductor [285,286]. Dichos cálculos se ven respaldados por ciertos experimentos de fotoemisión [287]. El contenido de oxígeno de los planos Bi-O determina el estado de oxidación de los iones de bismuto, del que depende el número de portadores de carga y por tanto el grado de conductividad de los citados planos. El conjunto de estas observaciones sugiere pues que únicamente puede responderse a la pregunta de si los estratos Bi-O son o no de naturaleza conductora si se conoce el exceso de oxígeno contenido en los mismos, el cual depende a su vez de las condiciones de síntesis de las muestras [284,288]. Así parece confirmarlo el hecho de que un tratamiento de recocido en oxígeno sea capaz de inducir en monocristales de Bi-2212 de distinta procedencia, tanto un aumento de la densidad local de estados a nivel de Fermi [283], como un aumento de la anchura del intervalo de energías prohibidas [284].

El resultado más destacable obtenido en las medidas de espectroscopía túnel realizadas en los monocristales de Bi-2212 e YBCO, y que concuerda con los resultados obtenidos mediante CL y REBIC en el SEM, es la coexistencia de curvas de conductancia

diferencial normalizada metálicas y semiconductoras casi exclusivamente en las superficies de las terrazas separadas por los escalones de crecimiento. En efecto, la estructura superficial de ambos superconductores tras el enfriamiento del fundido, dependerá en gran medida del cociente entre el ritmo de cristalización y el de difusión lateral. La composición de la superficie puede ser diferente cerca de un escalón por motivos energéticos [289] y porque un ritmo de crecimiento más rápido en el plano *ab* tiende a desplazar el material que aún no ha cristalizado con mayor rapidez en el entorno de un escalón que en ningún otro sitio [275]. Un menor contenido de oxígeno en zonas localizadas de la superficie de las terrazas de los monocristales de YBCO podría explicar la aparición de curvas $(dI/dV) / (I/V)$ de características semiconductoras, puesto que la disminución de la concentración de este elemento reduce la conductividad de dicho material también en su estado normal [255,256]. Esta posibilidad se ve totalmente respaldada por los resultados de CL obtenidos en las mismas muestras, en las que se observó una mayor intensidad de la emisión de 2.3-2.4 eV, asociada a una reducción o redistribución del contenido de oxígeno, en los escalones de crecimiento. Otro tanto cabría decir de la superficie de las terrazas de los monocristales de Bi-2212, en los que también se detectó una mayor intensidad de la misma emisión catodoluminiscente. La observación en ambos materiales de contraste REBIC en los escalones de crecimiento apoya la hipótesis anterior, pues no es de esperar la aparición de señales de corriente inducida en materiales de carácter metálico. Conviene recordar, no obstante, que las medidas de CITS proporcionan información electrónica de las superficies investigadas, mientras que las señales de CL y REBIC proceden también de material situado a mayor profundidad en las muestras. En cualquier caso la aparición de curvas de conductancia de tipo semiconductor se ha observado también en estudios de STS realizados a temperatura ambiente en otros superconductores de alta T_c , como por ejemplo el $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ [290] y el $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ [291]. En ambos materiales la aparición de estas curvas fue atribuida a inhomogeneidades composicionales en los planos Tl-O, entre las cuales se incluyen vacantes de oxígeno.

Las medidas de CITM efectuadas en algunas superficies de las terrazas de crecimiento de los monocristales de Bi-2212, parecen confirmar asimismo una mayor inhomogeneidad composicional en dichas áreas. Jia y col. [292] estudiaron con resolución espacial la variación de la altura de la barrera túnel de la superficie de un monocristal de

Bi-2212, y atribuyeron el contraste observado a la sustitución de parte del Bi de los planos Bi-O por átomos de Sr. Los valores de la altura de la barrera túnel medidos en el Bi-2212 con nuestro STM son muy inferiores al verdadero valor de la función de trabajo de este superconductor, 4.8 eV [293], lo que concuerda con los resultados obtenidos por otros autores mediante la adquisición de curvas $I(z)$ estáticas en condiciones de UHV [283]. Este hecho se interpreta habitualmente asumiendo la existencia de una interacción elástica entre punta y muestra [68] o suponiendo que la punta modifica el potencial superficial local de la muestra [69], lo que hace que los valores de la altura de la barrera túnel medidos mediante STS sean por lo general considerablemente menores que la auténtica función de trabajo del material investigado.

El aspecto de las modificaciones inducidas en las superficies de los monocristales mediante la aplicación de pulsos de voltaje es diferente en las muestras de YBCO y Bi-2212. Aunque en ambos superconductores se observa la formación de cráteres como consecuencia del aumento momentáneo del voltaje de túnel, en el YBCO se aprecia también una pequeña acumulación de material en el contorno del cráter, mientras que la formación de tal depósito no se observa en el Bi-2212. Se han propuesto varios mecanismos físicos para explicar las modificaciones superficiales causadas con un STM o un AFM en muestras superconductoras de YBCO y Bi-2212: abrasión mecánica, evaporación de campo, evaporación térmica, reacciones electroquímicas, etc. [294-296]. Numerosos autores han observado la eliminación de capas sucesivas de material al barrer repetidamente con voltajes de túnel elevados el mismo área de la superficie de láminas delgadas de YBCO [294], mientras que la formación de cráteres tras la aplicación de pulsos de voltaje ha sido también observada con frecuencia [263,297].

En nuestro caso el posible aumento de corriente durante la aplicación del pulso parece insuficiente para inducir un proceso de evaporación [263], y también puede descartarse la abrasión mecánica, ya que no se aparecen acumulaciones de material en el entorno de las perforaciones o el tamaño de tales depósitos es muy inferior al de los cráteres. Los resultados obtenidos pueden sin embargo explicarse mediante un proceso de evaporación de campo [263,294,296], en el cual los átomos del sólido son ionizados y expulsados de la superficie por la acción de un intenso campo eléctrico. Los potenciales necesarios suelen ser del orden de kV, pero debido a la pequeña separación existente entre

punta y muestra, en un STM es posible conseguir un campo muy fuerte aplicando un voltaje muy inferior. Además, la proximidad de las superficies provoca el solapamiento de los potenciales atómicos, lo que puede hacer disminuir la altura de la barrera energética del proceso de evaporación [298]. Esta barrera de activación explica la existencia de un voltaje umbral por debajo del cual no se observa modificación superficial alguna [299]. El voltaje umbral medido en el Bi-2212, $(2.3 \pm 0.3 \text{ V})$, coincide con el observado por Kondo y col. [300]; $(2.5 \pm 0.2) \text{ V}$ en condiciones atmosféricas y $(2.4 \pm 0.2) \text{ V}$ en UHV. En el YBCO existe una mayor dispersión en los valores del voltaje umbral medido por diferentes autores, que oscila entre 1 y 4 V [296-300]. El valor de nuestro voltaje umbral para el YBCO, 2.1 V, queda incluido en dicho intervalo.

En el caso del YBCO, Bertsche y col. [295] sostienen que las modificaciones superficiales inducidas mediante pulsos de voltaje en el STM son debidas a un proceso de descomposición electroquímica en el que el agua y el CO_2 juegan un papel determinante. Las modificaciones observadas en los monocristales de YBCO investigados en este trabajo y su comparación con las producidas en las muestras de Bi-2212, sugieren la participación de un segundo mecanismo físico que, inducido por el de evaporación de campo o actuando conjuntamente con éste, descompone parcialmente la superficie del superconductor. Los pequeños depósitos que aparecen en los alrededores de los cráteres y las medidas de CITS efectuadas en los mismos, en las que se muestra el carácter no metálico del material acumulado en el borde de las perforaciones, estarían de acuerdo con un proceso de descomposición electroquímica de la superficie del YBCO según el modelo citado anteriormente.

Capítulo 7

CORRIENTE INDUCIDA EN EL MICROSCOPIO DE EFECTO TÚNEL: APLICACIONES

Las microscopías de campo cercano son técnicas muy adecuadas para la caracterización a escala nanométrica de una gran variedad de materiales de interés tecnológico. Se trata por tanto de un conjunto de herramientas idóneo para controlar y mejorar las propiedades de los materiales que componen numerosos dispositivos electrónicos, lo que por ejemplo resulta imprescindible para afrontar la constante reducción del tamaño de los componentes de los circuitos integrados que demanda la industria. En este contexto, la extensión al STM de las técnicas de caracterización eléctrica basadas en el SEM (EBIC, EBIV) convierten a un microscopio combinado SEM / STM en una herramienta capaz de proporcionar, en una escala de varios órdenes de magnitud, no sólo información topográfica sino también información sobre los defectos cargados presentes en ciertos materiales. En el capítulo anterior se demostró la capacidad del SEM / STM para investigar la morfología y propiedades electrónicas de las superficies de monocristales superconductores de YBCO y Bi-2212. Por otra parte, los estudios de SEM-REBIC efectuados previamente revelan la existencia de diversos defectos eléctricamente activos en estas mismas muestras, por lo que sería de gran interés desarrollar la extensión del EBIC remoto o REBIC al STM e investigar su posible aplicación al estudio de los defectos cargados presentes en los monocristales de YBCO y Bi-2212. El uso de un instrumento combinado SEM/STM hace posible, además, establecer una correlación entre los datos obtenidos con diferente resolución espacial mediante ambos microscopios. Aunque la técnica STM-EBIC se ha utilizado anteriormente en la caracterización de algunos semiconductores como el CuInSe_2 [48,301] o el diamante [49], hasta el momento no se ha realizado ningún

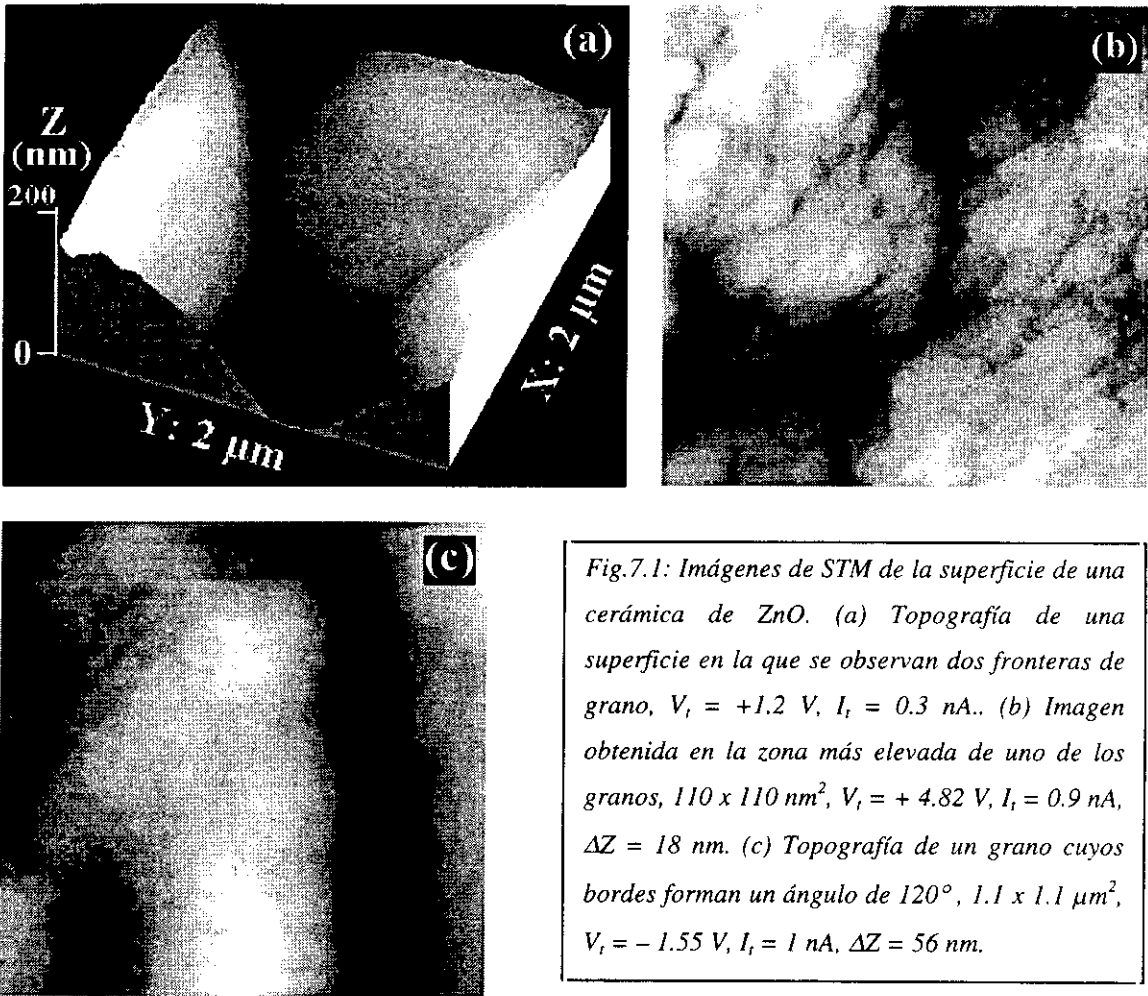
verdadero estudio correlativo SEM-REBIC / STM-REBIC de la estructura de los defectos eléctricamente activos de estos u otros materiales.

En este trabajo se ha desarrollado un dispositivo experimental con el cual extender al STM la técnica REBIC (véase el capítulo dedicado a las técnicas experimentales). Con objeto de verificar su funcionamiento y analizar sus prestaciones, se llevó a cabo un estudio de los defectos eléctricamente activos existentes en cerámicas pulidas de ZnO. El interés tecnológico del ZnO justifica por sí mismo la realización de un estudio correlativo SEM /STM de sus defectos cargados, pero además este material reúne las características necesarias para calibrar el sistema experimental desarrollado. En efecto, el ZnO se emplea desde hace tiempo como varistor, utilizándose también en la fabricación de transductores y sensores químicos. Las investigaciones previas de las propiedades electrónicas de este semiconductor efectuadas mediante REBIC en el SEM, muestran que la señal es relativamente intensa a temperatura ambiente [302,303]. Aunque la anchura de su intervalo de energías prohibidas, 3.2 eV a 300 K, indica que no se trata en principio del material más apropiado para ser observado mediante el STM, existen algunos trabajos previos que demuestran la posibilidad de caracterizar cerámicas de este compuesto mediante dicha técnica de microscopía [304-306]. Por todo ello se consideró que el ZnO era un material de interés tecnológico adecuado para efectuar un estudio correlativo SEM-REBIC / STM-REBIC. En primer lugar se investigaron las condiciones de túnel en las que era posible formar imágenes de la superficie de las cerámicas con el STM. En segundo lugar se investigaron las condiciones experimentales más adecuadas para obtener una señal STM-REBIC apreciable en las mismas y formar las correspondientes imágenes. Finalmente, se analizó la compatibilidad de ambas con objeto de optimizar la calidad de las medidas de topografía y corriente inducida. Una vez analizadas las prestaciones del sistema experimental (sensibilidad al ruido eléctrico, estabilidad de la señal STM-REBIC, límite de detección de ésta, etc.), y comprobada su capacidad para formar imágenes de corriente inducida en el ZnO, se trató de realizar un estudio análogo de los defectos cargados observados previamente mediante SEM-REBIC en los monocristales de YBCO y Bi-2212. Sin embargo, no fue posible detectar en dichas muestras ninguna señal de STM-REBIC con las condiciones de túnel accesibles al dispositivo experimental utilizado (V_t máximo = ± 12 V, I_t máxima = 120 nA).

El capítulo se divide en tres secciones. En la primera de ellas se presentan los resultados más significativos obtenidos en el estudio realizado en las cerámicas de ZnO mediante microscopía y espectroscopía túnel en el modo CITS. A continuación se muestran los resultados obtenidos en el estudio correlativo REBIC-SEM / REBIC-STM de sus defectos eléctricamente activos. Por último, se discuten todos estos resultados y se analizan las condiciones experimentales que sería necesario satisfacer para poder caracterizar monocristales de superconductores de alta T_c mediante la técnica STM-REBIC.

7.1 Microscopía y espectroscopía túnel en cerámicas de ZnO.

El parámetro clave a la hora de obtener buenas imágenes de la superficie de las cerámicas de ZnO mediante el STM es el voltaje de túnel aplicado a las muestras. Normalmente la corriente túnel es más estable para voltajes positivos, aunque también se obtuvieron imágenes con voltajes negativos superiores en valor absoluto a 1.5 V. No obstante, la corriente túnel asociada a voltajes mayores de 6 V es en general bastante inestable, independientemente del signo de dicho voltaje. El sistema de desplazamiento de la muestra de nuestro SEM/STM permite visualizar y seleccionar el área de barrido del microscopio de efecto túnel, lo que hace posible obtener imágenes de las fronteras de grano existentes en las cerámicas o bien de áreas alejadas de las mismas. Las medidas se realizaron en condiciones de alto vacío ($2 - 4 \times 10^{-6}$ Torr) y con puntas de Pt-Ir afiladas electroquímicamente. La figura 7.1 (a) muestra una imagen de corriente constante de una cerámica de ZnO en la que se observan claramente dos de estas fronteras. La diferencia de alturas entre la zona más elevada de los granos y las fronteras enmascara la verdadera corrugación de la superficie de los primeros, la cual puede apreciarse sin embargo en la imagen de la figura 7.1 (b), obtenida un área de menor tamaño localizada en la parte superior de uno de dichos granos. Por otra parte, es posible observar con cierta frecuencia como los bordes de los mencionados granos forman entre sí ángulos de aproximadamente 120° , lo que está de acuerdo con la estructura hexagonal del ZnO. Un ejemplo se muestra en la imagen de la figura 7.1 (c). La línea vertical que aparece en la parte derecha de la imagen corresponde también a una frontera.



Las medidas de CITS revelan la inhomogeneidad de las propiedades electrónicas de la superficie de las cerámicas de ZnO investigadas. La figura 7.2 muestra una imagen de topografía y tres imágenes CITS de una superficie de 2.5×2.5 μm² en la que se observan varias fronteras de grano. Las imágenes de CITS muestran un contraste especialmente acusado en la superficie de algunos granos individuales, (figura 7.2 (a), posición #1) y en las fronteras de grano (posición #2 en la misma figura). Por otra parte, las gráficas de la conductancia diferencial normalizada en función del voltaje túnel mostradas en la figura 7.3, revelan que la anchura del intervalo de energías prohibidas en superficie es mayor en los granos que en las fronteras. La anchura de dicho intervalo en la curva correspondiente al grano señalado en la figura 7.2 (a) es aproximadamente 3 eV, similar por tanto a la del material masivo, que es de 3.2 eV. Esta curva indica asimismo que la conductividad en superficie es, al igual que en el material masivo, tipo n. Por el contrario, la obtenida en la

frontera que aparece en la parte inferior derecha de la imagen muestra un marcado carácter metálico. Aunque este comportamiento metálico se observa sólo en algunas ocasiones, la anchura de la banda de energía prohibida es generalmente menor en las fronteras de grano. Este resultado es reproducible en diferentes regiones de la cerámica y variando las condiciones de túnel, y coincide también con los resultados obtenidos en las medidas de curvas $I(V)$ estáticas.

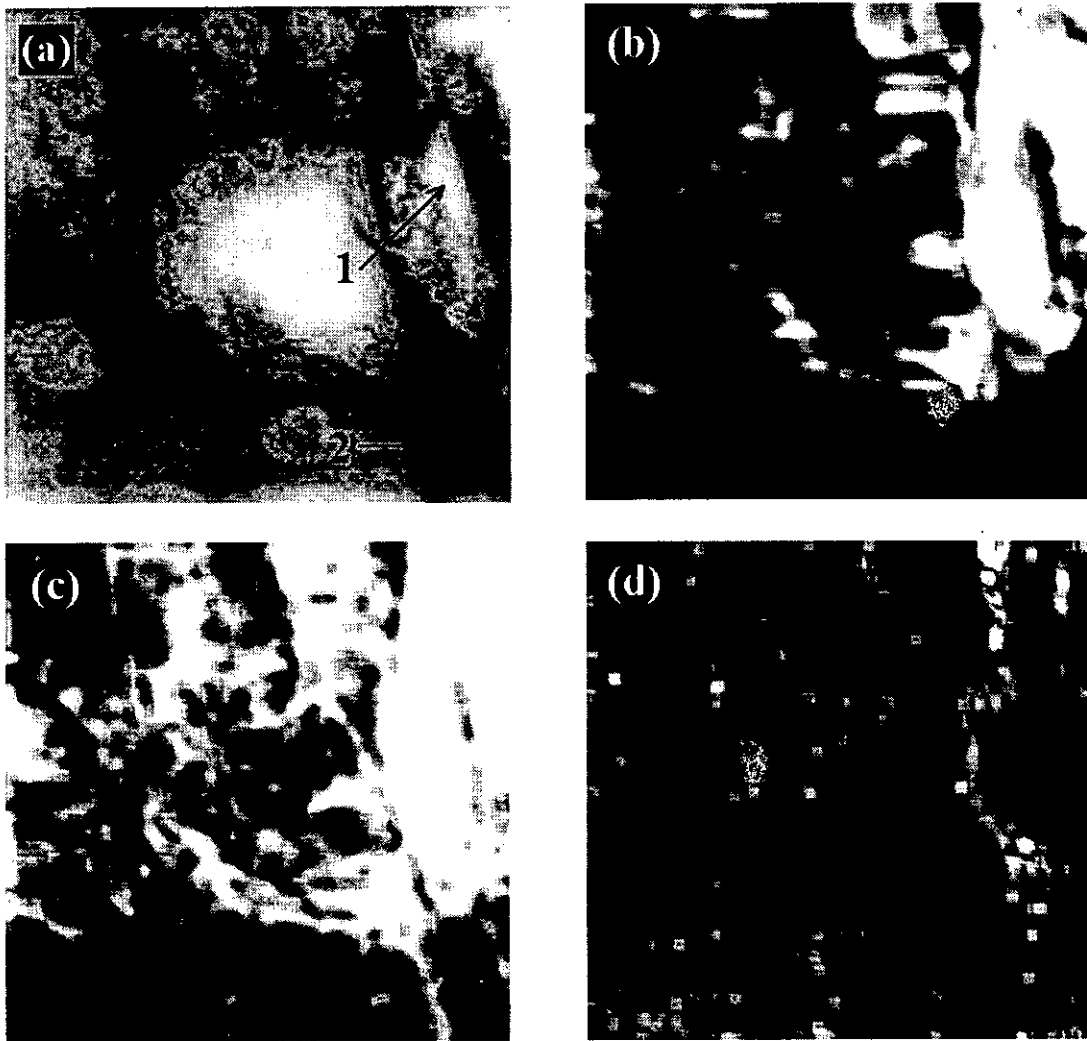


Fig.7.2: Micrografías de STM de un área extensa de una de las cerámicas de ZnO. (a) Imagen de corriente constante. $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$, $V_t = +1.5 \text{ V}$, $I_t = 0.44 \text{ nA}$, $\Delta Z = 99 \text{ nm}$. (b - d) Imágenes CITS obtenidas a -0.72 V (b), -2.7 V (c) y $+2.7 \text{ V}$ (d).

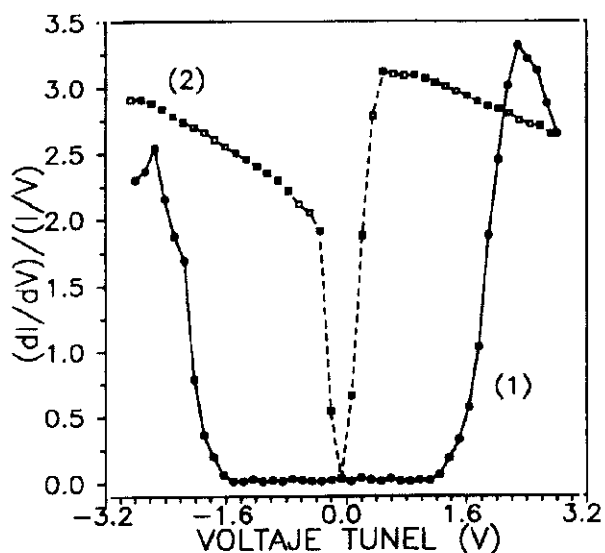


Fig.7.3: Variación de la conductancia diferencial normalizada en función del voltaje de túnel obtenida en las posiciones señaladas en la figura 7.2 (a). Cada curva corresponde al promedio de aproximadamente 20 curvas individuales.

7.2 Caracterización de defectos cargados en cerámicas de ZnO mediante corriente inducida en el STM.

Las imágenes de SEM-REBIC obtenidas en las cerámicas muestran que el contraste está preferentemente asociado a muchas de las fronteras de grano (figura 7.4), y es de tipo blanco – negro (PAT). Por este motivo las medidas de STM-REBIC se centraron fundamentalmente en el estudio de la actividad eléctrica de dichas fronteras. Tanto el contraste de las imágenes de STM-REBIC como la estabilidad de la señal aumentan al aumentar el voltaje de túnel, aunque en ciertas ocasiones pudieron formarse imágenes de STM-REBIC con voltajes ligeramente superiores a 1 V. En el caso de las muestras de ZnO investigadas dicho voltaje ha de ser positivo, pues a voltajes de túnel negativos la señal es prácticamente inapreciable. No obstante, como se comentó anteriormente la corriente túnel es muy inestable a voltajes superiores a 6 – 7 V. Dicha inestabilidad impide no sólo obtener buenas imágenes de topografía, sino que además da lugar a falsos contrastes en las imágenes de STM-REBIC. Las imágenes que se presentan en esta sección se obtuvieron con voltajes de túnel comprendidos entre +1.15 y + 6.0 V, variando la intensidad de la corriente inducida en el STM entre 0.1 y 0.9 nA aproximadamente.



Fig.7.4: Imagen de SEM-REBIC obtenida en una cerámica de ZnO en la que se aprecia contraste PAT en las fronteras de grano. La corriente de haz es 2 nA y el potencial acelerador 17 kV.

La figura 7.5 muestra una imagen de topografía y la correspondiente imagen de STM-REBIC registrada simultáneamente en una frontera de grano. Como sucede en la imagen de SEM-REBIC de la figura anterior, el contraste aparece localizado en la frontera, pero en esta ocasión es un contraste sólo blanco en lugar de ser de tipo blanco – negro. La resolución obtenida en la imagen STM-REBIC es de aproximadamente 20 nm.

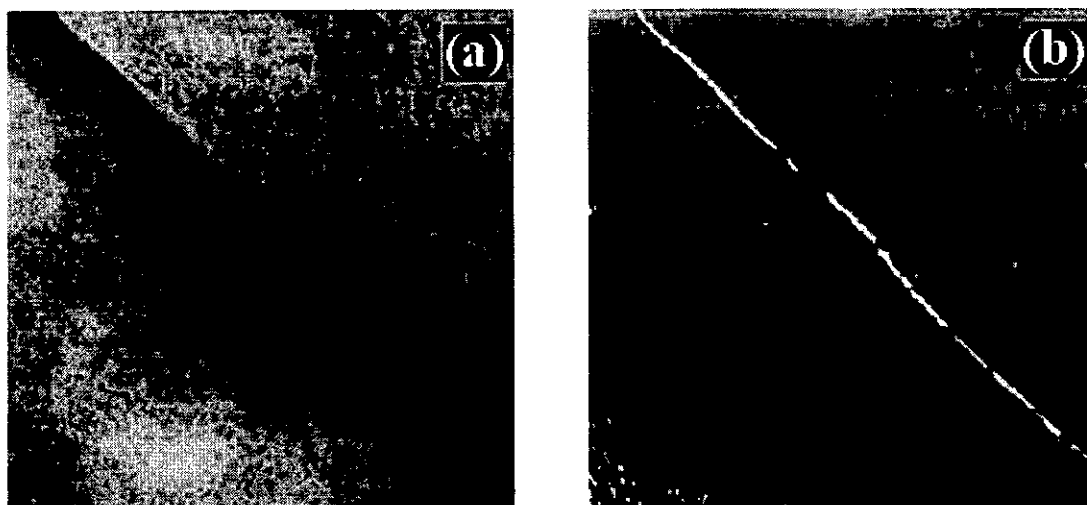


Fig.7.5: (a) Imagen de topografía obtenida en una frontera de grano de una cerámica de ZnO. $850 \times 850 \text{ nm}^2$, $V_t = +6 \text{ V}$, $I_t = 4 \text{ nA}$, $\Delta Z = 49 \text{ nm}$. (b) Imagen STM – REBIC correspondiente. $\Delta I_{\text{REBIC}} = 0.09 \text{ nA}$.

En la figura 7.6 (a) aparece la imagen de topografía de otra frontera de grano que esta vez sí muestra contraste de tipo blanco – negro, aunque más débil que el que se observa en la imagen de SEM-REBIC. Dicho contraste se interrumpe a lo largo de algunos tramos de la frontera y en algunos puntos de la misma es sólo negro. Debajo de cada

micrografía se muestra el perfil, topográfico o de corriente inducida, correspondiente al segmento A-B comprendido entre los extremos de las flechas dibujadas en la figura 7.6 (b).

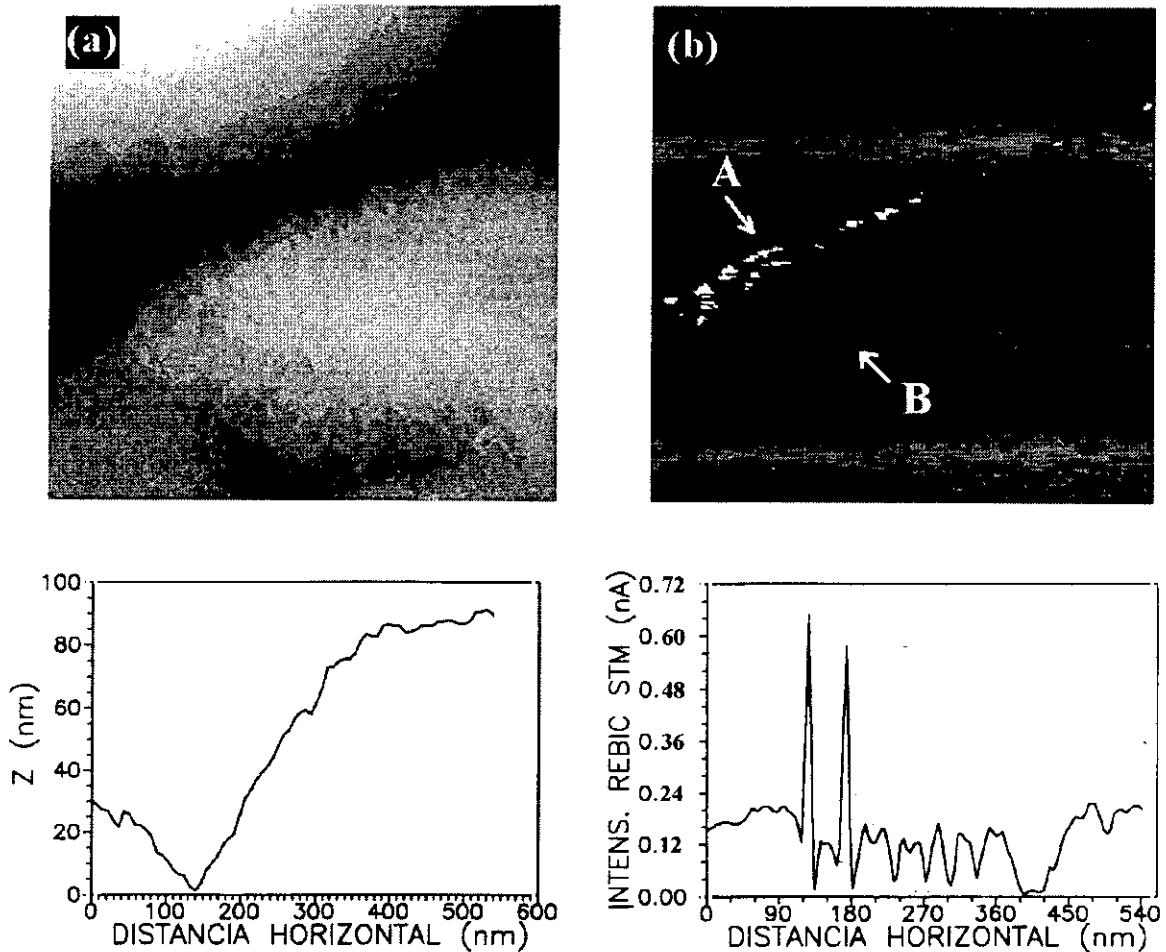


Fig.7.6: (a) Imagen de corriente constante mostrando una frontera de grano. $1.5 \times 1.5 \mu\text{m}^2$, $V_t = +1.15 \text{ V}$, $I_t = 0.3 \text{ nA}$, $\Delta Z = 156 \text{ nm}$. (b) Imagen STM – REBIC de la misma zona. $\Delta I_{\text{REBIC}} = 0.69 \text{ nA}$. Debajo de cada imagen aparece el perfil obtenido entre los extremos de las flechas a lo largo de la dirección A-B.

Otro ejemplo de las imágenes de STM-REBIC obtenidas en las muestras de ZnO se presenta en la figura 7.7. En la parte inferior de la imagen de topografía se observa una zona de menor altura originada por la ausencia de uno de los granos de la superficie, arrancado probablemente durante el tratamiento de pulido al que fueron sometidas las cerámicas. Este tipo de cavidades se aprecia frecuentemente también mediante el SEM. En la imagen STM-REBIC el contraste aparece en las fronteras de los granos adyacentes, es blanco en la correspondiente al grano situado a la derecha de este hueco y negro en el situado a su izquierda. La resolución alcanzada en esta imagen es de unos 30 nm.

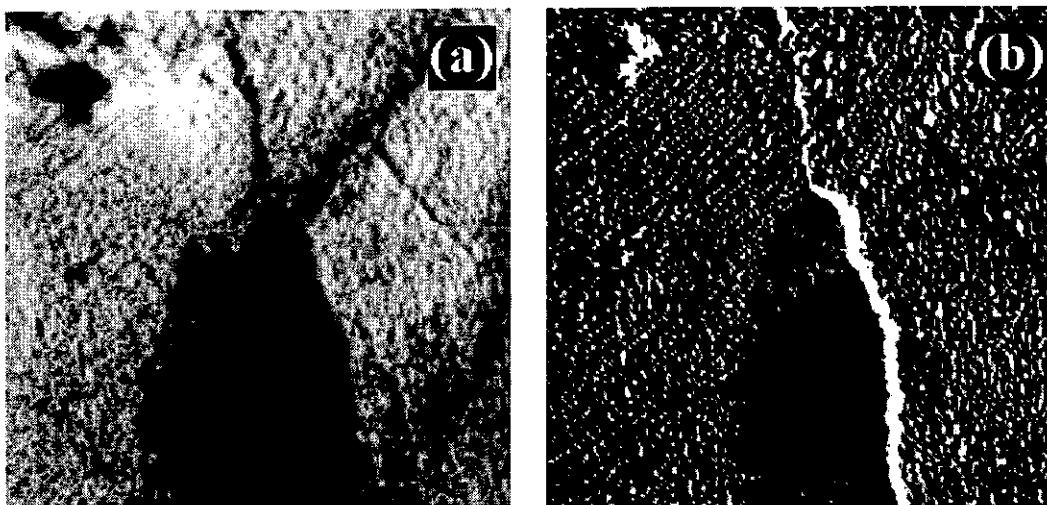


Fig.7.7 (a) Imagen de topografía obtenida en una superficie de una cerámica de ZnO en la que uno de los granos ha sido arrancado durante el pulido. $1.6 \times 1.6 \mu\text{m}^2$, $V_t = +4.5 \text{ V}$, $I_t = 1.8 \text{ nA}$, $\Delta Z = 116 \text{ nm}$. (b) Imagen STM - REBIC correspondiente. $\Delta I_{\text{REBIC}} = 0.85 \text{ nA}$.

Además de en las fronteras de grano, ocasionalmente se observa también contraste STM-REBIC en áreas alejadas de éstas. La figura 7.8 (a) muestra una superficie sin rasgos topográficos destacados, a excepción de algunos arañazos ocasionados por el pulido. Sin embargo, en la imagen de STM-REBIC obtenida en la misma zona [figura 7.8 (b)] se advierte la existencia de dos áreas, señaladas por flechas blancas, que presentan contraste oscuro, y que aparentemente no corresponden a ningún rasgo morfológico mostrado en la imagen de corriente constante. Otra de las regiones en las que se observó contraste STM-REBIC son algunos de los surcos derivados del mencionado pulido de las cerámicas. Con la ayuda del sistema de guiado del SEM/STM se situó la punta del microscopio de efecto túnel dentro de uno de estos surcos. La imagen de topografía [figura 7.9 (a)] muestra una superficie relativamente plana atravesada por estrías paralelas, mientras que en la de corriente inducida [figura 7.9 (b)] se aprecia un descenso de la señal a medida que nos acercamos al centro del surco. Las medidas que efectuadas en distintos surcos y con diferentes puntas, cambiando el ángulo de barrido, el tamaño de la superficie observada o las condiciones de túnel, indican que este descenso de la señal no es un efecto topográfico. En el perfil obtenido a lo largo de la línea que une los puntos A y B [figura 7.9 (a)], se aprecia además una disminución de la corriente inducida en algunas zonas de las paredes del surco, así como un aumento de ésta en la posición marcada por el punto A.

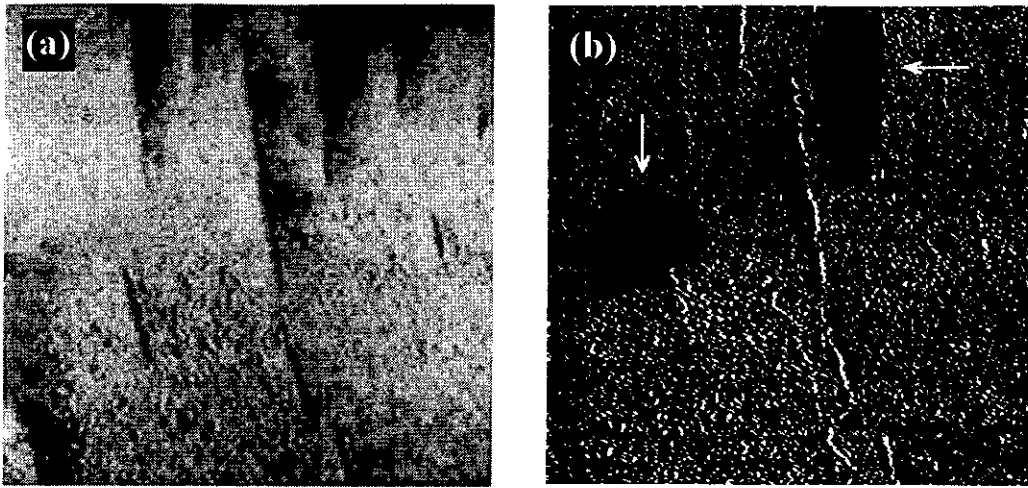


Fig.7.8: (a) Imagen de corriente constante obtenida en superficie sin fronteras de grano. $650 \times 650 \text{ nm}^2$, $V_t = +4.5 \text{ V}$, $I_t = 1.65 \text{ nA}$, $\Delta Z = 55 \text{ nm}$. (b) Imagen STM – REBIC de la misma zona. $\Delta I_{\text{REBIC}} = 0.3 \text{ nA}$.

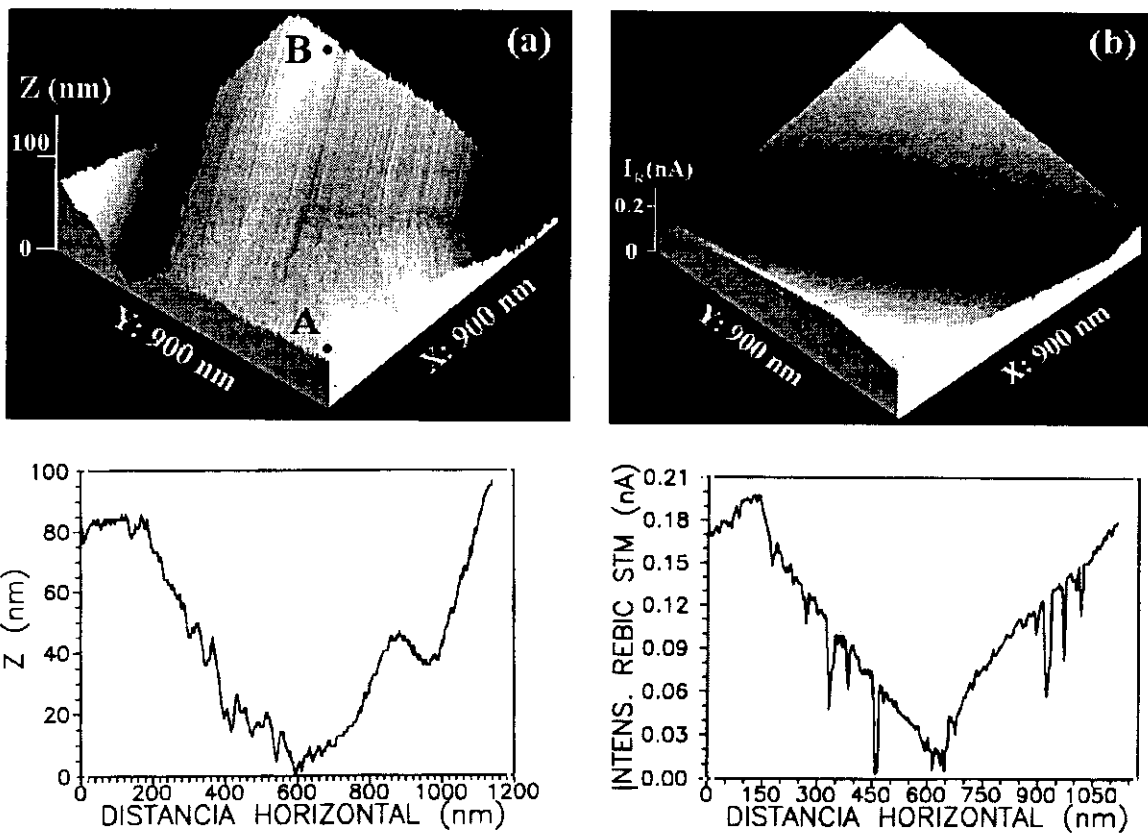


Fig.7.9: (a) Imagen de topografía de un surco creado por el pulido. $V_t = +1.7 \text{ V}$, $I_t = 4 \text{ nA}$. (b) Imagen STM – REBIC correspondiente. Debajo de cada imagen aparece el perfil medido entre los puntos A y B.

Con objeto de relacionar el contraste STM-REBIC observado en las zonas dañadas por el pulido mecánico con las inhomogeneidades electrónicas de dichas superficies, se

realizaron medidas de CITS en los surcos. La figura 7.10 muestra una imagen de corriente constante y dos imágenes de CITS obtenidas en una de estas regiones. El surco aparece como una banda que cruza en diagonal la imagen de topografía [figura 7.10 (a)]. Las imágenes de CITS [figura 7.10 (b, c)] indican que la conductividad es menor en muchas zonas del interior del mismo, independientemente del signo del voltaje de túnel.

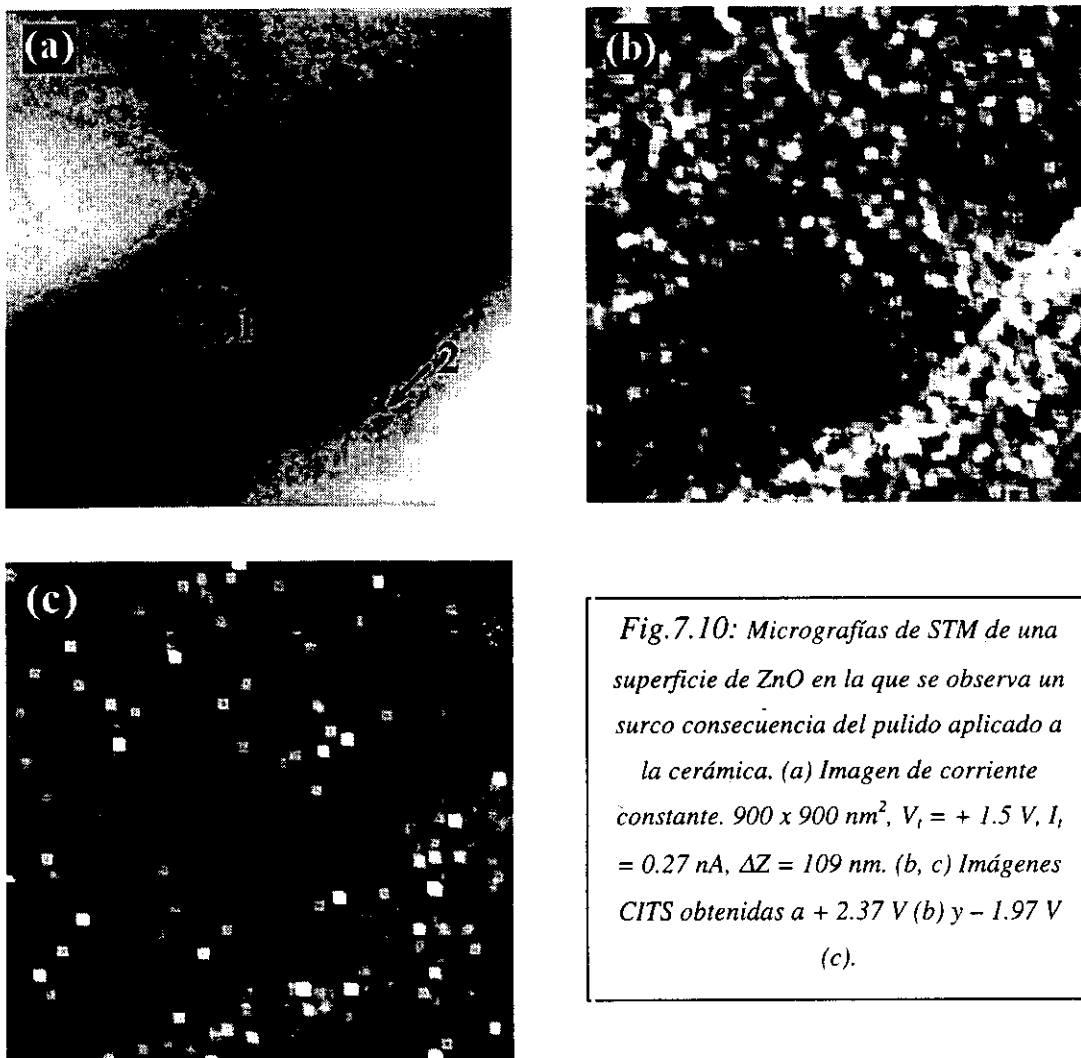


Fig. 7.10: Micrografías de STM de una superficie de ZnO en la que se observa un surco consecuencia del pulido aplicado a la cerámica. (a) Imagen de corriente constante. $900 \times 900 \text{ nm}^2$, $V_t = +1.5 \text{ V}$, $I_t = 0.27 \text{ nA}$, $\Delta Z = 109 \text{ nm}$. (b, c) Imágenes CITS obtenidas a $+2.37 \text{ V}$ (b) y -1.97 V (c).

Las curvas de conductancia diferencial normalizada obtenidas en las posiciones indicadas en la figura 7.10 (a) indican que las características electrónicas de la superficie del material son, efectivamente, distintas en el interior del surco que fuera de éste (figura 7.11). Mientras en la superficie interior de la hendidura la anchura del intervalo de energías prohibidas es 1.4 eV aproximadamente y la conductividad es tipo p [curva (1)], la anchura de dicho intervalo de energías es sólo 1 eV en la zona externa, siendo además la

conductividad tipo n, como en el material masivo. Resultados similares, reducción del ancho de la banda de energías prohibidas y cambio del tipo de conductividad, se obtuvieron en todas las superficies dañadas por el pulido que fueron investigadas.

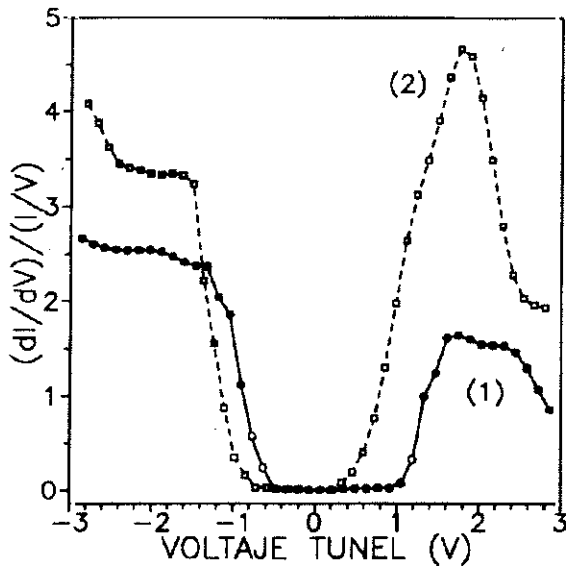


Fig.7.11: Curvas de conductancia diferencial normalizada en función del voltaje de túnel obtenidas en las posiciones indicadas en la figura 7.10 (a). Cada curva representa el promedio de aproximadamente 35 curvas individuales.

7.3 Discusión de resultados

Los resultados presentados en este capítulo demuestran la capacidad que posee nuestro sistema SEM / STM para efectuar un estudio correlativo de los defectos eléctricamente activos existentes en el ZnO. Se trata, por otra parte, del primer estudio de esta clase realizado hasta la fecha en éste o cualquier otro semiconductor. El contraste observado en los distintos tipos de imágenes (SEM-REBIC, CITS, STM-REBIC) aparece frecuentemente asociado a las fronteras de grano del material. Las fronteras de grano existentes en los semiconductores policristalinos y las cerámicas llevan asociadas con frecuencia una distribución espacial de carga debida a la formación de estratos interfaciales, los cuales son consecuencia de cambios locales en la estructura cristalográfica o bien de la segregación de aditivos introducidos durante su fabricación. Esta carga origina campos eléctricos internos que son responsables de muchas de las propiedades de las cerámicas conductoras, como por ejemplo del carácter varistor del ZnO [307,308]. El comportamiento de las fronteras de grano del ZnO no dopado se ha descrito mediante un modelo de homounión, en el que se supone que los granos en contacto son los causantes de la respuesta no ohmica que muestra este material cuando es sometido a

tensiones elevadas [309]. Tanto las vacantes de oxígeno, responsables de la conductividad tipo n del ZnO y que actúan como donadores, como las vacantes de zinc, que actúan como aceptores, se introducen en la estructura del ZnO durante el sinterizado. Estos defectos crean niveles electrónicos cuya posición en el interior del intervalo de energías prohibidas depende de su estado de ionización [310]. Según el modelo de homounión, durante el enfriamiento tiene lugar en el entorno de las fronteras un proceso de compensación de carga que da lugar a la formación de un estrato de material de carácter intrínseco en el que no existen vacantes de oxígeno. Se crean así barreras n-i-n asociadas al doblado de bandas que tiene lugar a ambos lados de la zona intrínseca.

La observación en las imágenes SEM-REBIC de defectos eléctricamente activos en las fronteras de grano de nuestras muestras de ZnO coincide con los resultados obtenidos en medidas de REBIC previas efectuadas por Russell y col. [303] en ZnO no dopado, y con los obtenidos en medidas de EBIC efectuadas en varistores comerciales [302,311]. Algunos autores proponen que en las fronteras de grano del ZnO existen estados interfaciales con carga negativa asociados a la presencia de vacantes nativas de zinc, lo que genera la formación de una zona de carga espacial positiva en la que las vacantes nativas de oxígeno y los intersticiales de zinc ionizados mantienen la neutralidad eléctrica [312,313]. El contraste observado en nuestras imágenes es siempre de tipo blanco-negro, lo que indica que el campo eléctrico sigue direcciones opuestas a uno y otro lado de la frontera cargada, la cual se comporta como un par de barreras Schottky enfrentadas [250,251].

A pesar de la anchura del intervalo de energías prohibidas del ZnO, las imágenes de STM presentadas en este trabajo demuestran la posibilidad de obtener corriente túnel estable en dicho óxido trabajando en condiciones de alto vacío. En los semiconductores de baja conductividad superficial, el elevado campo eléctrico existente bajo la punta es capaz de alterar el potencial local de la superficie, creando una pequeña zona de carga espacial bajo la misma. La resolución que puede conseguirse por medio del STM está condicionada por la anchura de esta zona de carga espacial [304,314]. En nuestro caso, la resolución lateral alcanzada en las imágenes de STM del ZnO, por ejemplo en la de la figura 7.1 (b), es de aproximadamente 3 nm, y coincide con la obtenida en UHV en varistores del mismo material [305]. Además de poder apreciarse la corrugación de la superficie de los granos,

esta resolución es más que suficiente para obtener imágenes de las fronteras de grano de las cerámicas.

La combinación SEM / STM utilizada permite desplazar la punta del STM para realizar medidas de espectroscopía túnel (CITS) en las fronteras de grano, e investigar su comportamiento eléctrico mediante STM-REBIC. La inhomogeneidad de las propiedades electrónicas de las fronteras, observada en las imágenes de SEM-REBIC, se refleja asimismo en las medidas de CITS. Las curvas de conductancia diferencial normalizada obtenidas en dichas fronteras muestran una reducción de la anchura de la banda de energías prohibidas en comparación con la observada en aquellas curvas obtenidas en la superficie de los granos. Rohrer y Bonnell [305] investigaron las fronteras de grano de varistores de ZnO mediante la adquisición de curvas $I(V)$ estáticas con el STM, y observaron a ambos lados de las mismas áreas de menor conductividad que fueron asociadas a regiones de carga espacial. La anchura aparente del intervalo de energías prohibidas medida por estos autores fue de unos 2 eV en las fronteras y 0.7 eV lejos de ellas, aunque consideraron que la anchura de tal banda estaba determinada esencialmente por parámetros instrumentales. En nuestras cerámicas también se detectan variaciones de conductancia en las fronteras de grano, pero la anchura del intervalo de energías prohibidas en la superficie de los granos se aproxima a la del material masivo, observándose por el contrario que se reduce en las fronteras. Estas diferencias podrían estar relacionadas con la distinta conductividad y composición química de las muestras investigadas en ambos casos. Rohrer y Bonnell [305,306] estudiaron muestras de ZnO dopadas con Bi_2O_3 y pequeñas cantidades de CoO, MnO y Al_2O_3 , mientras que en este trabajo se caracterizaron muestras de ZnO sin dopar. El Bi_2O_3 no es soluble en el ZnO y segrega hacia las fronteras, donde crea un estrato cargado que provoca que las bandas de los granos de ZnO adyacentes se doblen en la superficie [315]. Se forma pues una región de carga espacial en la cual aumenta la resistencia interfacial debido a la menor concentración de portadores, lo que se traduce en un descenso de la corriente túnel [305].

El comportamiento eléctrico de las fronteras de grano del ZnO sin dopar investigado en este trabajo es análogo al observado en las medidas de espectroscopía túnel efectuadas en muestras policristalinas de Si [314,316] y de SrTiO_3 [314], en cuyas fronteras también se observó un aumento de la conductancia. El desorden cristalino

presente en las fronteras de grano da lugar a la formación de barreras de potencial en aquellos óxidos que, como el ZnO, poseen constantes dieléctricas elevadas y cuya estructura alberga frecuentemente defectos composicionales. En estas condiciones pueden existir portadores atrapados en estados electrónicos asociados a impurezas (por ejemplo Cu en el caso del ZnO) o átomos con un índice de coordinación menor que el de los átomos de las superficies de los granos. Este incremento de la concentración de portadores se verá compensado por la formación de una zona de vaciamiento en las regiones adyacentes a la frontera, preservándose así la neutralidad eléctrica. No obstante, si la carga espacial asociada a la frontera es del mismo orden que la carga espacial localizada bajo la punta del STM solo podrán investigarse las propiedades de conducción de los granos y de la frontera, pero no las de esta zona de vaciamiento [314]. Las curvas de conductancia obtenidas en las superficies de los granos reflejarán la estructura electrónica promedio del material, mientras que los estados electrónicos asociados a la ruptura del ordenamiento cristalográfico en las fronteras serán los responsables del incremento de la conductividad observado en las curvas obtenidas en éstas [314]. La situación se ilustra esquemáticamente en la figura 7.12.

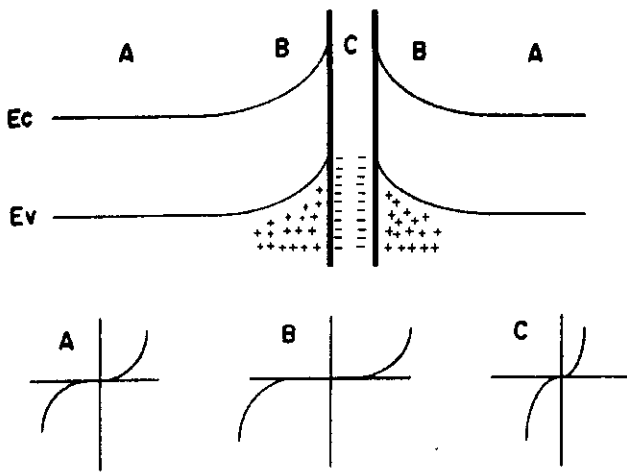


Fig.7.12: Esquema del efecto de una frontera de grano cargada en el proceso de túnel. En el diagrama de bandas simplificado se muestra una frontera cargada negativamente, la zona de vaciamiento adyacente a la frontera, y las curvas $I(V)$ que se obtendrían en un grano (A), la zona de vaciamiento (B) y la frontera (C). (Adaptado de Bonnell y col. [314]).

La actividad eléctrica de los defectos localizados en las fronteras de grano se observa también en las micrografías de STM-REBIC. Existen, no obstante, sensibles diferencias entre el contraste observado en dichas imágenes y las de SEM-REBIC. El contraste blanco-negro que aparece en estas últimas se extiende 1 μm aproximadamente a ambos lados de las fronteras. Tal contraste es distinto del contraste blanco mostrado por la

frontera que aparece en la figura 7.6 (b), aunque guarda cierta semejanza con el observado en otras fronteras, como la de la figura 7.7 (b). Estas diferencias se explican por la dependencia del contraste REBIC de las condiciones experimentales. En concreto, las fronteras de grano y los bordes de los escalones superficiales pueden mostrar no solo contraste SEM-REBIC de tipo blanco-negro, sino también contraste sólo blanco o sólo negro dependiendo de la temperatura, densidad de corriente, voltaje aplicado y geometría del defecto [250-253]. Las observaciones realizadas mediante SEM-REBIC y STM-REBIC en una frontera de grano dada corresponden a condiciones de excitación completamente diferentes en lo que se refiere al número de portadores generados, calentamiento de la muestra y especialmente al volumen de generación de la señal. Los electrones del haz del SEM penetran unas 3 μm en el ZnO cuando son acelerados con un potencial de 17 kV [52], el utilizado para obtener la imagen de SEM-REBIC mostrada en la figura 7.4. La resolución está en este caso limitada por la longitud de difusión de los portadores minoritarios en el material y por el tamaño del volumen de generación, y se sitúa en torno a 1 μm . Sin embargo, la penetración de los electrones es muchísimo menor a voltajes del orden de los normalmente empleados en un STM. Según Kazmerski [301], el alcance de las interacciones en la región cercana a la superficie puede evaluarse únicamente mediante cálculos numéricos, modificando las expresiones del recorrido libre medio de los electrones y la sección eficaz de dispersión que habitualmente se utilizan para calcular el rango de penetración del haz de un SEM. Para una diferencia de potencial entre punta y muestra de 10 V, se estima que el tamaño del volumen de generación es 5 nm aproximadamente. Basándose en los resultados obtenidos en medidas de BEEM (Ballistic Electron Emission Microscopy), otros autores [317] sostienen que para esa misma diferencia de potencial la profundidad de penetración de los electrones es de unos 20 nm. En cualquier caso, dado que las dimensiones del volumen de generación son mucho menores en el caso del STM-REBIC, la resolución que se alcanza con esta técnica es muy superior a la típica del SEM-REBIC. En nuestro caso, la mejor resolución obtenida es de 20 nm, siendo la resolución típica 50 nm aproximadamente. Esta resolución es similar a la obtenida mediante la misma técnica en fronteras de grano de CuInSe_2 [48,301].

Además de en las fronteras de grano, también se obtuvo contraste STM-REBIC en algunas zonas deformadas a consecuencia del pulido de las cerámicas (figura 7.10). Estos resultados están de acuerdo con el contraste SEM-REBIC observado frecuentemente en el

entorno de las microgrietas existentes en cerámicas de ZnO [303], atribuido a defectos cargados en la subred de oxígeno causados por la rápida difusión de este elemento a lo largo de dichas microgrietas durante el enfriamiento que sigue al sinterizado [318]. Los perfiles extraídos de las micrografías STM-REBIC de estas áreas son semejantes a los perfiles que se obtienen en algunas imágenes de SEM-REBIC, en los que el contraste debido a los defectos cargados se superpone al contraste asociado a la diferente resistividad existente en distintas zonas de la muestra (ver figura 2.3). Las medidas de CITS efectuadas en el interior de los surcos creados por el pulido revelan que la conductividad superficial es en este caso tipo p. Este cambio del tipo de conductividad fue observado con anterioridad en la superficie de monocristales de ZnO, donde fue atribuido al doblado de las bandas en la superficie del material [319].

Según lo expuesto anteriormente, el contraste STM-REBIC corresponde a la presencia de defectos cargados en la superficie del ZnO. Teóricamente, la energía necesaria para desplazar en este material un electrón de valencia a la banda de conducción, creando así un par electrón – hueco, es aproximadamente 8 eV [59]. Sin embargo, el voltaje mínimo con el que se observa contraste STM-REBIC es de alrededor de 1.2 V, lo que sugiere que en la generación de los pares cuya recombinación origina dicho contraste están involucrados estados electrónicos superficiales situados en el interior del intervalo de energías prohibidas. En el ZnO se han observado distintos estados superficiales, tanto aceptores como donadores, mediante espectroscopía túnel [305] y fotoconductividad superficial [320], lo que por otra parte está de acuerdo con determinados cálculos teóricos de la estructura de bandas de este óxido [321].

Como se indicó en el comienzo de este capítulo no fue posible obtener imágenes de STM-REBIC de la superficie de ninguno de los cristales de YBCO o Bi-2212 previamente investigados mediante SEM-REBIC. El contraste SEM-REBIC se detecta en el Bi-2212 únicamente a menos de 95 K y utilizando potenciales aceleradores mayores de 20 kV, mientras que en el YBCO es necesario trabajar a temperaturas inferiores a 230 K y con potenciales superiores a 10 kV. Esto sugiere que, posiblemente, los motivos fundamentales por los cuales no pudo detectarse una señal STM-REBIC lo suficientemente intensa con el sistema experimental utilizado son el máximo potencial aplicable entre punta y muestra, ± 12 V, y la imposibilidad de realizar las medidas a baja temperatura. Bajo estas

condiciones de excitación, es probable que la inyección de portadores efectuada mediante el STM sea incapaz de alterar significativamente la densidad de portadores de carga de los mencionados superconductores de alta T_c , muy superior a la de semiconductores como el ZnO.

Capítulo 8

CONCLUSIONES

Se exponen a continuación las principales conclusiones que pueden extraerse de este trabajo de investigación.

(1) Se ha llevado a cabo un estudio detallado de la catodoluminiscencia (CL) en el microscopio electrónico de barrido (SEM) de cerámicas y monocristales de distintos superconductores de alta T_c . Los materiales investigados son: $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO), $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (Bi-2212), $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_{6+\delta}$ (Tl-2201) y $\text{Ba}_2\text{Cu}_5\text{Ca}_6(\text{Cu}_x\text{Ca}_y)\text{O}_z$ (BCCO). Con objeto de estudiar los cambios inducidos en la luminiscencia y composición de los superconductores, algunas muestras fueron sometidas a tratamientos de irradiación electrónica en el SEM, deformación mecánica o ataque químico. Los resultados de CL fueron complementados con microanálisis de rayos X (EDX, WDX) y en algunos casos con medidas de emisión de electrones secundarios (EES). A partir de este estudio se obtienen ciertas conclusiones de carácter general.

- La CL en el SEM es una técnica de microcaracterización que proporciona información sobre la estructura de defectos de una amplia variedad de superconductores de alta T_c . La distribución espacial de la intensidad de la CL es muy inhomogénea en todas las muestras, cerámicas o monocristalinas, de cualquiera de los superconductores investigados. En los espectros obtenidos en áreas extensas de las muestras se observan frecuentemente dos bandas de emisión centradas en 2.3-2.4 eV (banda verde) y 2.8-2.9 eV (banda azul). Ambas bandas son intrínsecas a los superconductores de alta T_c , y están asociadas a procesos electrónicos en la subred de oxígeno de estos materiales.

- Los resultados de las observaciones efectuadas en los distintos tipos de superconductores investigados son compatibles con el modelo que asigna la emisión azul de 2.8-2.9 eV a un centro luminiscente formado por un centro F y un ion de oxígeno situado en posición intersticial. La banda verde está probablemente asociada a una transferencia de carga en los planos CuO_2 , únicos elementos estructurales comunes a todos los superconductores de alta T_c examinados. La intensidad de dicha emisión aumenta con los tratamientos que inducen pérdidas de oxígeno en el superconductor o desorden en la subred de este elemento.
- La irradiación electrónica puede originar cambios estructurales y composicionales en el YBCO, Bi-2212 y Tl-2201, que se traducen en un aumento de la intensidad de la CL y la emisión de electrones secundarios. Estos cambios están asociados a la formación de nuevas fases no superconductoras y la alteración del contenido de oxígeno de las zonas irradiadas. Además, en los tres superconductores dicho tratamiento da lugar a la formación de un área alrededor de la irradiada en la que las medidas de CL y EES indican una disminución del contenido original de oxígeno, pero cuya composición catiónica es idéntica a la del material no irradiado. El principal mecanismo físico responsable de la creación de dicha región es la difusión de oxígeno asistida térmicamente por efecto del incremento de temperatura causado por el haz de electrones del SEM. Su extensión marca el alcance máximo de los efectos de la irradiación, y varía entre 100 y 1400 μm en función del superconductor considerado.

Por otra parte, pueden extraerse las siguientes conclusiones particulares para cada uno de los superconductores de alta T_c investigados.

- La banda verde de 2.3-2.4 eV es la emisión dominante en los espectros de CL obtenidos en muestras de YBCO pulidas mecánicamente o deformadas plásticamente mediante indentaciones Vickers, lo que confirma la relación existente entre la intensidad de esta banda y la presencia de defectos en la subred de oxígeno del superconductor.
- Los centros luminiscentes que dan lugar a la banda de CL centrada entre 2.3 y 2.4 eV se acumulan en los escalones de crecimiento de los monocristales de YBCO y Bi-

2212. El ataque químico genera en ambos superconductores la formación de pozos asociados a puntos de emergencia de dislocaciones, en los que se observa una mayor intensidad de esta misma emisión de CL.
- El estudio realizado en cerámicas de Tl-2201 con distintas concentraciones de oxígeno y estructuras cristalinas demuestra que la intensidad de la banda verde de CL centrada en 2.3-2.4 eV aumenta al disminuir el contenido de oxígeno de la muestra, lo que indica que las vacantes de oxígeno forman parte del centro luminiscente responsable de dicha emisión. Esta misma correlación se observa en las cerámicas de Tl-2201 irradiadas en el SEM.
 - Los espectros de fotoluminiscencia (PL) y CL del BaCuO₂ muestran bandas de emisión en el rango visible. La respuesta luminiscente de este óxido puede distinguirse de la de los superconductores de alta T_c, puesto que tanto las energías correspondientes a los máximos de dichas bandas como las caídas temporales de sus emisiones de PL son distintas de las medidas en los superconductores.
 - Las cerámicas de BCCO investigadas contienen una elevada proporción de segundas fases, cuya composición se ha identificado mediante microanálisis EDX. Una de las más abundantes, y la única que muestra una emisión de CL apreciable, es el BaCuO₂. Los resultados obtenidos en el estudio anterior de la luminiscencia de este óxido permiten diferenciar su CL de la característica del BCCO. El BCCO es, por otra parte, el único superconductor en el que se observó CL infrarroja sin necesidad de ningún tratamiento previo. Esta emisión, centrada en 1.31 eV, no procede de ninguna de las segundas fases detectadas, y aparece asociada a un aumento de la CL de 2.3-2.4 eV, lo que sugiere que puede estar también relacionada con una deficiencia o distribución inhomogénea de oxígeno en el BCCO.
- (2) Se ha investigado por primera vez la evolución con la temperatura de la CL del NiO y el CoO, dos óxidos antiferromagnéticos de transferencia de carga. La luminiscencia del NiO se ha estudiado también mediante PL con resolución temporal. Los resultados obtenidos en ambos compuestos se han comparado con la dependencia de la temperatura de la CL del YBa₂Cu₃O_{7-x}, material que muestra también propiedades antiferromagnéticas cuando $x > 0.6$.

- Los espectros de CL de ambos óxidos, NiO y CoO, muestran bandas de emisión en los rangos visible e infrarrojo cercano, posiblemente asociadas a transiciones intraiónicas entre estados electrónicos 3d del Ni²⁺ y Co²⁺. En el caso del NiO dichas bandas están centradas, a 80 K, en 0.78, 0.87, 2.40 2.90 y 3.10 eV. En el CoO, las bandas de emisión aparecen centradas en 0.76, 0.87, 2.65 y 2.85 eV a esa misma temperatura. Los espectros de emisión de PL del NiO obtenidos a 10 K muestran dos bandas centradas en 2.8 y 3.2 eV. La dependencia temporal de ambas bandas sigue un comportamiento biexponencial. Los tiempos de caída de la emisión de 3.2 eV son, a 10 K, 10 μ s y 75 ms, mientras que los de la emisión de 2.8 eV son 10 y 200 μ s.
 - Las curvas que muestran la evolución con la temperatura de la intensidad de la CL visible del NiO y el CoO presentan máximos reproducibles alrededor de 1/2 de sus respectivas temperaturas de Néel (T_N). Estas anomalías están relacionadas con procesos de orden magnético, probablemente distorsiones de la red causadas por un efecto magnetoelástico local. La evolución con la temperatura de la CL del YBCO presenta una singularidad semejante. El hecho de que la emisión de CL de este superconductor proviene fundamentalmente de las zonas del material pobres en oxígeno, antiferromagnéticas, sugiere que el origen físico de tal anomalía puede ser el mismo que en el NiO y el CoO.
- (3) Se ha demostrado por primera vez la posibilidad de aplicar la técnica de corriente inducida por el haz de electrones en modo remoto (SEM-REBIC) en la caracterización de superconductores de alta T_c , realizándose un estudio de los defectos eléctricamente activos existentes en monocristales de YBCO y Bi-2212.
- Las imágenes de SEM-REBIC muestran la presencia de defectos cargados de distinta actividad eléctrica en los bordes de los escalones de crecimiento de los monocristales de YBCO y Bi-2212, así como en algunas áreas planas de las muestras de YBCO. El contraste observado en dichas imágenes se atribuye a variaciones locales de la conductividad debidas a una distribución inhomogénea del contenido de oxígeno en los superconductores, lo que concuerda con los resultados obtenidos mediante CL. La altura de las barreras de potencial asociadas a estos defectos depende de la densidad de excitación del haz de electrones del SEM, y también de la temperatura.

- Se ha estimado la longitud de difusión de los portadores de carga en ambos superconductores a partir de los correspondientes perfiles de la señal REBIC. A una temperatura de 80 K, dicha longitud varía entre 0.8 y 1.6 μm en el YBCO, mientras que en el Bi-2212 varía entre 1 y 1.8 μm . La señal REBIC asociada a los defectos situados en los escalones de los monocristales puede describirse mediante un análogo geofísico, según el cual éstos defectos se comportan como láminas cargadas situadas casi perpendicularmente bajo la superficie de las muestras.
 - La técnica REBIC resulta también de utilidad en la detección de defectos estructurales creados a raíz de las tensiones generadas durante la irradiación electrónica de los superconductores.
- (4) Haciendo uso de un SEM combinado con un microscopio de efecto túnel (STM), se ha llevado a cabo un estudio de la topografía y propiedades electrónicas de las superficies de monocristales superconductores de YBCO y Bi-2212 mediante microscopía y espectroscopía túnel en el modo CITS. Se investigó asimismo la modificación a escala nanométrica de estas superficies mediante la aplicación de pulsos de voltaje con el STM.
- Las imágenes de corriente constante obtenidas en ambos materiales muestran que los monocristales crecen generalmente formando terrazas escalonadas cuya altura es un múltiplo entero de la altura del eje c de la celda unidad, observándose también escalones cuya altura es múltiplo de $c/2$ en las muestras de Bi-2212. En el caso del YBCO, los datos extraídos de los perfiles topográficos indican además la existencia de algunas superficies (013).
 - Tanto en los monocristales de YBCO como en los de Bi-2212, las medidas de CITS muestran el carácter metálico de las superficies que se encuentran alejadas de los escalones de crecimiento. Por el contrario, las medidas realizadas en las proximidades de estos escalones muestran la presencia de superficies con características semiconductoras. Este resultado está de acuerdo con una disminución o redistribución del contenido de oxígeno en dichas áreas, y coincide con las observaciones efectuadas mediante CL y REBIC en el SEM.

- Las superficies de los monocristales de YBCO y Bi-2212 se pueden alterar a escala nanométrica con el STM mediante la aplicación de pulsos de voltaje de 2.1 V y 2.3 V respectivamente. En el caso del Bi-2212, las modificaciones inducidas por los pulsos pueden explicarse según un mecanismo de evaporación de campo, mientras en el YBCO parece existir un segundo mecanismo que, inducido por el anterior o actuando conjuntamente con éste, descompone parcialmente la superficie del superconductor.
- (5) Se ha desarrollado un dispositivo experimental con el cual extender al STM la técnica REBIC. El STM-REBIC se ha utilizado por primera vez junto con la CITS y la técnica SEM-REBIC para efectuar un estudio correlativo de los defectos eléctricamente activos existentes en cerámicas pulidas de ZnO, investigándose asimismo su aplicación a la caracterización de monocristales superconductores de YBCO y Bi-2212.
- Las imágenes de SEM-REBIC demuestran la presencia de defectos cargados en las fronteras de grano de las cerámicas de ZnO, los cuales se comportan como parejas de barreras Schottky enfrentadas.
 - La anchura del intervalo de energías prohibidas en la superficie de los granos es similar a la del material masivo, mientras que se reduce en las fronteras de grano a consecuencia de la existencia de estados electrónicos asociados a los defectos creados por la ruptura del orden cristalino.
 - La inhomogeneidad de las propiedades de conducción de las muestras de ZnO se manifiesta asimismo en las imágenes de STM-REBIC. La resolución alcanzada en dichas imágenes es 20 nm, muy superior a la resolución típica obtenida en las imágenes de SEM-REBIC, que es de aproximadamente 1 μm . El contraste STM-REBIC aparece también en las fronteras de grano, así como en algunas zonas deformadas a causa del pulido de las cerámicas. Este contraste difiere con frecuencia del observado en las micrografías de SEM-REBIC, lo que puede atribuirse a las diferentes condiciones de excitación empleadas en dichas técnicas. La magnitud de los voltajes necesarios para detectar la señal de corriente inducida en el STM sugiere que existen estados electrónicos superficiales involucrados en la generación de los pares electrón-hueco cuya recombinación da lugar al contraste STM-REBIC.

- La aplicación de la técnica STM-REBIC a la caracterización de monocristales de superconductores de alta T_c requiere la modificación de las condiciones de excitación disponibles en el sistema experimental utilizado; en concreto, ampliar el rango de voltajes aplicable entre punta y muestra y disponer de la posibilidad de efectuar las medidas a bajas temperaturas.

REFERENCIAS

- [1] J.G. Bednorz y K.A. Müller. *Z. Physik B* **64**, 189 (1986).
- [2] M.K. Wu, J.R. Ashburn, C.J. Tornq, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang y C.W. Chu. *Phys. Rev. Lett.* **58**, 908 (1987).
- [3] H. Maeda, Y. Tanaka, M. Fukutomi y T. Asano. *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L209 (1988).
- [4] C.W. Chu, J. Bechtold, L. Gao, P.H. Hor, Z.J. Huang, R.L. Meng, Y.Y. Sun, Y.Q. Wang e Y.Y. Xue. *Phys. Rev. Lett.* **60**, 941 (1988).
- [5] Z.Z. Sheng y A.M. Hermann. *Nature* **332**, 138 (1988).
- [6] A. Schilling, M. Cantoni, J.D. Guo y H.R. Ott. *Nature* **363**, 56 (1993).
- [7] R.J. Cava. *Science* **247**, 656 (1990).
- [8] W.E. Pickett. *Rev. Mod. Phys.* **61**, 433 (1989).
- [9] J.M. Tarascon, Y. Le Page, P. Barboux, B.G. Bagley, L.H. Greene, W.R. McKinnon, M. Giroud y D.M. Hwang. *Phys. Rev. B* **37**, 9382 (1988).
- [10] Y. Shimakawa. *Physica C* **204**, 247 (1993).
- [11] J.D. Jorgensen, M.A. Beno, D.G. Hinks, L. Soderholm, K.J. Volin, R.L. Hitterman, J.D. Grace, I.K. Schuller, C.U. Segre, K. Zhang y M.S. Kleefisch. *Phys. Rev. B* **36**, 3608 (1987).
- [12] J.D. Jorgensen, P. Lightfoot y S. Pei. *Supercond. Sci. Technol.* **4**, S11 (1991).
- [13] P. Lightfoot, S. Pei, J.D. Jorgensen, X.X. Tang A. Manthiram y J.B. Goodenough. *Physica C* **169**, 464 (1990).
- [14] A.M. Stoneham y L.W. Smith. *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 225 (1991).
- [15] K. Jagannadham y J. Narayan. *Mat. Sci. Eng. B* **26**, 75 (1994).
- [16] K. Saito, H.-U. Nissen, C. Beeli, T. Wolf y W. Schauer. *Phys. Stat. Sol. (a)* **166**, 861 (1998).
- [17] S. Tanaka. *Physica C* **282-287**, xxxi (1997).
- [18] Y. Shiohara y A. Endo. *Mater. Sci. Eng. R* **19**, 1 (1997).
- [19] J.M. Rowell. *Solid State Commun.* **102**, 269 (1997).

- [20] B.M. Viecek, M.C. Frischerz, S. Fleshler, U. Welp, J.Z. Liu, J. Downey, K.G. Vandervoort, G.W. Crabtree, M.A. Kirk y J. Farmer. *Phys. Rev. B* **46**, 6441 (1992).
- [21] I.F. Tsu, J.L. Wang, D.L. Kaiser y S.E. Babcock. *Physica C* **306**, 163 (1998).
- [22] D.B. Holt y D.C. Joy (Edit.) *SEM Microcharacterization of Semiconductors*, Academic Press (1989).
- [23] J.H. Miller, J.D. Hunn, S.L. Holder, A.N. di Bianca y C.R. Bagnelli. *Appl. Phys. Lett.* **56**, 89 (1990).
- [24] J. Piqueras, P. Fernández y J.L. Vicent. *Appl. Phys. Lett.* **57**, 2722 (1990).
- [25] P. Gómez, J. Piqueras, M.J. Sayagués, y J.M. González-Calbet. *Solid State Commun.* **96**, 45 (1995).
- [26] B.J. Luff, P.D. Townsend, J. Osborne. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **21**, 663 (1988).
- [27] I. Ya. Fugol, V.N. Samovarov, Yu.I. Rybalko y V.M Zhuravlev. *Mod. Phys. Lett.B* **4**, 803 (1990).
- [28] F. Domínguez-Adame, P. Fernández, J. Piqueras, P. Prieto, C. Barrero, y M.E. Gómez. *J. Appl. Phys.* **71**, 2778 (1992).
- [29] P. Gómez, J. Jiménez, P. Martín, J. Piqueras, y F. Domínguez-Adame. *J. Appl. Phys.* **74**, 6289 (1993).
- [30] P. Gómez, J. Piqueras, A. Remón, J.A. García, J. Jiménez, y A. Torres. *Phys. Status Solidi.(a)* **157**, 469 (1996).
- [31] W. Wu, L. Wang, Q. Qin, Y. Qian, L. Shi, X. Li, G. Zhou, Y. Zhang. *Phys. Rev. B* **49**,1315 (1994).
- [32] P. Gómez, J. Piqueras y C. Opagiste. *Solid State Commun.* **91**, 747 (1994).
- [33] A.Remón, J.A.García, P.Gómez, J.Piqueras, y F.Domínguez-Adame. *Phys. Status Solidi (a)* **136**, K127 (1993).
- [34] F. Domínguez-Adame, P. Fernández y J. Piqueras. *Solid State Commun.* **87**, 843 (1993).
- [35] Y. Tomii, S. Ochai, W. Zhang, T. Takayama, T. Unesaki, I. Nakagawa y K. Osamura. *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L417 (1988).
- [36] L. Kokhanchik, A. Nikulov y A. Chernykh. *Ferroelectrics* **128**, 243 (1992).
- [37] Yu.Ya. Tomashpolsky. *Ferroelectrics* **144**, 231 (1993).
- [38] M. Hawley, I.D. Raistrick, J.G. Beery y R.J. Houlton. *Science* **251**, 1587 (1991).

- [39] T. Haage, J. Zegenhagen, H.-U. Habermeier y M. Cardona. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4225 (1998).
- [40] K. Kitazawa. *Science* **271**, 313 (1996).
- [41] A.D. Kent, I. Maggio-Aprile, Ph. Niedermann y O. Fischer. *Phys. Rev. B* **39**, 12363 (1989).
- [42] E.T. Yu. *Mater. Sci. Eng. Rep.* **17**, 145 (1996).
- [43] R. Wiesendanger. *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy. Methods and Applications*. Cambridge University Press, Cambridge (1994).
- [44] R. Berndt, R. Gaisch, W.D. Schneider, J.K. Gimzewski, B. Reihl, R.R. Schlittler y M. Tschudy. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 102 (1995).
- [45] S.F. Alvarado, W. Rieß, P. Seidler y P. Strohrriegl. *Phys. Rev. B* **56**, 1269 (1997).
- [46] M. Pfister, M.B. Johnson, S.F. Alvarado, H.W.M. Salemink, U. Marti, D. Martin, F. Morier - Genoud y F.K. Reinhart. *Appl. Phys. Lett.* **65**, 1168 (1994).
- [47] A. Gustafsson, M.-E. Pistol, L. Montelius y L. Samuelson. *J. Appl. Phys.* **84**, 1715 (1998) y referencias contenidas en este trabajo.
- [48] L.L. Kazmerski, *J. Vac. Sci. Technol.* **B9**, 1549 (1991).
- [49] R. Heiderhoff, P. Koschinski, M. Maywald, L.J. Balk y P.K. Bachmann. *Diamond Relat. Mater.* **4**, 645 (1995).
- [50] P. Koschinski, V. Dworak, P.E. West y L.J. Balk. *J. Scanning Microscopy* **10**, 33 (1996).
- [51] C. Opagiste, G. Triscone, M. Couach, T.K. Jondo, J.-L. Jorda, A.Junod, A.F. Khoder y J.Muller. *Physica C* **213**, 17 (1993).
- [52] K. Kanaya y S. Okayama. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **5**, 43 (1972).
- [53] B.G. Yacobi y D.B. Holt. *Cathodoluminescence Microscopy of Inorganic Solids*. Plenum Press, New York, 1990.
- [54] E.J. Sternglass. *Phys. Rev.* **108**, 1 (1957).
- [55] K. Kanaya y H. Kawakatsu. *J.Phys.D: Appl. Phys.* **5**, 1727 (1972).
- [56] M.R. Castell, D.D. Perovic y H. Lafontaine. *Ultramicroscopy* **69**, 279 (1997).
- [57] Yu.Ya. Tomashpolsky y N.V. Sadovskaya. *Ferroelectrics* **163**, 129 (1995).
- [58] Yu.Ya. Tomashpolsky y N.V. Sadovskaya. *Phys. Solid State* **37**, 603 (1995).
- [59] D.B. Holt. *The Conductive Mode*, en *SEM Microcharacterization of Semiconductors*, editado por D.B. Holt y D.C. Joy. Academic Press Ltd. 1989.

- [60] J. Frenkel. *Phys Rev.* **36**, 1104 (1930).
- [61] W. Thompson y S.F. Hanrahan. *Rev. Sci. Instrum.* **47**, 1303 (1976).
- [62] G. Bining y H. Rohrer. *Helv. Phys. Acta* **55**, 726 (1982).
- [63] G. Bining, H. Rohrer, Ch. Gerber y E. Weibel. *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982).
- [64] J.G. Simmons. *J. Appl. Phys.* **34**, 1793 (1963).
- [65] J. Bardeen. *Phys. Rev. Lett.* **6**, 57 (1961).
- [66] J. Tersoff y D.R. Hamann. *Phys. Rev. B.* **31**, 805 (1985).
- [67] J.M. Gómez-Rodríguez. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. (1992).
- [68] G. Bining, N. García, H. Rohrer, J.M. Soler y F. Flores. *Phys. Rev. B.* **30**, 4816 (1984).
- [69] J.M. Gómez-Rodríguez, J. Gómez-Herrero y A.M. Baró. *Surf. Sci.* **220**, 152 (1989).
- [70] R.M. Feenstra, W.A. Thompson y A.P. Fein. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 608 (1986).
- [71] J.A. Stroscio, R.M. Feenstra y A.P. Fein. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 2579 (1986).
- [72] N.D. Lang. *Phys. Rev. B* **34**, 5947 (1986).
- [73] R.J. Hamers, R.M. Tromp y J.E. Demuth. *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1972 (1986).
- [74] R.M. Feenstra. *Surf. Sci.* **299/300**, 965 (1994).
- [75] Ch. Gerber, G. Binning, H. Fuchs, O. Marti y H. Rohrer. *Rev. Sci. Instrum.* **57**, 221 (1986).
- [76] H.W. Salemink, M.B. Johnson y O. Albreksten. *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 362 (1994).
- [77] L. Vázquez, A. Bartolomé, R. García, A. Buendía y A.M. Baró. *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 1286 (1988).
- [78] A. Asenjo, A. Buendía, J.M. Gómez-Rodríguez y A.M. Baró. *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 1658 (1994).
- [79] R.J.N. Coope, T. Tiedje, S.L. Konsek y T.P. Pearsall. *Ultramicroscopy* **68**, 257 (1997).
- [80] M.A. Hayat. *“Correlative Microscopy in Biology”*, Academic Press, London, 1987.
- [81] J.M. Gómez-Rodríguez, L. Vázquez y A.M. Baró. *Surface and Interface Anal.* **16**, 97 (1990).
- [82] A. Asenjo, J. Gómez-Herrero y A.M. Baró. *J. Microscopy* **188**, 243 (1997).
- [83] SPM/UAM, desarrollada por J.M. Gómez-Rodríguez y J. Gómez-Herrero.
- [84] J. Gómez-Herrero, J.M. Gómez-Rodríguez y A.M. Baró. Registro de la Propiedad Intelectual N° 39729 (1995).

- [85] A. Selloni, P. Carneval, E. Tosatti y C.D. Chen. *Phys. Rev. B* **31**, 2602 (1985).
- [86] J.E. Demuth, U. Koehler y R.J. Hamers. *J. Microscopy* **152**, 299 (1988).
- [87] J. Garnaes, F. Kragh, K.A. Mørch y A.R. Thölén. *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 441 (1990).
- [88] C.J. Chen. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*, Oxford University Press, Oxford, 1993.
- [89] J. Garnaes, F. Kragh, K.A. Mørch y A.R. Thölén. *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 441 (1990).
- [90] G. Rohrer. *The Preparation of Tip and Sample Surfaces for STM Experiments*, en *Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy. Theory, Techniques and Applications*, editado por D.A. Bonnell. VCH Publishers Inc. (1993).
- [91] M. Fotino. *Rev. Sci. Instrum.* **64**, 159 (1993).
- [92] A. Asenjo. Tesis Doctoral. Universidad Autónoma de Madrid. (1997).
- [93] V.G. Stankevich, N. Yu. Svechnikov, K.V. Kaznacheev, R.A. Kink, I.L. Kuusman, E.Kh. Feldbach, G. Zimmerer, T. Kloibe, A.A. Zhokhov, G.A. Emelchenko, M.A. Kalyagin, y V.Ya. Kosyev. *J. Lumin.* **48-49**, 845 (1991).
- [94] D.W. Cooke, H. Rempp, Z. Fisk, J.L. Smith y M.S. Jahan. *Phys. Rev. B* **36**, 2287 (1987)
- [95] S. Tolpygo, B. Nadgorny, S. Shokhor, F. Tafuri, Y. Lin, A. Bourdillon y M. Gurvitch. *Physica C* **209**, 211 (1993).
- [96] C.T. Lin y W.Y. Liang. *Physica C* **255**, 275 (1994).
- [97] C. Ballesteros, J. Llopis y J. Piqueras. *J. Appl. Phys.* **53**, 3201 (1982).
- [98] Yu.S. Boyarskaya, M.V. Nazarov, T.A. Nazarova, A.R. Gareeva y R.P. Zhitaru. *Phys. Status Solidi (a)* **142**, 35 (1994).
- [99] J.A. García, A. Remón, y J. Piqueras. *Phys. Status Solidi.(a)* **144**, 217 (1994).
- [100] A.A. Avdeenko, V.V. Demirsky, V.V. Eremenko, P.V. Ziniviev, N.B. Silaeva, M.N. Sorin, T.V. Sukhareva, Yu.A. Tiunov y V.A. Finkel. *Functional Materials* **3**, 183 (1996).
- [101] T.V. Sukhareva y V.V. Eremenko. *Phys. Solid State* **39**, 1548 (1997).
- [102] J.F. Federici, D. Chew, B. Welker, W. Savin, J. Gutierrez-Solana, T. Fink y W. Wilber. *Phys. Rev. B* **52**, 15592 (1995).
- [103] M. Roth, A. Halperin y S. Katz. *Solid State Commun.* **67**, 105 (1988).
- [104] S. Katz, M. Roth, J. Golben y M. Vlasse. *J. Appl. Phys.* **75**, 2712 (1994).
- [105] P. Rubin y N. Kristoffel. *Solid State Commun.* **12**, 1121 (1993).

- [106] P.Rubin y N. Kristoffel. *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, L127 (1998).
- [107] Ch.B. Lushchik, F. Savikhin, T. Kärner, E.Kh. Feldbakh, A. Maaros, I. Bitov, S. Doglov, I. Kudriavtseva, T. Leib, P.Kh. Libnik, e I. Meriloo. *Proc. Internat. Workshop Effects of Strong Disordering in HTSC. Zarechny (Unión Soviética) 1990*, pag. 105.
- [108] C. Ayache, I.L. Chaplygin, A.I. Kirilyuk, N.M. Kreines y V.I. Kudinov. *Solid State Commun.* **81**, 41 (1992).
- [109] E. Osquiguil, M. Maenhoudt, B.Wuyts, Y. Bruynseraede, D. Lederman e I.K. Schuller. *Phys. Rev. B* **49**, 3675 (1994).
- [110] J. Hansen, D. Lederman, I.K. Schuller, V. Kudinov, M. Maenhoudt e Y. Bruynseraede. *Phys. Rev. B* **51**, 1342 (1995).
- [111] A. Hoffmann, I.K. Schuller, Z.F. Ren, J.Y. Lao y J.H. Wang. *Phys. Rev. B* **56**, 13742 (1997).
- [112] J. Kircher, J. Humlíček, M. Garriga, M. Cardona, D. Fuchs, H.-U. Habermaier, O. Jepsen, S. Gopalan, O.K. Andersen, Y. Fang, U. Welp, K.G. Vandervoort y G.W. Crabtree. *Physica C* **92**, 473 (1992).
- [113] M. Garriga, , J. Humlíček, J. Barth, R.L. Johnson y M. Cardona. *J. Opt. Soc. Am. B* **6**, 470 (1989).
- [114] I. Fugol, G. Saemann-Ischenko, V. Samovarov, Yu. Rybalko, V. Zhuravlev, Y.Ströbel, B. Holzapfel y P. Berberich. *Solid State Commun.* **80**, 201 (1991).
- [115] I. Fugol, V. Samovarov, A. Ratner, V. Zhuravlev, G. Saemann-Ischenko, B. Holzapfel y O. Meyer. *Solid State Commun.* **86**, 385 (1993).
- [116] J.M. Leng, J.M. Ginder, W.E. Farneth, S.I. Shah, y A.J. Epstein. *Phys.Rev.B* **43**, 10582 (1991).
- [117] J.M. Ginder, M.G. Roe, Y. Song, R.P. McCall, J.R. Gaines, E. Ehrenfreund, y A.J. Epstein. *Phys.Rev.B* **37**, 7506 (1988).
- [118] W. Zhang y K.H. Bennemann. *Physics Letters A* **196**, 113 (1994).
- [119] V.G. Stankevich, N.Yu. Svechnikov, K.V. Kaznacheev, M. Kamada, S. Tanaka, S. Hirose, R. Kink, G.A. Emelchenko, S.G. Karabachev, T. Wolf, H. Berger, y F. Levy. *Phys. Rev. B* **47**, 1024 (1993).
- [120] S. Matsui, T. Ichihashi, T. Yoshitake, S. Muira, T. Satoh y M. Mito. *J. Vac. Sci. Technol. B* **8**, 1771 (1990).
- [121] A. Hoffman, S.D. Moss, P.J. Paterson y M.Petravic. *J. Appl. Pys.* **78**, 6858 (1995).

- [123] I. Fugol, C. Politis, A. Ratner, V. Samovarov, y V. Zhuravlev. *J. Lumin.* **62**, 291 (1994).
- [124] O. Auciello, A.R. Krauss, J. Santiago-Avilés, A.F. Schreiner y D.M. Gruen. *Appl. Phys. Lett.* **52**, 239 (1988).
- [125] A. Hoffman. *Supercon. Sci. Technol.* **3**, 118 (1990).
- [126] Yu.Ya. Tomashpolsky, I.Ya. Kolobyrkin y E.N. Lubnin. *J. Microsc. Spectrosc. Electron.* **10**, 521 (1985).
- [127] O. Martínez, J. Jiménez, P. Martín, A.C. Prieto, S. Degoy, D. Chambonnet, C. Belouet, S. Nicoletti y L. Correra. *Physica C* **270**, 144 (1996).
- [128] S.N. Basu, T.E. Mitchell y M. Nastasi. *J. Appl. Phys.* **69**, 3167 (1991).
- [129] S.K. Tolpygo, J.Y. Lin, M. Gurvitch, S.Y. Hou y J.M. Phillips. *Physica C* **269**, 207 (1996).
- [130] A.J. Bourdillon y N.X. Tan. *Supercond. Sci. Technol.* **8**, 507 (1995).
- [131] M.S. Islam. *Supercond. Sci. Technol.* **3**, 532 (1990).
- [132] X. Zhang y C.R. Catlow. *Phys. Rev. B* **46**, 457 (1992).
- [133] M. Ulrich, D. Muller, W. Mexner, M. Steins, K. Heineman y H.C. Freyhardt. *Phys. Rev. B* **48**, 7513, (1993).
- [134] H.J. Scheel y F. Licci. *J. Crystal Growth* **85**, 607 (1987).
- [135] B.N. Sun y H. Schmid. *J. Crystal Growth* **100**, 297 (1990).
- [136] A. Goyal, K.B. Alexander, D.M. Kroeger, P.D. Funkenbusch y S.J. Burns. *Physica C* **210**, 197 (1993).
- [138] N. Cabrera y N.V. Coleman. *The Art and Science of Growing Crystals*, edit. J.J. Gilman, Wiley, N.York (1966).
- [139] V.S. Bobrov, V.K. Vlasko-Vlasov, G.A. Emelchenko, M.V. Indenbom, M.A. Lebedkin, Yu.A. Osipyan, V.A. Tatarchenko y B.Ya. Farber. *Sov. Phys. Solid State* **31**, 597 (1989).
- [140] V.I. Alekseenko, T.E. Konstantinova y N.G. Makarova. *Sov. Phys. Solid State* **35**, 624 (1993).
- [141] F. Miletto, U. Scotti, M. Valentino, G.G. Condorelli, I.L. Fragalá y G. Malandrino. *Physica C* **271**, 83 (1996).
- [142] T. Yoshida, K. Kuroda y H. Saka. *Philos. Mag. A* **62**, 573 (1990).
- [143] J. Bloem, A.J. van der Houwer y F.A. Kroger. *Physica* **22**, 1254 (1956).
- [144] R. Gilbert Kaufman y R.T. Hawkins. *J. Electrochem. Soc.* **133**, 2652 (1986).

- [145] K. Ishida, T. Tsutsumi, M. Iida, I. Nakada y K. Kuroda. *Jpn. J. Appl. Phys.* **33**, 3429 (1994).
- [146] J.A. García, A. Remón, M. Urchulutegui, J. Piqueras, J. Jiménez y A. Torres. *Phys. Status Solidi (a)* **159**, 535 (1997).
- [147] E.A. Hewat, M. Dupuy, P. Bordet, J.J. Caponi, C. Chaillout, J.L. Hodeau y M. Marezio. *Nature* **333**, 53 (1988).
- [148] A. Mesarwi, L.L. Levenson y A. Ignatiev. *J. Appl. Phys.* **70**, 1591 (1991).
- [149] M. Nagoshi, T. Suzuki, Y. Fukada, K. Terashima, Y. Nakanishi, M. Ogita, A. Tokiwa, Y. Syono y M. Takichi. *Phys. Rev. B* **43**, 10445 (1991).
- [150] J.M. González-Calbet, A. Badia, M. Vallet-Regi, A. Caneiro, J. Ramírez, C. Rillo, F. Lera y R. Navarro. *Physica C* **203**, 223 (1992).
- [151] W.A. Groen, y D.M. de Leeuw. *Physica C* **204**, 247 (1989).
- [152] P. Krishnaraj, M. Levlovic, N.G. Eror y U. Balachandran. *Physica C* **246**, 271 (1995).
- [153] Yu. Ya. Tomashpolsky, N.V. Sadovskaya, E.D. Politova I.A. Olkhovik y N.G. Shirina. *Supercond., Phys. Chem. Technol.* **6**, 1479 (1993).
- [154] M. Rateau, R. Suryanarayanan, O. Gorochoy y H. Pankowska. *Phys. Rev. B* **41**, 857 (1990).
- [155] V.A. Goncharov, E. Yu. Ignateva, Yu.A. Osipyan y E.V. Suvorov. *Phys. Solid State* **39**, 397 (1997).
- [156] E.M. Chudnovsky. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3060 (1990).
- [157] T.W. Li, A.A. Menovsky, J.J. Franse y P.H. Kes. *Physica C* **257**, 179 (1996).
- [158] A. Erb, E. Walker, J. Genoud y R. Flükiger. *Physica C* **282-287**, 89 (1997).
- [159] C.J. Liu, Wu Ting, X.J. Wu, N. Koshizuka y H. Yamauchi. *Phys. Rev. B* **52**, 10499 (1995).
- [160] M.K. Kelly, P. Barboux, J.M. Tarascon y D.E. Aspnes. *Phys. Rev. B* **40**, 6797 (1989).
- [161] D.M. Ori, A. Goldoni, U. Del Pennino y F. Parmigiani. *Phys. Rev.* **52**, 3727 (1995).
- [162] Yun-Yu Wang y A.L. Ritter. *Phys. Rev.* **43**, 1241 (1991).
- [163] L.V. Nomerovannaya, A.A. Makhnev y M.M. Kirillova. *Thin Solid Films* **234**, 531 (1993).
- [164] N.V. Moseev. *Phys. Solid State* **37**, 829 (1995).
- [165] N.V. Moseev. *Phys. Solid State* **37**, 1646 (1995).

- [166] V.G. Bessergenev, A.A. Kamarzin, H. Bach y M.O. Klimenkov. *Supercond. Sci. Technol.* **5**, 440 (1992).
- [167] S. Takekawa, H. Nozaki, A. Umezono, K.Kosuda y M. Kobayashi. *J. Cryst. Growth* **92**, 687 (1988).
- [168] P.D. Han y D.A. Payne. *J. Cryst. Growth* **104**, 201 (1990).
- [169] S. Kishida, H. Tokutata, S. Nakashini, H. Fujimoto, K. Nishimori, N. Ishihara, Y. Watanabe y W. Futo. *J. Cryst. Growth* **99**, 937 (1990).
- [170] P.D. Han, A. Asthana, Z. Xu, L. Chang y D.A. Payne. *Phys. Rev. B* **43**, 5437 (1991).
- [171] H.J. Dai, J. Liu y C.M. Lieber. *Phys. Rev. Lett.* **72**, 748 (1994).
- [172] A.K. Pradhan, B.K. Roul, S.B. Roy, P. Chaddah, D. Kanjilal, C. Chen y B.M. Wanklyn. *Solid State Commun.* **101**, 367 (1997).
- [173] Tong B. Tang y S.C. Fung. *Solid State Commun.* **87**, 325 (1993).
- [174] N.J. Gallo, A.A. Martin, J.P. Andreeta, V.A. Botura y A.C. Hernandez. *J. Mater. Sci. Lett.* **8**, 1262 (1989).
- [175] G. Yang, P. Shang, S.D. Sutton, I.P. Jones, J.S. Abell y C.E. Gough. *Phys. Rev. B* **48**, 4054 (1993).
- [176] Y.Y. Ren, H. Chang, Q. Xiong, Y.Y. Xue y C.W. Chu. *Physica C* **226**, 209 (1994).
- [177] M.S. Jahan, D.W. Cooke, W.L. Hults, J.L. Smith, B.L. Bennet y M.A. Maez. *J. Lumin.* **47**, 85 (1990).
- [178] C. Opagiste, M. Couach, A.F. Khoder, R. Abraham, T.K. Jondo, J.L. Jorda, M.Th. Cohen-Adad, A. Junod, G. Triscone, y J. Müller. *J. Alloys Comp.* **195**, 47 (1993).
- [179] C. Opagiste, M. Couach, A.F. Khoder, T. Graf, A. Junod, G. Triscone, J. Müller, , T.K. Jondo, J.L. Jorda, R. Abraham, M.Th. Cohen-Adad, L.A. Bursill, O. Leckel y M.G. Blanchin. *Physica C* **205**, 247 (1993).
- [180] H.C. Casey y J.S. Jayson. *J. Appl. Phys.* **42**, 2744 (1971).
- [181] Y. Shimakawa, Y. Kubo, T. Manako, H. Igarashi, F. Izumi y H. Asano. *Phys. Rev. B* **42**, 10165 (1990).
- [182] M.A.G. Aranda, D.C. Sinclair, J.P. Attfield y A.P. Mackenzie. *Phys. Rev. B* **51**, 12747 (1995).
- [183] J.L. Wagner, O. Chmaissen, J.D. Jorgensen, D.G. Hinks, P.G. Radelli, B.A. Hunter y W.R. Jensen. *Physica C* **277**, 170 (1997).

- [184] H. Szymczak, M. Baran, S.L. Gnatchenko, R. Szymczak, Y.F. Chen, Z.G. Ivanov y L.-G. Johansson. *Europhys. Lett.* **35**, 451 (1996).
- [185] G. Blumberg, M. Kang, P. Abbamonte, M.V. Klein, M. Karlow, S.L. Cooper y N.N. Kolesnikov. *Physica C* **235-240**, 1137 (1994).
- [186] M. Kang, G. Blumberg, M.V. Klein y N.N. Kolesnikov. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4434 (1997).
- [187] J.A. García y A. Remón (comunicación privada).
- [188] J. Ghijsen, L.H. Theng, J. Van Elp, H. Eskes, J. Westerink y G.A. Sawatzky. *Phys. Rev. B* **38**, 11322 (1988).
- [189] S. Tajima. *Appl. Supercond.* **1**, 313 (1993).
- [190] E. Dagotto. *Rev. Mod. Phys.* **66**, 763 (1994).
- [191] Z.F. Ren, J.H. Wang y D.J. Miller. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1706 (1997).
- [192] M. Kikuchi, S. Nakajima, Y. Syono, K. Nagase, R. Suzuki, T. Kajitani, N. Kobayashi e Y. Muto. *Physica C* **166**, 497 (1990).
- [193] P.R. Fletcher y C. Leach. *J. Mater. Sci.* **28**, 6744 (1993).
- [194] S. Eriksson, L.G. Johanson, L. Boerjesson y M. Kakihana. *Physica C* **162**, 59 (1989).
- [195] M. Arjomand y D.J. Machin. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* pag. 1061 (1975).
- [196] N. Guskos, V. Likodimos, C.A. Londos, V. Psycharis, C. Mitros, A. Koufoudakis, H. Gamari-Seale, W. Windsch y H. Metz. *J. Solid State Chem.* **119**, 50 (1995).
- [197] Y.Y. Xue, Y.Y. Sun, I. Rusakova, K. Ross, Z.L. Du, N.L. Wu, Y. Cao, L. Gao, B. Hickey y C.W. Chu. *Physica C* **294**, 316 (1998).
- [198] S. Rau (comunicación privada).
- [199] C.W. Chu, Z.L. Du, Y. Cao, Y.Y. Xue, Y.Y. Sun, I. Rusakova y L. Gao. *Phil. Mag. Lett.* **75**, 15 (1997) 15.
- [200] Y.Y. Xue, Y.Y. Sun, Z.L. Du, I. Rusakova K. Ross, N.L. Wu, Y. Cao, L. Gao y C.W. Chu. *Physica C* **282-287**, 883 (1997).
- [201] N. Terada, K. Tokiwa, H. Ozawa, A. Iyo, S. Ishibashi y H. Ihara. *J. Phys. Chem. Solids* **56**, 1883 (1995).
- [202] V.N. Denisov, C. Taliani, A.G. Malshukov, V.M. Burlakov, E. Schonherr y G. Ruani. *Phys. Rev. B* **48**, 16714 (1993).
- [203] F. Reinert, P. Steiner, S. Hufner, H. Schmitt, J. Fink, M. Knupfer, P. Sandl y E. Bertel. *Z. Phys. B* **97**, 83 (1995).

- [204] J.B. Torrance, P. Lacorre, C. Asavaroengchai y R.M. Metzger, *Physica C* **182**, 351 (1991).
- [205] J.H. Brewer, E.J. Ansaldo, J.F. Carolan, A.C.D. Chaklader, W.N. Hardy, D.R. Harshman, M.E. Hayden, M. Ishikawa, N. Kaplan, R. Keitel, J. Kempton, R.F. Kiefl, W.J. Kossler, S.R. Kreitzman, A. Kulpa et al. *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1073 (1988).
- [206] J.M. Tranquada, A.H. Moudden, A.I. Goldman, P. Zoliker, D.E. Cox, G. Shirane, S.K. Sinha, D. Vaknin, D.C. Johnston, M.S. Alvarez, A. Jacobson, J.T. Lewandowski y J.M. Newsam. *Phys. Rev. B* **38**, 2477 (1988).
- [207] S. Mochizuki, B. Piriou and J. Dexpert-Ghys. *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 5225 (1990).
- [208] S. Mochizuki, B. Piriou, J. Dexpert-Ghys, N. Takayama, G. Kido, I. Mogi y T. Suemoto. *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 6501 (1992).
- [209] S. Mochizuki. *J. Phys.: Condens. Matter* **2**, 7225 (1990).
- [210] S. Mochizuki y N. Takayama. *J. Phys.: Condens. Matter* **3**, 2729 (1991).
- [211] S. Hufner, P. Steiner, I. Sander, F. Reinert, y H. Schmitt. *Z. Phys. B* **86**, 204 (1992).
- [212] J. Zaanen, G.A. Sawatzky y J.W. Allen. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 418 (1985).
- [213] J. van Elp, J.L. Wieland, H. Eskes, P. Kuiper, G.A. Sawatzky, F.M.F. de Groot y T.S. Turner. *Phys. Rev. B* **44**, 6090 (1991).
- [214] W. Low. *Phys. Rev.* **109**, 247 (1958).
- [215] R. Newman y R.M. Chrenko. *Phys. Rev.* **114**, 1507 (1959).
- [216] T. Tsuboi y W. Kleeman. *J. Phys : Cond. Matter* **6**, 8625 (1994).
- [217] R.J. Powell y W.E. Spicer. *Phys. Rev. B* **2**, 2182 (1970).
- [218] G.W. Pratt y R. Coelho. *Phys. Rev.* **116**, 281 (1959).
- [219] R. Tsu y L. Esaki. *Proc. 10th International Conference on the Physics of Semiconductors , US Atomic Energy Commission* (1970), p.282-285.
- [220] P.A. Pundur, E. Sloceņiece, V. Bets, and J. Kleperis. *Latv. PSR Zinat. Akad. Vestis Fiz. Teh. Zinat. Ser.* **3**, 25 (1986).
- [221] S. Hufner. *Adv. Phys.* **43**, 183 (1994).
- [222] D. Reinen. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **69**, 82 (1965).
- [223] K. Terakura, A.R. Williams, T. Oguchi and J. Kübler. *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1830 (1984).
- [224] C.K. Jørgensen, M. Lenglet and J. Arsène. *Chem. Phys. Lett.* **136**, 475 (1987).
- [225] D. Adler y J. Feinleib. *Phys. Rev. B* **2**, 3112 (1970).
- [226] K.W. Wulser, B.P. Hearty y M.A. Langell. *Phys. Rev. B* **46**, 9724 (1992).

- [227] G.A. Sawatzky y J.W. Allen. *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2339 (1984).
- [228] B. Fromme, M. Möller, Th. Anschutz, C. Bethke y E.Kisker. *Phys.Rev.Lett.* **77**, 1548 (1996).
- [229] M.V. Iverson y W.A. Sibley. *J. Lumin.* **20**, 311 (1979).
- [230] K.D. Becker y F. Rau. *Ver. Bunsenges. Phys. Chem.* **96**, 1017 (1992).
- [231] J.A. García y A. Remón. (Comunicación privada).
- [232] A. Gorschlúter y H. Merz. *Phys. Rev. B* **49**, 17293 (1994).
- [233] Shouheng Shi y V. Staemmler. *Phys.Rev.B* **52**, 12345 (1995).
- [234] W.W. Holloway, Jr., M. Kestigian, R. Newman y E.W. Prohofsky. *Phys.Rev.Lett.* **11**, 82 (1963).
- [235] W.W. Holloway, Jr. y M. Kestigian. *Phys.Rev.Lett.* **13**, 235 (1964).
- [236] W.W. Holloway, Jr., E.W. Prohofsky y M. Kestigian. *Phys.Rev.* **139**, A954 (1965).
- [237] E.W. Prohofsky. *Phys.Rev.Lett.* **14**, 302 (1965).
- [238] M. Grimsditch, L.E. McNeil y D.J. Lockwood. *Phys. Rev. B* **58**, 14462 (1998).
- [239] M. Grimsditch, S. Kumar y R.S. Goldman. *J. Magn. Magn. Mater.* **129**, 327 (1994).
- [240] T. Ohno, H. Alloul, P. Mendels, G. Collin y J.F. Marucco. *J.Magn.Mag.Mat.* **90-91**, 657 (1990).
- [241] C. Picard y P. Gerdanian. *Solid State Commun.* **87**, 775 (1993).
- [242] V. Ya. Yaskolko, L.N. Oster y K.M. Mukimov. *Phys. Stat. Sol. (a)* **123**, K35 (1991).
- [243] G. Cannelli, R. Cantelli, F. Cordero y F. Trequattrini. *Supercond. Sci. Technol.* **5**, 247 (1992).
- [244] A.R. Anderson, M. Murakami y G.J. Russell. *Supercond. Sci. Technol.* **11**, 1143 (1998).
- [245] L.N. Pal-Val, P.P. Pal-Val, V.D. Natsik y V.I. Dotsenko. *Solid State Commun.* **81**, 761 (1992).
- [246] R. Gross y D. Koelle. *Rep. Prog. Phys.* **57**, 651 (1994) y referencias contenidas en este trabajo.
- [247] M. Iwabuchi, T. Fuji, y T. Kobayashi. *Jpn. J. Appl. Phys.* **32**, L491 (1993).
- [248] L.O. Bubulac y W.E. Tennant. *Appl. Phys. Lett.* **52**, 1255 (1988).
- [249] G. Panin y E. Yakimov. *Semicond. Sci. Technol.* **7**, A150 (1992).
- [250] D.B. Holt, B. Raza y A. Wojcik. *Mater. Sci. Eng. B* **42**, 14 (1996).
- [251] E. Ziegler, W. Siegel, H. Blumtritt y O. Breitenstein. *Phys. Stat. Sol. (a)* **72**, 593 (1982).

- [252] J. Palm. *J. Appl. Phys.* **74**, 1169 (1993).
- [253] G.J. Russell, M.J. Robertson, B. Vincent y J. Woods. *J. Mater. Sci.* **15**, 939 (1980).
- [254] N.A. Khan, M. Zafar Iqbal y N. Baber. *Solid State Commun.* **92**, 607 (1994).
- [255] P. Gerdanian y C. Picard. *J. Phys. Chem. Solids* **59**, 229 (1998).
- [256] G. Cannelli, R. Cantelli, F. Cordero y M. Ferretti. *Solid State Commun.* **68**, 323 (1988).
- [257] Z. Çelik-Butler, P.C. Shan, D.P. Butler, A. Jahanzeb, C.M. Travers, W. Kula y R. Sobolewski. *Solid-State Electronics* **41**, 895 (1997).
- [258] J. Hennessy y P. McDonald. *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 1127 (1990).
- [259] J. Bajaj, W.E. Tennant, R. Zucca y S.J.C. Irvine. *Semicond. Sci. Technol.* **8**, 872 (1993).
- [260] H.V. Ram Babu y D. Atchuta Rao. *Geophysics* **53**, 1126 (1988).
- [261] G.N. Panin y E.B. Yakimov. *J. Phys. IV, Colloq. C* **6**, 181 (1991).
- [262] N. Chandrasekhar, O.T. Valls y A.M. Goldman. *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1079 (1993).
- [263] G. Bertsche, W. Clauss y D.P. Kern. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 3632 (1996).
- [264] J. Boneberg, M. Böhmisch, M. Ochmann y P. Leiderer. *Appl. Phys. Lett.* **71**, 3805 (1997).
- [265] J. Burger, M. Lippert, W. Dorsch, P. Bauer y G. Saemann-Ischenko. *Appl. Phys. A* **58**, 49 (1994).
- [266] L.E. van de Leemput, P.J. van Bentum, F.A. Driessen, J.W. Gerritsen, H. Van Kempen, L.W. Schreurs y P. Bennema. *J. Microsc.* **152**, 103 (1988).
- [267] D.N. Davydov, A. Quivy, P. Diko, R. Deltour, M. Mehbod y M. Ye. *Solid State Commun.* **86**, 267 (1993).
- [268] H.W. Zandbergen, P. Groen, G. van Tendeloo, J. van Landuyt y S. Amelinckx. *Solid State Commun.* **66**, 397 (1988).
- [269] C.K. Shih, R.M. Feenstra y G.V. Chandrashekar. *Phys. Rev. B* **43**, 7913 (1991).
- [270] S.J. Pennycook, M.F. Chisholm, D.E. Jesson, R.M. Feenstra, S. Zhu, X.Y. Zheng y D.J. Lowndes. *Physica C* **202**, 1 (1992).
- [271] M. Matsubara, T. Morishita e I. Hirabayashi. *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1868 (1994).
- [272] T. Haage, Q.D. Jiang, M. Cardona, H.-U. Habermeier y J. Zegenhagen. *Appl. Phys. Lett.* **68**, 2427 (1996).
- [273] J. van der Hoek, P. van der Eerden y P. Bennema. *J. Cryst. Growth* **56**, 108 (1982).
- [274] J. Summhammer, K. Kundzins, G. Samadi, R.M. Scalk, H.W. Weber, S. Proyer, E. Stangl y D. Bäuerle. *Physica C* **242**, 127 (1995).

- [275] J.R. Sheats y P. Merchant. *Appl. Phys. Lett.* **62**, 99 (1993).
- [276] B. Susla, R. Czajka, W.S. Gordon, S. Szuba y J. Rauluszkiewicz. *Mat. Sci. Eng. A* **217/218**, 419 (1996).
- [277] P. Mallet, D. Roditchev, W. Sacks, D. Défourneau y J. Klein. *Phys. Rev. B* **54**, 13324 (1996).
- [278] S. Kaneko, N. Nishida, K. Mochiku y K. Kadowaki. *Physica C* **298**, 105 (1998).
- [279] H.L. Edwards, D.J. Derro, A.L. Barr, J.T. Market y A.L. de Lozanne. *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1387 (1995); *J. Vac. Sci. Technol. B* **14**, 1217 (1996).
- [280] C.J. Chen y C.C. Tsuei. *Solid State Commun.* **71**, 33 (1989).
- [281] M.F. Yan, R.L. Barns, H.M. O'Brian, P.K. Gallagher, R.C. Sherwood y S. Jin. *Appl. Phys. Lett.* **51**, 532 (1987).
- [282] C.K. Shih, R.M. Feenstra, J.R. Kirtley y G.V. Chandrashekar. *Phys. Rev. B* **40**, 2682 (1989).
- [283] Z. Zhang y C.M. Lieber. *Phys. Rev. B* **46**, 5845 (1992).
- [284] S.B. Samanta, P.K. Dutta, V.P. Awana y A.V. Narlikar. *Europhys. Lett.* **16**, 391 (1991).
- [285] H.S. Hybertsen y L.F. Mattheis. *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1661 (1988).
- [286] S. Massida, J. Yu, A.J. Freeman, H. Krakauer y W.E. Pickett. *Phys. Rev. Lett.* **60**, 1665 (1988).
- [287] C.G. Olson, R. Liu, A.B. Yang, D.W. Lynch, A.J. Arko, R.S. List, B.W. Veal, Y.C. Chang, P.Z. Jiang y A.P. Paulikas. *Science* **245**, 731 (1989).
- [288] B.O. Wells, Z.X. Shen, D.S. Dessau, W.E. Spicer, C.G. Olson, D.B. Mitzi, A. Kapitulnik, R.S. List y A. Arko. *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3056 (1990).
- [289] J.F. Jia, K. Inoue, Y. Hasegawa, W.S. Yang y T. Sakurai. *Phys. Rev. B* **58**, 1193 (1998).
- [290] Z. Zhang, C.M. Lieber, D.S. Ginley, R.J. Baughmann y B. Morosin. *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 1009 (1991).
- [291] Z. Zhang, C.-C. Chen y C.M. Lieber. *Phys. Rev. B* **45**, 987 (1992).
- [292] J.F. Jia, Y. Hasegawa, T. Sakurai y H. Zhang. *Solid State Commun.* **105**, 533 (1998).
- [293] W.G. Park, S.A. Nepijko, A. Fanelisa, E. Kisker, L. Winkeler y G. Güntherodt. *Solid State Commun.* **91**, 655 (1994).

- [294] I. Heyvaert, E. Osquiguil, C. van Haesendock e Y. Bruynseraede. Appl. Phys. Lett. **61**, 111 (1992).
- [295] G. Bertsche, W. Clauss, F.E. Prins y D.P. Kern. J. Vac. Sci. Technol. B **16**, 2833 (1998).
- [296] J. Boneberg, M. Böhmisch, M. Ochmann y P. Leiderer. Appl. Phys. Lett. **71**, 3805 (1997).
- [297] K. Terashima, M. Kondoh, Y. Takamura y H. Komaki. Appl. Phys. Lett. **59**, 644 (1991).
- [298] H.J. Mamin, P.H. Guethner y D. Rugar. Phys. Rev. Lett. **65**, 2418 (1990).
- [299] U. Geyer, G. Von Minnigerode y H.-U. Krebs. J. Appl. Phys. **76**, 7774 (1994).
- [300] S. Kondo, M. Lutwyche e Y. Wada. Appl. Surf. Sci. **75**, 39 (1994).
- [301] L.L. Kazmerski. Surf. Sci. Rep. **19**, 168 (1993).
- [302] A. Bernds, K. Löhnert y E. Kubalek. J. de Phys. Colloq. C **6**, 181 (1984).
- [303] J.D. Russell, D.C. Halls y C. Leach. Acta Mater. **44**, 2431 (1996).
- [304] D.A. Bonnell y D.R. Clarke. J. Am. Ceram. Soc. **71**, 629 (1988).
- [305] G.S. Rohrer y D.A. Bonnell. J. Am. Ceram. Soc. **73**, 3026 (1990).
- [306] G.S. Rohrer y D.A. Bonnell. J. Vac. Sci. Technol. B **9**, 783 (1991).
- [307] F. Greuter y G. Blatter. Semicond. Sci. Technol. **5**, 111 (1990).
- [308] U. Schwing y B. Hoffmann. J. Appl. Phys. **57**, 5372 (1985).
- [309] R. Einzinger. Appl. Surf. Sci. **1**, 329 (1978).
- [310] F.A. Kroger. *Chemistry of Imperfect Crystals*, Wiley, New York, Vol. 2, p. 752 (1974).
- [311] J.T.C. van Kemenade y R.K. Eijnhoven. J. Appl. Phys. **50**, 938 (1979).
- [312] G.E. Pike y C.H. Seager. J. Appl. Phys. **50**, 3414 (1979).
- [313] T.K. Gupta y W.G. Carlson. J. Mater. Sci. **20**, 3847 (1985).
- [314] D.A. Bonnell, I. Solomon, G.S. Rohrer y C. Warner. Acta Metall. Mater. **40**, S161, (1992).
- [315] W.G. Morris. J. Vac. Sci. Technol. **13**, 926 (1976).
- [316] V.S. Edelman, L.K. Fionova, L.E. Polyak, G.A. Stepanyan, A.P. Volodin y E.A. Stepantsov. Phys. Stat. Sol. (a) **123**, 193 (1991).
- [317] P. Koschinski, V. Dworak y L.J. Balk. Scanning Microscopy **8**, 175 (1994).
- [318] E. Sonder, M.M. Austin y D.L. Kinser. J. Appl. Phys. **54**, 3566 (1983).
- [319] G.S. Rohrer y D.A. Bonnell. Surf. Sci. **247**, L195 (1991).

[320] H. Moormann, D. Kohl y G. Heiland. Surf. Sci. **80**, 261 (1979).

[321] Y.R. Wang y C.B. Duke. Surf. Sci. **192**, 309 (1987).