

## FOTORRESPUESTA DE PELÍCULAS DELGADAS DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ DOPADAS CON PLATA

J. H. Ballesteros<sup>1</sup>, D. Giratá<sup>1</sup>, W. Lopera<sup>1</sup>, G. Bolaños<sup>2</sup>, J. Osorio<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Física, Universidad de Antioquia, A. A. 1226, Medellín, Antioquia

<sup>2</sup>Departamento de Física, Universidad del Cauca, Calle 5 No. 4-70, Popayán, Cauca

<sup>3</sup>Departamento de Física, Universidad del Valle, A. A. 25360, Cali, Valle

### RESUMEN

Usando un método de pulverización catódica de a altas presiones de oxígeno, se depositaron “in situ” películas delgadas del sistema  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (YBCO) e  $\text{YBCO}+5\% \text{ Ag}$ , con diferentes contenidos de oxígeno, sobre sustratos de  $\text{SrTiO}_3$  (100). Las películas se irradiaron con luz láser de una longitud de onda de 632.8 nm, a temperatura ambiente. Los cambios de la resistencia eléctrica causados por la iluminación indican que existen efectos de fotoconductividad persistente, seguramente debidos al hecho de que los electrones pueden ser atrapados en las cadenas de Cu-O de acuerdo con el modelo de captura inducida de vacancias, y efectos ocasionados probablemente por la modificación de las propiedades físicas de las fronteras de grano al incluir la plata.

### ABSTRACT

Using a dc sputtering method at high oxygen pressures we have deposited  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (YBCO) and  $\text{YBCO}+5\% \text{ Ag}$  thin films, with different oxygen content, on  $\text{SrTiO}_3$  (100). These films were illuminated with 632.8 nm laser light, at room temperature. The change of the electrical resistance caused by illumination indicates the presence of two effects: First, the persistent photoconductivity effect (PPC), that can be due to trapping of electrons in the Cu-O chains through the photoinduced vacancy capture mechanism, and second, effects by the change of the grain boundaries properties by Ag doping.

### INTRODUCCIÓN

La conductividad eléctrica, la susceptibilidad magnética y la temperatura crítica en el sistema  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (YBCO) dependen del contenido de oxígeno. Cambios similares se observan cuando se iluminan estas películas delgadas con luz visible. Este efecto se conoce como fotoconductividad persistente [1-5]. La adición de plata, entre el 5 y el 20 % en peso, en monocristales o en películas delgadas de YBCO mejora la microestructura, las propiedades superconductoras y del estado normal [6]; obteniéndose las mejores propiedades para una adición del 5 % en peso de Ag, para la cual la densidad de corriente crítica aumenta desde  $1 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$  hasta  $5 \times 10^6 \text{ A/cm}^2$ , a 77 K, y la resistividad disminuye desde  $600 \mu\Omega/\text{cm}$  hasta  $390 \mu\Omega/\text{cm}$ , a temperatura ambiente [7].

En este trabajo presentamos el efecto de iluminar, con luz láser de He-Ne, películas delgadas deficientes en oxígeno de YBCO e  $\text{YBCO}+5\% \text{ Ag}$ , preparadas sobre sustratos de  $\text{SrTiO}_3$  (100), por medio de la técnica de pulverización catódica dc. La fotorrespuesta se observa a partir de las medidas de la resistencia en función del tiempo, al iluminar, con luz continua y obturada a una frecuencia de 75 Hz. Estos resultados se comparan con medidas previas realizadas sobre muestras no dopadas [5].

**MÉTODO EXPERIMENTAL**

Las películas delgadas de YBCO e YBCO+5% Ag fueron crecidas sobre sustratos de SrTiO<sub>3</sub>, con espesores de 150 y 200 nm, mediante la técnica de pulverización catódica dc a altas presiones de oxígeno, a 3.7 mbar, y a una temperatura de 880°C. Para obtener el contenido de oxígeno deseado en las películas de YBCO+5% de Ag, se realizó un recocido “in situ” siguiendo el diagrama de fases composicional presión-temperatura, de Gallagher [8].

Para el caso de una muestra con un contenido de oxígeno de 6.5, se aumentó la temperatura del horno desde 880 °C hasta 1000 °C con una rata de 20 °C/ min, luego se incrementó la presión de oxígeno desde 3.7 mbar hasta 100 mbar, durante una hora. Posteriormente se disminuyó la temperatura hasta 900°C, 800°C y 700°C, a ratas de 5°C/min, realizando recocidos durante una hora en cada una de estas temperaturas y a presiones de oxígeno de 20, 5 y 0.7 mbar respectivamente. Por último, la temperatura se disminuye hasta la temperatura ambiente, a una tasa de 10°C/min, con una presión del orden de 10<sup>-1</sup> mbar. El análisis de las propiedades eléctricas y de la fotorrespuesta de las películas delgadas de YBCO e YBCO+5% Ag se hizo por medio de medidas de la resistividad eléctrica en función de la temperatura y del tiempo. Las medidas de la resistividad se realizaron usando el método de las cuatro puntas.

**RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

En la figura 1 se muestra la resistividad como función de la temperatura para películas de YBCO e YBCO+5% de Ag. La temperatura crítica es de 90 K y se observa una disminución de la resistividad en el estado normal en la muestra dopada con Ag. La estequiometría y la temperatura crítica son independientes de que la muestra sea dopada o no, debido a que la plata no entra en la red sino que llena los espacios intergranulares sin sustitución, modificando las propiedades de la frontera de grano, sin difundirse dentro de los granos [9]. Además la interfase YBCO-Ag es no reactiva [10].

En la figura 2 se presenta la resistencia eléctrica normalizada a 100K en función de la temperatura de tres películas delgadas de YBCO+5% de Ag, con diferentes contenidos de oxígeno. Las curvas a y b, corresponden a muestras superconductoras: sin desoxigenar y con un contenido de oxígeno aproximadamente de 6.5, con temperaturas críticas de 90 K y 38 K respectivamente. La curva c corresponde a una muestra que presenta un comportamiento metálico para temperaturas mayores de 80K y semiconductor por debajo de este valor. El contenido de oxígeno es de aproximadamente 6.35. Las curvas son similares a las obtenidas para películas delgadas desoxigenadas sin dopar [3, 11], siguiendo también el diagrama de fases de Gallagher [8].

Al iluminar la película de YBCO+5% de Ag, con un contenido de oxígeno de 6.35 y resistencia en oscuro de 403.7 Ω, se encontró que el comportamiento de la resistencia eléctrica era similar a la observada en muestras sin dopar [1-5], desde el inicio de la iluminación hasta llegar a la saturación. Sin embargo, cuando se continúa iluminando, la resistencia de las muestras dopadas con plata comienza a aumentar en una relación

lineal. Al cesar la iluminación, la muestra aumenta su resistencia mas rápidamente, empezando el proceso de relajación.

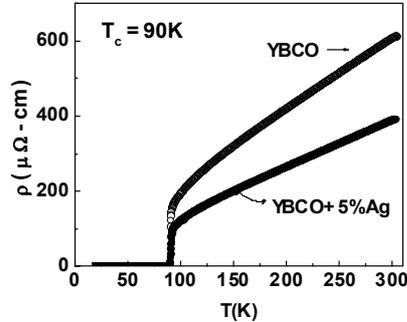


Fig. No.1. Resistividad vs. temperatura en películas de YBCO e YBCO +5% de Ag, con  $x \approx 0$ .

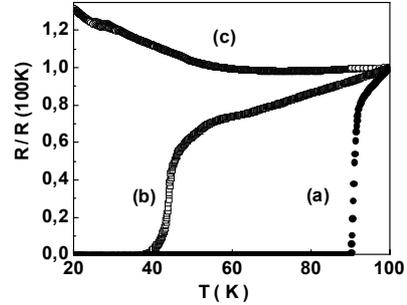


Fig. No. 2. Resistencia normalizada a 100K vs. temperatura de películas de YBCO+5% de Ag, a)  $x \approx 0$ , b)  $x \approx 0.5$  y c)  $x \approx 0.65$ .

El análisis de la fotorrespuesta se realiza calculando dos cantidades: la conductividad relativa fotoinducida,  $\frac{\Delta\sigma(t)}{\sigma_{OSC}}$ , que nos da la medida de la magnitud de la fotoconductividad persistente, en donde  $\Delta\sigma(t) = \sigma(t) - \sigma_{OSC}$  es el cambio de conductividad medido con respecto al valor antes de iluminar,  $\sigma_{osc}$ ; y el cambio de la

conductividad durante la excitación y la relajación,  $\frac{\Delta\sigma_{\infty}(t)}{\Delta\sigma_{\infty}(0)} \equiv \frac{\sigma(t) - \sigma(\infty)}{\sigma(0) - \sigma(\infty)}$ , que se

ajusta fenomenológicamente de acuerdo con la expresión de Kohlrausch [1], dada por la ecuación:  $\frac{\Delta\sigma_{\infty}(t)}{\Delta\sigma_{\infty}(0)} = \exp\left[-\frac{t}{\tau}\right]^{\beta}$  cuando se presenta el efecto de fotoconductividad

persistente. En donde  $\sigma(0)$  es la conductividad inicial,  $\sigma(\infty)$  es la conductividad de saturación,  $\beta$  es el parámetro de dispersión y  $\tau$  es el tiempo de excitación o relajación.

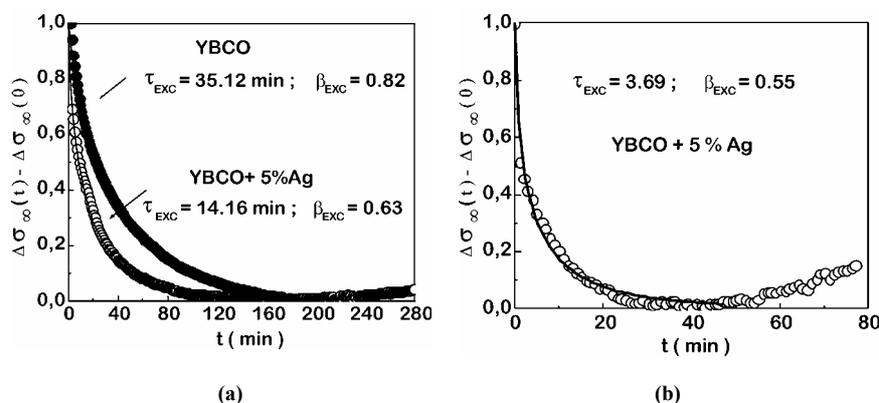
A un mismo tiempo de iluminación le corresponde una misma dosis fotónica, ya que la longitud de onda e intensidad de excitación son las mismas para todas las medidas. En el YBCO,  $\beta$  y  $\tau$  dependen del contenido de oxígeno, de la temperatura [1, 5, 12] y como se describe a continuación, estos parámetros también cambian al adicionarle plata.

Los valores de  $\frac{\Delta\sigma(t)}{\sigma_{OSC}}$  calculados después de iluminar una película delgada de

YBCO+5% de Ag, con un contenido de oxígeno de 6.35, durante 60 minutos, de manera continua y obturada a una frecuencia de 75 Hz son 0.07 y 0.01 respectivamente. Estos valores son menores que los obtenidos para el caso de la película sin dopar, que fue de 0.09, indicando que la plata disminuye la magnitud de la fotoconductividad persistente para ambos casos, debido posiblemente a que la presencia de plata disminuye la probabilidad de captura de electrones y de transporte de huecos en los

planos de conducción, hasta llegar a la saturación, después de la cual se favorece la recombinación de pares electrón-hueco, magnificándose este efecto cuando el YBCO+5% de Ag se ilumina intermitentemente.

Los valores de los parámetros de dispersión y los tiempos de excitación se obtienen de las curvas de ajuste con la ecuación de Kohlrausch mostrados con líneas continuas en la figuras 3a y 3b. Las curvas dibujadas con los círculos corresponden a las fotorrespuestas de las muestras dopadas con plata, iluminada continuamente (Fig.3a) y con iluminación obturada a una frecuencia de 75 Hz (Fig.3b). Estas curvas tienen un comportamiento similar a la de la muestra sin dopar (cuadrados Fig.3a) hasta llegar a la saturación. Sin embargo, después de la saturación se presenta una desviación debido a que la resistencia eléctrica comienza a aumentar en una relación lineal.



**Fig. No. 3.** Exceso de conductividad fotoinducida de YBCO con un contenido de oxígeno de 6.35. (a) YBCO e YBCO +5%Ag, iluminadas continuamente y (b) YBCO +5%Ag, mientras se ilumina intermitente a 75 Hz. La línea continua es el ajuste con la ecuación de Kohlrausch.

Cuando las muestras se iluminaron continuamente: para YBCO, en el proceso de excitación se obtuvieron los siguientes valores de los tiempos de excitación y de los parámetros de dispersión:  $\tau_{\text{EXC}} = 35,12$  min,  $\beta_{\text{EXC}} = 0,82$  y para el proceso de relajación se hallaron tiempos de relajación y los parámetros de dispersión:  $\tau = 133,82$  min,  $\beta = 0,84$  y para YBCO+5% de Ag,  $\tau_{\text{EXC}} = 14,16$  min,  $\beta_{\text{EXC}} = 0,63$ , ver figura 3a. y en el proceso de relación  $\tau = 153,84$  min,  $\beta = 1,0$ . Cuando la iluminación es obturada a una frecuencia de 75 Hz, para YBCO+5% de Ag se obtiene:  $\tau_{\text{EXC}} = 3,69$  min y  $\beta_{\text{EXC}} = 0,55$ , ver figura 3b. De estos valores se concluye que los tiempos de excitación son menores para las muestras de YBCO con plata, en cambio, el tiempo de relajación, es mayor comparándolas con los valores para el YBCO. Esto indica que la plata en el YBCO permite una fotorrespuesta más rápida y el efecto persiste por más tiempo, después de apagar la luz. Sin embargo, es muy importante analizar el comportamiento anormal de la fotoconductividad después de la saturación probablemente debido a que se establece una competencia entre los efectos de la fotoconductividad persistente, que pueden ser ocasionados por el atrapamiento de los electrones en las vacancias de oxígeno de las cadenas de Cu-O, de acuerdo con el mecanismo de captura inducida de vacancias [4, 5],

y los efectos debidos a que la plata llena los espacios intergranulares sin sustitución, modificando las propiedades físicas de las fronteras de grano.

### CONCLUSIONES

El análisis de la fotorrespuesta permite concluir que las muestras con plata en comparación con las no dopadas presentan un menor efecto de fotoconductividad persistente y menores tiempos de excitación (mayor rapidez de respuesta). Además, se observó que el efecto de fotoconductividad persiste por mas tiempo en las muestras dopadas. Aunque los resultados ajustan muy bien con el mecanismo de atrapamiento de los electrones por las vacancias de oxígeno en las cadenas de Cu-O se encontró un comportamiento anómalo después de la saturación, seguramente debido a las modificaciones que induce la plata en las propiedades físicas de la frontera de grano.

### AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por el CODI de la Universidad de Antioquia, proyecto IN 305CE. Quiero agradecer al profesor Pedro Prieto por sus comentarios.

### REFERENCIAS

- [1]. V. I. Kudinov, I. L. Chaplygin, A. I. Kirilyuk, N. M. Kreines, R. Laiho, E. Lähderanta, and C. Ayache, *Phys. Rev. B* **47**, 9017 (1993).
- [2]. G. Nieva, E. Osquiguil, J. Guimpel, M. Maenhoudt, B. Wuyts, Y. Bruyn Seraede, M. B. Maple, and I. K. Schuller, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2139 (1992).
- [3]. J. Hasen, D. Lederman, I. K. Schuller, V. Kudinov, M. Maenhoudt and Y. Bruynseraede; *Phys. Rev. B* **51**, 1342 (1995).
- [4]. D. Giratá, B. Arenas, R. Hoyos, J. Osorio, M. E. Gómez, J. Heiras and P. Prieto; *Physica C* **228-287**, 671 (1997).
- [5]. D. Giratá, B. Arenas, J. Osorio, G. Pérez, M. E. Gómez, P. Prieto; *Revista Colombiana de Física*, **30**, 359 (1998).
- [6]. J. Jung, M. K. A Mohamed, S. C. Cheng and J. P. Frank; *Phys. Rev. B*, **42**, 6168 (1990).
- [7]. G. Bolaños, E. Baca, J. Osorio and P. Prieto. *Phys. Stat. Sol. (b)*, **220**, 517 (2000).
- [8]. P. K. Gallagher, *Advanced Ceramic Materials* **2**, 632 (1987)
- [9]. F. Deslandes, B. Raveau, P. Dubots and D. Legat; *Solid State Commun*, **71**, 401 (1989).
- [10]. R. Pinto, P. R. Apte, S. P. Pal and D. Kumar, *Physica C*, **207**, 13 (1993).
- [11]. D. Giratá, M. E. Gómez, P. Prieto; *Revista Colombiana de Física*, **30**, 363 (1998)
- [12]. D. Giratá, Tesis de doctorado (1997).