



Universidad
Zaragoza

Trabajo Fin de Máster

Fabricación de películas delgadas superconductoras
de $YBa_2Cu_3O_7$ mediante un método químico de
disolución

Fabrication of superconducting $YBa_2Cu_3O_7$ thin films
by a chemical solution method

Autor

Eduardo Arcos García

Directores

Antonio Badía Majós

Irene Lucas del Pozo

ESCUELA DE INGENIERÍA Y ARQUITECTURA
2019

ÍNDICE GENERAL

1. Introducción	1
1.1. Descubrimiento de la superconductividad	1
1.2. Propiedades macroscópicas de los materiales superconductores	2
1.3. Parámetros básicos de la superconductividad	4
1.4. Tipos de materiales superconductores	4
1.5. Evolución histórica de los materiales superconductores	6
1.6. Óxidos superconductores	7
1.6.1. Cupratos	7
1.6.2. YBaCuO	8
1.7. Aplicaciones de la superconductividad	9
1.7.1. Imanes superconductores	9
1.7.2. Líneas de transmisión eléctrica	11
1.7.3. La arquitectura de los cables de 2G-YBCO	11
1.7.4. Circuitos microelectrónicos	12
2. Técnicas experimentales	13
2.1. Métodos de deposición de películas delgadas	13
2.1.1. Deposición asistida por polímeros	14
2.2. Caracterización estructural	18
2.2.1. Difracción de rayos X	18
2.2.2. Reflectividad de rayos X	20
2.3. Microscopía electrónica de barrido	22
2.4. Caracterización eléctrica	23
3. Resultados experimentales	27
3.1. Preparación de las muestras	27
3.1.1. Preparación de las soluciones	27
3.1.2. Filtración de las soluciones	29
3.1.3. Preparación de la mezcla final	30

3.1.4. Preparación del sustrato	31
3.1.5. Deposición de la película polímero-metal sobre el sustrato	32
3.1.6. Tratamiento térmico	34
3.2. Crecimiento y propiedades estructurales	36
3.2.1. Estructura cristalina	37
3.3. Transición superconductora	41
3.4. Resultados SEM	43
3.5. Comparación con resultados anteriores	47
4. Conclusiones	49
4.1. Conclusiones	49
Bibliografía	51

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. DESCUBRIMIENTO DE LA SUPERCONDUCTIVIDAD

La superconductividad fue descubierta en el año 1911 por *Heike Kamerlingh Onnes* en Leiden (Países Bajos), justo tres años después de haber conseguido licuar helio por primera vez. De esta manera obtuvo una técnica la cual le permitía refrigerar materiales a temperaturas de unos pocos grados Kelvin.

Kamerlingh Onnes observó que la resistencia eléctrica de varios metales como el mercurio, plomo y estaño desaparecía completamente por debajo de una temperatura crítica, T_c , que es característica del material.

En particular se centró en el estudio del comportamiento eléctrico del mercurio debido a que éste es líquido a temperatura ambiente y mediante un proceso de destilación podía obtener una muestra de gran pureza. *Onnes* se dió cuenta de que para observar las propiedades eléctricas verdaderas a baja temperatura debía evitar los efectos creados por las impurezas en los metales, dado que originalmente empezó sus estudios empleando platino y oro y notó que las impurezas que quedaban en estos materiales, incluso después de una cuidadosa preparación, estaban sesgando sus observaciones.

Onnes observó que el mercurio que estaba estudiando cuando se encontraba en fase líquida a 273,15 K poseía una resistencia de $172,7\Omega$ mientras que en estado sólido a 234,35 K ésta era de $39,7\Omega$. Cuando bajaba de 4,3 K la resistencia experimentaba un salto abrupto siendo ésta de $0,084\Omega$. Aproximadamente a la temperatura de 4,2 K era imposible medir resistencia en la muestra. Esto se puede ver en la figura 1.1(b).

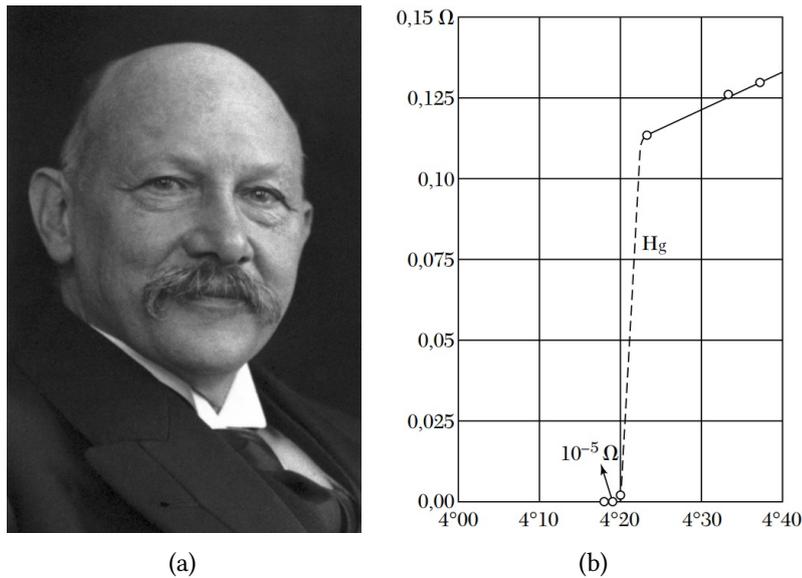


Figura 1.1: (a) Kamerlingh Onnes, (b) curva R vs T que obtuvo del experimento con mercurio [1].

1.2. PROPIEDADES MACROSCÓPICAS DE LOS MATERIALES SUPERCONDUCTORES

Al poco tiempo pasado del descubrimiento fenomenológico de la superconductividad, se comprendieron rápidamente dos propiedades básicas a nivel macroscópico que presentaban los materiales superconductores.

- **Resistividad nula, $\rho = 0$**

Si a una estructura cristalógicamente perfecta (un material puro sin impurezas) se le empieza a hacer fluir una corriente (que es lo mismo que darles a los electrones de conducción momento neto en la dirección de la corriente), ésta no experimentará resistencia alguna. Sin embargo, algún fallo en la periodicidad de la estructura cristalina dispersa la onda del electrón induciendo resistencia eléctrica. A temperaturas por encima del cero absoluto los átomos están vibrando y son desplazados de sus posiciones de equilibrio; además, átomos extraños u otro tipo de defectos distribuidos aleatoriamente pueden interrumpir la periodicidad perfecta. Tanto las vibraciones térmicas como las impurezas o imperfecciones dispersan los electrones de conducción en movimiento y generan resistencia eléctrica.

Cuando la temperatura disminuye, las vibraciones térmicas de los átomos disminuyen y los electrones de conducción se dispersan con menos frecuencia. La disminución de la resistencia es lineal hasta una temperatura característica por debajo de la cual la resistencia disminuye progresivamente con menos rapidez a medida que baja la

temperatura. Para un metal perfectamente puro, donde el movimiento de los electrones solo se ve impedido por las vibraciones térmicas de la red, la resistividad debe acercarse a cero a medida que la temperatura se reduce a 0 K. Sin embargo, cualquier muestra real de metal no puede ser perfectamente pura y contendrá algunas impurezas, por lo que los electrones, además de ser dispersados por las vibraciones térmicas de los átomos de la red, son dispersados por las impurezas, y esta dispersión de impurezas es más o menos independiente de la temperatura. Como resultado, hay una cierta *resistividad residual* (ρ_0) que permanece incluso a las temperaturas más bajas, siendo esta mayor cuanto más impuro sea el material, esto se puede ver en la figura 1.2. Esto es lo que esperaba K. Onnes y obtuvo los resultados de la figura 1.1(b).

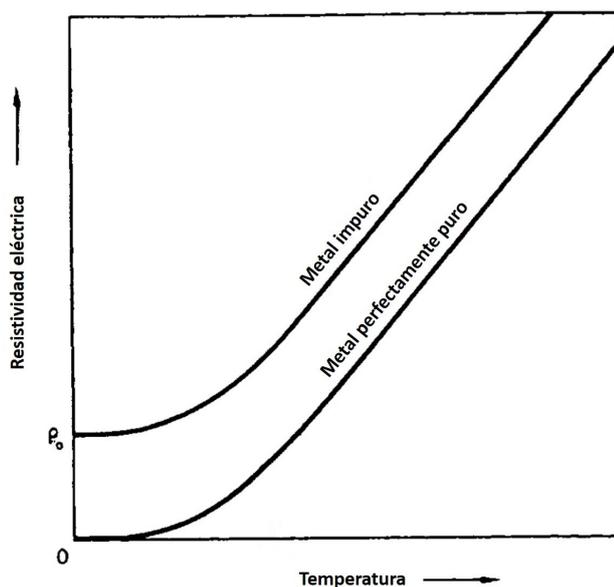


Figura 1.2: Variación de la resistencia del metal con la temperatura [2].

■ Expulsión del campo magnético

Cuando un superconductor es sumergido en el seno de un campo magnético no muy intenso y que esta en equilibrio térmico a una temperatura menor a la crítica, se inducen unas corrientes de apantallamiento que circulan a lo largo de toda la superficie generando un campo magnético que anula al aplicado externamente, ver figura 1.3. Esto provoca que el superconductor se convierta en un material diamagnético perfecto cancelando todo su flujo interior ($B = 0$), incluso después de haber sido enfriados en presencia de campo. Este fenómeno fue descubierto en 1933 y se le conoce como efecto Meissner-Ochsenfeld. Este efecto no es una consecuencia directa de la resistividad nula, sino una propiedad adicional de los superconductores.

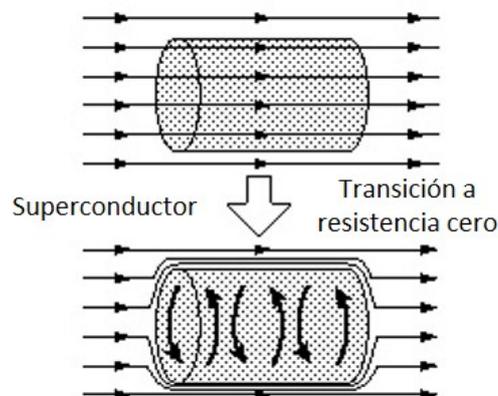


Figura 1.3: Efecto Meissner-Ochsenfeld.

1.3. PARÁMETROS BÁSICOS DE LA SUPERCONDUCTIVIDAD

- **Temperatura crítica, T_c**

La temperatura a la que un material pierde su resistencia eléctrica pasando del estado normal al estado superconductor en ausencia de campo magnético aplicado se denomina temperatura de transición en campo cero o temperatura crítica (T_c).

- **Densidad de corriente crítica, J_c**

Para que un material se mantenga en el estado superconductor el momento de los electrones no debe exceder un cierto valor. Existe un límite llamado densidad de corriente crítica (J_c) por encima del cual se destruye la superconductividad.

- **Campo crítico, H_c**

Un superconductor se comporta como un material diamagnético perfecto cuando está sumergido en un campo magnético dado que surgen corrientes que circulan por la superficie de éste que anulan el flujo en el interior (efecto Meissner-Ochsenfeld). Si se aumenta la intensidad del campo magnético aplicado las corrientes en la superficie del superconductor también lo harán para mantener el diamagnetismo perfecto. Existe un valor de campo magnético lo suficientemente grande para generar unas corrientes superficiales en el superconductor que alcancen la densidad de corriente crítica destruyendo el estado superconductor y dejando pasar al campo magnético aplicado dentro del material. A este valor de campo magnético a partir del cual el material deja de ser superconductor se le llama campo magnético crítico (H_c). El campo crítico varía con la temperatura según la ley fenomenológica de la ecuación 1.1 de tipo parabólico [3, 4] representada en la figura 1.4(a).

$$H_c = H_0 \left(1 - \frac{T^2}{T_c^2} \right) \quad (1.1)$$

1.4. TIPOS DE MATERIALES SUPERCONDUCTORES

- **Superconductores de tipo I**

En los denominados superconductores de tipo I o superconductores blandos existe un único campo magnético crítico H_c que es capaz de destruir la superconductividad en una transición de estado brusca. Esto es lo que se ha descrito en el párrafo anterior. La mayoría de los superconductores presentan este comportamiento siendo materiales elementales. Poseen campos críticos pequeños del orden de unos centenares de Gauss (0,01-0,1T), lo cual los hace invisibles para aplicaciones industriales a gran escala. Muestran una curva sencilla de magnetización tal y como se puede observar en la

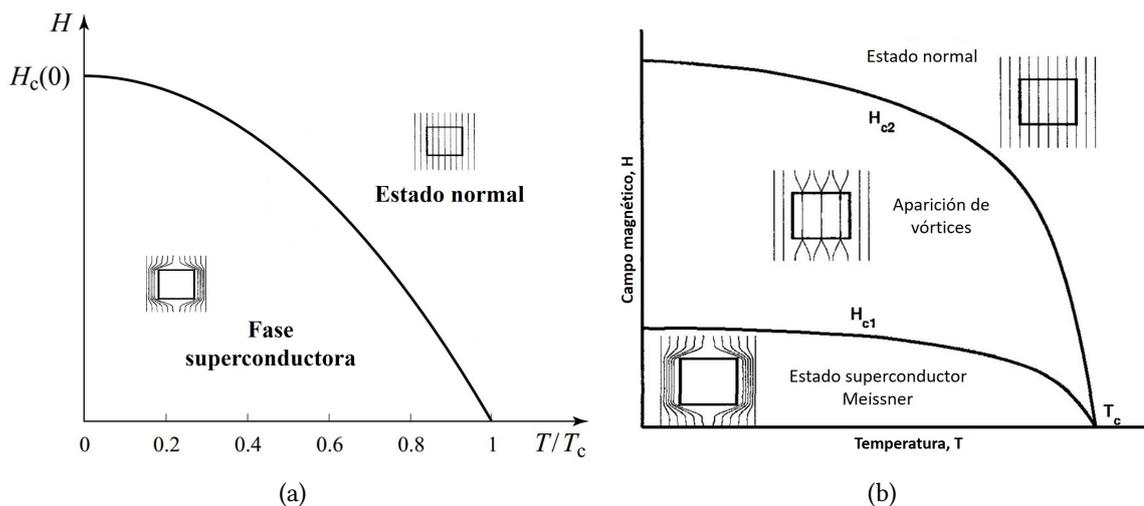


Figura 1.4: Diagrama de fases superconductoras, (a) tipo I, (b) tipo II [5].

figura 1.4(a). Las temperaturas de transición de estos elementos están típicamente por debajo de los 10 K; ejemplos son el mercurio, el plomo, el aluminio o el niobio.

■ Superconductores de tipo II

Los superconductores de tipo II fueron descubiertos en 1930 por *Wander Johannes de Haas* y *J. Voogd*. Estos materiales suelen ser aleaciones de metales o compuestos cristalinos con valores elevados de resistividad eléctrica en el estado normal, temperaturas de transición en el rango 10-23 K y campos críticos de hasta 30T.

Como característica esencial, para estos materiales existe un campo crítico H_{c1} por debajo del cual el material es superconductor completamente mientras que por encima de éste el campo aplicado penetra parcialmente en el superconductor en forma de líneas de flujo llamadas vórtices. Conforme aumenta el campo magnético externo desde H_{c1} van penetrando cada vez más líneas de flujo magnético en el superconductor hasta que se alcanza un nuevo valor crítico del campo aplicado H_{c2} , a partir de este momento se destruye totalmente la superconductividad. Esto se puede ver en la figura 1.4(b).

Son muchas las ventajas de los superconductores de tipo II frente al los de tipo I dado que soportan corrientes y campos magnéticos más altos y presentan temperaturas de transición más elevadas. Por consiguiente, son de mayor interés para aplicaciones industriales.

1.5. EVOLUCIÓN HISTÓRICA DE LOS MATERIALES SUPERCONDUCTORES

Han pasado más de cien años desde que fue descubierta la superconductividad y desde entonces no se ha parado de investigar y descubrir nuevos materiales superconductores con temperaturas críticas cada vez más elevadas como se puede ver en la figura 1.5. Este hecho ha supuesto la posibilidad de dejar de emplear helio líquido para el enfriamiento de éstos y debe decirse que es un elemento estratégico y muy caro al ser un recurso muy poco abundante; dando lugar a la introducción del nitrógeno líquido que posee una temperatura de licuefacción de 77 K. Este elemento es muy abundante en la naturaleza representando un 78 % del aire y por tanto mucho más barato y fácil de manipular a nivel industrial. Fue el descubrimiento de los superconductores cerámicos el que permitió dar el gran salto de los materiales de baja temperatura crítica a los de alta temperatura crítica. Estos materiales cerámicos están formados por elementos metálicos y no metálicos (carburos, nitruros, óxidos, etc.). Los materiales cerámicos superconductores más populares son los denominados cupratos, que son superconductores de tipo II, entre los que se encuentra el material empleado en este trabajo, el $YBaCuO$.

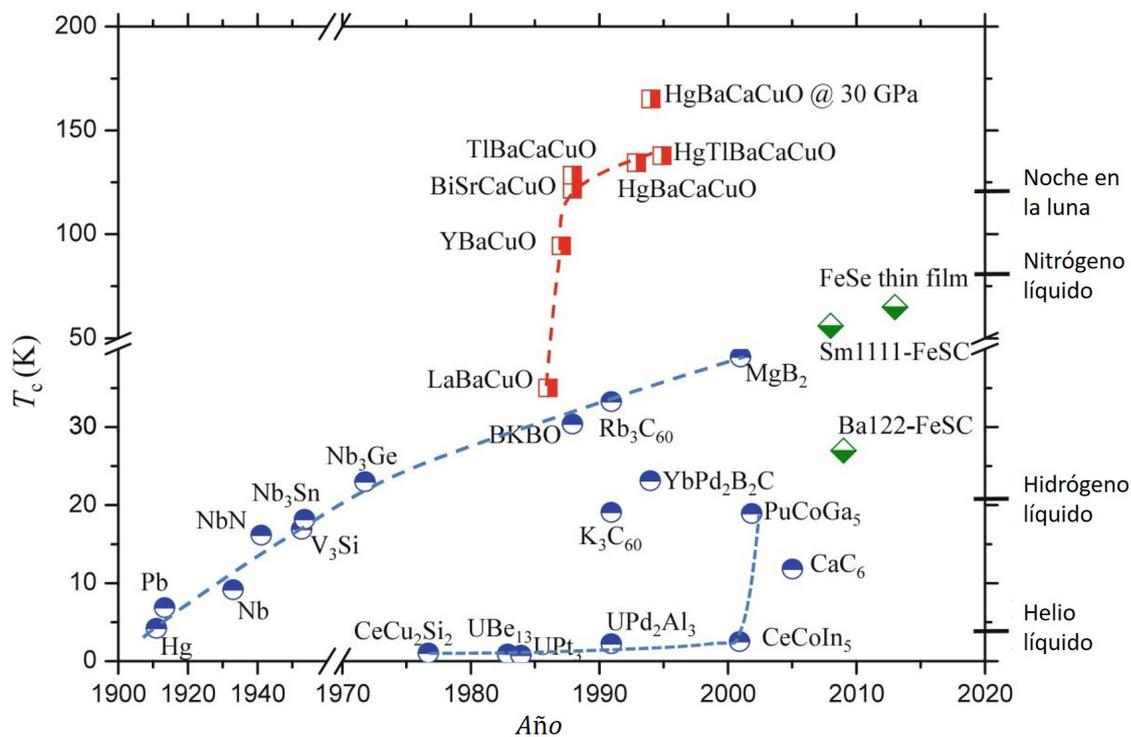


Figura 1.5: Línea del tiempo de los materiales superconductores [6].

1.6. ÓXIDOS SUPERCONDUCTORES

Los óxidos normalmente son materiales eléctricamente aislantes. Por lo tanto, es sorprendente que sean los óxidos de cobre los que den lugar a materiales superconductores con las temperaturas críticas más altas conocidas. Tanto es así, que transcurridas tres décadas desde su descubrimiento, no existe consenso teórico sobre el origen de la superconductividad en ellos. A continuación se presenta una breve reseña acerca de los cupratos y en concreto un material superconductor de esta familia elaborado en este trabajo, el $YBaCuO$.

1.6.1. Cupratos

Los materiales superconductores de alta temperatura crítica (HTS o HTCS, del inglés *High-Temperature Critical Superconductors*), fueron descubiertos inesperadamente en 1986 por *Bednorz y Müller*.

Se conocen una gran cantidad de cupratos superconductores, muchos pueden prepararse muy fácilmente a partir de la combinación de sus compuestos básicos (por ejemplo el $YBa_2Cu_3O_7$, a partir de óxido de itrio, óxido de bario y óxido de cobre). Otros cupratos pueden formarse mediante reacciones a altas presiones. En algunos casos solo es posible obtener cerámicas con una estructura policristalina. Sin embargo, en muchos casos, se pueden producir estructuras monocristalinas y películas delgadas con una gran calidad.

La estructura cristalina básica de los cupratos es la de la perovskita (la del compuesto tipo, $CaTiO_3$), que se muestra esquemáticamente en la figura 1.6. Se tiene la unidad ABX_3 , donde los átomos B están rodeados por los átomos X en forma de octaedro.

En el caso de los superconductores, son las capas de CuO_2 los elementos que confieren a los cupratos sus propiedades de conducción ya que por ellas se mueven los portadores de carga. Puede entenderse, por tanto que el contenido de oxígeno en el material superconductor juega un papel importante.

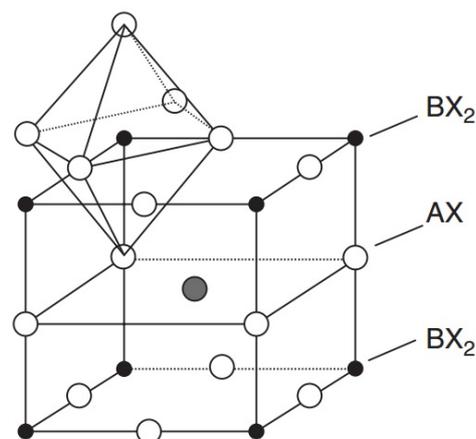


Figura 1.6: Estructura cristalina de la perovskita [7].

1.6.2. YBaCuO

El superconductor que se ha sintetizado en este trabajo, responde a la fórmula $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (también nombrado como $YBaCuO$, $YBCO$ o $Y123$), un superconductor de tipo II de alta temperatura crítica perteneciente a la familia de los cupratos muy estudiado y del que se tiene mucha información para la optimización de sus propiedades y proceso de síntesis. Su temperatura crítica de transición está en los 95 K.

Como puede verse en la figura 1.7 (donde se indican los diversos sitios de Cu y O), la estructura cristalina del $YBaCuO$ está formada por capas triples de bloques de perovskita deficientes en oxígeno. La muestra completamente oxigenada es la óptima con una $T_c \approx 90K$, es ortorrómbica y posee los parámetros de red; $a \approx 0,383nm$, $b \approx 0,389$ y $c \approx 1,166nm$.

La celda unitaria del $YBaCuO$ de la figura 1.7 tiene capas dobles de CuO_2 que están ligeramente unidas y una sola capa plana de cadenas lineales de $Cu - O$ que van a lo largo del eje b . Los planos de CuO_2 están separados por un plano Y puro, mientras que un plano $Ba - O$ separa el plano CuO_2 de la capa más externa de la celda. Hay dos sitios cristalográficamente distintos para el cobre, $Cu(1)$ y $Cu(2)$. Dependiendo del contenido de oxígeno, el primero puede tener un número de coordinación de 2, 4 o incluso 6, mientras que el $Cu(2)$ solo puede existir en la coordinación piramidal cuadrada de 5. El compuesto O_7 proporciona una coordinación de 4 al sitio $Cu(1)$, lo que lleva a cadenas de CuO (o franjas de CuO_4) y al Ba a una coordinación de 10. La estructura y el estado superconductor son sensibles a la estequiometría de oxígeno en la celda unitaria; para $\delta = 1$ (O_6), el compuesto es completamente tetragonal (con $a = b$) y un aislante antiferromagnético, mientras que para $\delta = 0$ (O_7), la distorsión ortorrómbica es óptima, el material es superconductor y la T_c es máxima. En la primera situación, el sitio $O1$ está totalmente desocupado y la estructura carece de cadenas.

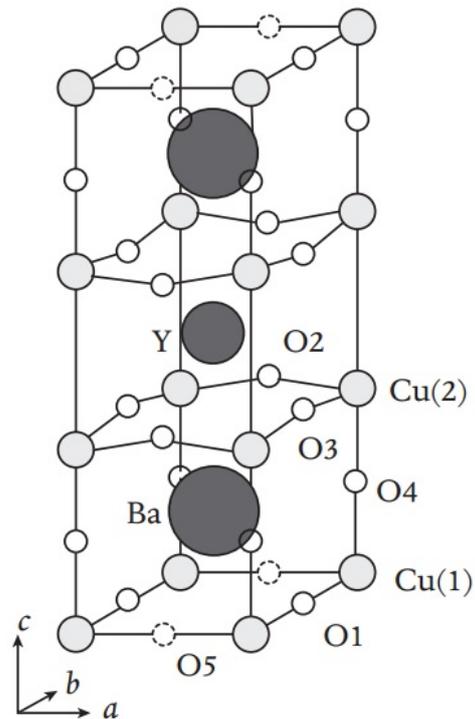


Figura 1.7: Estructura triple de perovskita deficiente en oxígeno del $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ [8].

En definitiva, existe un dopaje óptimo de portadores de los planos superconductores que da lugar a una temperatura crítica en su máximo valor. Generalmente en la familia de los cupratos el valor de la T_c varía parabólicamente con la cantidad estequiométrica de

oxígeno en el cristal, tal y como se puede observar en la figura 1.8, de manera que existe una concentración de oxígeno óptima que da lugar a la máxima T_c .

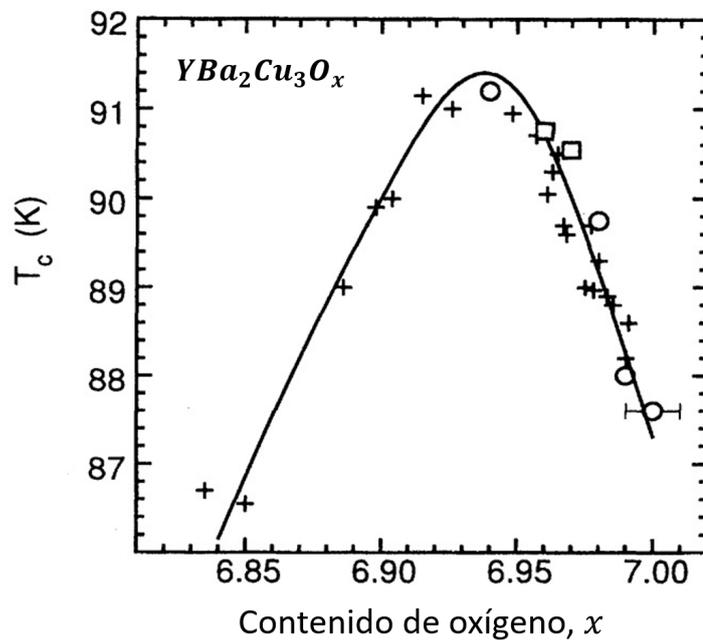


Figura 1.8: Dependencia de la T_c con respecto al contenido de oxígeno [9].

Así pues, queda claro que en el trabajo de síntesis será esencial controlar el proceso de oxigenación para obtener un material óptimo.

1.7. APLICACIONES DE LA SUPERCONDUCTIVIDAD

Las aplicaciones de la superconductividad son muy variadas. A continuación se va hablar sobre algunos de los dispositivos ingeniosos que han podido hacerse posibles gracias a la tecnología superconductora [10].

1.7.1. Imanes superconductores

La búsqueda por hacer imanes superconductores surgió inmediatamente tras el descubrimiento de la superconductividad; con la motivación de crear altos campos magnéticos, sin disipación de calor y con un consumo de potencia prácticamente nulo.

Un aspecto técnico extremadamente importante de los imanes superconductores es el diseño de los cables para la fabricación de las bobinas. Convencionalmente, éstos son fabricados con un gran número de hilos micrométricos de material superconductor integrados en una matriz de cobre que proporciona estabilidad mecánica y sirve como *shunt* en caso de fallo.

Generadores/motores eléctricos

La construcción de generadores y motores eléctricos con materiales superconductores es de gran interés dado que supone una disminución del volumen y de diez veces del peso con respecto a los convencionales para una misma potencia. Estas máquinas eléctricas en su formato convencional ya poseen un elevado rendimiento (superior al 90 %) por lo que el ahorro de energía no está ligado al uso de superconductores. En realidad, la fabricación de máquinas eléctricas rotativas con materiales superconductores además de disminuir el peso y las dimensiones, supone una menor dependencia de los países exportadores de tierras raras con las que se fabrican los imanes convencionales.

Aceleradores de partículas

Los imanes superconductores son empleados en física de alta energía en aceleradores de partículas y espectrómetros. Los imanes superconductores son empleados para: (1) obtener altos campos magnéticos con los que acelerar partículas con carga neta a altas energías y (2) para tener unos costes operativos bajos.

Imagen por resonancia magnética

La primera aplicación comercial a gran escala de la superconductividad ha sido en los equipos de imagen por resonancia magnética. Una imagen por resonancia magnética es una imagen bidimensional de la amplitud y fase de la señal de resonancia magnética nuclear. El campo magnético debe ser: (1) extremadamente uniforme (1ppm) sobre una región del volumen de una persona, (2) elevado entorno a 1 T y (3) extremadamente estable con el tiempo (1ppm/h). La imagen por resonancia magnética se puede realizar con imanes convencionales pero los imanes superconductores permiten cumplir mejor con los requisitos citados. En la actualidad existen cientos de estos equipos con bobinas superconductoras.

Otras aplicaciones incipientes de los imanes superconductores

Como ya se ha dicho anteriormente, los imanes superconductores se emplean en aplicaciones donde se requiere un campo magnético muy elevado y un bajo consumo de potencia eléctrica a pesar del inconveniente de tener que enfriar las bobinas con líquidos o gases criogénicos. Ejemplos de otras de las muchas aplicaciones que emplean bobinas superconductoras son; los trenes de levitación magnética, donde el uso de esta tecnología permite alcanzar grandes velocidades a un consumo muy bajo; otro ejemplo son los reactores nucleares de fusión basados en el confinamiento magnético del plasma que emplean estas bobinas para generar

grandes campos magnéticos y evitar que el plasma este en contacto con las paredes del reactor.

1.7.2. Líneas de transmisión eléctrica

Entre el 10 % y el 15 % de la energía eléctrica generada se pierde en su distribución debido a la resistencia eléctrica que presentan los conductores de las líneas de transmisión. Existen numerosas investigaciones sobre como transportar corriente eléctrica mediante cables superconductores; por ejemplo en el *Brookhaven National Laboratory* han conseguido transportar 1000MW de potencia a 138kV en un cableado con un diámetro de 40 cm y 100 m de largo [11].

1.7.3. La arquitectura de los cables de 2G-YBCO

Existe ya una tecnología muy prometedora para la fabricación de cables superconductores que se adaptan muy bien a los requisitos de las aplicaciones mencionadas en las secciones anteriores: los denominados cables 2G-YBCO.

Los cables superconductores de $YBaCuO$ de segunda generación se fabrican como un revestimiento multicapa sobre un substrato plano. La arquitectura de estos cables poseen los siguiente elementos: (1) una plantilla texturizada que permite el crecimiento del $YBaCuO$ alineado biaxialmente y (2) una capa de $YBaCuO$ superconductora. Para la producción de estos cables, se emplea una lámina metálica plana flexible como substrato, normalmente se usa una aleación de níquel con un espesor de aproximadamente 25 mm. Sobre el substrato metálico se deposita una capa tampón delgada con un espesor de 10–100 nm. Como materiales tampón s suelen emplear zirconia estabilizada con itrio (YSZ), CeO_2 y MgO . A continuación, se deposita una capa $YBaCuO$ superconductora gruesa (de unas pocas micras) sobre la capa tampón. La función de las finas capas tampón es evitar que los átomos metálicos se difundan desde el substrato hacia las plantillas epitaxiales y las capas $YBaCuO$. Se aplica una capa de plata (Ag) en la parte superior de la capa superconductora de $YBaCuO$ para protegerla contra la degradación ambiental y para establecer un contacto eléctrico continuo con el recubrimiento de $YBaCuO$. Normalmente se aplica también una capa de cobre externa sobre la capa de Ag para permitir la transferencia de corriente, la estabilización y la protección del filamento contra el desgaste [12].

Se están produciendo ya cables de longitudes del rango del kilómetro con esta tecnología [www.bruker.com].

No obstante, la técnica de deposición de la capa de YBCO se basa en el láser pulsado (PLD). En este trabajo se contempla la tecnología PAD como alternativa interesante.

1.7.4. Circuitos microelectrónicos

A escalas micrométricas existen aplicaciones electrónicas donde se emplean los materiales superconductores. Tal es el caso de las uniones Josephson; las cuales consisten en dos superconductores separados por un material aislante, por el cual mediante el efecto túnel pueden atravesar esta barrera los electrones. Se emplean para la producción de SQUIDS, elementos que contienen dos de estas uniones; y sirven para la detección de campos magnéticos muy pequeños del orden de 10^{-14} T. Tal es esta la sensibilidad de estos dispositivos que son empleados en biomedicina para la detección de las ondas magnéticas que emite el cerebro.

Se utilizan también superconductores en forma de película delgada como los que se van a estudiar aquí.

TÉCNICAS EXPERIMENTALES

La fabricación de las películas delgadas de este trabajo, así como la caracterización física y eléctrica de éstas se ha llevado a cabo en los laboratorios del grupo MAGNA (Magnetismo en Nanoestructuras) en el Instituto de Nanociencia de Aragón (INA).

2.1. MÉTODOS DE DEPOSICIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS

Existen muchos métodos para fabricar películas delgadas de óxidos; cada uno de ellos con sus características morfológicas y físicas propias. Estos métodos se pueden dividir en:

1. **Métodos físicos.** Estos métodos son muy conocidos y por tanto se encuentran en un punto muy desarrollado. Un ejemplo de estas técnicas es la deposición por láser pulsado, PLD (del inglés *Pulse Laser Deposition*) basado en el impacto de un pulso láser sobre un blanco del material a crecer de tal manera que se forma una nube de plasma que es proyectada sobre un sustrato a temperatura elevada. La principal ventaja del PLD, es que permiten transferir el material deseado con la misma estequiometría. Como desventajas, todas estas técnicas requieren de una atmósfera con un ultra-vacío para el crecimiento de las películas delgadas, lo que las convierte en procesos de producción muy caros, a esto hay que añadirle los ritmos lentos de crecimiento de las muestras y por tanto mucho tiempo para obtener una película lo suficientemente gruesa como para transportar una corriente alta.
2. **Métodos químicos.** Estos métodos tienen una gran ventaja frente a los físicos y es que generalmente son escalables con mayor facilidad, lo que resulta muy atractivo para producciones industriales. Además, la mayoría de estas técnicas no necesitan vacío para el crecimiento, lo que las convierte en baratas para la producción de películas delgadas. Los métodos químicos se basan en preparar una solución (disolución) homogénea que contenga los iones necesarios para luego depositarlos sobre el sustrato.

El objetivo de este apartado es hacer una descripción de la técnica química empleada para la fabricación de películas delgadas mediante el uso de polímeros que es la que se ha utilizado en este trabajo. Esta técnica sigue los siguientes pasos:

- Preparación de una solución precursora estable que contenga los cationes necesarios de los solutos precursores.
- Deposición de la solución en el sustrato mediante un equipo que deje todo el sustrato cubierto de ésta y con una capa homogénea de la solución precursora.
- Tratamiento térmico en una atmósfera y temperatura adecuadas para eliminar el solvente (disolvente) y los compuestos orgánicos (pirólisis) así como inducir la cristalización de la película inorgánica. Esta etapa de recocido puede implicar varios pasos con diferentes temperaturas y diferentes atmósferas, dependiendo de la composición final de la película delgada que se desee obtener.

2.1.1. Deposición asistida por polímeros

La técnica de deposición asistida por polímeros (PAD, del inglés *Polymer Assisted Deposition*) se basa en una deposición líquida sobre el sustrato que permite obtener muestras con una buena calidad estructural y cristalina. La clave de esta técnica se basa en la estabilidad inherente que poseen las soluciones preparadas de polímeros con los cationes metálicos debido al aislamiento de los iones en disolución.

El proceso de síntesis de las muestras es muy parecido a otras técnicas de deposición química, incluyendo algunas particularidades en la fase de preparación de la solución, debido al uso de un polímero que une y estabiliza los precursores metálicos. Esto es, preparar las soluciones metálicas con el polímero, purificar dicho polímero y por último hacer un análisis de espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP, del inglés *Inductively Coupled Plasma*) para determinar con precisión la concentración de la solución. La figura 2.1 muestra resumidamente todos los pasos de la técnica de deposición asistida por polímero.

Para sintetizar películas delgadas inorgánicas mediante PAD primero se preparan las soluciones de los iones metálicos individuales, provenientes de sales metálicas altamente solubles en medio acuoso como los acetatos, cloruros o nitratos. Posteriormente estos iones metálicos individuales se estabilizan mediante la adición de un polímero que hace la función de controlar la viscosidad de la solución, la cual es un parámetro muy importante a la hora de centrifugar la solución depositada sobre el sustrato; empleando polímeros que tengan grupos amino en sus terminaciones se previene la hidrólisis y otras reacciones indeseadas así como fomentar la coordinación de los iones metálicos. La interacción polímero-metal



Figura 2.1: Esquema descriptivo del proceso PAD[13].

está dominada por la interacción nucleófila ¹ del grupo amino con el catión metálico. Como ocurre en los agentes quelantes, la gran cantidad de enlaces en la misma molécula fortalece la formación del complejo final. Sin embargo, a veces no es posible conseguir un buen grado de coordinación con los metales por lo que se emplea un quelato (agente quelante) y después el polímero interacciona con el complejo. Un ligando muy típico empleado en PAD es el EDTA ² dado que la carga negativa del complejo $[EDTA - M]^{-n}$ formado interactúa electrostáticamente con el polímero (PEI ³) que posee carga positiva en una solución con un pH suficientemente bajo. La combinación resultante del metal-ligando/polímero (Metal-EDTA/PEI) o metal-polímero (Metal-PEI) da lugar a soluciones precursoras estables en más de 45 elementos diferentes. Por lo general, es posible mezclar polímeros en la proporción que se desee. Estas soluciones permanecen estables durante meses incluso si se emplean muchos metales. Hay que tener cuidado con el ligando que se elige para que no contamine de iones extraños (iones que no están presentes por la disociación de otros compuestos vertidos a la solución) la solución en el caso del EDTA, que es el ligando más habitual, para evitar contaminar las soluciones y finalmente la película delgada con el catión Na^+ se debe emplear EDTA y no su forma conjugada como el Na_2EDTA . Es también muy importante tener cuidado con el precursor metálico que se elige con la finalidad de evitar problema con

¹Un nucleófilo es una especie que reacciona cediendo un par de electrones libres a otra especie dando lugar a un enlace covalente entre ambas.

²Ácido etilendiaminotetraacético

³Polietilenimina

su contraanión.

Los metales de transición de la primera fila (periodo 4; como por ejemplo el cobre) se unen bien al polímero PEI simple, ver figura 2.2(a); los metales duros (como por ejemplo el titanio) requieren PEI funcionalizado con ácidos carboxílicos para proporcionar un entorno de coordinación estable, ver figura 2.2(b). Otro método para unir metales es utilizar la capacidad de PEI protonado para coordinar complejos metálicos aniónicos, como muestra la figura 2.3(a). Estas dos opciones proporcionan la formación de una amplia gama de polímeros unidos a metales. En la mayoría de los casos, los complejos de EDTA en combinación con PEI funcionan tan bien como con el PEI funcionalizado. La principal ventaja que tiene el uso del EDTA es que el EDTA forma complejos estables con casi todos los metales. Los complejos de EDTA se unen al PEI mediante una combinación de puentes de hidrógeno y mediante atracción electrostática tal y como se puede ver en la figura 2.3(b). Estos puentes de hidrógeno son tan estables que permiten la purificación de estos polímeros mediante un filtrado ultra centrífugo.

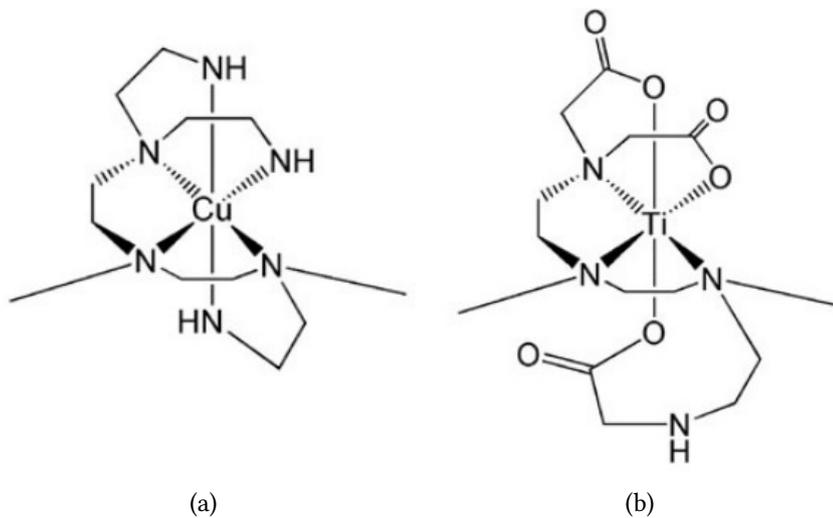


Figura 2.2: (a) Estructura PEI unida al cobre, (b) Estructura PEI con ácido carboxílico unida al titanio [14].

El siguiente paso una vez preparadas las soluciones precursoras metal-polímero es filtrarlas para eliminar las especies no coordinadas con el objetivo de purificarlas, este paso es de gran importancia para obtener películas delgadas homogéneas. La viscosidad tiene gran relevancia en la deposición del fluido sobre el sustrato y su posterior centrifugado; y por ello se puede ajustar mediante la eliminación de agua al vacío o mediante dilución con agua destilada desionizada. Después se analiza la solución mediante un análisis de espectroscopía de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP) para conocer con precisión la concentración del metal⁴. Conocidas con precisión las concentraciones de las

⁴A partir de este análisis se han obtenido los datos de la tabla 3.1.

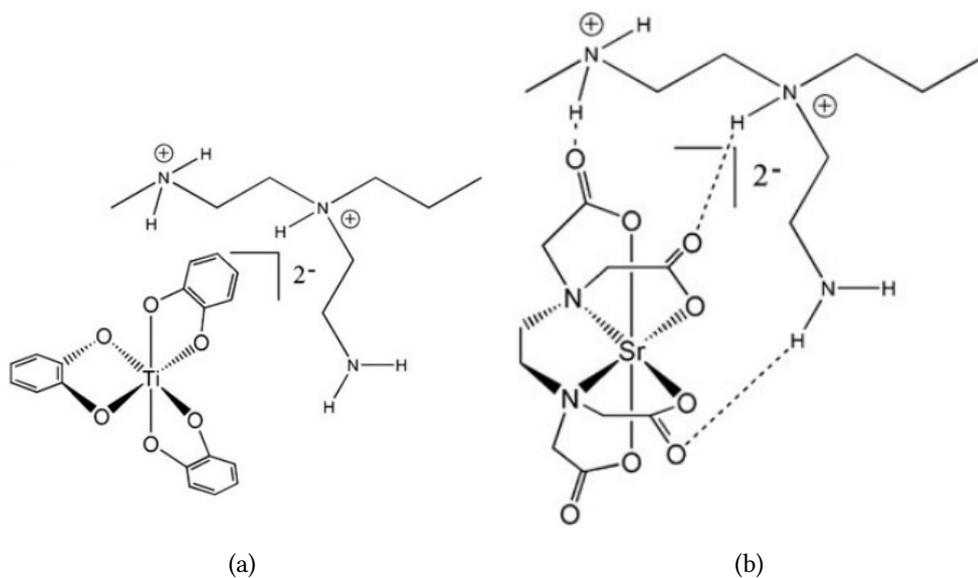


Figura 2.3: Estructuras de complejos de EDTA unidos al PEI mediante puentes de hidrógeno y uniones electrostáticas [14].

diversas soluciones (en el caso de que la muestra a depositar requiera más de una) se mezclan de manera proporcional a la estequiometría deseada para obtener la solución final del material que se desea crecer, es por ello la importancia de conocer muy bien cuales son las concentraciones de los metales en cada disolución. El espesor de la película va a depender de la concentración de la solución final, es por ello que antes de depositarla sobre el sustrato y centrifugarla para producir una película polimérica homogénea sobre éste, se quiera concentrarla con el objetivo de obtener una película con mayor espesor.

Por último se lleva a cabo la despolimerización térmica; al sustrato con la película metal-polímero homogénea sobre él se le hace pasar por un tratamiento térmico (recocido) para obtener una película delgada cristalina, ésta es probablemente la etapa más importante del PAD, ya que conlleva la eliminación térmica del polímero. Durante este proceso se evapora parte del solvente, se descompone el polímero y cristalizan los compuestos inorgánicos. El polímero actúa como protector del metal durante la primera etapa del recocido, sobre todo en compuestos multicationicos evitando la formación de óxidos metálicos. Esto es, el polímero actúa protegiendo a los metales de la condensación prematura y permitiendo la formación de películas homogéneas al permitir la mezcla completa de los metales antes de la formación de la película. El polímero no sufre una combustión ya que su eliminación se lleva a cabo a $T > 350^{\circ}\text{C}$, produciéndose una despolimerización térmica de nuevo a etenamina. El EDTA se descompone en ácido acético, ácido fórmico y etilendiamina. Estos procesos donde no hay combustión dan como resultado películas de óxido metálico extremadamente limpias incluso en atmósferas inertes o de hidrógeno. Durante la descomposición térmica del polímero, la película se funde proporcionando una mezcla de los cationes metálicos.

Este método permite por lo tanto, obtener muestras epitaxiales de gran calidad cristalina.

2.2. CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Una vez obtenidas las muestras, es importante asegurarse de que lo que se ha sintetizado es realmente $YBaCuO$ antes de seguir con una posterior manipulación de mas películas delgadas como por ejemplo para hacer microhilos superconductores mediante litografiado óptico y *ion milling*. Para ello se ha empleado la difracción de rayos X (XRD) de alta resolución (HRXRD); que permite obtener información acerca de cómo es la estructura cristalina del material crecido. También se ha empleado la reflectividad de rayos X (XRR) para conocer cual es la densidad, rugosidad y espesor de la película sintetizada.

2.2.1. Difracción de rayos X

Los rayos X es radiación electromagnética de alta energía; para entender su comportamiento se pueden describir como ondas electromagnéticas de alta frecuencia y por tanto de pequeña longitud de onda. Esta longitud de onda es única y su valor del orden del espaciado interatómico típico.

Cuando un haz monocromático de rayos X impacta contra el material se dispersa en todas las direcciones por la interacción de éstos con los electrones de los átomos o iones del la muestra. La mayoría de estos rayos X dispersados se aniquilan entre ellos dado que el haz reflejado por un átomo interfiere destructivamente con el haz que refleja otro, ver figura 2.4(a). El resto de haces de rayos X que no se dispersan; impactan en ciertos planos cristalográficos en ángulos específicos dando lugar a interferencias constructivas por el refuerzo entre estos haces, ver figura 2.4(b). A esto se le llama difracción; los rayos X se difractan o refuerzan cuando las condiciones satisfacen la ley de Bragg, ver ecuación 2.1.

$$\text{sen}\theta = \frac{n\lambda}{2d_{hkl}} \quad (2.1)$$

donde θ es la mitad del ángulo formado entre la dirección del haz difractado y la dirección del haz original, λ es la longitud de onda de los rayos X y d_{hkl} es el espacio entre los planos que refuerzan el haz. Si no se cumple esta ley, se produce una interferencia destructiva y el haz difractado es de muy baja intensidad.

La difracción de rayos X, XRD (del inglés *X-Ray Diffraction*) es un técnica que permite obtener información cualitativa de la red cristalina de la estructura de un material.

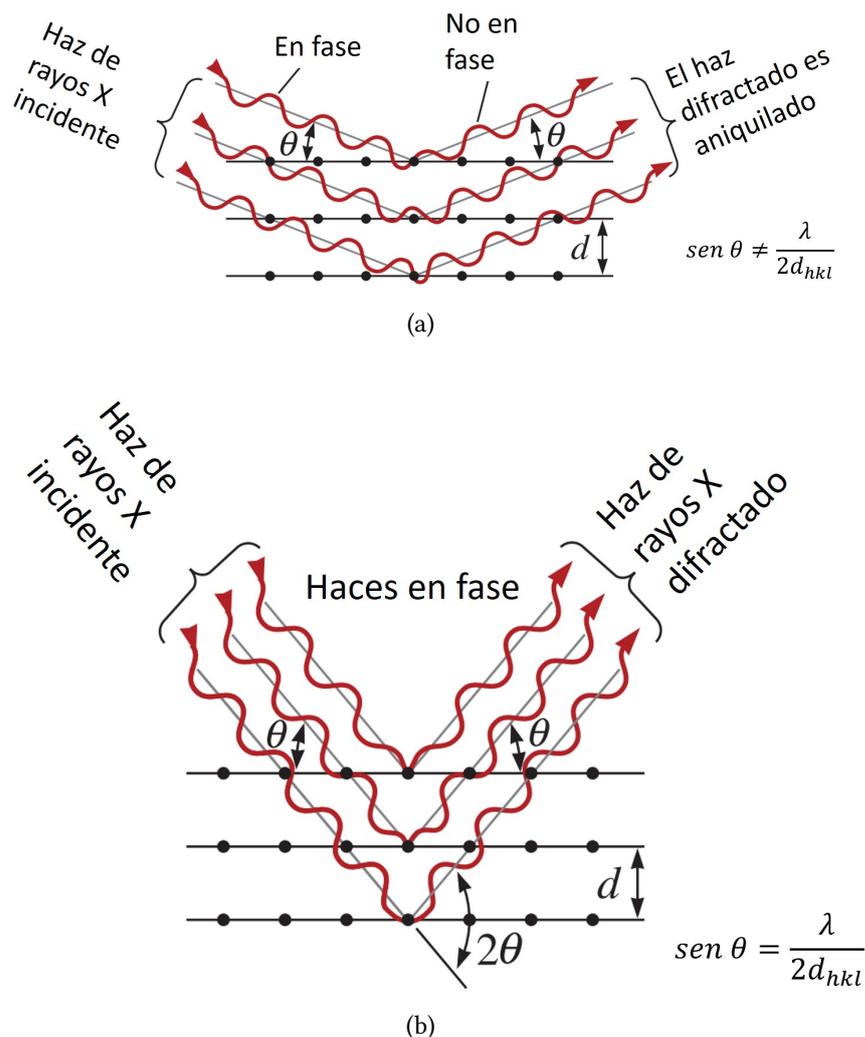


Figura 2.4: Interferencia de rayos X (a) destructiva, (b) constructiva [15].

El difractómetro empleado en este trabajo es un *BRUKER* modelo *D8 Advance*, el cual emite unos rayos X de alta resolución (HRXRD), formado por un ánodo de cobre (blanco metálico) y un monocromador de germanio encargado de seleccionar la línea $K_{\alpha 1}$ del cobre⁵. La muestra se coloca en el plato conocido como *cuna euleriana* y se sujeta mediante una bomba de vacío para poder mover la cuna libremente sin que la muestra se caiga durante la realización de la prueba. Los substratos empleados en este trabajo han sido elegidos intencionadamente, de manera que el parámetro de red de éstos es parecido al del material crecido (en este caso el *YBaCuO*), así como la dirección de éstos (001) con el objetivo de que el material crezca en esta misma dirección. Por todo esto, resulta de gran interés asegurarse de que la muestra ha crecido en la dirección deseada que es la del substrato, ya que de ser así habrá más planos de *CuO* alineados, que son los causantes de la superconductividad. Para ello se han realizado varios barridos simétricos ($2\theta/\omega$); lo que significa que el detector y

⁵ $\lambda = 1,54060\text{\AA}$.

la cuna euleriana barren simultáneamente los ángulos θ y ω , manteniendo fija la posición angular ($\theta = \omega$). De esta manera se tiene pues que $h = k = 0$, que es la dirección del substrato (001).

Se realizan varios barridos y se promedian los valores obtenidos con el objetivo de reducir el error en las medidas. Tras obtener todos los resultados, será posible ver todos los planos paralelos a la superficie del substrato así como los planos en otras direcciones no deseadas si los hubiera, causados por un crecimiento anómalo.

En la figura 2.5(a) se muestran los ángulos que puede recorrer la cuna euleriana, así como el difractómetro empleado en la figura 2.5(b).

El difractómetro empleado permite ajustar la muestra modificando los siguientes parámetros de forma independiente:

- ω . Ángulo de incidencia.
- 2θ . Ángulo de dispersión, donde θ es el ángulo de Bragg.
- ψ . Ángulo polar o ángulo de inclinación.
- φ . Azimutal, eje de giro perpendicular al plato donde se encuentra la muestra.
- x, y . Desplazamiento en las direcciones x e y contenidas en el plano de la muestra.
- z . Altura, desplazamiento vertical de la muestra en la dirección z .

2.2.2. Reflectividad de rayos X

La técnica de reflectividad de rayos X que se va a describir a continuación, se lleva a cabo en el mismo equipo, es decir en el difractómetro descrito anteriormente.

La reflectividad de rayos X, XRR (del inglés, *X-Ray Reflectivity*), es una técnica de caracterización no destructiva que emplea la dispersión de los rayos X. Esta técnica no mide el haz difractado sino la radiación reflejada en ángulos incidentes muy pequeños; es por ello que es posible estudiar mediante reflectividad, no solo materiales cristalinos, sino también amorfos; como por ejemplo las muestras con la capa polimérica antes de su tratamiento térmico. Con este ensayo de reflectividad se obtiene información acerca de la densidad, grosor y rugosidad de la superficie de la película.

Esta medida consiste en realizar barridos $\omega/2\theta$ en configuración simétrica, de una manera muy parecida al típico barrido $\theta/2\theta$. Un haz de rayos X monocromático colimado incide sobre la muestra con un ángulo muy pequeño. Si este ángulo es más pequeño que el llamado ángulo límite o crítico de transmisión (θ_c , el cual depende de la densidad del material), el haz se refleja completamente, mientras que si el ángulo es mayor que el ángulo límite o crítico, aumenta la penetración del haz en el material y se produce un decrecimiento

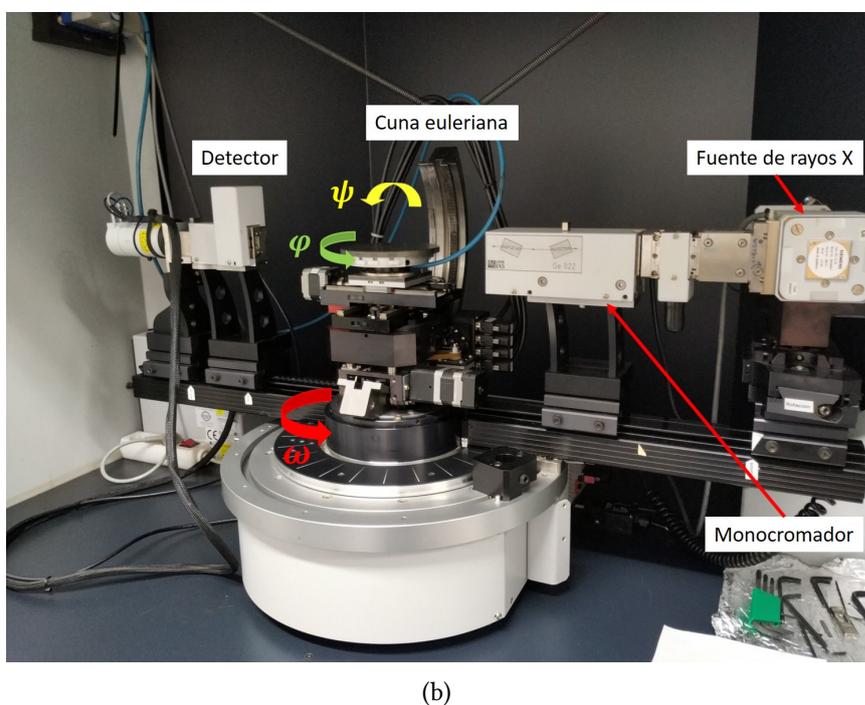
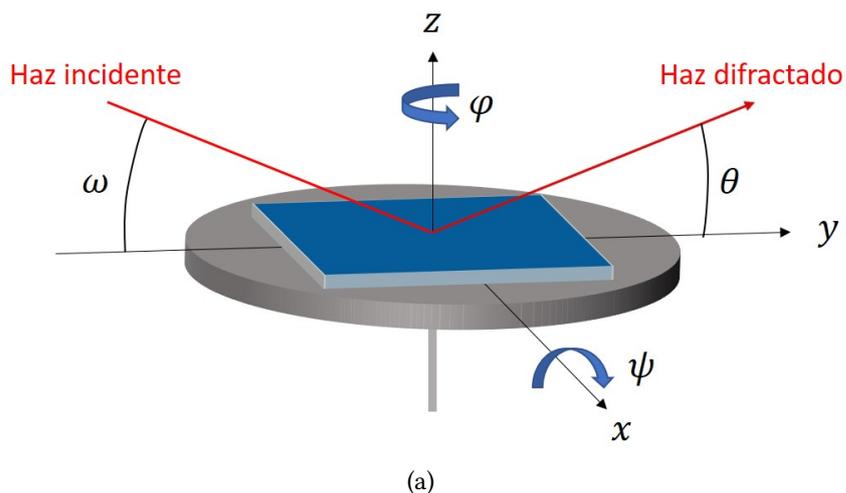


Figura 2.5: (a) Ángulos de la cuna euleriana, (b) difractómetro HRXRD del INA.

exponencial del haz reflejado debido a los fenómenos de interferencia de dispersión de los rayos X. La curva obtenida como la de la figura 2.6, muestra oscilaciones de intensidad llamadas oscilaciones de Kiessig o franjas de Kiessig, las cuales provienen de interferencias constructivas y destructivas de las ondas de los rayos X y aportan información acerca del grosor de la película. El periodo de estas oscilaciones está inversamente relacionado con el grosor. Esto es, por su relación inversa, cuantas más oscilaciones aparecen menor periodo tendrán éstas y por tanto el espesor de la película será mayor. La información acerca de la rugosidad de la película, se obtienen mediante el decaimiento exponencial de la curva. Una pendiente marcada, es decir un decaimiento rápido de la curva indica que la rugosidad es elevada. La figura 2.6 muestra la interpretación de la curva para obtener dichos valores.

En la intercara substrato-película, existe un cambio en el índice de refracción lógicamente por ser materiales diferentes; esto provoca una interferencia entre los haces de rayos X difractados por cada capa permitiendo conocer el espesor de éstas, la densidad y la rugosidad de las intercaras.

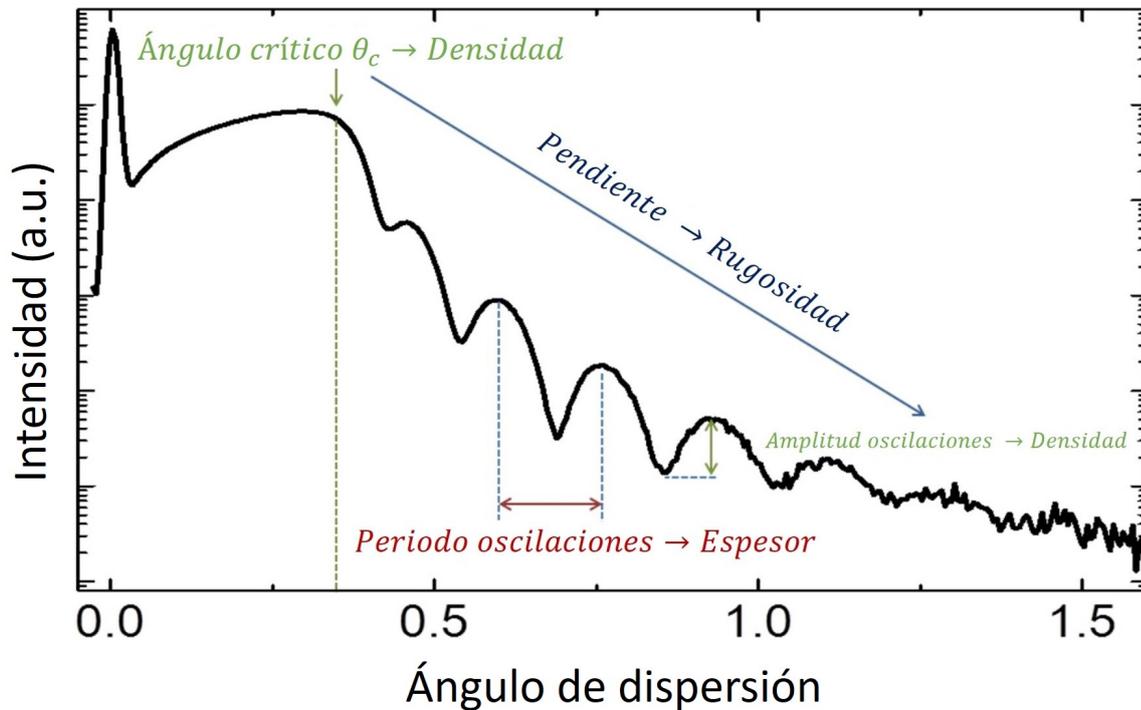


Figura 2.6: Interpretación de la curva obtenida por reflectividad de rayos X[13].

2.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La técnica de microscopía electrónica de barrido o SEM (del inglés, *Scanning Electron Microscope*), emplea un haz de electrones en lugar de un haz de luz, lo que permite conseguir una resolución de hasta los 100 Å en la imagen, resolución muy superior a la que puede aportar cualquier microscopio óptico.

Esta técnica consiste en barrer una superficie del tamaño que se desee con una haz de electrones. Si la muestra no es conductora, la superficie se recubre con una capa de oro o carbón con el fin de que los electrones puedan ser evacuados a través de la muestra. Cuando los electrones impactan contra la superficie de la muestra se producen:

- **Electrones secundarios.** Aparecen cuando un electrón del haz que impacta contra la superficie de la muestra pasa cerca del núcleo de un átomo de la muestra aportando la suficiente energía a la nube electrónica como para arrancar un electrón. Es la señal que proporciona mayor resolución.

- **Electrones retrodispersados.** Aparecen cuando electrones del haz que impacta contra la superficie de la muestra chocan contra el núcleo de algún átomo de la muestra y éstos son repelidos. Tiene la ventaja de que es sensible al número atómico de los átomos que componen la superficie de la muestra, por lo que si se tiene una superficie lisa se puede observar distintos tonos de grises dependiendo de que dicha superficie este formada por distintas zonas con composición diferente.
- **Rayos X.** Cuando un electrón es arrancado de un átomo, se desprende energía en forma de radiación electromagnética, la cual posee una longitud de onda que es propia de cada elemento. Éstos rayos X serán los encargados de aportar la información sobre la composición de la muestra.

El equipo empleado es un *SEM Quanta FEG 250*, el cual recoge las diferentes partículas y radiación mediante los detectores que lo componen; (1) detector de electrones secundarios, (2) detector de electrones retrodispersados, (3) detector de energía dispersiva (EDS, del inglés *Energy Dispersive Spectrometer*).

2.4. CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

Una vez se han realizado las pruebas de rayos X y se ha asegurado de que, estructuralmente, lo que se ha crecido es *YBaCuO*, llega el momento de comprobar midiendo cuidadosamente las propiedades eléctricas superconductoras. Por tanto, para realizar la caracterización eléctrica, se llevarán a cabo medidas de transporte eléctrico en un magnetorresistómetro, el cual puede verse en la figura 2.7. Dicho magnetorresistómetro ha sido desarrollado en el INA; consiste en el montaje e interconexión de varios equipos monitorizados y controlados por un ordenador mediante un programa desarrollado en *LabVIEW*. Los distintos equipos que componen el magnetorresistómetro son:

- Criostato de flujo continuo *Oxford*. Permite controlar temperaturas en el rango [4-400 K].
- Electroimán serie *HV-4V* alimentado por una fuente *TDK-Lambda*. Puede producir un campo magnético de hasta 1T.
- Fuente-medidor *Keithley 236*. Permite inyectar corrientes en el rango [100fA-100mA].
- Multímetro *Keithley 2000* de 6 1/2 dígitos. Resistencia de entrada de hasta 10 GΩ, dependiendo del rango de voltaje.
- Nanovoltímetro *Keithley 2182A*. Mide la caída de tensión en la muestra.

El montaje de este equipo permite realizar medidas eléctricas, en función de campo magnético y temperatura, $R(H, T)$. La temperatura en el interior del tubo donde se aloja la

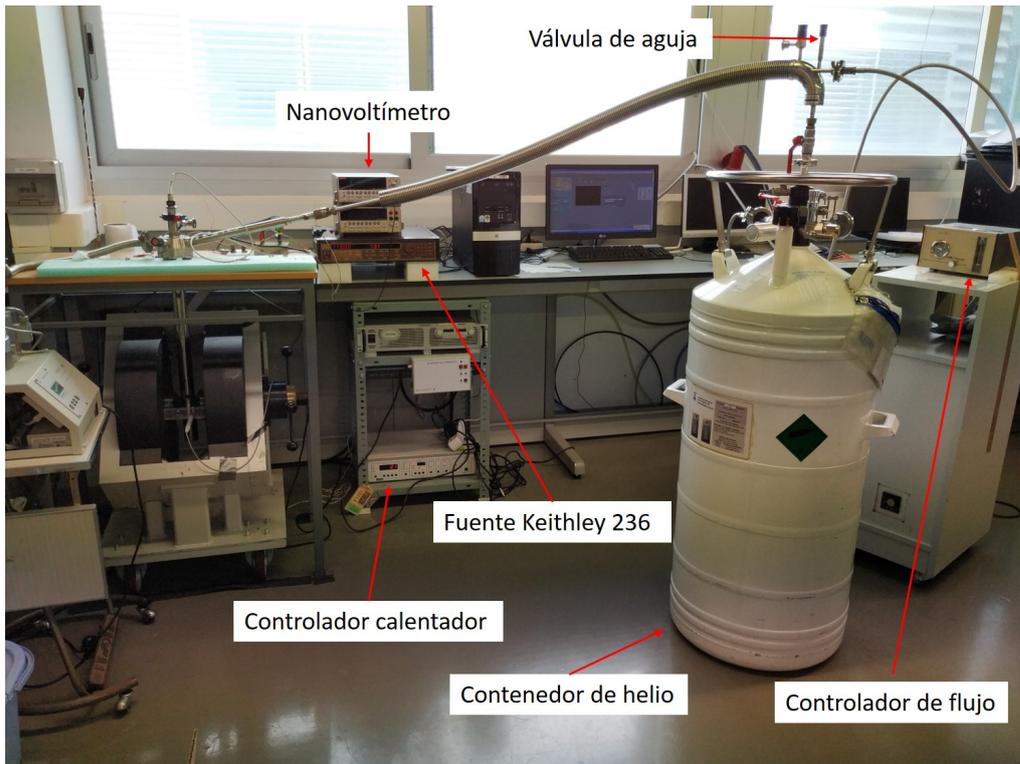


Figura 2.7: Sistema empleado para las medidas eléctricas en el magnetorresistómetro.

muestra, se regula mediante un criostato de flujo continuo que inyecta helio y un calentador situado cerca de la muestra controlado por un PID⁶. La temperatura se mide mediante un termopar situado cerca de la muestra. Para la realización de las medidas de resistividad eléctrica se empleó la fuente-medidor *Keithley 236* como fuente para inyectar corriente, y el multímetro *Keithley 2000* y el nanovoltímetro *Keithley 2182A* para medir la caída de tensión según la magnitud de ésta.

Para la preparación de esta prueba, se colocan las muestras en un zócalo y se conectan a éste con hilo de aluminio mediante soldadura blanda tal y como muestra la figura 2.8, de tal manera que para la realización de las medidas, es posible la colocación de la muestra en la barra del equipo que lleva la muestra al interior de un tubo hasta la zona donde se encuentran las bobinas que crean el campo magnético y el calentador controlado mediante un PID que termaliza la muestra y la estabiliza a la temperatura deseada antes de comenzar a medir.

⁶Controlador proporcional, integral y derivativo. Para alcanzar en la salida el valor deseado, este controlador calcula el error existente entre el valor medido y el valor de consigna, permitiendo controlar un sistema en lazo cerrado.

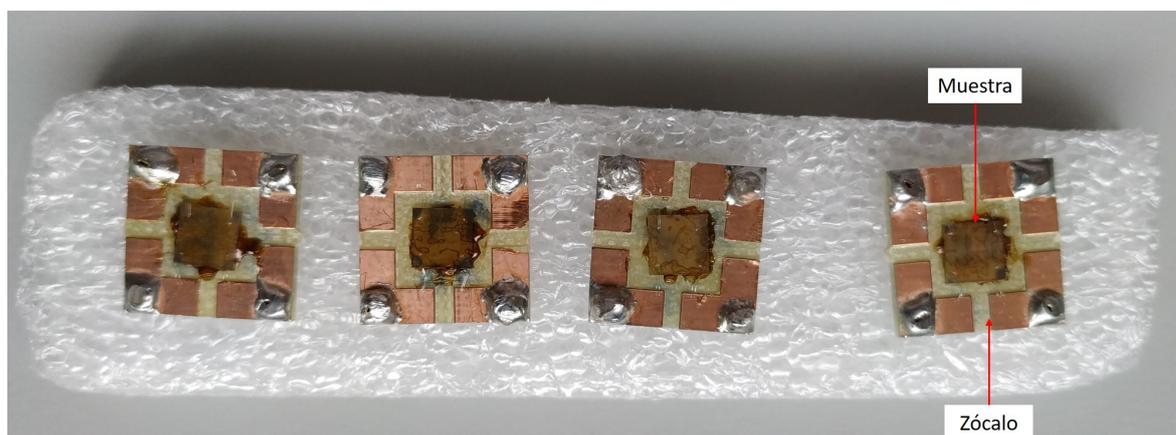


Figura 2.8: Muestras colocadas en el zócalo.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

3.1.1. Preparación de las soluciones

El proceso PAD comienza con la elaboración de las soluciones metal-poliméricas. Para preparar una solución precursora catiónica, se disuelve en agua destilada desionizada la sal que contenga dicho catión junto con el EDTA (el ligando de quelato más común) y el PEI. Durante todo este proceso se debe tener vigilado el pH y bajo cierto valor de tal manera que la mayoría de los grupos de aminas primarias y aminas secundarias del PEI se protonen para dar lugar a la formación del complejo metal-EDTA (quelato metal-EDTA), ver figura 3.1. La figura 3.2 muestra cómo una disminución del pH provoca un aumento de la protonación del PEI mientras que un aumento del pH da lugar a la disminución de éste [16]. Es posible cambiar el pH de la solución sin usar ácidos o bases; esto se hace variando la relación EDTA:PEI.

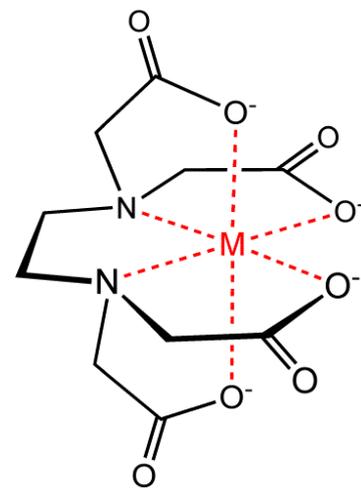


Figura 3.1: Complejo metal-EDTA.

La figura 3.2 muestra cómo una disminución del pH provoca un aumento de la protonación del PEI mientras que un aumento del pH da lugar a la disminución de éste [16]. Es posible cambiar el pH de la solución sin usar ácidos o bases; esto se hace variando la relación EDTA:PEI.

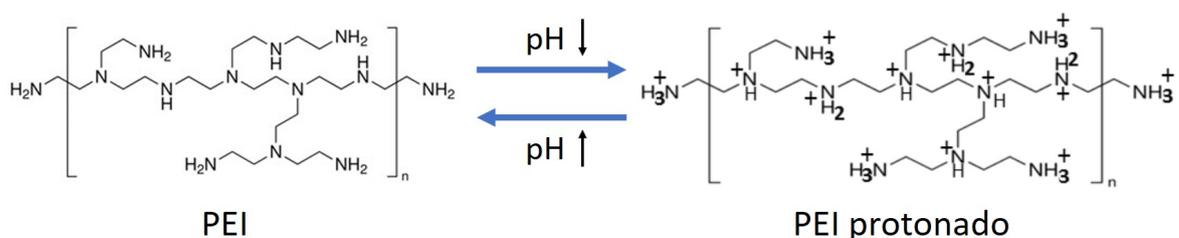


Figura 3.2: Protonación del PEI [16].

Para que la deposición de la película sea homogénea y se lleve a cabo correctamente, es

muy importante que existan interacciones electrostáticas entre los grupos amino protonados del PEI y del complejo $[metal - EDTA]^{-n}$. Cuando el PEI está protonado interacciona electroestáticamente con el complejo $[metal - EDTA]^{-n}$ creando puentes de hidrógeno; las fuerzas de enlace de los puentes de hidrógenos son más débiles que los enlaces covalentes, pero son lo suficientemente fuertes como para dar lugar a una unión muy estable. Cuando los enlaces entre el metal y el PEI son demasiado débiles, el uso del EDTA soluciona el problema.

Para la **preparación de las tres soluciones** en este trabajo de:

- (1) *Itrio – EDTA/PEI*
- (2) *Bario – EDTA/PEI*
- (3) *Cobre – EDTA/PEI*

Se han obtenido los metales precursores de las siguientes sales (nitratos); (1) nitrato de itrio hexahidratado ($Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) con una masa molecular de 383,01 g/mol, (2) nitrato de bario ($Ba(NO_3)_2$) con una masa molecular de 261,34 g/mol y (3) nitrato de cobre II trihidratado ($Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$) con una masa molecular de 241,6 g/mol.

Se prepararon las distintas soluciones en tubos Falcon™ disolviendo PEI en agua destilada desionizada obteniendo una solución básica con un pH entorno a 10,7; se agita con ayuda de un agitador vórtex y se le añade el EDTA provocando una disminución del pH, dicha variación como se ha mencionado antes variará conforme la proporción EDTA:PEI (1 : 1 $pH \approx 6,6$ y 1 : 2 $pH \approx 9,1$). Es muy importante tener en cuenta el orden en que se van disolviendo los diferentes componentes, dado que una solución básica aumenta la solubilidad del EDTA. Se agita de nuevo con el agitador vórtex y se le añade la correspondiente sal que contiene el catión; por último la solución se mantiene en agitación continua y caliente a 50°C durante varias horas para asegurar una correcta disolución de todos los componentes. Por lo general, la complejación es muy buena en una gran cantidad de metales y además no hay reacciones de hidrólisis indeseadas que puedan variar el pH final de la solución. Sin embargo, hay casos como los de este trabajo en los que es mejor controlar el pH para asegurarse de que los complejos formados sean estables y evitar que se hidrolicen los cationes metálicos. Esto es, mantener todas las soluciones preparadas con un pH ácido por debajo de 5 para evitar la formación de precipitados; en el caso del catión Y^{3+} evitar la formación y precipitación de su óxido Y_2O_3 , con el catión Ba^{2+} evitar igualmente la formación y precipitación de su óxido BaO y por último en el caso del catión de cobre Cu^{2+} evitar la formación y precipitación de su óxido CuO . Hay que tener mucho cuidado con el pH para que no haya reacciones indeseadas que puedan arruinar las soluciones.

Si es necesario modificar el pH de las soluciones añadiendo algún ácido o base, siempre es

muy importante emplear compuestos que no contengan elementos extraños en sus moléculas, esto es, que dichos compuestos estén formados por los mismos elementos que existen en los compuestos existentes en la solución. **En este trabajo para hacer dichas correcciones de pH se emplearon como ácido el ácido nítrico (HNO_3) y como base el amoníaco (NH_3)** ya que los átomos de hidrógeno, oxígeno y nitrógeno están presentes en el EDTA, PEI y en la sales (nitratos empleados).

Una vez que las soluciones están preparadas completamente se tienen en reposo durante unas horas con el objetivo de verificar que no se haya precipitados causados por reacciones indeseadas. Si no ha precipitado nada quiere decir que las soluciones son estables en las condiciones ambientales del laboratorio y pueden ser manipuladas en dichas condiciones. Tras esto ya estarían listas para ser filtradas.

3.1.2. Filtración de las soluciones

Tras haber preparado las soluciones, todas estas deben ser purificadas antes de ser depositadas sobre el sustrato. Este paso es de gran importancia, ya que de no hacerlo tras el centrifugado, se obtendría una capa polimérica llena de defectos y partículas. Estas partículas poseen un tamaño de varias micras y son las culpables de causar imperfecciones en la película inorgánica tras el tratamiento térmico a alta temperatura provocando la pérdida de la homogeneidad de la película y evitando su escalabilidad en grandes superficies.

Por tanto, para obtener películas de gran calidad hay que eliminar estas partículas insolubles filtrando todas las soluciones **mediante una celda de ultrafiltración**, en el caso de este trabajo **se empleó una de Amicon®Stirred**, ver figura 3.3(a) **con un filtro de corte de 10kDalton¹**, ver figura 3.3(b). Aquí es donde se eliminan los aniones y cationes no coordinados y los restos del polímero con bajo peso molecular. La solución purificada obtenida es la que se empleará para la obtención de las películas delgadas.

La unidad de filtración empleada es una Amicon®Stirred modelo 8200 de 200 mL de volumen. Se vierte la solución preparada de metal-polímero en la filtradora, intentando siempre no sobrepasar la mitad de su capacidad, esto es llenarla 100 mL en este caso; a la cual se le ha colocado una membrana (filtro de corte) de 10kDa como peso molecular de corte, lo que significa que todas aquellas moléculas o partículas con un peso molecular superior a 10kDa no van a pasar a través de los poros de la membrana y van a ser eliminadas de la solución.

Tras cerrar la válvula de venteo de la filtradora, se aplica una presión en la celda de 2

¹Un Dalton o unidad de masa atómica (uma) es una unidad estándar de masa que equivale a la doceava parte de la masa de un átomo de carbono 12 no enlazado, neutro y en su estado fundamental eléctrico y nuclear.



Figura 3.3: (a) Celda ultrafiltración Amicon®Stirred, (b) Filtros de corte (membranas).

bares que actúa sobre el fluido depositado en la filtradora mediante una línea de argón, ésta es la fuerza encargada de forzar que el flujo pase por la membrana; la solución atraviesa la membrana con la suficiente lentitud, esto es gota a gota, hasta alcanzar un volumen final de menos de 50 mL; para que el proceso de purificación sea llevado a cabo con éxito y en la solución final obtenida no haya moléculas o partículas indeseadas. Este proceso se repite dos veces más, añadiendo 100 mL de agua destilada desionizada antes de cada filtración. La velocidad del agitador se controla mediante un agitador magnético que hay debajo de la celda, ajustado normalmente a un régimen de giro de 60 r.p.m. La filtración termina alcanzando el volumen deseado, 10 mL de solución por cada 1 gramo de PEI.

3.1.3. Preparación de la mezcla final

Aquí es donde las soluciones purificadas de cada catión individual, se mezclan, en el caso de ser necesario de acuerdo con la estequiometría del compuesto deseado.

La ventaja de usar la técnica PAD es que es posible sintetizar compuestos policatiónicos dado que la coordinación de los polímeros previene cualquier reacción indeseada en la solución debido a las diferencias que existen en la reactividad química de cada uno de los metales empleados. La existencia de diferentes valores de pH en las distintas soluciones pueden llevar a una alteración de las condiciones de coordinación o incluso en algunos casos provocar reacciones de hidrólisis. Para intentar evitar esto, es importante asegurarse antes de mezclar las diferentes soluciones de que éstas poseen un valor de pH parecido, con la finalidad de evitar una desestabilización de la mezcla final.

Como ya se ha mencionado anteriormente, la solución preparada en este trabajo es de un compuesto multicatiónico, el $YBa_2Cu_3O_7$. Para ello **se han mezclado tres soluciones**

<i>Cation</i>	<i>Estequiometria</i>	<i>Volumen [mL]</i>	<i>pH</i>
Y^{3+}	1	140,98	7,62
Ba^{2+}	2	261,57	7,55
Cu^{2+}	3	227,52	4,90

Tabla 3.1: Valores de molaridad, pH y volumen necesario de cada solución.

diferentes, (1) $Y-EDTA/PEI$, (2) $Ba-EDTA/PEI$ y (3) $Cu-EDTA/PEI$. Como la molaridad (M) se conoce tras en análisis ICP, se puede calcular el volumen (V) necesario de cada solución mediante la ecuación 3.1; donde n es el número de moles

$$M = \frac{n}{V} \quad (3.1)$$

La tabla 3.1 muestra los valores de la molaridad², volumen necesario estequiométrico de cada disolución para la preparación de la solución final de $YBaCuO$ así como el pH de cada solución.

Las diferentes **soluciones precursoras se vierten en un vial** empleando micropipetas con puntas de baja retención para una mayor precisión. Tras **mezclar la solución en un agitador de tubos vortex**, la solución final puede ser evaporada colocando el vial con la solución final sobre un calentador para aumentar la concentración molar o diluirla con agua destilada desionizada para disminuirla. Esto provoca cambios en la viscosidad de la solución y por tanto en la capa depositada en el substrato tras el centrifugado; además una mayor concentración de la solución final implica obtener una película más gruesa mientras que una solución más diluida, películas más delgadas. La masa molecular y el grado de ramificación del polímero también influyen en la viscosidad.

La solución final tiene una concentración de 214,86 mM. La figura 3.4 muestra el aspecto de un par de soluciones finales de $YBaCuO$.

3.1.4. Preparación del substrato

Antes de verter la solución sobre el substrato, hay que seleccionarlo y prepararlo para una adecuada deposición. Hay que elegir un substrato que posea una coincidencia de parámetros de red, estructura y orientación muy similar al material a depositar. Es muy importante precondicionar el substrato antes de la deposición de la solución con la finalidad de aumentar la adherencia de la solución (en soluciones acuosas hidrofílicas) y si fuese necesario para realizar algún experimento en particular, para obtener una superficie plana con un acabado

²Datos obtenidos tras el análisis ICP que ya ha sido introducido anteriormente.

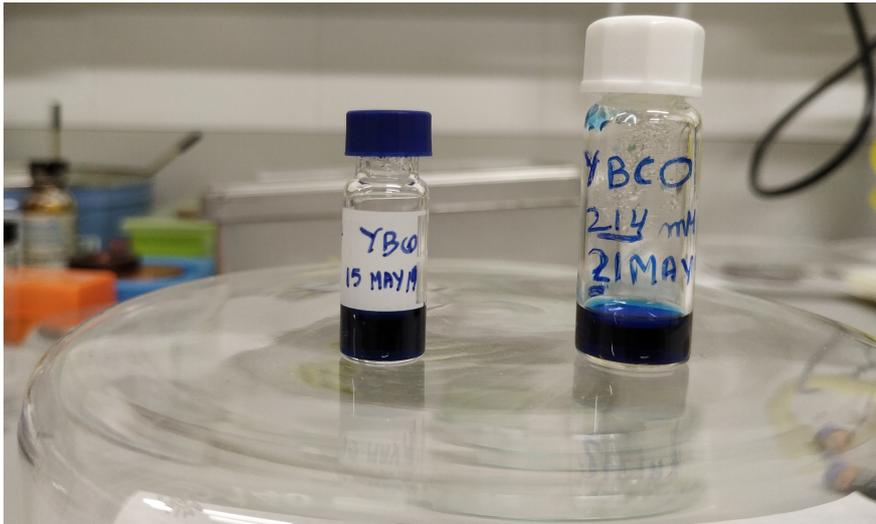


Figura 3.4: Aspecto de la solución final de $YBaCuO$.

homogéneo. En este trabajo **se han empleado substratos de material LAO** ($LaAlO_3$), con orientación (001), pulidos por una sola cara y con un tamaño de $5 \times 5 \times 0,5 \text{ mm}^3$.

Los substratos fueron preacondicionados sumergiéndolos en un baño de acetona y posteriormente en otro de isopropanol secándolos con un chorro de nitrógeno gas, para por último someterlos a un calentamiento durante 15 minutos a unos 150°C .

3.1.5. Deposición de la película polímero-metal sobre el substrato

El recubrimiento por centrifugado (en inglés, *spin coating*), es una técnica usada para depositar una película fina uniforme sobre substratos. Es muy empleada en nanotecnología en fotolitografía para depositar una capa de resina fotosensible o fotorresistente sobre un substrato. Se trata de una técnica muy poco eficiente dado que de toda la resina empleada sobre el substrato aproximadamente solo el 5 % queda sobre éste. Generalmente el espesor de la solución depositada (t) es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad angular (ω) del substrato que gira solidario al plato de la centrifugadora, ver ecuación 3.2.

$$t \propto \frac{1}{\sqrt{\omega}} \quad (3.2)$$

Como ya se ha dicho anteriormente, uno de los parámetros de los que dependerá el espesor de la película es la concentración de la solución que se deposite sobre el substrato; la velocidad de evaporación del solvente es otro, el cual depende de la viscosidad del solvente, la presión de vapor, la temperatura y la humedad ambiental. Se puede ajustar la velocidad de centrifugado para obtener el espesor de película deseado.



Figura 3.5: Proceso de la deposición de la película polimérica sobre el sustrato[17].

Para la realización de las muestras de este trabajo, se ha **empleado una centrifugadora (en inglés, *spin-coater*) modelo WS-650-23 NPP de Laurell**; se puede ver a la izquierda de la figura 3.7, la cual permite grabar distintos programas de deposición. El sustrato se coloca en el plato de la centrifugadora y se fija mediante un vacío que realiza una bomba accionada por una línea de argón, se puede ver a la derecha de la figura 3.7. Se depositan $30\mu\text{L}$ de solución mediante una micropipeta y se extiende bien, asegurándose de que el sustrato queda completamente recubierto de solución. El sustrato comienza a girar a una aceleración lineal, velocidad y tiempo programados en la centrifugadora de tal forma que la solución se extiende completamente por la fuerza centrífuga generada por la rotación dejando una fina película. La mayor parte de la solución se elimina del sustrato (sale proyectada a las paredes de la centrifugadora). La figura 3.5 muestra de manera esquemática el proceso de *espineado* de la película polimérica.

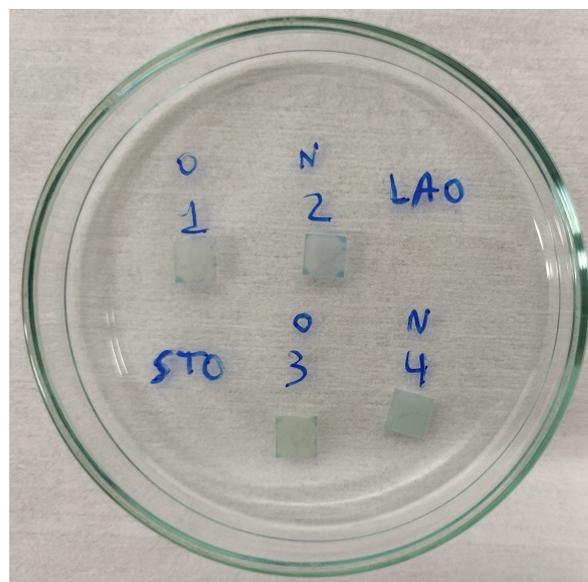


Figura 3.6: Muestras tras el centrifugado donde se aprecia el efecto borde (compuesto azul en las esquinas).

El uso de sustratos con una forma geométrica no circular conlleva un aumento de defectos en la superficie, ya que el efecto borde tiene un mayor impacto. Esto se agrava cuanto menor sea el tamaño del sustrato. El efecto borde se debe a las propiedades del fluido y a la fricción de éste con el aire en el borde del sustrato, donde la solución se seca en primer lugar. La figura 3.6, muestra una placa de petri con cuatro muestras tras el centrifugado. Se puede ver que en la muestra número dos es muy notable el efecto borde sobretodo en las



Figura 3.7: Centrifugadora y bomba de vacío.

esquinas. A parte de este defecto pueden ocurrir muchos otros como; burbujas, patrones turbulentos, rayas, zonas no recubiertas, agujeros, etc. Todo esto puede estar causado por diferentes motivos; un substrato mal fijado que quede en movimiento, una deposición incorrecta de la solución, una aceleración demasiado alta, un substrato contaminado con polvo en la superficie, aparición de burbujas de aire, una solución contaminada con partículas, etc. Así pues, queda claro que se debe tener mucho cuidado con la deposición puesto que este paso define en gran medida la uniformidad y homogeneidad de la película final.

La **aceleración programada en la centrifugadora** durante la etapa de rotación fue de 250 r.p.m./s , hasta alcanzar la velocidad final de rotación de 3000 r.p.m . Se mantiene la muestra girando a una velocidad constante durante 20 segundos, y como en la aceleración, para la deceleración la rampa de frenado es de 250 r.p.m./s .

3.1.6. Tratamiento térmico

Una vez depositada la película polimérica sobre el substrato se realiza el último paso del proceso PAD, el recocido. La película polimérica homogénea es sometida a un tratamiento térmico a alta temperatura para obtener finalmente la deseada película inorgánica; para ello el polímero sufre una descomposición a una temperatura determinada y velocidades de calentamiento controlables, que llegan hasta los 900°C . La estructura y las propiedades de la película inorgánica sintetizada van a estar definidas por las condiciones del equilibrio

cuasi-termodinámico a las que se lleve a cabo el recocido (atmósfera, temperatura y tiempo)

Según bibliografía, los análisis termogravimétricos (TGA, del inglés *Thermal Gravimetric Analysis*) muestran que el PEI se degrada con la temperatura de la siguiente manera. A temperatura ambiente es prácticamente transparente con una textura viscosa, a 200°C tiene un color amarillento teniendo una textura gomosa, a 300°C el color pasa a ser naranja y se vuelve rígido. En este punto el PEI sigue siendo soluble en cloroformo; a 400°C se calcina convirtiéndose en una especie de ceniza negra frágil e insoluble; y ya por último, por encima de los 575°C el polímero desaparece completamente sin dejar restos de carbono mediante una degradación oxidativa.

La utilización del PEI en el proceso proporciona una descomposición controlable hasta que se forma la película y evita que haya algún tipo de reacción que produzca óxidos cuando se esta sintetizando una película multicatódica. Por encima de los 600°C el PEI y el EDTA se descomponen y volatilizan completamente, sin dejar restos orgánicos en la película.

Es posible crecer películas inorgánicas con una gran calidad y alta cristalinidad si el recocido se lleva a cabo a una velocidad muy lenta cercana a las condiciones del equilibrio termodinámico donde el polímero se descompone a una temperatura cercana a la temperatura de cristalización de la película inorgánica a partir de un precursor amorfo.

Existe un plano en el cual están en contacto la superficie del sustrato y la de la película; ambas tienen un coeficiente de dilatación térmico diferente, por lo que **para evitar grietas durante el tratamiento térmico se ha empleado una rampa de subida y bajada de temperatura de 4°C/min**; para la última etapa del circuito del tratamiento térmico de enfriamiento hasta temperatura ambiente, el cambio de temperatura se realizaba más lentamente ya que se hacía de forma natural (se desconectaba la fuente de calor).

Los tratamientos térmicos realizados a las muestras se han llevado a cabo en un horno tubular cerámico Modelo ST-11 de la marca Hobersal que permite alcanzar una temperatura máxima de 1.100°C, como el de la figura 3.8 a la derecha. Dicho horno está equipado con un controlador de temperatura PID PXR-4 de la marca Fuji, el cual ha permitido programar las distintas rampas de la etapa de recocido. El horno está conectado a un controlador de flujo como el de la figura 3.8 a la izquierda, que permite crear las diferentes atmósferas (argón, nitrógeno y oxígeno) dentro del tubo cerámico del horno. Para crear la atmósfera de nitrógeno se empleó un flujo de 0,5L/min y para formar la atmósfera de oxígeno un flujo de otros 0,5L/min.

La etapa realizada para el tratamiento térmico puede verse en la figura 3.9, se pueden observar las temperaturas alcanzadas, el tiempo que está en cada temperatura y la composición de la atmósfera gaseosa en cada momento.

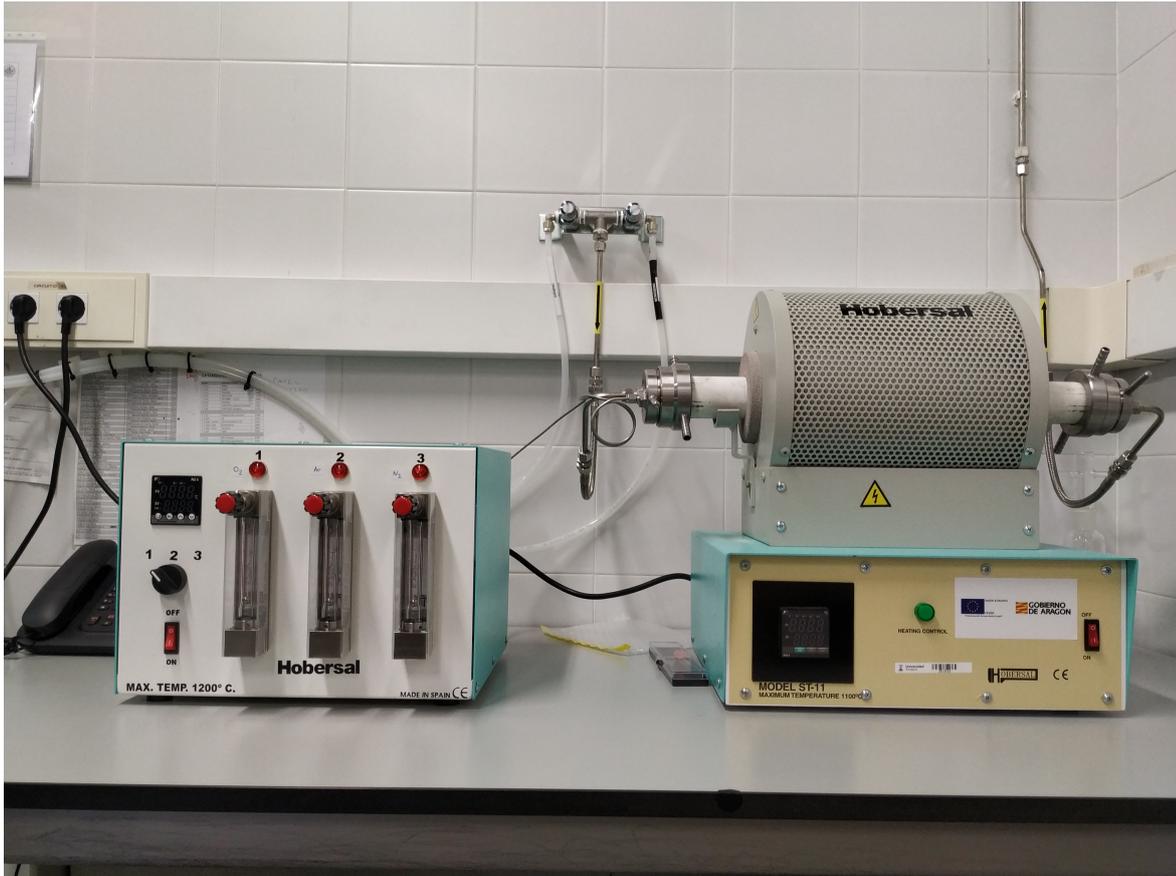


Figura 3.8: Controlador de flujo (izquierda) y horno tubular (derecha).

Durante la etapa final del recocido, se crea un atmósfera rica en oxígeno dentro del tubo cerámico del horno que contiene las muestras. Controlando el flujo de oxígeno es posible conseguir la estequiometría deseada de éste en las celdas de $YBaCuO$.

3.2. CRECIMIENTO Y PROPIEDADES ESTRUCTURALES

Como se ha mencionado anteriormente, el objetivo de este trabajo es encontrar los parámetros de control óptimos para el crecimiento de películas delgadas de $YBaCuO$. Para ello se han preparado muestras con diferentes valores en los parámetros de síntesis para ver la respuesta ante la variación de éstos.

Las diversas muestras han sido crecidas mediante la técnica de deposición química asistida por polímeros sobre substratos de LAO cortados en el plano (001) y cuyas dimensiones son de $5 \times 5 \times 0,5 \text{ mm}^3$. En lo que sigue a continuación se hará referencia a cuatro muestras, P16, P17, P19 y P20. Todas estas muestras se crecieron sobre un substrato de LAO y con la misma solución de $YBaCuO$, la diferencia entre estas muestras radica en la etapa de recocido. A continuación se citan las condiciones de recocido de las muestras consideradas:

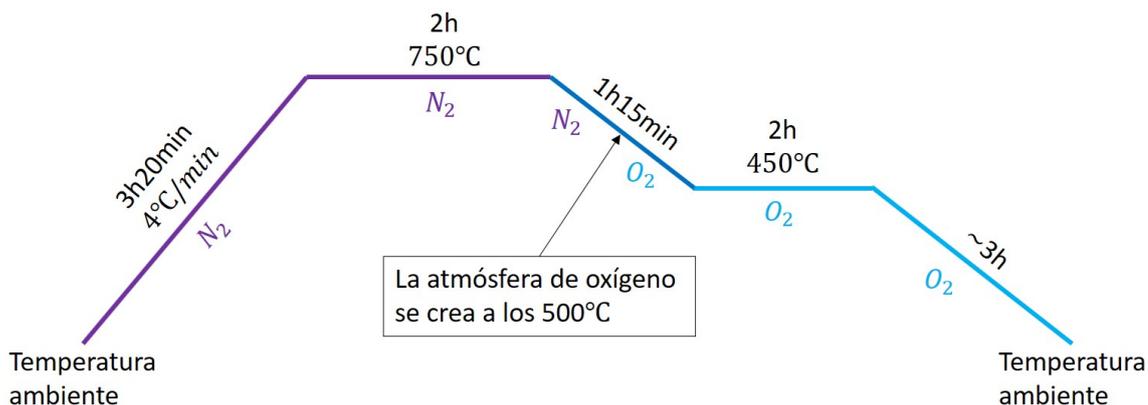


Figura 3.9: Etapa de recocido de la muestra P16.

- La **muestra P16** ha sido calentada a una temperatura **máxima de 750°C** en atmósfera de nitrógeno (2 horas) y a **450°C** en atmósfera de oxígeno otras dos horas.
- La **muestra P17** ha sido calentada a una temperatura **máxima de 850°C** en atmósfera de nitrógeno (2 horas) y a **450°C** en atmósfera de oxígeno otras dos horas.
- La **muestra P19** ha sido calentada a una temperatura **máxima de 750°C** en atmósfera de nitrógeno (2 horas) y a **400°C** en atmósfera de oxígeno otras dos horas.
- La **muestra P20** ha sido calentada a una temperatura **máxima de 850°C** en atmósfera de nitrógeno (2 horas) y a **400°C** en atmósfera de oxígeno otras dos horas.

3.2.1. Estructura cristalina

Como se decía, tras la fabricación de las películas delgadas, procede asegurarse de que el material ha crecido correctamente. Esto requiere comprobar que el valor del parámetro de red de la celda unidad correspondiente a la dirección perpendicular de la superficie del sustrato posee el valor esperado. Esto se hace aplicando la ley de Bragg, es decir la ecuación 2.1, a los ángulos que presenten niveles de intensidad apreciables y estén cercanos al pico de difracción del plano del sustrato (en el caso de LAO éste es de 48,045°). Para las muestras estudiadas se obtuvieron los parámetros de red de la tabla 3.2.

Muestra	Parámetro de red
P16	11,885 Å
P17	11,461 Å
P19	11,744 Å
P20	11,664 Å

Tabla 3.2: Parámetros de red de las muestras estudiadas.

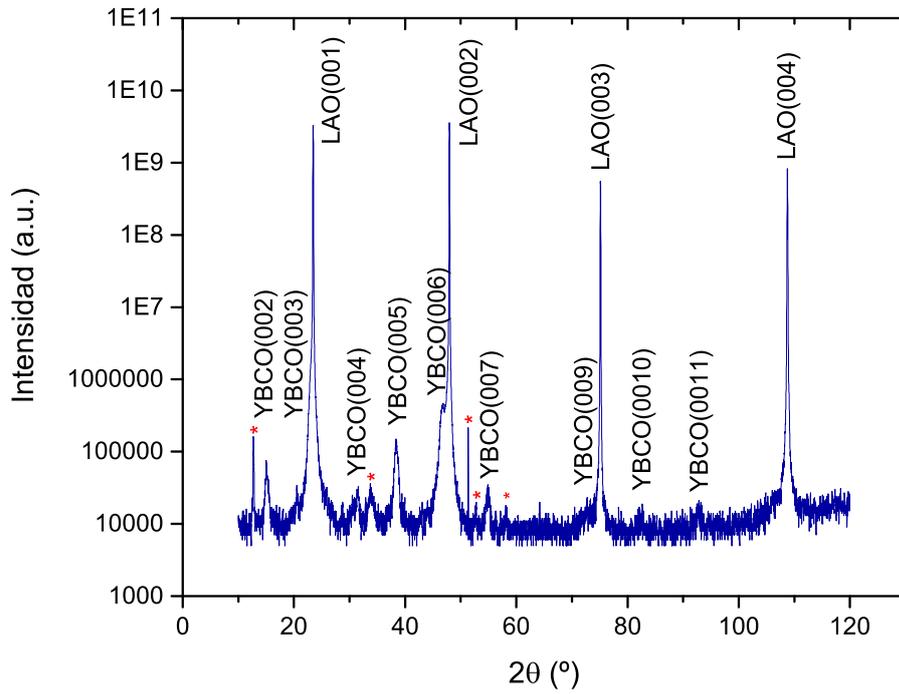


Figura 3.10: Patrón de difracción de la película delgada de $YBaCuO$ de la muestra P16.

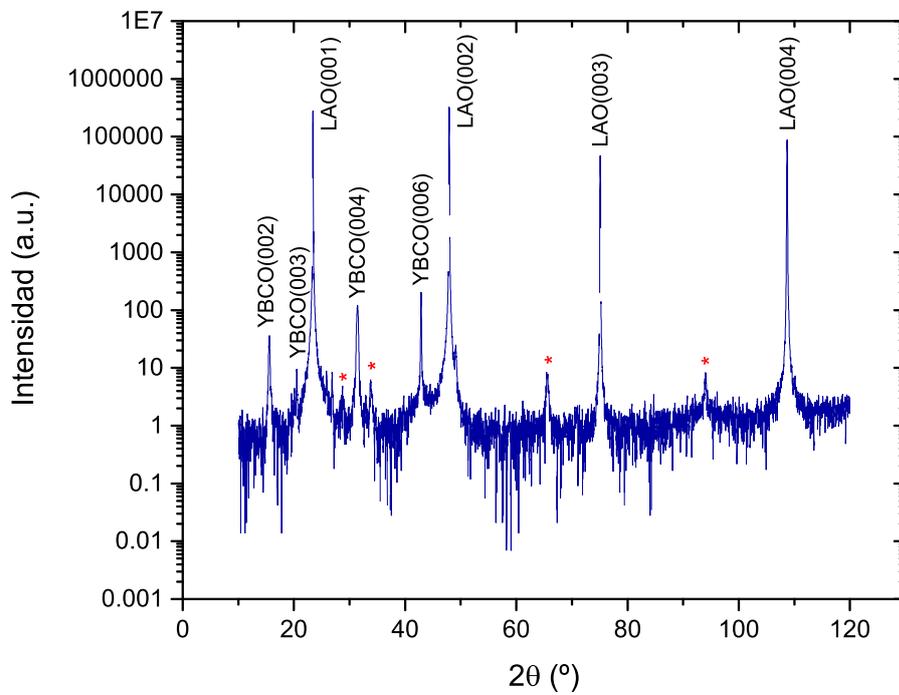


Figura 3.11: Patrón de difracción de la película delgada de $YBaCuO$ de la muestra P17.

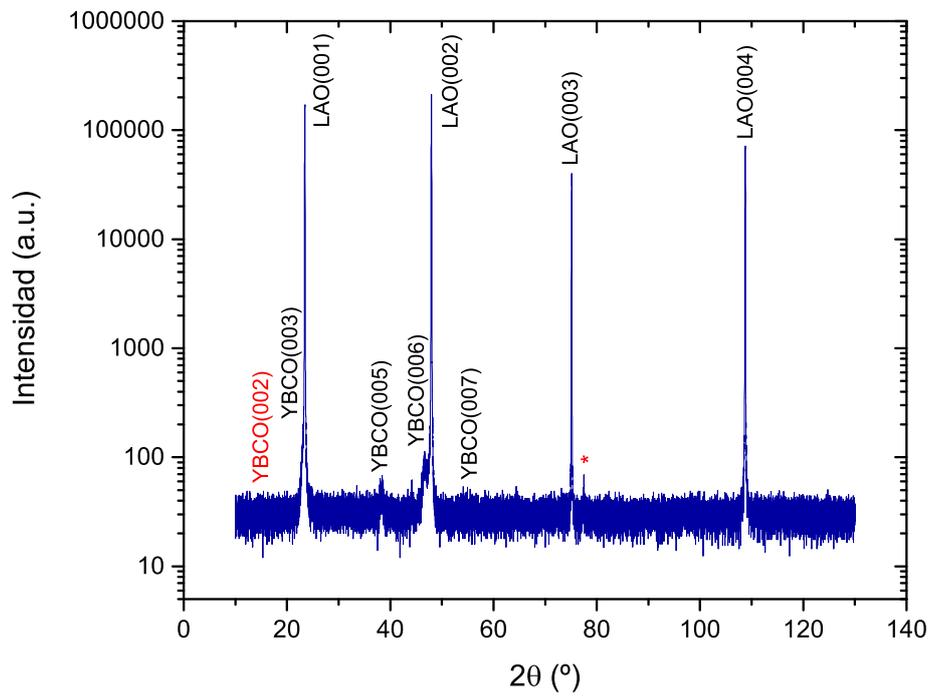


Figura 3.12: Patrón de difracción de la película delgada de $YBaCuO$ de la muestra P19.

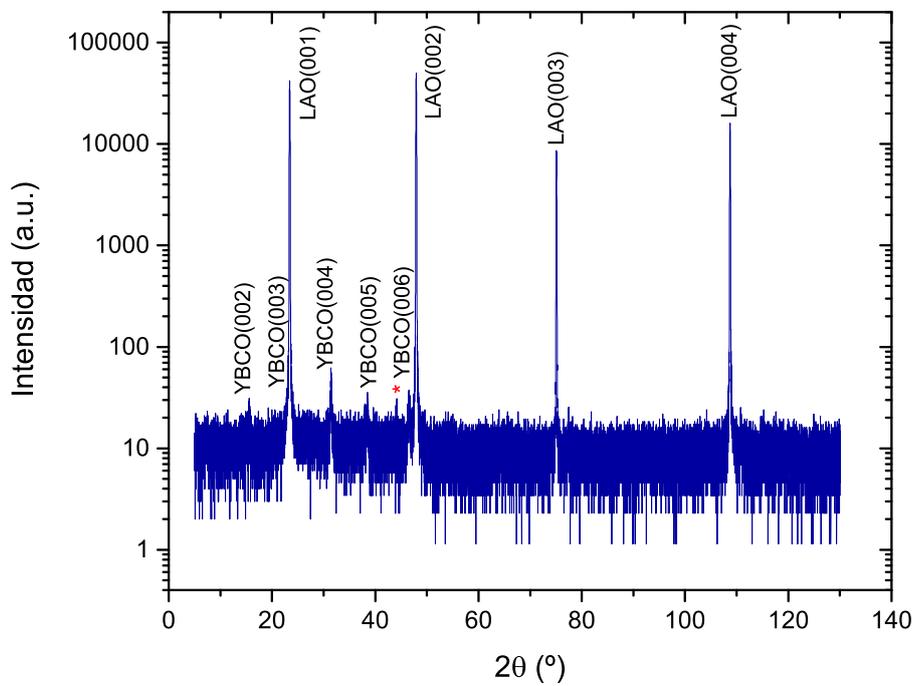


Figura 3.13: Patrón de difracción de la película delgada de $YBaCuO$ de la muestra P20.

Mediante el ensayo de difracción de rayos X tras el recocido, realizando barridos simétricos $2\theta/\omega$, se ha podido conocer como son las estructuras cristalinas de las muestras. En las figuras 3.10 a 3.13 se muestran los patrones de difracción de las muestras estudiadas.

En las figuras 3.10 a 3.13 se pueden ver los diferentes picos correspondientes a los planos de difracción del substrato y del material crecido en la dirección de éste. Como puede apreciarse, la señal procedente del substrato es muy evidente. Sin embargo, los picos de difracción del $YBaCuO$ no son del todo claros. De entrada se puede decir que la cantidad de $YBaCuO$ epitaxial es posiblemente muy pequeña. Allí donde son visible, se han marcado los diferentes planos de $YBaCuO$ correspondientes a los picos de difracción del análisis XRD, gracias a una tabla disponible en el laboratorio de rayos X, la cual contiene las columnas con información del ángulo de difracción, su intensidad y el plano correspondiente a éstos. Aparecen una serie de picos no identificados posiblemente debidos a formación de fases espúreas (marcados en con un asterisco). Nótese también que en el patrón de difracción la muestra P19 se ha marcado de rojo el lugar donde debería aparecer el plano (002).

Espesor y rugosidad de las muestras

Para conocer el espesor de la muestras sintetizadas es necesario tratar y analizar los resultados obtenidos mediante el ensayo de reflectividad (XRR). Para el cálculo del espesor se ajusta la curva experimental obtenida con la curva simulada mediante el programa informático *Leptos* mediante un algoritmo de incluye dicho programa denominado *Simulated annealing*, el cual se encarga de buscar los parámetros que mejor se ajustan a la curva proporcionando los valores de espesor, densidad, rugosidad, entre otros.

Es conocido que el crecimiento de muestras mediante la técnica PAD en condiciones como las nuestras da lugar a muestras con un espesor del orden de 20nm [14], por ello si se pretende tener películas de mayor espesor es necesario repetir el proceso PAD sobre la película crecida hasta tener el espesor deseado.

Así pues, debido a que la técnica PAD proporciona espesores muy pequeños en las muestras, es muy complicado realizar este análisis ya que la intensidad de los haces de rayos X reflejados es muy pequeña y la curva experimental obtenida presenta oscilaciones de Kiessig casi imperceptibles dando lugar a un ajuste prácticamente imposible. Dada la poca calidad de los datos obtenidos no se presentan. Se limita a dar una cota de unos 20nm para el espesor basados en estudios similares.

3.3. TRANSICIÓN SUPERCONDUCTORA

Para la preparación de este ensayo, se tuvieron que colocar las muestras sobre un zócalo y contactar ambos mediante hilos de aluminio de $25 \mu\text{m}$ de diámetro y pintura de plata en cada una de las cuatro esquinas de la película delgada. Antes de realizar las medidas a baja temperatura, se midió la resistencia de las muestras a la temperatura ambiente del laboratorio (294 K) para asegurarse de que presentaban un comportamiento conductor y no totalmente aislante. Fueron las muestras P16 y P19 las que mostraron una resistencia de $305,096 \Omega$ y $42.691,7 \Omega$ respectivamente; mientras que las muestras P17 y P20 no mostraron valor de resistencia alguno en el equipo de medida, esto es debido a que estas muestras poseen una impedancia infinita (muy elevada). Esto lleva a la conclusión de que estas dos últimas eran aislantes, mientras que las dos primeras eran conductoras de la electricidad.

Debe decirse que las muestras P16 y P19 fueron recocidas a una temperatura máxima de 750°C mientras que la P17 y P20 a una temperatura de 850°C . Este parámetro en la síntesis de las películas es por tanto muy importante ya que va a determinar si el material va a tener un comportamiento conductor y por tanto superconductor a bajas temperaturas o un comportamiento aislante.

Así pues, la caracterización eléctrica completa se hizo para las muestras P16 y P19. En la muestra P16 no se observó transición superconductor. Se sometieron a un enfriamiento muy por debajo de la temperatura crítica esperada (30 K frente a $T_c = 90 \text{ K}$) para asegurarse de medir bien la transición y a continuación se les aplicó una corriente continua de $5 \mu\text{A}$ en el magnetorresistómetro para medir su resistencia eléctrica. Para la muestra P19 se pudo estimar la resistividad eléctrica en cada punto de temperatura midiendo la caída de tensión. La figura 3.14 muestra como la resistividad disminuye conforme lo hace la temperatura. Es posible observar tres zonas; una zona en estado de conducción normal, una zona de transición y por último una zona en estado superconductor.

La zona en el estado de conducción normal presenta una caída suave de forma lineal, básicamente, conforme al comportamiento metálico. En la zona de transición se produce una caída abrupta de la resistencia donde el material presentará zonas que estén en el estado de conducción normal y otras en el estado superconductor. Finalmente, se aprecia la zona donde se manifiesta el estado superconductor *perfecto* y cuya resistencia prácticamente es nula.

La transición no presenta un salto abrupto sino que tiende a inclinarse con una cierta pendiente. Este ensanchamiento es habitual en nanoestructuras, esto es debido a que en materiales granulares existe una mayor sensibilidad a las fluctuaciones en la composición o

temperatura de las muestras por las mayores restricciones al paso de la corriente [18].

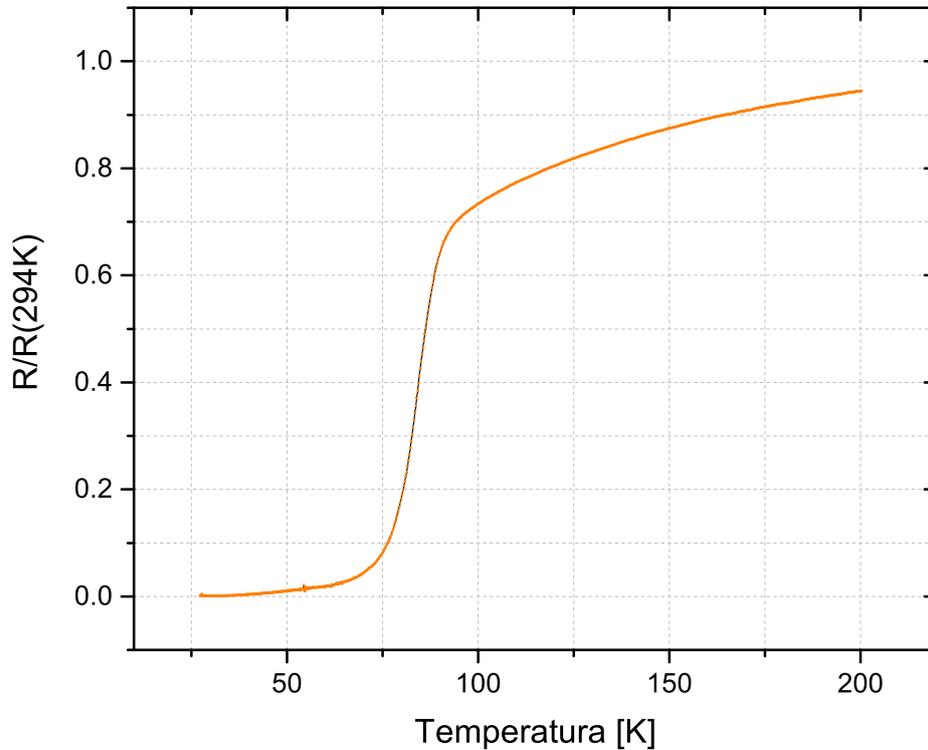


Figura 3.14: Curva de la resistividad del $YBaCuO$ en la muestra P19.

La resistividad de la película delgada se calcula promediando las diferentes densidades de corriente que circulan por el interior del material. Para la realización de las medidas se ha empleado el método tradicional de cuatro puntos el cual usa la geometría de *van der Pauw*, basado en inyectar corriente a través de dos esquinas de una muestra cuadrada, y medir tensión en las otras dos esquinas restantes tal y como muestra la figura 3.15. Esta técnica se emplea en materiales laminares, homogéneos e isótropos los cuales además presentan una resistividad baja para determinar un valor medio de ésta. Es necesario colocar una resistencia en serie a la fuente de corriente (en este trabajo se colocó una de 18Ω) a la salida de la fuente de corriente de tal forma que en cuando la película delgada se encuentre en el estado superconductor, la resistencia controle la tensión de la fuente de corriente.

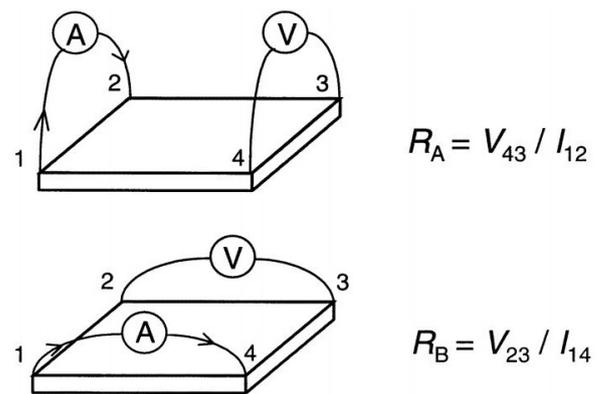


Figura 3.15: Geometría de van der Pauw para medidas eléctricas en muestras de sección cuadradas [19].

3.4. RESULTADOS SEM

En este apartado es donde se trata de ver como es la superficie de las muestras estudiadas en este trabajo, así como su composición. Con esto se pretende dilucidar la razón por la cual aparece superconductividad en la muestra P19 y no en las demás. Se debe tener en cuenta que la técnica SEM proporciona resultados cualitativos y no cuantitativos, esto es que va a proporcionar cual es la composición porcentual y no la composición absoluta.

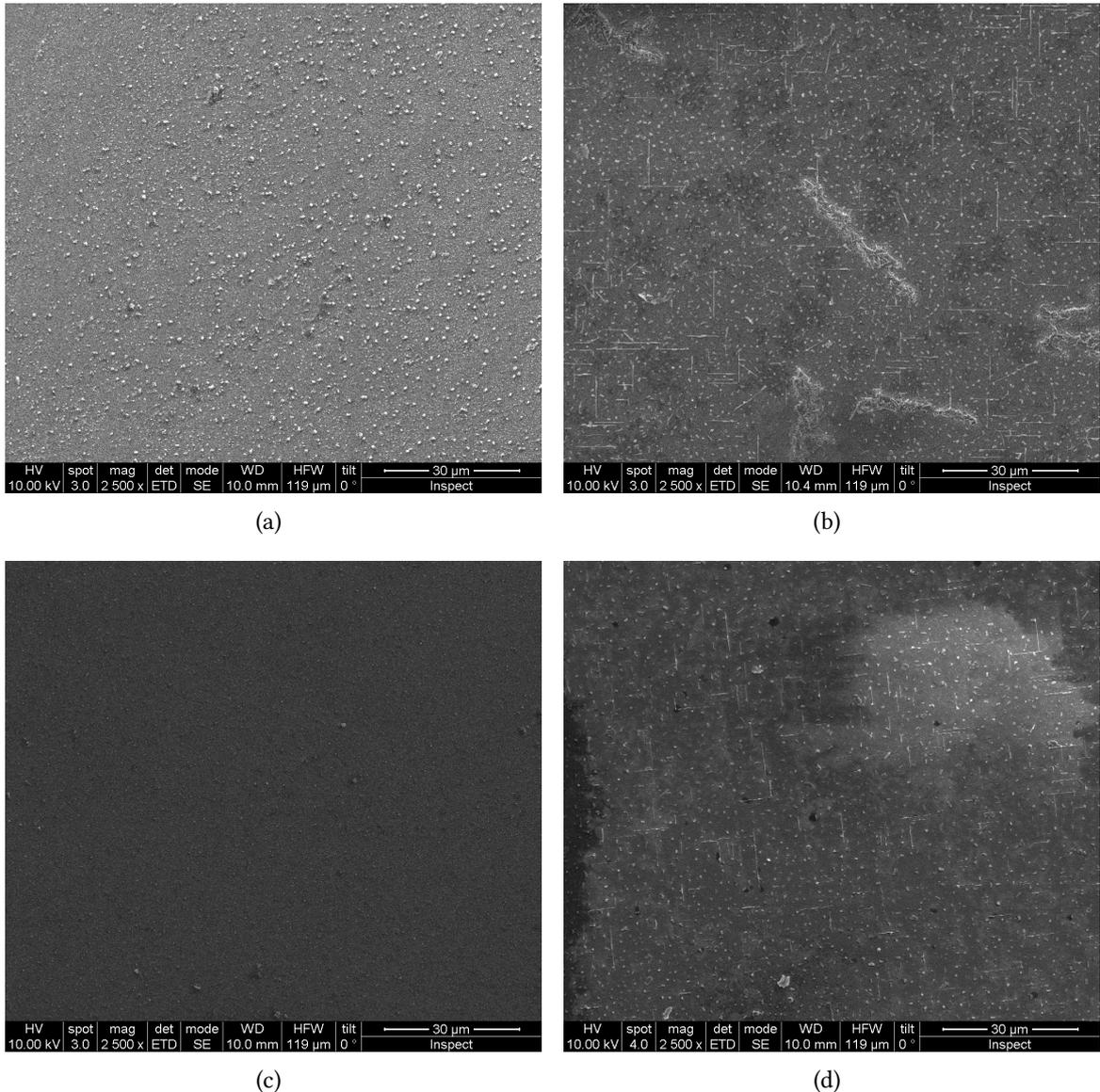


Figura 3.16: Superficies obtenidas mediante SEM de las diferentes muestras. (a) Muestra P16, (b) muestra P17, (c) muestra P19 y (d) muestra P20.

Muestra P16

La figura 3.16(a) muestra una superficie relativamente lisa con la presencia de algún grano sobre ésta. Por otro lado, la figura 3.17(a) muestra una superficie aleatoria de la muestra a la cual se le ha realizado un mapa de la composición media atómica (cuadrado rosa) cuyos resultados se muestran en la tabla 3.3. La figura 3.17(b) muestra un punto donde se ha realizado el análisis composicional de la superficie de la figura 3.17(a), con la finalidad de comprobar si hay itrio en dicha región. La composición en el punto nos da un pequeño valor de itrio, lo que indica que aunque el valor de éste en la superficie (espectro 1) de cero (debido al error de truncamiento), existe pero en un porcentaje muy pequeño. Por último, notar que en la superficie aleatoria analizada no se han encontrado cantidades de itrio, cobre y bario como para afirmar que haya crecido $YBaCuO$ correctamente.

Muestra P17

La figura 3.16(b) muestra una superficie rugosa con granos alargados y algunos esféricos. Por otro lado, la figura 3.17(c) muestra una sección ampliada de la muestra y los puntos a los cuales se ha realizado un análisis de la composición atómica cuyos resultados se muestran en la tabla 3.3. Los puntos seleccionados corresponden a zonas distintas con aparentemente diferentes fases en la superficie aleatoria seleccionada. Ninguno de los puntos contienen alguno de los elementos que conforman el $YBaCuO$, por lo que se puede pensar que en esta muestra no ha crecido y por tanto no es superconductora como ya se pudo comprobar al intentar caracterizarla eléctricamente.

Muestra P19

La figura 3.16(c) muestra una superficie lisa prácticamente sin la existencia de ningún grano sobre ésta. Por otro lado, la figura 3.17(d) muestra la superficie de la muestra a la cual se le ha realizado un mapa de la composición atómica (cuadrado rosa) cuyos resultados se muestran en la tabla 3.3. La superficie analizada arroja unos resultados que confirman la existencia de itrio, bario y cobre en sus proporciones estequiométricas, lo cual confirma el correcto crecimiento del $YBaCuO$ como ya se pudo comprobar en la caracterización eléctrica al obtener una curva con transición a fase superconductora.

Muestra P20

La figura 3.16(d) muestra una superficie rugosa con granos alargados e islotes. Por otro lado, la figura 3.17(e) muestra una superficie ampliada de la muestra y los puntos a los cuales se les ha realizado un análisis de la composición atómica cuyos resultados se muestran en

la tabla 3.3. Los puntos seleccionados corresponden a zonas distintas con aparentemente diferentes fases en la superficie.

El espectro 1 que corresponde a uno de los islotes, contiene todos los elementos que conforman el $YBaCuO$, incluso se podría pensar que el itrio y el bario están en su proporción estequiométrica si no fuera por el exceso de cobre (casi el doble). El espectro 2 corresponde a la *superficie de fondo* y el punto tres a uno de los granos aleatorios más volumétricos de la superficie estudiada; ambos puntos carecen de cualquiera de los elementos que componen el $YBaCuO$. Con todo esto, se podría llegar a pensar que haya regiones inconexas que contengan $YBaCuO$ y de ahí la imposibilidad de haber medido un estado superconductor a la hora de intentar caracterizarla eléctricamente.

Muestra P16							
Comp. atómica [%]	Carbono	Oxígeno	Aluminio	Cobre	Itrio	Bario	Lantano
Espectro 1	6,13	64,57	17,86	1,10	-	-	10,33
Espectro 2	7,29	66,15	15,49	2,59	0,73	-	7,77
Muestra P17							
Comp. atómica [%]	Carbono	Oxígeno	Aluminio	Cobre	Itrio	Bario	Lantano
Espectro 1	8,40	73,81	15,82	-	-	-	1,97
Espectro 2	-	86,58	13,42	-	-	-	-
Espectro 3	11,92	77,50	10,57	-	-	-	-
Muestra P19							
Comp. atómica [%]	Carbono	Oxígeno	Aluminio	Cobre	Itrio	Bario	Lantano
Espectro 1	-	60,70	17,76	3,21	0,71	1,66	15,95
Muestra P20							
Comp. atómica [%]	Carbono	Oxígeno	Aluminio	Cobre	Ytrio	Bario	Lantano
Espectro 1	21,97	41,96	7,17	12,06	2,33	5,9	8,61
Espectro 2	10,93	52,32	17,28	-	-	-	19,47
Espectro 3	8,23	51,54	18,74	-	-	-	21,49

Tabla 3.3: Composición atómica porcentual de los diferentes puntos y superficies en las muestras.

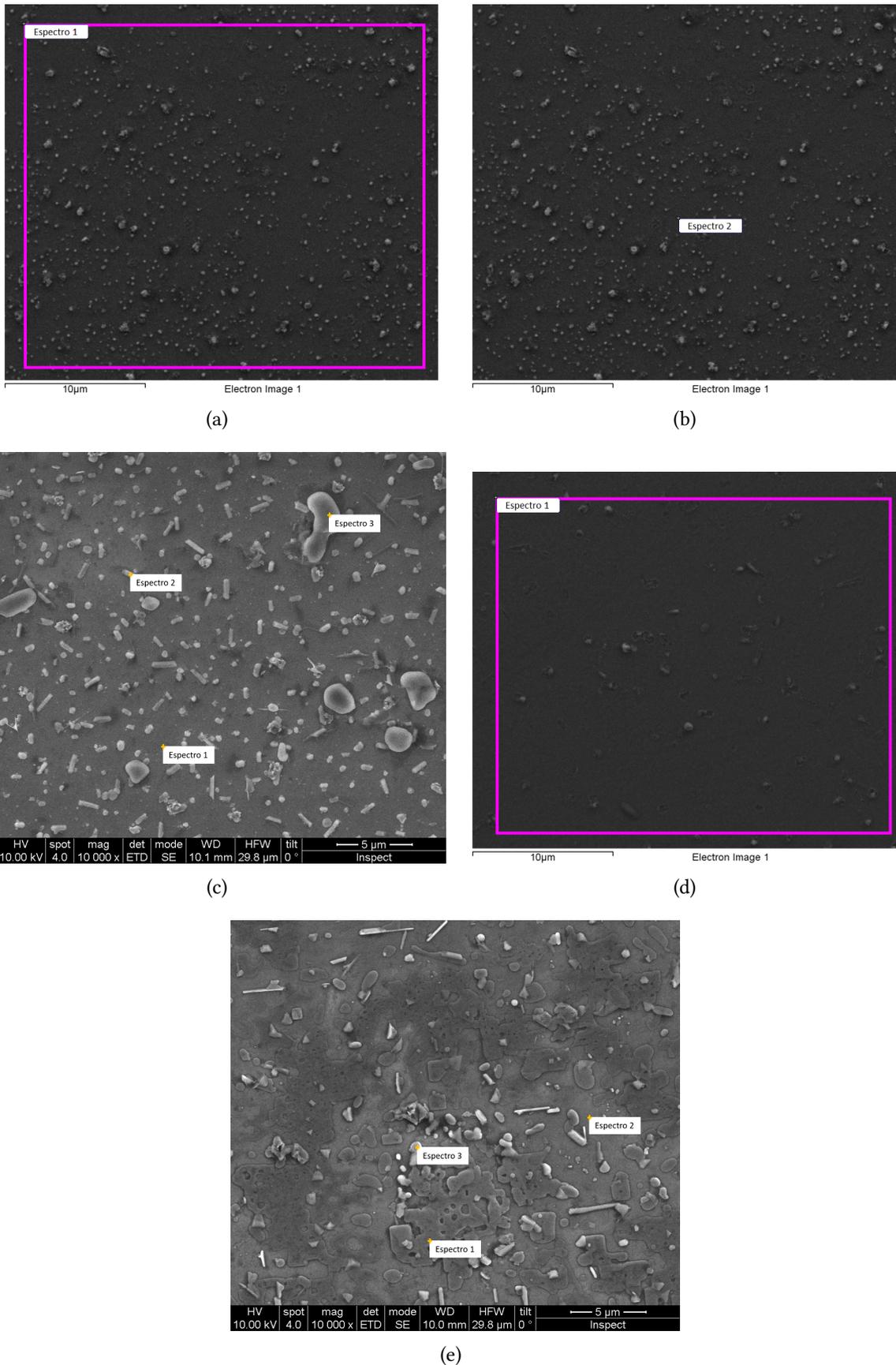


Figura 3.17: (a) Superficie aleatoria de la muestra P16 para mapa composicional, (b) punto para análisis composicional de la superficie de la imagen (a), (c) puntos para análisis composicional de una superficie aleatoria de la muestra P17, (d) superficie aleatoria de la muestra P19 para mapa composicional y (e) puntos para análisis composicional de una superficie aleatoria de la muestra P20.

3.5. COMPARACIÓN CON RESULTADOS ANTERIORES

En este apartado, se pretende hacer una comparación de la calidad de las muestras que se pueden obtener mediante PAD frente a las muestras fabricadas mediante PLD por este autor en otro trabajo[20]. La figura 3.18, muestra las curvas de transición de una película delgada obtenida por PAD (curva naranja) y otra por PLD (curva azul).

Se puede observar en la figura 3.18 como la temperatura crítica en la muestra obtenida por PAD es ligeramente inferior a la obtenida por PLD. Así mismo, la transición en la muestra por PLD muestra un comportamiento más abrupto que la obtenida mediante PAD, a que debido a la morfología de la muestra los mecanismos de transición al estado superconductor sean diferentes.

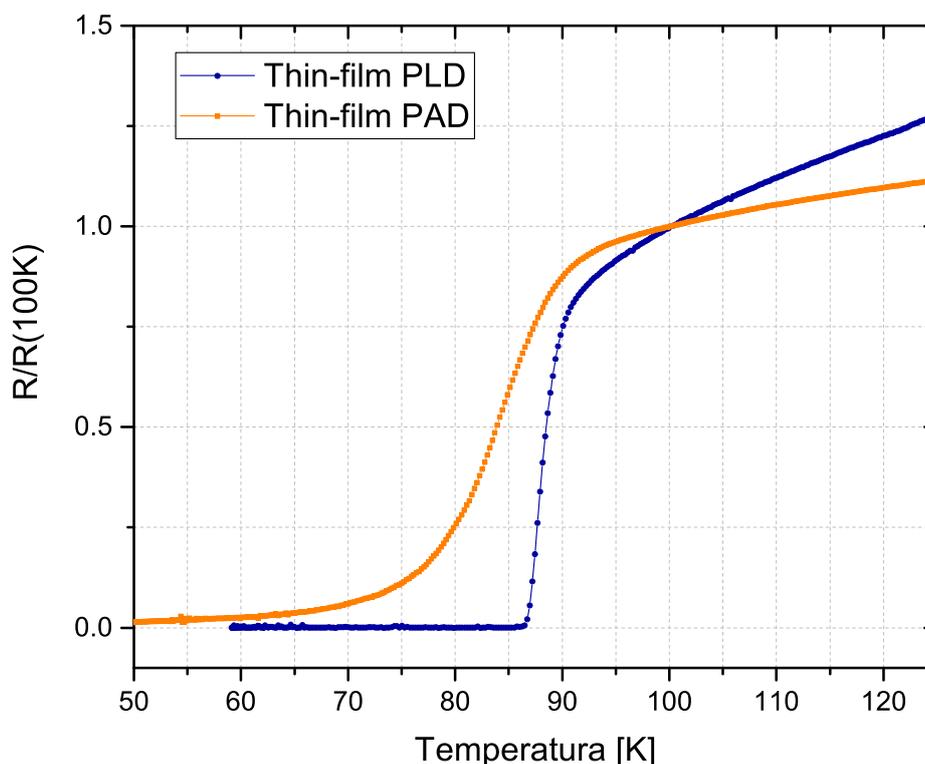


Figura 3.18: Resistividad del YBaCuO en la película delgada obtenida por PAD (naranja) y otra por PLD (azul).

Por lo tanto, y dado que la calidad de la muestra lo permite, el siguiente paso para completar este trabajo sería la nanoestructuración de estas muestras en forma de hilo para estudiar sus propiedades superconductoras y compararlas con las ya estudiadas en las muestras fabricadas mediante PLD[20].

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

4.1. CONCLUSIONES

El propósito de este trabajo era la fabricación y caracterización de películas delgadas de material superconductor ($YBaCuO$) mediante un método químico de deposición asistida por polímeros (PAD). Se pretendían encontrar los parámetros y las condiciones idóneas de las diferentes etapas de todo el proceso de fabricación, de tal manera que el material crecido tuviera unas propiedades óptimas y fuera escalable a nivel industrial. Las posibles aplicaciones de la superconductividad a nivel industrial son muy variadas; barriendo sectores desde el transporte y almacenamiento de energía eléctrica hasta la microelectrónica.

Se han preparado diversas soluciones mediante técnicas químicas para la síntesis de películas delgadas; se han empleado también diversas técnicas físicas para la caracterización estructural mediante rayos X y de composición mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), así como su caracterización eléctrica en un magnetorresistómetro de las películas superconductoras de $YBaCuO$.

Se ha podido demostrar que la técnica PAD, podría ser competitiva frente a las técnicas de deposición física, dado que se han podido crecer películas delgadas con los parámetros propios del $YBaCuO$. Potencialmente, este método es escalable a nivel industrial para la deposición películas homogéneas de gran superficie.

Se ha examinado el comportamiento resistivo a un nivel macroscópico de las muestras. Los resultados confirman lo deseado; que en alguna muestra se presenta una transición del estado de conducción normal al estado superconductor con una temperatura crítica entorno a los 80 K, si bien la comparación con películas crecidas por técnicas de tipo físico deja claro que hay margen de mejora.

La técnica SEM ha sido determinante para entender el motivo por el cual alguna de las muestras no presenta transición superconductor. Si bien la difracción de rayos X de dichas muestras es compatible con la existencia del compuesto $YBaCuO$ al observar la composición

en distintos puntos de las mismas se encuentra que hay defectos de composición. Por consiguiente no existe una continuidad a lo largo de la muestra que permita el paso de corriente superconductora.

Se puede afirmar tras los resultados obtenidos de las pruebas de caracterización estructural morfológica y eléctrica, que se han conseguido determinar condiciones de crecimiento que permiten obtener muestras superconductoras de $YBaCuO$ de calidad suficiente como para realizar estudios comparativos con las muestras fabricadas mediante deposición por láser pulsado (PLD).

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, 1966.
- [2] Alistair Christopher. Rose-Innes and E. H. Rhoderick. *Introduction to superconductivity*. Pergamon Press Oxford, New York, [1st ed.] edition, 1969.
- [3] Terry P Orlando and Kevin A Delin. *Foundations of applied superconductivity*. Addison-Wesley Reading, MA, 1991.
- [4] Michael Tinkham. *Introduction to superconductivity*. Courier Corporation, 2004.
- [5] Hans G Kaper and Henrik Nordborg. The frozen-field approximation and the Ginzburg-Landau equations of superconductivity. *Journal of engineering mathematics*, 39(1):221–240, 2001.
- [6] Attilio Rigamonti and Pietro Carretta. Superconductors, the superconductive phase transition and fluctuations. In *Structure of Matter*, pages 539–590. Springer, 2015.
- [7] R. Kleiner, W. Buckel, and R. Huebener. *Superconductivity: An Introduction*. Wiley, 2015.
- [8] A.V. Narlikar. *Superconductors*. OUP Oxford, 2014.
- [9] V Breit, P Schweiss, R Hauff, H Wühl, H Claus, H Rietschel, A Erb, and G Müller-Vogt. Evidence for chain superconductivity in near-stoichiometric $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ single crystals. *Physical Review B*, 52(22):R15727, 1995.
- [10] James William Rohlf. Modern physics from α to z^0 . ISBN 0-471-57270-5. Wiley-VCH, March 1994., page 664, 1994.
- [11] EB Forsyth and RA Thomas. Performance summary of the Brookhaven superconducting power transmission system. *Cryogenics*, 26(11):599–614, 1986.
- [12] Borhan A Albiss and Ihab M Obaidat. Applications of YBCO-coated conductors: a focus on the chemical solution deposition method. *Journal of Materials Chemistry*, 20(10):1836–1845, 2010.

-
- [13] José Manuel Vila Fungueiriño. *Synthesis and properties of epitaxial oxide thin films prepared by polymer assisted deposition*. PhD thesis, Universidad de Santiago de Compostela, 2016.
- [14] Anthony K Burrell, T Mark McCleskey, and QX Jia. Polymer assisted deposition. *Chemical Communications*, (11):1271–1277, 2008.
- [15] Donald R Askeland and Wendelin J Wright. *The Science and Engineering of Materials: SI Edition*. Van Nostrand Reinhold (International), 1988.
- [16] Weiyong Yuan and Chang Ming Li. Exponentially growing layer-by-layer assembly to fabricate ph-responsive hierarchical nanoporous polymeric film and its superior controlled release performance. *Chemical Communications*, 46(48):9161–9163, 2010.
- [17] Richard Voo, M Mariatti, and LC Sim. Properties of epoxy nanocomposite thin films prepared by spin coating technique. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, 27(4):331–346, 2011.
- [18] F Sharifi, AV Herzog, and RC Dynes. Crossover from two to one dimension in in situ grown wires of Pb. *Physical Review Letters*, 71(3):428, 1993.
- [19] Gert Rietveld, Ch V Koijmans, Lesley CA Henderson, Michael J Hall, Stuart Harmon, Peter Warnecke, and Bernd Schumacher. DC conductivity measurements in the van der Pauw geometry. *IEEE transactions on instrumentation and measurement*, 52(2):449–453, 2003.
- [20] Eduardo Arcos García. Estudio del movimiento de vórtices en microhilos superconductores de alta temperatura crítica. 2017.