



Universitat Autònoma de Barcelona

ADVERTIMENT. L'accés als continguts d'aquesta tesi queda condicionat a l'acceptació de les condicions d'ús establertes per la següent llicència Creative Commons:  http://cat.creativecommons.org/?page_id=184

ADVERTENCIA. El acceso a los contenidos de esta tesis queda condicionado a la aceptación de las condiciones de uso establecidas por la siguiente licencia Creative Commons:  <http://es.creativecommons.org/blog/licencias/>

WARNING. The access to the contents of this doctoral thesis it is limited to the acceptance of the use conditions set by the following Creative Commons license:  <https://creativecommons.org/licenses/?lang=en>



Universitat Autònoma
de Barcelona

Estudio de soluciones precursoras para el crecimiento de capas superconductoras gruesas por el método de deposición de soluciones químicas

Nieves Romà Buyreu

Tesi doctoral

Directores: Dra. Susagna Ricart Miró
Prof. Teresa Puig Molina

Tutor: Catedr. Javier Rodríguez Viejo

Programa de Doctorat en Ciència de Materials
Departament de Física
Facultat de Ciències

Grup de Materials Superconductors i Nanoestructuració a Gran Escala
Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC)



Gener 2016



Susagna Ricart Miró, Científica Titular a l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona, **Teresa Puig Molina**, Professora Investigadora a l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona i **Javier Rodríguez Viejo**, Catedràtic a la Universitat Autònoma de Barcelona

CERTIFIQUEN

que **Nieves Romà Buyreu**, Llicenciada en Química, ha dut a terme sota la seva direcció el treball que porta per títol "**Estudio de soluciones precursoras para el crecimiento de capas gruesas superconductoras por el método de deposición de soluciones químicas**" i queda recollit en aquesta memòria per optar al Grau de Doctor.

I per a que així consti, signen el present certificat.

Dra. Susagna Ricart Miró

Prof. Teresa Puig Molina

Catedr. Javier Rodríguez Viejo

Llic. Nieves Romà Buyreu

Bellaterra, Novembre 2015

A la meva mare Roser

A les meves filles, Nadina i Gal·la

A tu, Albert

NOMENCLATURA

HTSC	Superconductores de alta temperatura crítica
YBCO	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$
CSD	Deposición de Soluciones Químicas
TFA	Trifluoroacetatos
TFAH	Ácido Trifluoroacético
TFAA	Anhidrido Trifluoroacético
MOD	Descomposición Metalorgánica
ICP-OES	Espectroscopía de Emisión de Plasma Acoplada Inductivamente
TGA	Análisis Termogravimétrico
DTA	Análisis Térmico Diferencial
LAO	LaAlO_3
IR	Infrarojo
OM	Microscopia Óptica
DRX	Difracción de Rayos X
D ² RX	Detector de Rayos X Bidimensional
SEM	Microscopio Electrónico de Barrido
TEM	Microscopio Electrónico de Transmisión
J_c	Densidad de corriente crítica
I_c	Corriente crítica
P	Presión
T_c	Temperatura crítica
DEG	Dietilenglicol
TEG	Trietilenglicol
DEA	Dietanolamina
TEA	Trietanolamina
PVP	Polivinilpirrolidona
PEG	Polietilenglicol
IJP	Ink-jet printing
W-H	Williamson Hall
BZO	BaZrO_3

Agradecimientos

En primer lugar, quisiera agradecer a la Dra. Susagna Ricart y a la Prof. Teresa Puig, directoras de esta tesis, por darme la posibilidad de formar parte del grupo de Materials Superconductors i Nanoestructuració a Gran Escala. Por su tiempo, ayuda, compromiso y por permitir que terminara, años después, aquello que empecé.

Quisiera también agradecer a toda la gente del grupo de Materiales Superconductors i Nanoestructuració a Gran Escala que han participado directamente en el desarrollo de esta tesis. Han sido muchos a lo largo de esos años, los que estuvieron y los que están. En particular al Prof. Xavier Obradors por su acogida inicial como jefe del departamento en aquel entonces y por su apoyo y conocimientos a lo largo de todos estos años. Al Dr. Oscar Castaño, al Dr. Andrea Cavallaro y la Dra. Mariona Coll por mostrarme como trabajar en el laboratorio a mi llegada. A la Dra. Stephanie Morlens por sus consejos, sugerencias e importantes aportaciones a lo largo del trabajo. Al Dr. Felip Sandiumenge por su ayuda en las medidas de DRX. A los doctores Alberto Pomar, Narcís Mestres, Xavier Granados y Albert Calleja. A la Dra. Anna Palau, por sus conocimientos de magnetismo, por su habilidad en la manipulación del Word y su predisposición a ayudar en todo momento. A los doctores Marta Gibert, Jaume Gazquez, Katerina Zalamova, Anna Llordés, Roxana Vlad y Marta Vilardell por los conocimientos aportados a lo largo de los años. A la Dra. Jone Zabaleta por hacer fácil lo difícil. A Mariona de Palau por su incondicional ayuda en el laboratorio y en todo aquello que he necesitado. A Patricia Álvarez por su gran eficiencia en todas las gestiones administrativas realizadas. A todo el resto de compañeros del grupo, sin querer olvidarme de nadie, estudiantes, doctores y técnicos, por todas las horas compartidas (que no han sido pocas), por su ayuda, su ánimo y colaboración en todo momento.

Gracias a todos los técnicos, personal de administración, de limpieza y de mantenimiento del ICMA B por su buen trabajo sin el cual esta tesis no habría sido posible. Especialmente a: José Manuel Pérez y Bernat Bozzo por sus medidas en el Servicio de Bajas Temperaturas y Magnetometría.

Xavi Campos, Joan Esquius y en particular a Anna Crespi por su paciencia y valiosos conocimientos en el Servicio de Difracción de Rayos-X.

Ana Esther Carrillo y la Dra. Judith Oro en el Servicio de Microscopia Electrónica.

A Roberta Ceravola en el Servicio de Análisis Térmico.

A Maite Simón, Andrés Gómez y al Dr. Ángel Pérez en el Servicio de Microscopia de Fuerzas Atómicas.

A la Dra. Vega Lloveras y Anna Fernández en el Servicio de Espectroscopia.

A Javier Rubio y Angel Elbaz por su ayuda con todos los problemas informáticos.

A todo el personal de administración por su ayuda y paciencia conmigo.

A Toni Pons, José Manuel Rodríguez y Oriol Sabater, sin los cuales no sería posible el buen funcionamiento de los laboratorios y del centro.

A los servicios externos al ICMA B donde he realizado medidas a lo largo de esta Tesis.

Al Dr. Jordi Farjas Silva y al Dr. Pere Roura Grabulosa del Grup de Recerca en Materials i Termodinàmica de Girona por sus medidas de ATG.

A la Dra. M^a Angeles Benítez y a Raquel Palencia del laboratori d'ambient controlat de la UAB.

Als Serveis Científicotècnics de la UB.

A la Dra. Cristina Palet i Gustavo Pérez por sus medidas en el ICP-OES.

Al Servicio de Microscopia de la UAB.

Gracias al Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) y a los proyectos, tanto europeos como nacionales, por su financiación económica. En particular, a los proyectos Europeos (NESPAs MRTN-CT-2006-035619, HIPERCHEM, SOLSULET Nº G5RDCT2001-00550), a los Nacionales (CONSOLIDER program CSD2007-00041, MAT2005-02047, MAT2008-01022) y la Generalitat de Catalunya (XARMAE, Pla de Recerca).

Després de tots aquests anys vull agrair a tota aquella gent que ha fet possible que aquest treball sigui una realitat, que han cregut en mi i m'han recolzat en algun moment o al llarg de tot el camí recorregut. A tots vosaltres moltíssimes gràcies!!

A Stef por tu amistad, más allá del trabajo. A l'Anna Esther... saps perquè, moltes gràcies. A l'Anna Larromaine, no només per ajudar-me, sinó per la teva amistad, una d'aquelles persones que sempre m'agradaria mantenir aprop. Jone y Roberto, desde la distancia os he sentido cerca, por vuestros ánimos en esta recta final, por estar pendientes, por ayudarme cada vez que lo he necesitado. Jone, no encuentro palabras de agradecimiento, me subí a un avión para visitarte... ya sabes lo que implica eso. Roberto, gracias por todos los cafés, por las charlas, por los silencios (como una vez escribiste ahora no sé dónde...), por tu amistad. Als "companyes del cotxe" amb qui comparteixo tantes hores i que tant encertats heu estat amb els vostres consells, gràcies pel vostre suport. A la "sala blanca team" Ana, Oriol i Luigi, és un plaer treballar amb vosaltres, per la vostra comprensió, bona disponibilitat i ajuda, moltes gràcies a tots tres. A Enrique, fantástico compañero de trabajo en Nanoquim. A la Mariona de Palau per tot el que hem compartit i pel que espero continuar compartint. Patricia, gràcies pel recolzament durant aquets últims mesos tant intensos. Anna Palau, Marta V, Marta Gibert, Roxana, Xavi, Fernando, César, Adrián, Awa, Simona, JC... gràcies, gràcies a tots els companyes que van passar pel grup i als que encara hi són i dels quals no vull deixar-me a ningú. I gràcies també a tota la gent de l'Icmab amb qui he compartit molts petits moments. Imma Ratera i Marta Mas, sempre és un plaer poder fer un cafè amb vosaltres.

A la gent de fora l'Icmab. A les companyes d'Universitat Meri, Eli, Raquel, Sira i Anna. A la Marta Requena, moltíssimes gràcies per tantes i tantes coses. A la Maria José i al Raül. A la Montse i al José Manuel. A tots vosaltres moltes gràcies!!

Per últim vull agrair a tota la meva família tot el suport que sempre m'ha donat. Especialment a la meva mare que mai ha deixat d'estar al meu costat. A l'Agustí, la Montse, la Sara i el Blanco amb qui sempre he comptat. Al Lluís i l'Anna Maria que m'han acollit desde el primer dia.

A les meves filles, Nadina i Gal·la i a l'Albert sense els quals això no hagués estat possible. Pels ànims, pel suport, per la paciència i per donar-me les forces per a que això tirés endavant. A tu, Albert, pel teu optimisme i el teu recolzament en tots els meus projectes!!

A TOTS VOSALTRES, MOLTES GRÀCIES!!

Índice

Agradecimientos	1
Índice.....	3
Motivación.....	9
1. Introducción	
1.1 El fenómeno de la superconductividad.....	11
1.2 Superconductores de alta temperatura crítica (HTSC).....	13
1.3 El $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO).....	14
1.3.1 Cintas Superconductoras de YBCO.....	16
1.3.2 Deposición de Soluciones Químicas (CSD).....	19
1.4 Estructura de la tesis.....	21
2. Procedimiento experimental	
2.1 Síntesis de la solución precursora de $\text{Y}_2\text{Ba}_3\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO) por la ruta de los trifluoroacetatos (TFA).....	25
2.1.1 Síntesis de la solución precursora a partir de las sales.....	26
2.1.2 Síntesis de la solución mediante reacción de polvo comercial de YBCO.....	27
2.1.2.1 Ácido trifluoroacético (TFAH).....	28
2.1.2.2 Anhídrido trifluoroacético (TFAA).....	29
2.2 Adaptación de las técnicas experimentales para la caracterización de la solución precursora y el crecimiento de las capas epitaxiales.....	33
2.2.1 Caracterización de las soluciones.....	33
2.2.1.1 Preparación de muestras y procedimiento para la determinación de la estequiometría.....	33
2.2.1.2 Procedimiento en la realización de las medidas de viscosidad y ángulo de contacto.....	37

2.2.1.3	Procedimiento de trabajo con el método de Karl-Fischer para la determinación del contenido de agua en la solución.....	39
2.2.1.4	Preparación de muestras para el análisis Termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA).....	40
2.2.2	Deposición y crecimiento de capas epitaxiales de YBCO.....	41
2.2.2.1	Tratamiento térmico del sustrato.....	41
2.2.2.2	Deposición de la solución sobre el sustrato.....	42
2.2.2.2.1	Método del Spin Coating.....	42
2.2.2.2.2	Método del Dip Coating.....	44
2.2.3	Proceso de crecimiento de capas epitaxiales de YBCO.....	46
2.2.3.1	Pirólisis.....	46
2.2.3.1.1	Preparación de muestras para el análisis por Infrarojo (IR) del proceso de pirólisis.....	48
2.2.3.1.2	Preparación de las muestras para el análisis por Microscopia Óptica (OM) de la muestra pirolizada.....	48
2.2.3.2	Tratamiento térmico de crecimiento de la fase epitaxial de YBCO.....	49
2.2.4	Procedimiento para la caracterización de la capa de YBCO.....	51
2.2.4.1	Caracterización morfológica y estructural de las capas obtenidas.....	51
2.2.4.1.1	Preparación de muestras para la Difracción de Rayos X (DRX) y Detector de Rayos X Bidimensional (D2RX) GADDS.....	51
2.2.4.1.2	Preparación de muestras para el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM).....	52
2.2.4.2	Preparación de muestras para la caracterización superconductora: SQUID.....	52
2.2.4.3	Realización de las medidas de Perfilometría.....	53
2.3	Conclusiones.....	55
2.4	Referencias.....	56
3.	Análisis de la solución precursora de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO) y crecimiento de capas epitaxiales	
3.1	Análisis de la solución precursora de YBCO por la ruta de los trifluoroacetatos (TFA).....	57
3.1.1	Estudio de la solución precursora a partir de las sales.....	58

3.1.2	Análisis de la solución mediante reacción de polvo comercial de YBCO.....	59
3.1.2.1	Ácido trifluoroacético (TFAH).....	59
3.1.2.2	Anhídrido trifluoroacético (TFAA).....	60
3.2	Validación de la solución y crecimiento de capas epitaxiales.....	62
3.2.1	Caracterización de la solución obtenida.....	63
3.2.1.1	Análisis de la estequiometría.....	63
3.2.1.2	Análisis de la solución mediante medidas de viscosidad y ángulo de contacto.....	64
3.2.1.3	Análisis de Karl-Fischer para la determinación del contenido de agua de la solución.....	66
3.2.1.4	Análisis Termogravimétrico (TGA) y análisis Térmico Diferencial (DTA).....	67
3.2.2	Deposición de las capas.....	70
3.2.2.1	Tratamiento térmico del sustrato.....	70
3.2.2.2	Deposición de la solución en el sustrato por plato rotatorio (Spin coating)....	70
3.2.3	Proceso de crecimiento de capas epitaxiales de YBCO.....	71
3.2.3.1	Pirólisis.....	72
3.2.3.1.1	Análisis por Infrarojo (IR).....	74
3.2.3.1.2	Análisis por Microscopía óptica (OM).....	79
3.2.3.2	Tratamiento térmico a alta temperatura; crecimiento epitaxial de YBCO.....	80
3.2.4	Características de la capa de YBCO.....	82
3.2.4.1	Caracterización estructural.....	83
3.2.4.2	Caracterización morfológica y microestructural.....	85
3.2.4.3	Caracterización superconductora.....	87
3.2.4.4	Medidas de grosor.....	91
3.3	Resumen, conclusiones y actualidad de la solución precursora de YBCO.....	92
3.3.1	Resumen y conclusiones.....	92
3.3.2	Actualidad de la solución precursora de YBCO.....	93
3.4	Referencias.....	96

4. Estrategias para aumentar el grosor en las capas superconductoras de YBCO; multideposición	
4.1 Modificación de la concentración de la solución precursora de YBCO.....	102
4.2 Modificación de la velocidad del plato rotatorio (Spin coating).....	108
4.3 Multideposición de capas superconductoras de YBCO.....	111
4.4 Resumen, conclusiones y actualidad de la concentración, deposición por spin coating y multideposición de la solución precursora de YBCO.....	125
4.4.1 Resumen y conclusiones.....	125
4.4.2 Estado actual.....	127
4.5 Referencias.....	129
5. Estrategias para aumentar el grosor en las capas superconductoras de YBCO; uso de aditivos	
5.1 Uso de aditivos.....	131
5.1.1 Estudio de aditivos con distintos grupos funcionales.....	132
5.1.2 Compuestos poliméricos.....	137
5.1.3 Polietilenglicol (PEG).....	141
5.1.3.1 Análisis de la solución.....	141
5.1.3.2 Estudio de la descomposición de la solución.....	142
5.1.3.3 Análisis del tratamiento térmico.....	146
5.2 Resumen, conclusiones y actualidad de las soluciones precursoras de YBCO con aditivos.....	152
5.2.1 Resumen y conclusiones.....	152
5.2.2 Actualidad de la solución precursora de YBCO con aditivos.....	155
5.3 Referencias.....	157
6. Estrategias para aumentar el grosor en las capas superconductoras de YBCO; Dip Coating	

6.1 Variación de la velocidad del recubrimiento por inmersión (Dip Coating) en la deposición de la solución de YBCO.....	159
6.1.1 Principios del recubrimiento del sustrato por inmersión (Dip Coating)	160
6.1.2 Deposición estándar mediante recubrimiento del sustrato por inmersión de la solución anhidra de los TFA de YBCO.....	163
6.1.3 Variación de la velocidad.....	166
6.2 Multideposición y utilización de aditivos usando el recubrimiento del sustrato por inmersión (Dip Coating).....	171
6.2.1 Multideposición de capas depositadas por inmersión (dip coating).....	171
6.2.2 Incorporación de aditivos en las capas depositadas por inmersión (dip coating).....	174
6.3 Resumen, conclusiones y actualidad de la solución precursora de YBCO.....	176
6.3.1 Resumen y conclusiones.....	176
6.3.2 Uso del Dip Coating en la actualidad.....	177
6.4 Referencias.....	179
7. Conclusiones generales y estrategias de futuro.....	181
Anexo (Técnicas experimentales).....	189

Motivación

La fabricación de cintas epitaxiales de óxidos superconductores es un campo de gran interés debido a la gran variedad de aplicaciones de los mismos, que va desde los imanes para generar campos magnéticos altos y realizar diagnóstico médico por imagen hasta sus numerosas aplicaciones en el sector Energético (por ejemplo, almacenamiento de energía magnética por superconducción (SMES), fabricación de cables, transformadores, limitadores de corriente superconductor (FCL)...). Entre los métodos de preparación de dichas cintas se distinguen los métodos de deposición de soluciones químicas (CSD) con la variante más utilizada de descomposición metalorgánica (MOD) o por deposición química metalorgánica de vapor (MOCVD) siendo ambas una alternativa a los métodos físicos (la deposición por láser (PLD) o la evaporación por haz de electrones como más utilizados). Las metodologías por CSD son sin ninguna duda las de menor coste entre todas las alternativas.

El reto en este campo es la necesidad de producir cintas flexibles epitaxiales de superconductores de forma reproducible y barata que transporten altas corrientes (400-1000 A/(cm-w) a 77K en CSD). Para ello durante los últimos 20 años se han desarrollado técnicas de crecimiento heteroepitaxial de óxidos superconductores recubriendo sustratos metálicos

flexibles, como se describe en la introducción. Sin embargo, alcanzar altas corrientes de transporte requiere de aumentar el grosor de la capa superconductora manteniendo (o aumentando) sus prestaciones. En este contexto, el primero de los objetivos de esta Tesis es conseguir, por CSD, soluciones estables que puedan utilizarse para el crecimiento de capas epitaxiales de YBCO. En los primeros capítulos de esta Tesis, el trabajo ha consistido en la síntesis de soluciones precursoras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO) para el crecimiento de capas epitaxiales por métodos químicos de deposición (CSD). Dentro de las distintas rutas de soluciones químicas que existen, esta Tesis estudia la vía de la descomposición de precursores metalorgánicos (MOD), usándose los trifluoroacetatos (TFA) de los distintos metales como sales de partida. Los métodos de síntesis de la solución precursora para la obtención de capas epitaxiales por la ruta TFA, que se utilizaban en el momento de realización de esta Tesis, requerían procesos de purificación de la solución para eliminar fases no deseadas (especialmente agua) y tiempos muy largos (20h) de pirólisis para evitar la generación de grietas y obtener buenas prestaciones superconductoras en las capas crecidas. Los capítulo 2 y 3, describen tres métodos de síntesis de soluciones precursoras metalorgánicas para la preparación de capas epitaxiales superconductoras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ que disminuyen notablemente estos tiempos.

El siguiente reto planteado se basa en conseguir que las capas superconductoras crecidas transporten la mayor corriente (I_c) posible. Esto se puede llevar a cabo por dos vías. Una de ellas es incrementando la densidad de corriente crítica (J_c) a través de la preparación de nanocompuestos con el objetivo de generar defectos los cuales sean capaces de anclar los vórtices y con ello mejorar las prestaciones superconductoras. Otro camino, es aumentando el grosor de las capas de YBCO y con ello la cantidad de material por el que podrá pasar más corriente. Este último es el objetivo abordado en capítulos de esta Tesis. Para conseguir este fin se han perseguido distintas estrategias que van desde la variación de la concentración de la solución precursora anhidra, la variación de los parámetros del plato rotatorio, la realización de múltiples deposiciones o el uso del dip coating. También se han analizado distintos aditivos con el objetivo de hallar uno que sea compatible con la solución de YBCO, que consiga aumentar el grosor de las capas y que no interfiera negativamente en el proceso.

Debido al tiempo transcurrido entre la finalización de la parte experimental (2010) y la redacción de la Tesis (2015), al final de cada capítulo se describe el estado de arte de cada uno de los temas tratados.

1 Introducción

1.1 El fenómeno de la superconductividad

Un material superconductor se caracteriza básicamente por:

A)- La capacidad de no presentar resistencia al paso de la corriente eléctrica por debajo de una determinada temperatura crítica, T_c , la cual es característica de cada material. Dicha propiedad se debe al emparejamiento de los electrones formando pares de Cooper, los cuales se mueven coherentemente en el cristal evitando la disipación. La función de onda que describe los pares de Cooper varía en una distancia determinada por la longitud de coherencia $\xi(T)$ [1].

B)- La capacidad de expulsar el campo magnético del interior del material cuando se enfría por debajo de T_c . Esta propiedad, $B=0$ en el interior del superconductor, es posible mediante la inducción de corrientes superficiales de apantallamiento, las cuales circulan y penetran a una distancia correspondiente a la longitud de penetración $\lambda(T)$. Este fenómeno se conoce como efecto *Meissner* [1].

Por ello en los materiales superconductores existen dos longitudes características: $\xi(T)$ y $\lambda(T)$. El cociente de estas $\kappa = \lambda/\xi$ permite clasificar a los superconductores en superconductores de **tipo I** ($\kappa \leq 1/\sqrt{2}$) y **tipo II** ($\kappa \geq 1/\sqrt{2}$).

Los de tipo I, la energía de interficie entre una región en estado normal y una región en estado superconductor es positiva, mientras que en las de tipo II es negativa, favoreciendo en este caso la creación de este tipo de interfacies. Los de tipo I presentan un campo termodinámico crítico H_c por debajo del cual expulsan por completo el campo magnético de su interior. En este estado Meissner el superconductor se comporta como un diamagnético perfecto. A campos magnéticos superiores a H_c , el superconductor transita al estado normal. Los superconductores de tipo II solo presentan estado Meissner para campos inferiores a un campo crítico H_{c1} . A campos $H > H_{c1}$ el flujo penetra en su interior en forma de tubos de flujo magnético cuantificado, fenómeno que garantiza un elevado número de interfaces. Esta región recibe el nombre de estado mixto y se extiende hasta campos magnéticos inferiores a un campo crítico H_{c2} . Cada línea de flujo recibe el nombre de vórtice. Los vórtices están formados por un corazón en estado normal de radio ξ . Alrededor del corazón circulan corrientes superconductoras, las cuales se extienden una distancia λ generando el flujo magnético del vórtice. La figura 1-1 es una representación en función del campo, de los superconductores de tipo I y los de tipo II. B_c

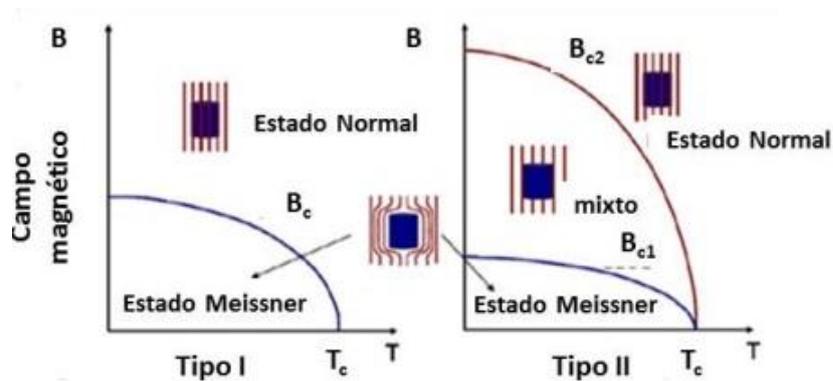


Figura 1-1 Representación esquemática de los superconductores de tipo I y los de tipo II

Debido a la interacción repulsiva que se genera entre vórtices, estos se ordenan formando una red hexagonal de parámetro de red a_0 , que recibe el nombre de red de Abrikosov, con el objetivo de minimizar la energía total del sistema [2]. A medida que aumenta la cantidad de inducción magnética B , la densidad de vórtices en el Superconductor también aumenta. Para

campos magnéticos $H > H_{c2}$, los corazones de los vórtices se superponen y el Superconductor transita al estado normal.

Al circular una corriente J en una muestra superconductora que se encuentra en el estado mixto, actúa una fuerza de Lorentz sobre los vórtices $F = J * B$, provocando un movimiento de las líneas de flujo en el Superconductor que genera un campo eléctrico $E = v * B$, donde v es la velocidad local de los vórtices. En el momento que los vórtices se empiezan a mover hay disipación de energía perdiéndose la propiedad de los Superconductores de transportar corriente con resistencia nula. Para evitar dicha disipación, también activada por la energía térmica, se deben anclar los vórtices y estos se anclan por las inhomogeneidades (defectos), los cuales actúan como pozos de potencial favoreciendo el anclaje de los vórtices al disminuir su energía libre. Pueden actuar como centros de anclaje, los defectos cristalinos, precipitados de fases no superconductoras, dislocaciones, planos de macla.

Son Superconductores de tipo I, en su mayoría, elementos puros como Hg, Al, Pb, Ag. Mientras que Superconductores de tipo II son el NiTi, Nb₃Sn y la familia de los superconductores laminares derivados de los cupratos.

1.2 Superconductores de alta temperatura crítica (HTSC)

Los Superconductores de tipo II estos se pueden clasificar en ***Superconductores de baja temperatura crítica*** y ***Superconductores de alta temperatura crítica (HTSC)***.

En los Superconductores de baja temperatura crítica se puede explicar la formación de pares de Cooper a través de interacciones mediadas por la red cristalina y se pueden describir con la teoría microscópica de BSC (Bardeen, Cooper y Schiffer, 1957) [3]. En los Superconductores de alta temperatura crítica el apareamiento de los electrones no se puede explicar por la teoría microscópica de BSC debido a que son sistemas de electrones fuertemente correlacionados.

Los Superconductores de alta temperatura crítica (HTSC) son compuestos cerámicos cuprados, basados en planos de CuO₂ que sustentan la superconductividad. Tienen temperaturas críticas que pueden sobrepasar los 100K y presentan la particularidad de tener valores de ξ muy pequeños y λ muy grandes. En ausencia de defectos y a bajas temperaturas, los vórtices se ordenan formando una red de Abrikosov. Cuando hay presencia de defectos puntuales, como vacantes de oxígeno, se propone un estado sólido de vórtices llamado vidrio de vórtices (vortex glass) en el cual tiene lugar un movimiento de las líneas de flujo [4]. Cuando el sistema está dominado por defectos planares o lineales, las líneas de flujo están básicamente

localizadas en los defectos y se llama vidrio de Bose (Bose glass) [5]. En los HTSC aparece disipación antes de llegar a la corriente crítica de desanclaje. De ese modo, el régimen de aplicación de los HTSC se produce por debajo de la línea de irreversibilidad, la cual separa la zona donde los vórtices están anclados de la que se mueven.

Si se mira el diagrama de fases de campo y temperatura (figura 1-2) se puede ver la línea de irreversibilidad de distintos Superconductores de tipo II. El $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) es el material que presenta la línea de irreversibilidad más elevada a 77K (temperatura que permite el uso de nitrógeno líquido como refrigerante, facilitando de ese modo, las aplicaciones tecnológicas). Es por ello que el YBCO ha sido elegido para la fabricación de cintas superconductoras aun sin ser el material que presenta la temperatura crítica más elevada.

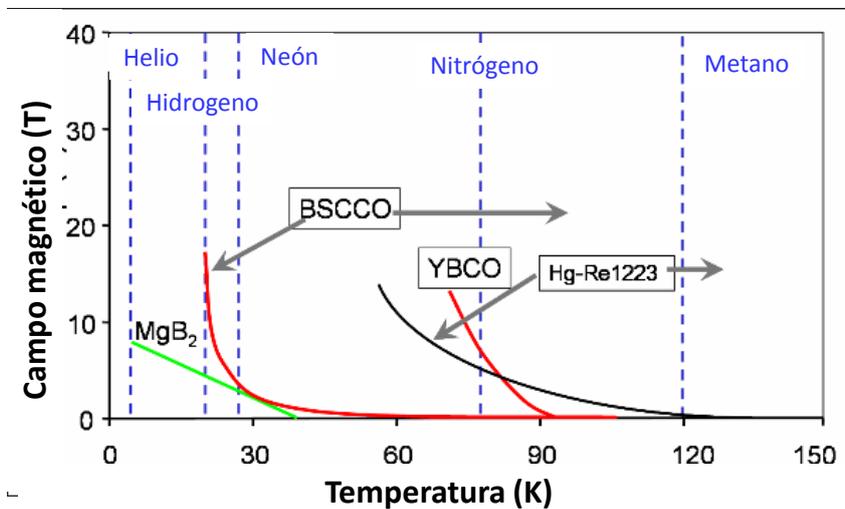


Figura 1-2 Diagrama de fases de campo y temperatura de distintos superconductores de tipo II. El YBCO es el material que presenta la línea de irreversibilidad más elevada a 77K

1.3 El $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO)

El YBCO es un Superconductor de alta temperatura crítica y $T_c=92\text{K}$ [1]. Fue descubierto en 1987 por Wu et al [6] y fue el primer Superconductor con una T_c superior a la temperatura del nitrógeno líquido. Su celda unidad (figura 1-3) está formada por tres bloques de estructura perovkita (ABX_3) depositados verticalmente a lo largo de la dirección cristalográfica del eje c. Cada celda unidad contiene dos planos CuO_2 por los cuales fluye la corriente superconductor. Estos están separados por bloques de reserva de carga responsables de la regulación de la densidad de carga en los planos CuO_2 . El compuesto puede existir con la estructura cristalina tetragonal u ortogonal según la distribución de los oxígenos en el plano Cu-O, situado en los bloques de reserva de carga cerrando la celda (plano basal). A

bajas concentraciones de oxígeno ($x \geq 0.5$) los átomos de oxígeno se encuentran distribuidos al azar alrededor del cobre dando lugar a la estructura tetragonal. Para valores de x próximos a cero, los planos de oxígeno se ordenan formando cadenas con x a lo largo del eje b . Esta última configuración corresponde a la fase ortogonal, que corresponde a la fase superconductora. La T_c (temperatura crítica) máxima se alcanza a valores de $x \approx 0.06$ (figura 1-4). Los parámetros de red del YBCO son $a = 3.8185 \text{ \AA}$, $b = 3.8856 \text{ \AA}$, $c = 11.6864 \text{ \AA}$ en su fase ortorómbica.

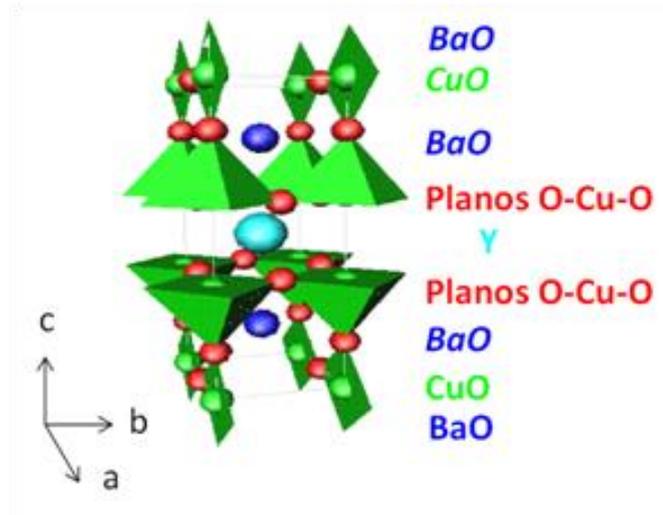


Figura 1-3 Estructura cristalina del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

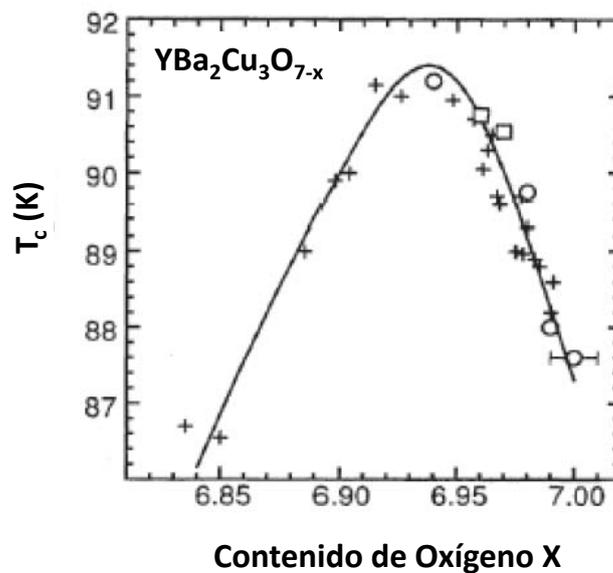


Figura 1-4 Variación de T_c en función del contenido de oxígeno en el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

El YBCO presenta una elevada anisotropía lo que implica que las propiedades del material son distintas en la dirección de los planos a-b que en la dirección del eje c. Los cristales -c se definen como aquellos que están orientados siguiendo el plano cristalográfico (001) paralelos al sustrato y los -a son perpendiculares a -c y están orientados siguiendo el plano (100). La cantidad de corriente que puede circular paralela a los planos de CuO_2 (planos a-b) es muy superior a la que puede pasar a lo largo del eje c. Por lo que $J_c^{ab} \gg J_c^c$. La J_c es la máxima densidad de corriente eléctrica que puede ser transportada por un superconductor sin que exista disipación. La J_c varía con la temperatura y el campo magnético. A mayor temperatura y/o mayor campo magnético menor densidad de corriente eléctrica podrá ser transportada por el superconductor sin que exista disipación eléctrica. Es necesario que los planos de CuO_2 se encuentren bien alineados para que las cargas móviles puedan fluir con facilidad, obteniéndose así una elevada J_c . Esto implica un crecimiento epitaxial de las capas de YBCO sobre el sustrato. Otra de las magnitudes, además de la J_c , que caracteriza las propiedades superconductoras de las láminas desarrolladas en esta Tesis es la I_c (corriente crítica de unidades $\text{A}/(\text{cm}\cdot\text{w})$). La I_c es la intensidad de corriente crítica que pasa por una muestra de 1 cm de ancho. Dicha medida se utiliza de forma estándar para comparar valores de corriente en cintas/ sistemas superconductores

1.3.1 Cintas Superconductoras de YBCO

Existen diversas aplicaciones de los HTSC: sensores, motores, cables y cintas superconductoras. Las cintas superconductoras de YBCO también reciben el nombre de conductores de segunda generación y son una alternativa a los conductores de primera generación como son los compuestos de la familia del Bi-2223 y Bi-2212. En estos últimos se obtienen superconductores con una textura uniaxial donde los cristales c se encuentran perpendiculares al sustrato pero los cristales ab se encuentran desorientados en el plano. Las capas delgadas de YBCO con textura uniaxial se pueden obtener encima de sustratos policristalinos pero en ese caso las propiedades superconductoras se degradan. Es necesaria una textura biaxial para conseguir buenas propiedades. La figura 1-5 representa una textura uniaxial (imagen a) y una biaxial (imagen b).

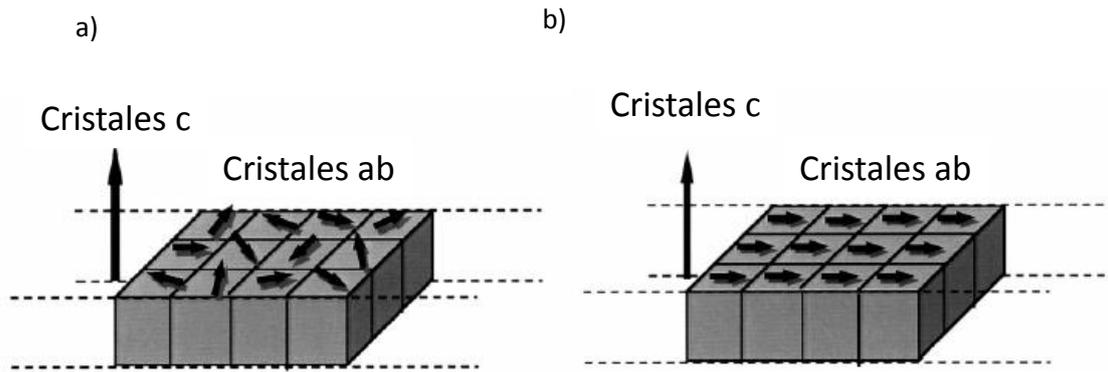


Figura 1-5 Diagrama de la alineación de los cristales en cintas superconductoras en a) textura uniaxial (el eje c alineado perpendicular al sustrato) b) textura biaxial (alineación de los cristales c y de los cristales ab)

El uso de cintas superconductoras de YBCO permite un ahorro energético en la generación y distribución de energía. Sin embargo para que estas cintas sean viables deben cumplir una serie de requisitos que se describen a continuación. En primer lugar, para que el YBCO presente altas densidades de corriente crítica es necesario que el superconductor esté crecido de forma epitaxial; debe existir una buena orientación cristalina, tanto a lo largo de la dirección normal a la superficie del sustrato como a lo largo de las direcciones cristalográficas paralelas al plano del sustrato. Las fronteras de grano son una de las principales limitaciones para transportar corriente en los HTSC. Además, para que las cintas superconductoras de YBCO puedan ser usadas en dispositivos de potencia, se necesita que el proceso de fabricación sea facialmente escalable a longitudes de kilómetros de cintas y económicamente viable. Por ello, debe ser un proceso en continuo donde el sustrato en el cual se crece la capa superconductora sea flexible. También se quiere obtener una capa lo más gruesa posible con el fin de poder aumentar la capacidad de transportar la corriente eléctrica que pueda circular.

La arquitectura de las cintas superconductoras de YBCO consiste en largas cintas metálicas cubiertas por una capa tampón que a la vez está recubierta por una capa de YBCO con textura biaxial. Existen dos estrategias posibles donde el sustrato metálico puede inducir el crecimiento de una textura biaxial del YBCO.

Cintas de YBCO-IBAD (Ion Beam Assisted Deposition): Con esta técnica se consigue depositar una capa tampón texturada encima de un sustrato policristalino (normalmente acero) y ésta será la que posteriormente inducirá la epitaxia al YBCO al depositarse encima de la capa tampón [7] (figura 1-6a). El proceso consiste en depositar una capa texturada biaxial sobre el sustrato policristalino en un sistema de alto vacío tipo "sputtering". Para la deposición se usan

dos haces de iones, mientras el primero de ellos lleva a cabo la deposición del material que constituye la capa tampón, el segundo de los haces induce la texturación biaxial de la capa mediante la eliminación de las orientaciones no deseadas del material recién depositado. Esto se consigue mediante el bombardeo con iones de argón en una determinada dirección.

Cintas de YBCO-RABIT (Rolling Assisted Biaxially Textured Substrates): En este caso la textura del superconductor viene inducida por el propio sustrato metálico [8]. La textura sobre el sustrato metálico se genera por procesos de deformación mecánica y recristalización del sustrato metálico (normalmente metales como el Ni, Cu y Ag). Para evitar la reactividad química entre el YBCO y el sustrato sobre el sustrato metálico se depositan capas tampón. Nunca sin olvidar la condición de transferir la mejor epitaxia a la capa de YBCO (figura 1-6b).

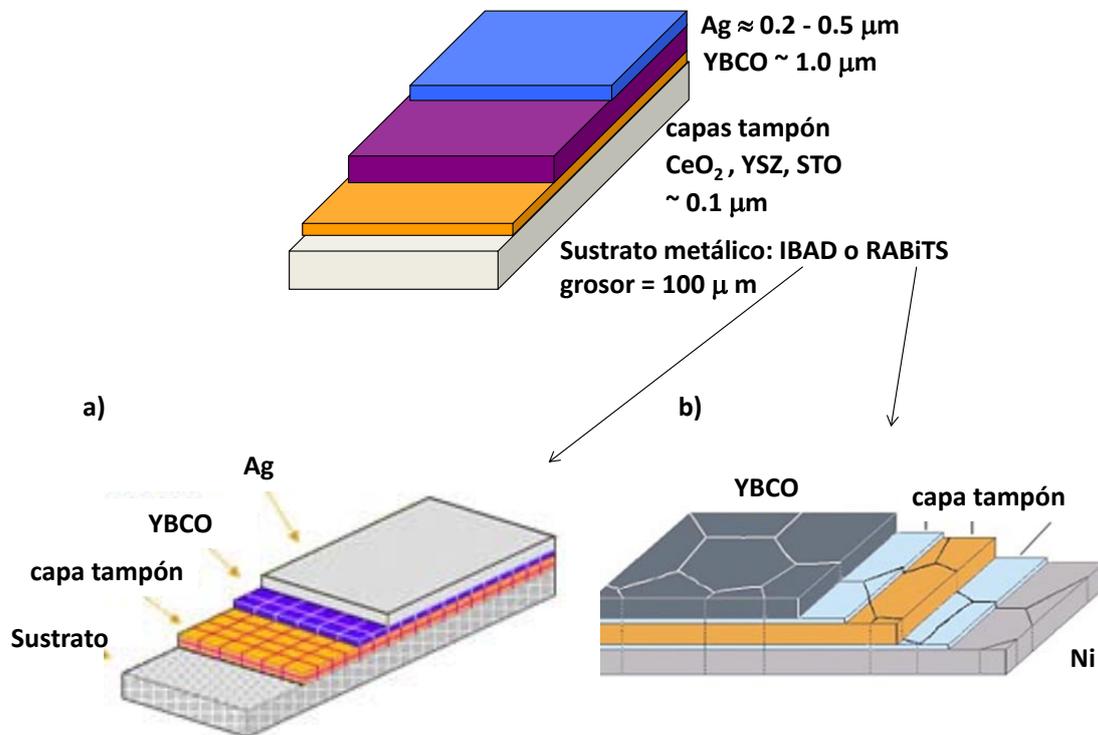


Figura 1-6 Arquitectura de cintas superconductoras de YBCO donde la imagen a) el YBCO ha crecido sobre un sustrato metálico policristalino donde la capa tampón se ha inducido por la técnica de IBAD, b) el YBCO ha crecido sobre un sustrato metálico texturado biaxialmente por la técnica RABITS

Capas tampón: Los sustratos metálicos son recubiertos de una capa tampón delgada, antes de realizar la deposición de la solución precursora de YBCO. El vapor de agua, el HF generado o el oxígeno gas, que se encuentran presentes durante el proceso térmico pueden reaccionar con

el sustrato o con la capa tampón. Estas reacciones deterioran las propiedades superconductoras de la capa de YBCO crecida. Una capa tampón deberá de hacer de barrera de difusión, ser compatible químicamente y proporcionar un crecimiento epitaxial al YBCO, teniendo un parámetro de red parecido. Existen diversas capas tampón, entre ellas el CeO_2 , SrTiO_3 (STO), MgO y $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2$ (YSZ).

1.3.2 Deposición de Soluciones Químicas (CSD)

Para realizar la deposición de los óxidos de las capas tampón y superconductores se pueden usar distintas técnicas que pueden clasificarse en dos grandes grupos: la deposición por métodos físicos o químicos. Los procesos físicos, como la deposición por láser (PLD) o la evaporación por haz de electrones, necesitan de un elevado vacío que implica un coste económico importante. En estos procesos la epitaxia de la capa se produce en el mismo momento que la deposición de la capa delgada. Una alternativa a los métodos físicos son los químicos como la deposición de soluciones químicas (CSD) o la deposición química metalorgánica de vapor (MOCVD), donde la deposición es a partir de una solución química precursora del superconductor. En estos casos, no son necesarios grandes equipos de alto vacío con lo que el coste es menor además de su viabilidad en la fabricación a gran escala.

Las técnicas de deposición de soluciones químicas (CSD) permiten una deposición homogénea, sencilla y económica siendo una alternativa real y competitiva a la hora de depositar grandes áreas de superficie con alta calidad, homogeneidad en la deposición y la composición de la capa. Mediante el CSD es posible crecer capas de distintos óxidos como: $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ [9], $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ [10], $(\text{LaSr})\text{MnO}_3$ [11], $\text{BiScO}_3\text{-PbTiO}_3$ [12] y $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [13] entre otros [14].

Dentro de las técnicas de deposición de soluciones químicas existen distintas posibilidades como son los procesos sol-gel [15], descomposición metalorgánica [16] o procesos híbridos[17].

Esta Tesis se basa en el método de descomposición metalorgánica (MOD), el método más extendido para el crecimiento de capas de superconductores de alta temperatura [18-20] por vía química. En particular tratará de la síntesis de capas de YBCO [21]. En la preparación de la solución para la obtención de materiales con estructura perovskita, por lo general se utilizan compuestos organometálicos que se solubilizan en un disolvente determinado. Los reactivos de partida consisten en un metal rodeado de varios ligandos orgánicos. La solución sintetizada determinará la temperatura de la pirólisis, el contenido de carbono, la pérdida de peso

asociada a la formación de óxidos, la compactación y las tensiones de la capa. Además, la facilidad de la solución para cubrir todo el sustrato en el momento de la deposición, jugará un papel importante en el momento de elegir la solución química que se utilizará.

Descomposición Metalorgánica (MOD) en general en la descomposición metalorgánica se utilizan compuestos carboxilos grandes que se disuelven en un disolvente alcohólico para obtener la estequiometría deseada. La solución es depositada en sustrato o cinta, secada y pirolizada en primer lugar para finalizar con un tratamiento a elevada temperatura. Es un proceso muy utilizado para preparar capas de tipo perovskita para aplicaciones magnetoresistivas y superconductoras de alta temperatura crítica (HTSC).

Descomposición Metalorgánica vía Trifluoroacetatos (TFA) la descomposición metalorgánica por la vía de los trifluoroacetatos (TFA) es una variante del método del MOD. Se basa en la combinación de precursores fluorados (grupos orgánicos que contienen flúor) de los metales deseados (en el caso de esta Tesis Y, Ba y Cu) en las proporciones que nos permitan obtener la estequiometría necesaria para la formación final de la fase de YBCO. Dicha solución se deposita sobre un sustrato/cinta para terminar siendo una capa epitaxial después del proceso térmico a baja y alta temperatura. Las principales ventajas son a) control de la estequiometría que permite una buena precisión en la composición final del producto b) homogeneidad de las capas obtenidas c) bajo coste d) escalable a nivel industrial y en particular, para el caso del YBCO e) evita la formación del BaCO_3 (fase muy estable que dificulta la formación del YBCO). Como desventaja está la dificultad de la deposición de capas gruesas homogéneas.

La preparación de capas por el método de MOD-TFA se puede dividir en cuatro etapas:

1) Síntesis de la solución precursora. La solución precursora es preparada a partir de las sales precursoras de la fase a formar en estequiometría deseada o a partir del polvo comercial de YBCO. La solución debe de ser homogénea y estable y tiene que cumplir también ciertos requisitos reológicos que proporcionen un recubrimiento óptimo del sustrato sobre el que se deposita. Para ello deben de controlarse factores como tensión superficial, viscosidad de la solución, o el ángulo de contacto formado entre solución y sustrato cuando ésta es depositada.

2) Deposición de la solución precursora: plato rotatorio (spin coating), recubrimiento por inmersión (dip coating), ink-jet printing, slot die coating.... Se debe asegurar el recubrimiento completo del sustrato sin que existan inhomogeneidades en la capa consiguiendo un mismo espesor en toda ella. La técnica más utilizada en laboratorios es el spin coating. En el spin

coating la solución es depositada sobre el sustrato y el conjunto es centrifugado a la velocidad elegida, formándose una capa delgada homogénea de la solución sobre el sustrato. La formación de la capa va a depender de la velocidad, tiempo y aceleración de la centrifugación. A nivel industrial, la deposición tiene lugar en general a través del dip coating, slot die coating o ink jet printing. En esta Tesis trataremos los casos del spin coating y el dip coating.

3) Tratamiento térmico a baja temperatura (pirólisis). En este proceso se produce la eliminación del solvente y descomposición de la materia orgánica de la capa mediante un tratamiento térmico a baja temperatura (300-400°C) y atmósfera oxidante. Consecuentemente en esta etapa existe una importante reducción del volumen de la capa. Esta reducción del volumen, del orden del 50-70% del volumen inicial, genera un importante aumento de tensiones en la capa que pueden producir grietas e inhomogeneidades. Éstas se pueden evitar controlando los parámetros del proceso térmico como la velocidad de calentamiento, temperatura de descomposición, flujo de gases, presión parcial del agua.... El resultado es una capa amorfa/nanocristalina de óxidos precursores de la fase final a formar.

4) Tratamiento térmico a alta temperatura donde se compacta y cristaliza la fase amorfa/nanocristalina formándose la fase de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ deseada. El tratamiento térmico generalmente se realiza entre los 750-820°C con condiciones de P_{O_2} , flujo y $P_{\text{H}_2\text{O}}$ concretas. Posteriormente se realiza un tratamiento llamado oxigenación a 450°C para obtener la fase de YBCO superconductora.

1.4 Estructura de la Tesis

Después de esta breve introducción sobre la superconductividad, el resto de la Tesis se estructura de la siguiente manera.

El capítulo 2 describe el procedimiento experimental seguido en la síntesis de la solución precursora de YBCO por la ruta de los TFA así como la adaptación de las técnicas experimentales para la caracterización de la solución precursora y el crecimiento de capas epitaxiales. Tres soluciones precursoras de YBCO distintas son descritas en este capítulo para luego explicar para una de las soluciones, el tratamiento que recibe el sustrato previo a la deposición de la solución precursora, la deposición de la solución en el sustrato, el tratamiento térmico a baja y alta temperatura. En este capítulo y el resto de la Tesis se utilizan sustratos monocristalinos (001) LAO.

En el capítulo 3 se hace un análisis de soluciones precursoras de YBCO por la ruta de los TFA. De las tres soluciones que se presentan se hace un estudio a fondo de la solución obtenida a partir del polvo de YBCO y el anhídrido trifluoroacético (TFAA). Se estudia en detalle la solución mediante la determinación de la estequiometría, medidas de viscosidad, ángulo de contacto, tensión superficial, análisis de Karl-fischer y análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA). Se analizan y discuten los parámetros de los dos procesos térmicos (la pirólisis y el crecimiento) utilizándose distintas técnicas experimentales que justifican las condiciones elegidas de trabajo.

En el capítulo 4 se presentan los resultados obtenidos, al variar la concentración de la solución precursora de YBCO, al modificar los parámetros de deposición de la técnica del plato rotatorio (spin coating) (en particular se describe como varía el grosor, en la capa final, al cambiar las RPM (revoluciones por minuto) en un intervalo de 2000-6000RPM) y se realiza un estudio de la multideposición para conseguir capas más gruesas.

En el capítulo 5 se centran los esfuerzos en encontrar un aditivo, compatible con la solución precursora de YBCO, que no modifique la temperatura de descomposición durante la pirólisis, viable con el crecimiento térmico y que incremente el grosor de las capas finales obtenidas.

En el capítulo 6 la estrategia seguida para aumentar el grosor de las capas de YBCO, es la variación de los parámetros de otra de las técnicas de deposición que existe, el recubrimiento por inmersión (dip coating). En este caso, la velocidad con la que sale el sustrato de la solución es la responsable de la variación del grosor.

El capítulo 7 son las conclusiones generales y las perspectivas que presentan los temas que aquí se han tratado.

En el anexo que se encuentra al final se describen, las distintas técnicas utilizadas en esta Tesis, para analizar y caracterizar las soluciones obtenidas así como las capas crecidas.

1.5 Referencias

1. Waldram, J.R., *Superconductivity of metals and cuprates*, ed. E.b.l.o.P. Publishing. 1996.
2. Abrikosov, A.A., *On the magnetic properties of superconductors of the second group*. Soviet Physics JETP-USSR, 1957. **5**.
3. J. Bardeen, L.N.C., and J. R. Schrieffer, *Theory of superconductivity*. Physical Review, 1957. **108**(5).
4. Blatter, G., M.V. Feigel'man, V.B. Geshkenbein, A.I. Larkin, and V.M. Vinokur, *Vortices in high-temperature superconductors*. Reviews of Modern Physics, 1994. **66**(4): p. 1125-1388.
5. Nelson, D.R. and V.M. Vinokur, *Boson localization and correlated pinning of superconducting vortex arrays*. Physical Review B, 1993. **48**(17): p. 13060-13097.
6. Wu, M.K., J.R. Ashburn, C.J. Torng, P.H. Hor, R.L. Meng, L. Gao, Z.J. Huang, Y.Q. Wang, and C.W. Chu, *Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure*. Physical Review Letters, 1987. **58**(9): p. 908-910.
7. Evetts, J.E. and B.A. Glowacki, *Superconducting materials - the path to applications*. Superconductor Science and Technology, 2000. **13**(5): p. 443.
8. David P. Norton, A.G., John D. Budai, David K. Christen, Donald M. Kroeger, Eliot D. Specht, Qing He, Bernd Saffian, M. Paranthaman, Charles E. Klabunde, Dominic F. Lee, Brian C. Sales, and Fred A. List *Epitaxial YBa₂Cu₃O₇ on biaxially textured nickel (001): An approach to superconducting tapes with high critical current density*. Science, 1996. **274**: p. 755-757.
9. X.L Zhong, J.B.W., M. Liao, G.J. Huang, S.H. Xie, Y.C. Zhou, Y. Qiao, J.P. He, *Multiferroic nanoparticulate Bi_{3.15}Nd_{0.85}Ti₃O₁₂-CoFe₂O₄ composite thin films prepared by a chemical solution deposition technique*. Appl Phys Lett, 2007.
10. Wan, J.G., Z.Y. Li, Y. Wang, M. Zeng, G.H. Wang, and J.M. Liu, *Strong flexural resonant magnetoelectric effect in terfenol-d/epoxy-pb(zr,tio)₃ bilayer*. Applied Physics Letters, 2005. **86**(20): p. 202504.
11. Moreno, C., P. Abellan, A. Hassini, A. Ruyter, A.P. del Pino, F. Sandiumenge, M.J. Casanove, J. Santiso, T. Puig, and X. Obradors, *Spontaneous outcropping of self-assembled insulating nanodots in solution-derived metallic ferromagnetic La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ films*. Advanced Functional Materials, 2009. **19**(13): p. 2139-2146.
12. Wen, H., X. Wang, C. Zhong, L. Shu, and L. Li, *Epitaxial growth of sol-gel derived Bi₂O₃-PbTiO₃ thin film on Nb-doped SrTiO₃ single crystal substrate*. Applied Physics Letters, 2007. **90**(20): p. 202902.
13. Obradors, X., T. Puig, A. Pomar, F. Sandiumenge, N. Mestres, M. Coll, A. Cavallaro, N. Roma, J. Gazquez, J.C. Gonzalez, O. Castano, J. Gutierrez, A. Palau, K. Zalamova, S. Morlens, A. Hassini, M. Gibert, S. Ricart, J.M. Moreto, S. Pinol, D. Isfort, and J. Bock, *Progress towards all-chemical superconducting YBa₂Cu₃O₇-coated conductors*. Superconductor Science & Technology, 2006. **19**(3): p. S13-S26.
14. Obradors, X., T. Puig, M. Gibert, A. Queralto, J. Zabaleta, and N. Mestres, *Chemical solution route to self-assembled epitaxial oxide nanostructures*. Chem Soc Rev, 2014. **43**(7): p. 2200-25.
15. P.K Coffman, S.K.D., *Structure evolution in the Pbo-zro2-tioz sol-gel system: Part i-characterization of prehydrolyzed precursors* Journal of Sol-Gel Science and Technology 1994: p. 251-265.
16. Rupich, M.W., D.T. Verebelyi, W. Zhang, T. Kodenkandath, and X. Li, *Metalorganic deposition of YBCO films for second-generation high-temperature superconductor wires*. MRS Bulletin, 2004. **29**(08): p. 572-578.

17. Schwartz, R.W., T. Schneller, and R. Waser, *Chemical solution deposition of electronic oxide films*. Comptes Rendus Chimie, 2004. **7**(5): p. 433-461.
18. McIntyre, P.C., M.J. Cima, J.A. Smith, R.B. Hallock, M.P. Siegal, and J.M. Phillips, *Effect of growth conditions on the properties and morphology of chemically derived epitaxial thin films of $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$ on (001) LaAlO_3* . Journal of Applied Physics, 1992. **71**(4): p. 1868.
19. Dawley, J.T., P.G. Clem, T.J. Boyle, L.M. Ottley, D.L. Overmyer, and M.P. Siegal, *Rapid processing method for solution deposited $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin films*. Physica C: Superconductivity, 2004. **402**(1-2): p. 143-151.
20. Yoo, J., K. Young-Kuk, C. Kookchae, K. Jaewoong, X. Wang, and D. Shi Xue, *Synthesis and optimization of fluorine-free Y precursor solution for mod processing of YBCO coated conductor*. Applied Superconductivity, IEEE Transactions on, 2007. **17**(2): p. 3336-3339.
21. Romá, N., S. Ricart, J.M. Moretó, S. Morlens, O. Castaño, A. Pomar, T. Puig, and X. Obradors, *Preparation of anhydrous TFA solution for deposition of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ thin films*. Journal of Physics: Conference Series, 2006. **43**: p. 178-181.

2 Procedimiento Experimental

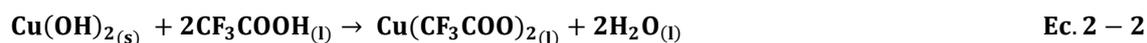
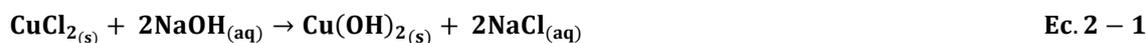
En este capítulo se describen los procedimientos que se han desarrollado para la síntesis de las soluciones precursoras basadas en los precursores de trifluoroacetato (TFA) de los tres metales así como la adaptación que se ha realizado de las distintas técnicas experimentales para poder caracterizar tanto la solución precursora como las capas crecidas epitaxiales.

2.1 Síntesis de la solución precursora de $Y_2Ba_3Cu_3O_7$ (YBCO) por la ruta de los trifluoroacetatos (TFA)

La solución precursora basada en precursores de trifluoroacetato (TFA) de los tres metales se ha desarrollado en 2 vías de metodología de trabajo. La primera de ellas parte de la mezcla de tres sales, mientras que la segunda consiste en obtener la solución precursora a partir de polvo comercial de YBCO que reacciona con ácido o anhídrido trifluoroacético.

2.1.1 Síntesis de la solución precursora a partir de las sales

La preparación de la solución precursora de YBCO utiliza los siguientes reactivos: CuCl_2 comercial (RP Carlo Erba), BaCO_3 (Diopma, pureza 99%) y $\text{Y}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ comercial (Aldrich). Esta síntesis la realizamos a temperatura ambiente. Para la obtención de $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ se parte de CuCl_2 que se disuelve en agua desionizada en un vaso de precipitados al que se le añade NaOH 1M. Se deja reposar y el $\text{Cu}(\text{OH})_2$ formado es filtrado en una placa filtrante del nº3. Se limpia el filtro con agua hasta que no se detectan cloruros en el agua residual. La detección de cloruros se hace mediante la adición de AgNO_3 en el medio. Al $\text{Cu}(\text{OH})_2$ formado se añade ácido trifluoroacético (TFAH, Aldrich 99%) en exceso formándose el TFA de cobre deseado. Los reactivos y los productos que se obtienen se describen en las ecuaciones 2-1 y 2-2.



La formación de $\text{Ba}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ parte del BaCO_3 . Se tritura la sal en un mortero de ágata y se añade en proporción (1:1.5) agua desionizada/TFAH. La reacción que se lleva a cabo es la descrita en la ecuación 2-3.



El $\text{Y}(\text{CF}_3\text{COO})_3$, se sintetiza directamente del polvo comercial, siendo triturado primero y disuelto en acetona o metanol después.

Con las tres sales se hace la mezcla para obtener la estequiometría y concentración deseadas. Se acostumbra a trabajar en un rango de concentraciones entre 1-1.5M. La solución obtenida es guardada en un vial en atmósfera inerte. La figura 2-1 muestra el esquema de la síntesis de las distintas sales.

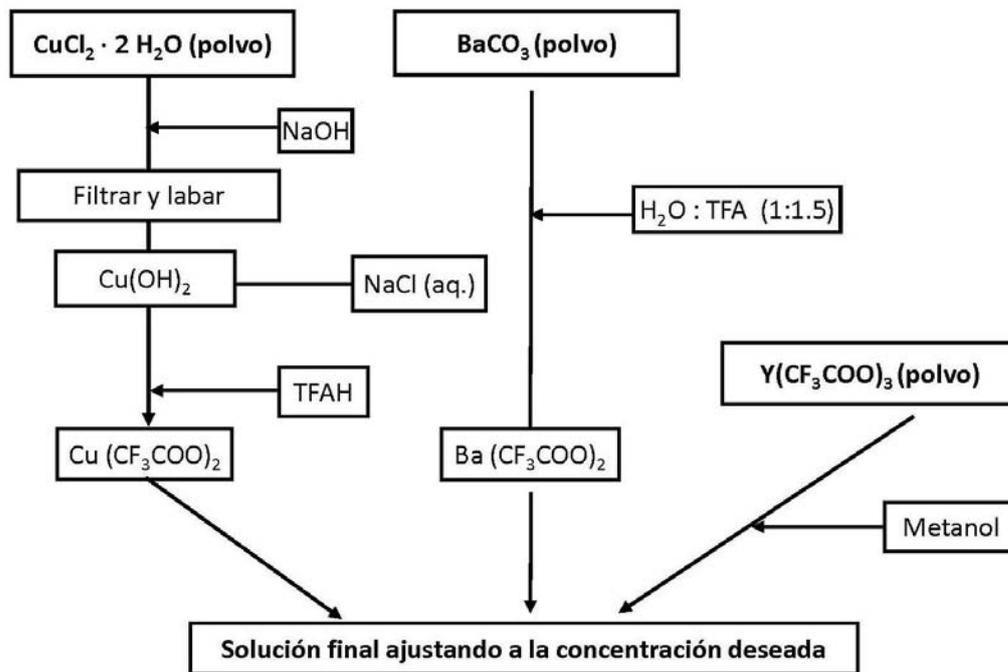


Figura 2- 1 Esquema de la síntesis de la solución precursora de YBCO partiendo de CuCl_2 , BaCO_3 y $\text{Y}(\text{CF}_3\text{COO})_3$

Actualmente es posible adquirir $\text{Ba}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ comercialmente pero en el momento de la realización de la Tesis fue necesaria su síntesis a partir del BaCO_3 . El $\text{Cu}(\text{CF}_3\text{COO})_2$ sólo se encontraba hidratado y resultaba caro por lo que se decidió sintetizar también.

La síntesis de la solución precursora de YBCO a partir de las sales ofrece ventajas como la versatilidad en estequiometría. Sin embargo, la preparación del $\text{Cu}(\text{TFA})_2$ a partir del CuCl_2 requiere de varias etapas en el laboratorio en las cuales se utiliza agua, generando una solución final con un contenido de esta no deseado. Como se verá en el capítulo 3, la presencia de agua en la solución precursora degrada las propiedades superconductoras de las capas epitaxiales crecidas.

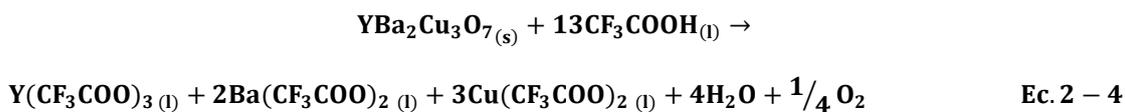
2.1.2 Síntesis de la solución mediante reacción de polvo comercial de YBCO

La preparación de los TFA de Y, Ba y Cu a partir del polvo comercial de YBCO se ha estudiado por dos vías distintas. En una se utiliza ácido trifluoroacético (TFAH) como reactivo y en la otra anhídrido trifluoroacético (TFAA). En ambos casos el polvo de partida es el óxido de

YBa₂Cu₃O₇, suministrado por la casa Solvay, que contiene los metales de estequiometría Y:Ba:Cu (1:2:3) deseados en la solución.

2.1.2.1 Ácido trifluoroacético (TFAH)

En esta preparación de YBCO, el polvo se hace reaccionar, bajo atmósfera inerte, con un exceso del ácido a 40°C durante 24 horas. Posteriormente se evapora al vacío durante 24 horas y se redissuelve en metanol (Aldrich 99.8%) o acetona recién destilada (Panreac PA) hasta la concentración deseada. A continuación se filtra con un filtro de 4.5 micras y se guarda en atmósfera inerte en un vial. En la optimización de este proceso se introdujo un paso adicional para purificar la solución final y reducir el contenido de agua. Después de la evaporación se redissuelve en metanol y se vuelve a evaporar, esta operación de evaporación/redisolución se repite entre 3-4 veces. Esto incrementa el tiempo de síntesis de la solución pero permite reducir el contenido en agua y como consecuencia las capas finales de YBCO presentan unas mejores propiedades. La reacción que tiene lugar es la observada en la ecuación 2-4.



En la figura 2-2 se representa el esquema de la síntesis de la obtención de los TFA de los metales a partir del polvo de YBCO y del TFAH.

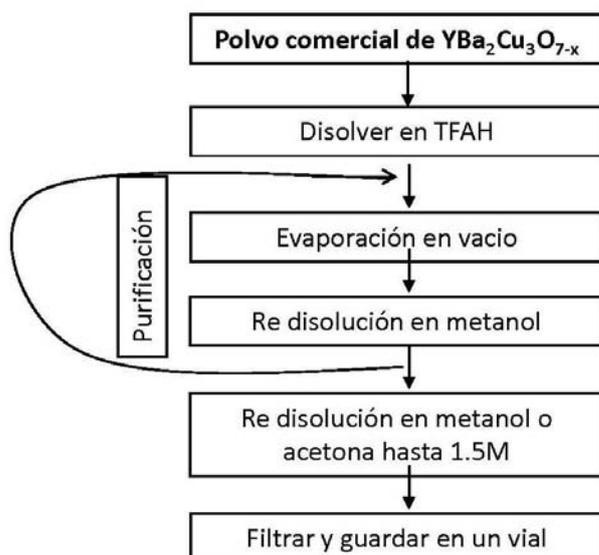
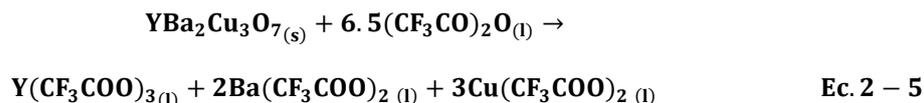


Figura 2-2 Esquema de obtención de los TFA a partir del YBCO comercial y el TFAH

2.1.2.2 Anhídrido trifluoroacético (TFAA)

Al añadir el paso de la purificación en la síntesis anteriormente descrita, el tiempo del proceso aumenta en función del número de evaporaciones que se realice. Cada evaporación/redisolución ocupa un día o una noche. Por lo general se hacen de 3 a 4, lo que implica añadir 2 días al total de la síntesis. Al sustituir el TFAH por el TFAA (Aldrich 99%) se obtiene una solución precursora en menor tiempo (un total de 4 días frente a un mínimo de 6 días con el TFAH) y con mejores prestaciones en la obtención de la capa delgada de YBCO. El polvo comercial de YBCO es disuelto, en condiciones de atmosfera inerte, en TFAA, acetona recién destilada y una pequeña cantidad (inferior al 10% en peso) de TFAH (Aldrich 99%), el cual actúa como catalizador iniciando la reacción. El proceso dura 72 horas a una temperatura de 50°C. Pasado este tiempo, la solución es filtrada y evaporada. Después se redissuelve en metanol hasta obtener la concentración deseada y se guarda en un vial bajo atmosfera inerte. La reacción que tiene lugar es la presentada en la ecuación 2-5.



La figura 2-3 describe la síntesis de la obtención de los TFA de los metales a partir del polvo de YBCO y del TFAA.

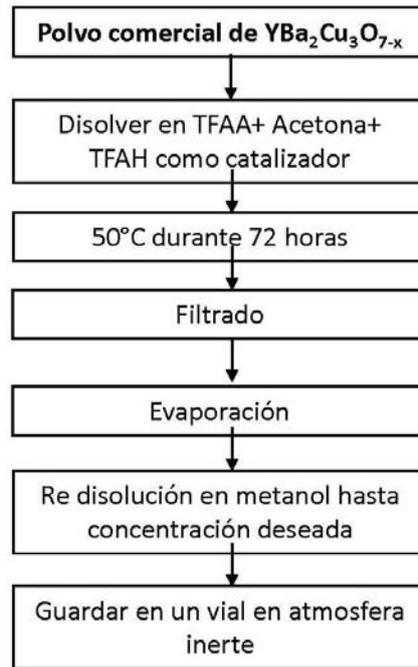


Figura 2-3 Esquema de obtención de los TFA a partir del YBCO comercial y el TFAA

Cuando se empezó esta Tesis, la síntesis de la solución precursora de YBCO por la ruta de los TFA a partir de las sales y mediante la reacción de polvo comercial de YBCO con TFAH (apartados 2.1.1 y 2.1.2.1) ya habían sido desarrolladas y ambas se utilizaban para el crecimiento de capas epitaxiales. Por el contrario, el desarrollo de esta última metodología (a partir del TFAA) fue trabajo objeto de esta tesis. Obtener una solución anhidra que diera como resultado buenas propiedades superconductoras, una vez crecida la capa, no fue inmediato. Se tuvieron que sintetizar 12 soluciones anhidras para que, hasta la solución 13, las capas obtenidas empezaran a dar buenos resultados de manera reproducible. Los primeros experimentos en los que se trató de hallar las condiciones óptimas de síntesis quedan resumidos en la tabla 2-1.

Experimento	YBCO (g)	TFAA (ml)	Acetona (ml)	Metanol (ml)	MeCN (ml)	Ácido p-toluensulfónico (g)	T (°C)	Total síntesis (días)
3	0.84	6.5	Sí	2	No	Sí	Sí(40°C)	4
4	0.8307	8	3	No	No	Sí	No	8
5	0.8306	20	5	No	6	Sí	Sí(40°C)	12
6	0.4163	4	No	No	4	Sí	Sí(40°C)	18
7	0.8362	9	5	Enrasar	No	Sí	Sí(45°C)	5
9	0.8331	5	2.5	No	No	No	Sí(50°C)	4

Tabla 2-1 Experimentos realizados para la obtención de la solución precursora de YBCO a partir del TFAA y el polvo comercial de YBCO

En los primeros experimentos que se realizaron para iniciar la reacción se pensó en primer lugar en un catalizador ácido tipo p-toluensulfónico ($\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$) en cantidades inferiores al 1%. Usando este catalizador se realizaron distintas aproximaciones con el objetivo de encontrar el disolvente adecuado para la síntesis. El uso de anhídrido trifluoroacético en combinación con acetona, acetonitrilo (CH_3CN) o combinaciones de acetona y metanol no dieron en ningún caso los resultados esperados, o sea una solución homogénea. En algunos casos no se dio la reacción, en otros, por ejemplo al añadir el acetonitrilo, se dieron problemas de solubilidad. Finalmente el uso como catalizador del ácido trifluoroacético dio los primeros resultados adecuados (experimento 7).

La optimización de tiempo, reactivos y reproducibilidad del método se presenta en la Tabla 2-2.

Experimento	YBCO (g)	TFAA (ml)	Acetona (ml)	Metanol (ml)	TFAH (ml)	T (°C)	Nombre solución
10	8.33	21	25	No	5	Sí(50°C)	An4
11	0.8331	5	2.7	No	0.5	Sí(50°C)	An5
12	3.333	15	10	No	2	Sí(50°C)	An6
14	8.336	22	25	No	5	Sí(50°C)	An7
15	8.334	25	25	No	5	Sí(50°C)	An8
16	8.338	22	25	No	5	Sí(50°C)	An9
17	8.336	22	25	Enrasar	5	Sí(50°C)	An10
18	8.334	22	25	Enrasar	5	Sí(50°C)	An11
19	8.335	22	25	Enrasar	5	Sí(50°C)	An12
20	8.336	25	25	Enrasar	5	Sí(50°C)	An13
21	8.332	25	25	Enrasar	5	Sí(50°C)	An14

Tabla 2-2 Experimentos realizados para la obtención de la solución precursora de YBCO a partir del TFAA y el polvo comercial de YBCO

En los primeros experimentos de la tabla 2-2 el residuo obtenido después de la evaporación se guardaba en atmosfera inerte. Cuando era necesario utilizar la solución esta se redisolvió en acetona. A partir de la solución An10 las soluciones ya se guardaban directamente enrasadas con el disolvente, en este caso metanol y en atmosfera inerte. La acetona, con un punto de ebullición de 56°C, se evapora fácilmente haciendo variar la concentración de la solución y con ello las propiedades de esta como la viscosidad, ángulo de contacto... Por ello se sustituyó por el metanol, de punto de ebullición ligeramente superior al de la acetona (65°C), suficiente para mantener estable la solución por un periodo de tiempo de unos seis meses aproximadamente. Se puede hablar de reproducibilidad en los resultados obtenidos a partir de la solución An13.

La síntesis de la solución precursora de YBCO obtenida por este último método permitió reducir la descomposición de los precursores de 20h a 1.5h manteniendo las prestaciones superconductoras de las capas crecidas de YBCO. En la actualidad se dejó de trabajar con las soluciones sintetizadas en el apartado 2.1.1 y 2.1.2.1 y se continúa utilizando la solución de YBCO obtenida a partir del polvo comercial de YBCO y el TFAA.

2.2 Adaptación de las técnicas experimentales para la caracterización de la solución precursora y el crecimiento de las capas epitaxiales

La segunda parte de este capítulo se centra en la adaptación que se realizó a cada una de las técnicas para poder caracterizar tanto la solución precursora como el proceso de crecimiento empleado.

2.2.1 Caracterización de las soluciones

La caracterización de las soluciones se realiza determinando la estequiometría de estas, midiendo la viscosidad, el ángulo de contacto, el contenido de agua de la solución y realizando análisis termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA).

2.2.1.1 Preparación de muestras y procedimiento para la determinación de la estequiometría

La determinación de la estequiometría se ha llevado a cabo de dos modos distintos. Inicialmente se realizaban análisis por Espectroscopía de Emisión de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP-OES) y posteriormente se utilizaron métodos de análisis químico cuantitativo (volumétricos y gravimétricos). Eso ha permitido contrastar ambos resultados en un primer momento y una vez verificada la coherencia entre ambas técnicas se pasó a realizar la determinación por métodos analíticos. La Espectroscopía de Emisión de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP-OES) es un servicio abierto a usuarios de distintas procedencias por lo que la obtención del resultado no siempre es inmediata. Por el contrario, la metodología analítica cuantitativa es un proceso que se lleva a cabo en el mismo laboratorio del grupo por lo que se puede conocer la estequiometría de las sales rápidamente y supone un coste económico mucho menor.

Espectroscopía de Emisión de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP-OES); el equipo utilizado en esta técnica (anexo A1) ha sido un espectrómetro óptico por plasma acoplado inductivamente de la marca Thermo Elemental y modelo intrepid II XLS. El equipo permite determinar las cantidades en ppm ($1\text{g/l} = 1000\text{ppm}$) de los distintos metales en la solución inicial YBCO-TFA, por lo que se sabe la concentración del Y:Ba:Cu y con ello la concentración total de estos y su estequiometría. La concentración deseada ($M=\text{mol/l}$) es Y:Ba:Cu

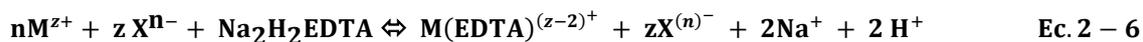
(0.25:0.50:0.75) dando lugar a $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ 1.5M. Las muestras se analizan por duplicado con un blanco entre medidas. Con esta técnica es posible determinar entre 1-100ppm. Los equipos de ICP (MS y OES) con los que trabajamos realizan las mediciones en medio acuoso (en medio orgánico existen problemas de interferencias con el carbono) por lo que las muestras a entregar deben de ser tratadas antes de ser analizadas. La preparación de la muestra requirió un proceso de varias pruebas hasta conseguir las condiciones óptimas para digerir la solución precursora de YBCO y poder así obtener la estequiometría de las sales. La solución precursora de YBCO fue digerida; 1)- con nítrico, 2)- con nítrico a temperatura, 3)- con agua regia ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$) (3:1), 4)- evaporando la solución a sequedad, 5)- realizando una digestión con agua regia ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$) (3:1) a temperatura y finalmente 6)- también se realizaron algunas pruebas en microondas. De todas las opciones el agua regia a temperatura fue la que dio mejores resultados. Se estableció así un protocolo para la preparación de las muestras que debían ser enviadas al servicio de ICP-OES. El protocolo tiene como objetivo preparar una solución con un mínimo de 1 ppm para cada uno de los distintos metales que forman el YBCO. Todo el material utilizado para preparar la muestra debe ser volumétrico y a ser posible solo ser usado para la preparación de muestras que se quieren llevar al servicio de ICP-OES. De la misma manera, todos los reactivos implicados en la preparación deben de ser de calidad analítica. 1ml de la solución inicial es diluido en 10ml de metanol. 5ml de la solución anterior son diluidos en 10ml de metanol. 1 ml de la solución anterior se introduce en un balón de 50 ml provisto de un agitador magnético y un sistema de refrigeración. A ese balón se añaden 10ml de agua régia recién preparada y la mezcla es calentada a 70°C durante 48 horas. Se observan unos gases de coloración entre amarillenta y roja que corresponden a los óxidos de nitrógeno. Una vez enfriada la solución se enrasa con agua destilada. Finalmente, 1ml de solución es diluido en 50ml de agua destilada, siendo esta solución la que se entrega al servicio de ICP-OES.

Métodos de análisis química cuantitativa (volumetría y gravimetría); para cada uno de los metales se realiza un método analítico distinto. La determinación del itrio se lleva a cabo por complexometría, la del bario por gravimetría y la del cobre por yodometría.

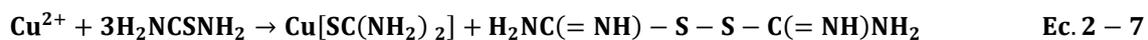
1. Determinación del Itrio

El análisis se realiza por complexometría. La complexometría (anexo A2) es una forma de análisis volumétrico (análisis químico cuantitativo) en donde se utiliza la formación de un

complejo coloreado para indicar el punto final de la valoración. En este caso el indicador es el anaranjado de xilenol y se observa un cambio de color de violeta a anaranjado. Como reactivos se utiliza; una disolución estandarizada de EDTA (ácido etilendiaminatetraacético) 0.02N, el indicador anaranjado de xilenol, un tampón de pH5 y tiourea. Como material se necesita una bureta de 10ml, un Erlenmeyer de 250ml, 1 núcleo magnético, agitador magnético y pipeta de 1ml. Para empezar se pipetea 1ml de la disolución precursora de YBCO a un Erlenmeyer. A continuación se añaden 100ml de agua desionizada arrastrando la muestra de las paredes del Erlenmeyer. Se agita la solución. Se añaden 20ml de la disolución tampón de pH5 y dos espátulas de dimetiltiourea. Aparece un precipitado de color blanco. Se prosigue añadiendo una punta de espátula de indicador anaranjado de xilenol. La disolución se vuelve violeta. Entonces es cuando se empieza a añadir la disolución EDTA 0.02N gota a gota. Se producirá el cambio de violeta a amarillo-anaranjado. La concentración de Y será igual al volumen consumido de EDTA * f_{EDTA} * la concentración del EDTA dividido por el volumen inicial que se ha añadido de YBCO. La reacción que se lleva a cabo es descrita en la ecuación 2-6.



El indicador presenta un color u otro en función de si está libre o no con el metal. Para evitar que el cobre se una al EDTA y la valoración sea errónea se usa un agente para enmascarar. Se añade dimetiltiourea para que el cobre quede enmascarado y sólo se valore al itrio. La reacción que se lleva a cabo se describe en la ecuación 2-7.

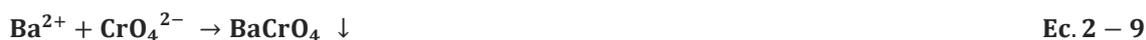


Es un método que presenta una precisión entre el 0.1-0.2%.

2. Determinación del Bario

El análisis se realiza por gravimetría de $BaCrO_4$. La gravimetría (anexo A2) es una forma de análisis cuantitativo que se basa en la medición del peso. Los reactivos utilizados son una disolución de $K_2Cr_2O_7$ 0.025M y un tampón de pH5. El material necesario consiste en un vaso de precipitados de 600ml, un núcleo magnético, un agitador, un embudo de forma alemana,

un crisol filtrante nº4, un kitasato con la goma gulko y una estufa. Para empezar se pipetea 5ml de la disolución precursora de YBCO a un vaso de precipitados. Se añaden 200ml de agua desionizada y se agita. A continuación se añaden 50ml de disolución tampón de pH5 y se filtra la disolución en un filtro de membrana de nitrato de celulosa de diámetro de poro 1.20micras. Esta operación se repite hasta obtener una disolución que no sea turbia. El filtro se lava 3 veces para arrastrar la disolución empapada en el papel. Se añaden 70ml de la disolución de dicromato manteniendo una agitación suave. Aparece un precipitado de color amarillo. Se continúa agitando durante 1 hora. La suspensión es filtrada a vacío con un crisol filtrante nº4 secado previamente a 120°C y tarado con una balanza analítica de 4 decimales. Se lava con agua desionizada arrastrando los restos del precipitado del vaso. El crisol es secado a 120°C durante 2 horas. Finalmente se enfría y pesa en la balanza analítica. A partir del peso se podrá calcular la concentración de bario. Las reacciones que se llevan a cabo se describen en las ecuaciones 2-8 y 2-9.



Es un método que presenta una precisión del 0.2%.

3. Determinación del Cobre

El análisis se realiza por yodometría. La yodometría (anexo A2) es una forma de análisis volumétrico cuantitativo donde se observa un cambio de color de violeta a blanco-amarillento debido al indicador que en este caso es almidón. Los reactivos necesarios son una disolución estandarizada de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 0.05N, una disolución de almidón soluble al 0.5%, una disolución de tiocianato de sodio al 10%, yoduro de potasio y ácido acético glacial. El material necesario consiste en una bureta de 25ml, una pipeta de 1ml, un Erlenmeyer esmerilado de 250ml, un tapón esmerilado, un núcleo magnético y un agitador. Para empezar se pipetea 1ml de la disolución precursora de YBCO a un Erlenmeyer de 250ml. Se añaden 100ml de agua desionizada arrastrando los restos de disolución de las paredes. A continuación se añaden 2ml de ácido acético glacial y 2 gramos de yoduro potásico. Se arrastra con agua y se tapa rápidamente con el tapón. Se realiza una agitación por un periodo de 5 minutos. Se valora con la disolución de tiosulfato. Cuando se llevan 12ml añadidos se añade 1ml de almidón 0.5% y 2ml de disolución de tiocianato de sodio al 10%. Se continúa valorando hasta el cambio de

color de violeta a blanco amarillento. La concentración de cobre será igual al volumen del $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot f_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$ *la concentración del $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ dividido por el volumen inicial que se ha añadido de YBCO. Las reacciones que se llevan a cabo se describen en las ecuaciones 2-10 y 2-11.



Es un método que presenta una precisión entre el 0.1-0.2%.

Cuando la solución precursora de YBCO no es estequiométrica (Y:Ba:Cu) (1:2:3 para esta tesis) se procede a compensar dicha solución. Para ello se normaliza respecto el itrio o el cobre y se añade el Y(TFA)_3 y/o Ba(TFA)_2 necesario. Este procedimiento fue utilizado normalmente puesto que desviaciones de ± 0.05 debían de ser compensadas. Estas desviaciones son el resultado de un rendimiento de la reacción inferior al 100%, causando pequeñas variaciones respecto a la estequiometría (1:2:3) del polvo de YBCO inicial.

2.2.1.2 Procedimiento en la realización de las medidas de viscosidad y ángulo de contacto

Para el estudio de las propiedades reológicas de la solución se ha utilizado un reómetro (anexo A3) de la marca Thermo Electron Corporation, modelo RheoStress RS600 y para las medidas de mojabilidad un ángulo de contacto (anexo A4) de la marca KRÜSS, modelo DSA 100.

Medidas de viscosidad; las medidas de viscosidad se han realizado en un reómetro. Un reómetro es un equipo usado para medir la forma en la que fluye un líquido, mezcla o suspensión bajo la acción de fuerzas externas. Mide la reología de un fluido aunque en esta tesis solo ha sido utilizado para medir la viscosidad de las soluciones. Para realizar una medida es necesario 1ml de la solución precursora de YBCO pero como por lo general se hacen entre 2 o 3 réplicas para verificar que el resultado es reproducible se debería de disponer de 2 a 3 ml. El equipo dispone de dos rotores distintos en función de la viscosidad de las soluciones. Como la solución precursora de YBCO presenta una viscosidad inferior a 100 mPa*s se va a utilizar el rotor plato obteniéndose una configuración plato-plato. Este rotor permite medir viscosidades

comprendidas entre 1-100.000 mPa*s. El modo de trabajo utilizado ha sido CR lo que implica que se ejerce un control de la velocidad y como respuesta el sistema genera una fuerza. La velocidad de cizalla establecida es de 2880 s^{-1} . La temperatura de trabajo se va a fijar en 20°C y la medida se va a realizar durante 30 segundos. El sistema está provisto de una pequeña campana que cubre la solución para saturar el medio del disolvente evitando así la evaporación de este. La figura 2-4 muestra la representación de la viscosidad en función del tiempo para dos soluciones distintas. El equipo es capaz de medir a rangos bajos de viscosidad ($\approx 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$).

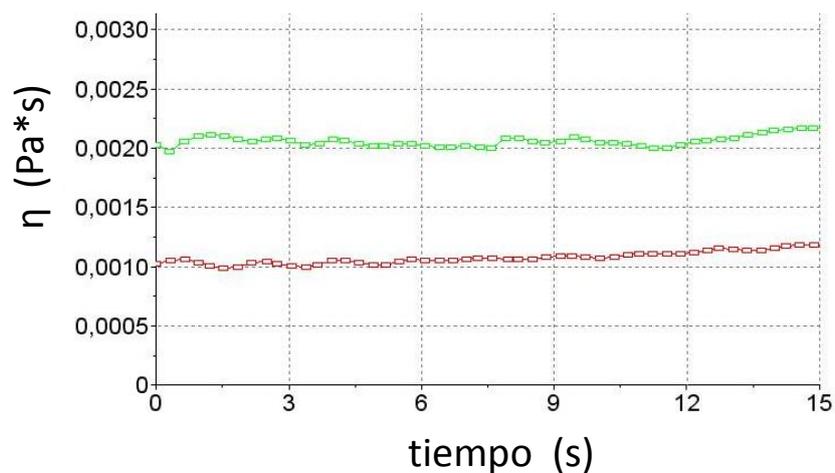


Figura 2-4 Tipología de gráfico que se obtiene al representar viscosidad en función del tiempo

Medidas de mojabilidad: las medidas de mojabilidad se realizan por ángulo de contacto. El ángulo de contacto cuantifica la mojabilidad de la superficie de un sólido por un líquido. En los experimentos realizados interesa que la solución de TFA de los metales presente un ángulo bajo cuando interacciona con la superficie del sustrato que en nuestro caso es LaAlO_3 (LAO) con orientación (100). De esa manera se obtendrá una capa homogénea después de la deposición de la solución en el sustrato. Para realizar una medida se procede de la siguiente manera; una jeringa de 0.5 ml se llena automáticamente con la solución precursora de YBCO. Se fija un volumen de gota de 5 microlitros. Debemos realizar todos los experimentos con el mismo volumen. A continuación se deposita automáticamente una gota en el sustrato. La jeringa se coloca muy cerca del sustrato aunque sin tocarlo. La gota tiene que generarse sobre la superficie y no caer desde el aire. El sustrato debe estar limpio y seco. Una vez depositada la gota se retira la jeringa y justo cuando esta se detiene de manera automática, se toma una foto. De ese modo se realizará una medida del ángulo en estático. El ángulo se dará por bueno

si la gota generada no queda confinada en ninguna de las esquinas del sustrato. El software del equipo permite aplicar distintos modelos matemáticos para calcular el ángulo de contacto, en particular se han aplicado el método de Young-Laplace (solo apto para los ángulos de contacto medidos en estático) y el método estándar (este método asume que el ángulo de contacto para gotas pequeñas no está influenciado por el valor absoluto de la gota y se calcula con el radio máximo de altura y de anchura). La figura 2-5 muestra cómo debe depositarse la gota en el sustrato.

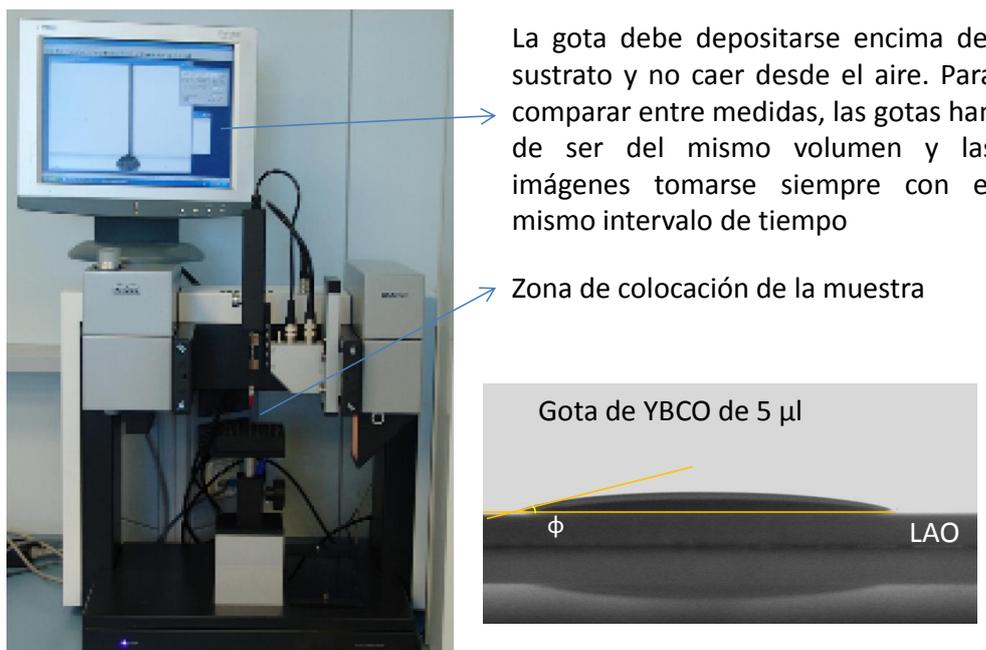
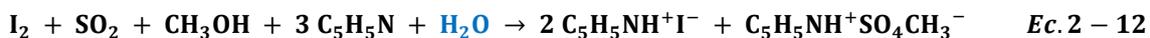


Figura 2-5 Deposición de una gota de la solución precursora de YBCO sobre un sustrato para el análisis del ángulo de contacto

2.2.1.3 Procedimiento de trabajo con el método de Karl-Fischer para la determinación del contenido de agua en la solución

Los análisis se han realizado en un equipo (anexo A5) de la marca CRISON, modelo Titro Matic 1S, el reactivo de Karl-Fischer es una solución única F-5 de Scharlau. Este reactivo contiene I_2 , SO_2 , CH_3OH y C_5H_5N (piridina). Para producirse la reacción (ecuación 2-12) es imprescindible la presencia de agua.



Para efectuar la medida se procede de la siguiente manera: se introduce el electrodo en un recipiente, se añade un núcleo magnético y cierra el sistema a presión. Se cubre el difusor con metanol (calidad KF RE) y se enciende la agitación. El sistema procede a acondicionar el vaso, paso que consiste en introducir la cantidad necesaria de reactivo de Karl-Fischer para anular el agua que hay en el medio. Hasta que la deriva (nivel de reactivo para mantener el agua a cero) no es inferior a 30 $\mu\text{l}/\text{min}$ no se puede empezar a medir la muestra. Se toma una alícuota de 0.5 ml del reactivo que se quiere medir (el volumen puede variar en función de la cantidad de agua que se espera en la solución, el equipo dispone de una tabla donde indica el volumen óptimo en función del % de agua). Se pesan jeringa y alícuota en la balanza, se introduce la solución en el vaso y se vuelve a pesar la jeringa para saber exactamente el volumen que se ha introducido en el sistema. El equipo mide la cantidad de la solución del sistema dando el resultado en % de agua. Si en la solución hay cobre deberá sumarse al valor final 0.62% de agua debido al enmascaramiento del cobre con el reactivo que fue determinado siguiendo el procedimiento descrito en [1]. Se ha tomado como valor límite admisible de la cantidad de agua en una solución YBCO-TFA 1.4%. Si la medida que se realiza a la solución es superior a ese valor, deberá de realizarse un proceso de evaporación/redisolución para tratar de eliminar agua del medio. Las capas de YBCO epitaxial crecidas utilizando soluciones con contenido de agua superior a este límite presentaban propiedades superconductoras inferiores como se había descrito también en [2-4].

2.2.1.4 Preparación de muestras para el análisis Termogravimétrico (TGA) y análisis térmico diferencial (DTA)

Los equipos (anexo A6) utilizados fueron dos, una termobalanza de la marca Mettler Toledo, modelo TGA 851 LF basado en un horno con una resistencia de platino-rodio que permite llegar hasta una temperatura de 1600°C. El peso máximo utilizado es de 1g con una resolución de 1 μg y una pureza de gases superior a 5ppm. El otro es una termobalanza de la marca Netzch, modelo STA 449 F1 Jupiter basado en un horno de platino-rodio que permite llegar hasta una temperatura de 1500°C. El peso máximo utilizado es de 5g con una resolución de 0.025 μg para el TGA y con una pureza del 99.999% para el oxígeno y del 99.9995% para el nitrógeno gas. La preparación de las muestras para ambas técnicas y en todos los casos consistió en evaporar una alícuota de la solución de la cual se quería realizar el estudio hasta obtener un residuo de textura gelatinosa.

2.2.2 Deposición y crecimiento de capas epitaxiales de YBCO

Sintetizada la solución precursora de YBCO, se procede a depositar dicha solución sobre un sustrato. En todos los experimentos presentados en esta tesis, la deposición de la solución precursora de YBCO ha sido sobre un sustrato monocristalino de LaAlO_3 (LAO) con orientación (100).

2.2.2.1 Tratamiento térmico del sustrato

La solución precursora de YBCO es depositada sobre un sustrato monocristalino de LaAlO_3 (LAO) (001). El aluminato de lantano utilizado es un sustrato monocristalino que presenta una estructura tipo perovskita de configuración ABO_3 . Existen dos posibles terminaciones químicas para el LAO (001), el Al-O_2 y el La-O . La calidad de la superficie del sustrato es crucial para el crecimiento de capas epitaxiales. Por ello, cuando se recibe el sustrato es importante limpiarlo y dejar una superficie libre de impurezas. Además, cuando un cristal monocristalino se corta a lo largo de un plano cristalográfico (en esta Tesis se ha trabajado con el plano (001)) existe inevitablemente una desorientación que se traduce en la superficie en una ligera inclinación de $\theta \approx 0.1\text{-}0.2^\circ$ dando lugar a terrazas con ambas terminaciones. En la literatura hay diversos trabajos [5, 6] en los que se indica cómo preparar el sustrato para que presente una única terminación. El tratamiento que se describe a continuación se realiza para formar dichas terrazas (figura 2-6) de aproximadamente entre 100-150nm de anchura y altura la celda unidad. Finalizado el tratamiento del sustrato ya es posible depositar la solución precursora de YBCO.

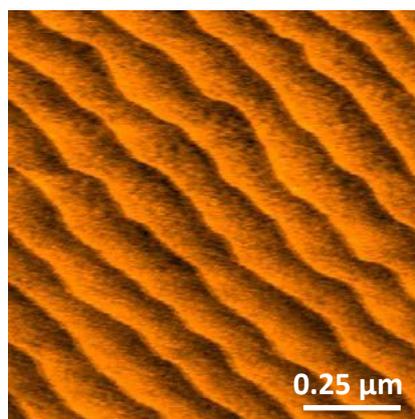


Figura 2-6 Imagen de LAO realizada por un microscopio de fuerzas atómicas (AFM) donde se pueden observar las terrazas formadas después del tratamiento térmico [7]

Las dimensiones habituales del sustrato son de 5mm*5mm o de 10mm*10mm y entre 0.3-0.5mm de grosor. El sustrato se limpia y trata térmicamente. La limpieza consiste en sumergir el sustrato en un baño de ultrasonidos primero, 10 minutos en acetona y después, 10 minutos en metanol. Finalmente es secado con nitrógeno (N₂) gas. A continuación se realiza el tratamiento térmico descrito en la figura 2-7. El sustrato, depositado en un crisol, es introducido en un tubo de cuarzo de 70cm de longitud y 25mm de diámetro (previamente limpiado con jabón y acetona y secado con aire comprimido) que a la vez se introduce en un horno por el que se hace circular un flujo de oxígeno (O₂) de 0.5 l/min controlado por un Mass-Flow.

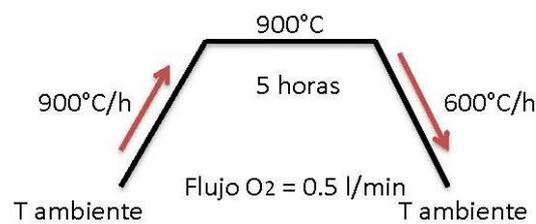


Figura 2-7 Tratamiento térmico del LaAlO₃ (LAO)

Se pueden tratar del orden de 8 sustratos a la vez, los cuales, finalizado el proceso térmico, se guardan en un desecador a la espera de ser utilizados en un breve periodo de tiempo.

2.2.2.2 Deposición de la solución sobre el sustrato

En esta tesis se han utilizado dos técnicas distintas para depositar la solución precursora de YBCO en el sustrato de LAO. Deposición mediante plato rotatorio (spin coating) y deposición por inmersión (dip coating). La mayoría de los experimentos realizados en este trabajo se han depositado por spin coating y es la técnica utilizada en todos los capítulos a excepción del capítulo 5 que está dedicado a la deposición por dip coating.

2.2.2.2.1 Método del Spin Coating

El spin-coating con el que se han realizado los experimentos es de la marca SMA Suministro de Materiales y Asistencia, modelo SMA AC 6000. Inicialmente el sustrato de LAO, sea de 5mm*5mm o de 10mm*10mm, es ubicado en el centro del plato rotatorio. Es

importante centrar bien el sustrato para la obtención de una capa homogénea. El sustrato puede fijarse con celo de doble cara o haciendo el vacío con la bomba. La cantidad de solución depositada es muy superior a la cantidad que se queda en la capa después del proceso de rotación. Para el caso de los sustratos de 5mm*5mm inicialmente se depositan 14μl de solución y 60μl para los de 10mm*10mm. La jeringa es limpiada con agua y metanol y secada con una pistola de nitrógeno gas a cada deposición. El spinner presenta una gran variedad de parámetros que pueden ser cambiados, pero nosotros sólo nos centraremos en tres de ellos; la aceleración, la velocidad y el tiempo de rotación. Con el primero de los parámetros ajustamos la aceleración que sufrirá el sustrato antes de llegar a la velocidad de rotación. Durante este periodo el exceso de solución es expulsado debido a las fuerzas centrífugas. Para todas las muestras se ha usado una aceleración de 6000rpm/s. La velocidad de rotación está íntimamente ligada al grosor de la capa. A medida que se disminuye la velocidad de rotación el grosor de la capa aumenta. Este parámetro ha sido modificado en las distintas muestras realizadas en esta tesis, trabajando en un rango comprendido entre 2000-6000 rpm. Durante este periodo la solución se va repartiendo a lo largo del sustrato. El último de los parámetros, el tiempo, se ha mantenido siempre constante a lo largo de todos los experimentos siendo este de 2 minutos. En la figura 2-8 se puede ver el equipo que se ha utilizado para realizar la deposición de la solución precursora de YBCO en el sustrato de LAO. La ecuación 2-12 indica la dependencia que existe entre el grosor de una capa y la velocidad de rotación en el método de deposición por plato rotatorio. En esta ecuación el grosor es indicado como t , la viscosidad como η y la velocidad angular como ω .



Figura 2-8 Imagen del dispositivo usado en el laboratorio para la realización del recubrimiento por plato rotatorio

$$t \propto \left(\frac{3\eta}{2\omega^2} \right)^{1/3}$$

Ec. 2 – 13

Durante el transcurso de esta Tesis se introdujeron dos nuevos pasos a la deposición que han mejorado considerablemente las propiedades de las capas obtenidas.

Primero; con el fin de que la solución entre en contacto con la atmosfera el menos tiempo posible debido a la gran sensibilidad de la solución a absorber agua, se procedió a realizar todo el proceso anterior en el interior de una caja de humedad y atmosfera controlada. Antes de hacer la deposición, la caja es purgada con nitrógeno gas hasta conseguir una humedad relativa inferior al 10%. Obtenido este valor, se disminuye el flujo de nitrógeno en la caja para así evitar turbulencias y movimientos de partículas durante la deposición.

Segundo; Finalizada la deposición el sustrato se seca durante 5 minutos en una placa calefactora, que se encuentra en el interior de la caja de humedad controlada, a una temperatura de unos 70°C aproximadamente. De esta manera nos aseguramos de evaporar el solvente residual y evitamos posible absorción adicional de agua antes de colocar la capa en el interior del horno de pirólisis.

La figura 2-9 muestra una fotografía de la caja de humedad controlada dentro de la cual se puede observar la placa calefactora y el equipo en el que se realiza el recubrimiento por plato rotatorio.



Figura 2-9 Fotografía de la caja de humedad controlada en la que encontramos la placa calefactora y el dispositivo de recubrimiento por plato rotatorio.

2.2.2.2.2 Método del Dip Coating

El equipo con el que se ha trabajado en el laboratorio es de la marca Chemat Technology inc, modelo DipMaster-201. La ventaja del dip coating frente al spin coating es la posibilidad de escalabilidad a nivel industrial de dicha técnica. El sustrato se coloca en un dispositivo que se sujeta verticalmente en la barra superior del equipo. Los parámetros que se modifican en este equipo son; la distancia a la cual queremos que el sustrato quede respecto a

base, el tiempo que permanecerá en el interior de la solución, temperatura de secado de la muestra al salir de la solución y la velocidad a la cual se quiere sacar el sustrato y subirlo hasta la base superior. Para este tipo de recubrimiento se han usado tanto los sustratos de 5mm*5mm como los de 10mm*10mm de LAO. Inicialmente se deposita el sustrato en un porta muestras (diseñado para sujetar la muestra) que ha sido lavado con metanol en el ultrasonido durante 5 minutos y posteriormente secado con una pistola de nitrógeno gas. La distancia a la cual queremos que el sustrato quede respecto la base dependerá de las dimensiones del vial, dentro del cual se introducirá el sustrato, y de la cantidad de solución precursora. En todos los experimentos realizados el sustrato ha permanecido sumergido en la solución precursora durante un periodo de 10 segundos. La temperatura de secado ha sido también siempre la misma, temperatura ambiente (22°C). El parámetro que se ha variado en los experimentos es la velocidad a la cual se quiere sacar el sustrato de la solución y subirlo hasta la base superior. Este es el responsable de la variación del grosor. Se ha trabajado con velocidades comprendidas entre 4.5-20 IPM (1 IPM= 2.54 cm/min). En la figura 2-10 se puede ver el equipo que se ha utilizado para realizar la deposición de la solución precursora de YBCO en el sustrato de LAO.

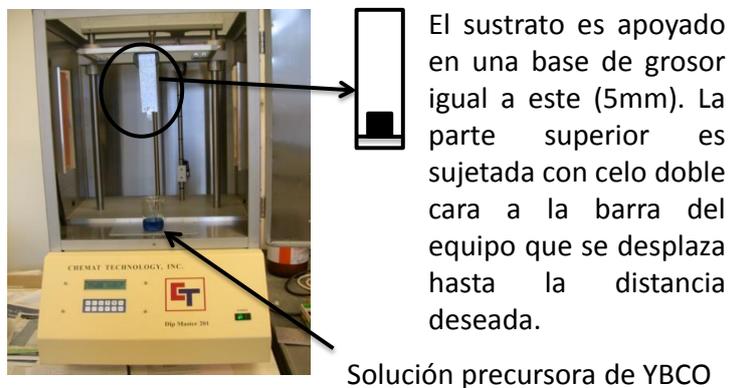


Figura 2-10 Imagen del dispositivo usado en el laboratorio para la realización del recubrimiento por inmersión

La ecuación 2-14 indica la dependencia que existe entre el grosor de una capa y la velocidad con la que se saca el sustrato. El grosor es indicado como t , la viscosidad como η , la densidad como ρ , la aceleración gravitatoria como g , la velocidad como v y la constante proporcional como c . La constante proporcional es aproximadamente 0.8 para líquidos Newtonianos.

$$t. = c \left(\frac{\eta V}{\rho g} \right)^{1/2}$$

Ec. 2 – 14

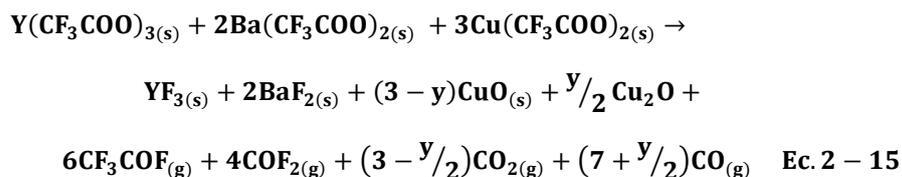
En esta Tesis se trabajó con grosores de capas crecidas de entre 200-575 nm. Los resultados de esta técnica son presentados en el capítulo 4.

2.2.3 Proceso de crecimiento de capas epitaxiales de YBCO

Depositada la solución en el sustrato, la muestra es tratada térmicamente. En este tratamiento pueden diferenciarse 3 estadios; la pirólisis, el crecimiento y la oxigenación. A continuación se detalla cada uno de ellos. Todos ellos se realizan en hornos tubulares de atmósfera controlada abastecidos por tubos de cuarzo de 25mm de diámetro.

2.2.3.1 Pirólisis

Proceso térmico de baja temperatura en el cual se descompone la materia orgánica formándose un compuesto amorfo-nanocristalino descrito en la ecuación 2-15 [8].



La formación del Cu₂O va a depender de la atmósfera en la que se realiza la pirólisis. En esta Tesis se ha trabajado bajo atmósfera de oxígeno por lo que el Cu(I) no se formará. En este tratamiento se han ido modificado algunos de los parámetros en función de la solución precursora de YBCO con la que se trabaja. En todos los casos el tubo de cuarzo (de 70cm de longitud y 25 mm de diámetro), dentro del cual se deposita el crisol con el sustrato, es limpiado con agua/jabón, acetona y secado con aire comprimido. La figura 2-11 muestra una fotografía del montaje donde se observa el horno tubular, los frascos de gases (2) por donde se hace pasar el gas y el Mass-Flow de 0.6 l/min, usado para regular el flujo de gas. La pirólisis es uno de los procesos más delicados puesto que la capa depositada sufre una reducción de volumen muy fuerte disminuyendo el grosor de aproximadamente 2 μm a 600 nm típicamente. Las tensiones inducidas durante este proceso facialmente generan grietas. Para evitarlo, normalmente se realizaban procesos de pirólisis muy largo (20h) [9].

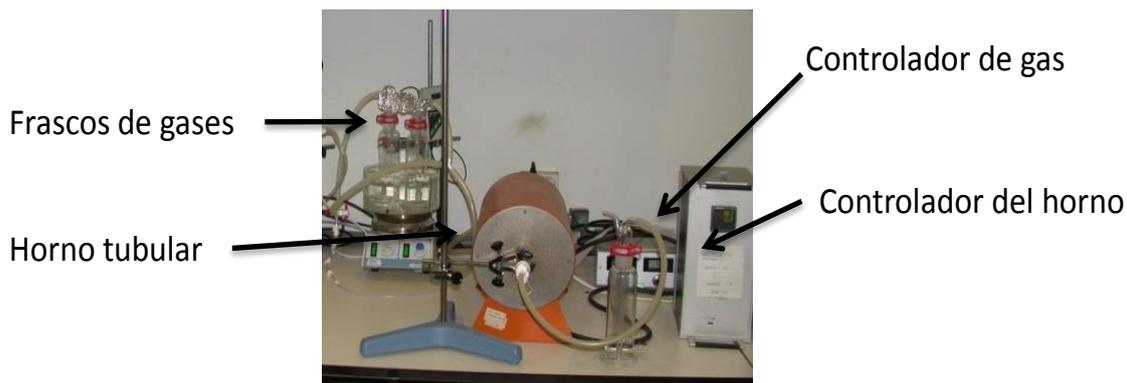


Figura 2-11 Fotografía del montaje usado en el proceso de pirólisis

Cuando se parte de las sales por separado (CuCl_2 , BaCO_3 y $\text{Y}(\text{CF}_3\text{COO})_3$) (procedimiento descrito en el apartado 2.1.1) o de las sales obtenidas a partir del polvo de YBCO que reacciona con el TFAH (2.1.2.1) la pirólisis tiene una duración aproximada de unas 20 horas. Por el contrario, cuando se trabaja partiendo del polvo de YBCO que reacciona con TFAA, el tiempo de pirólisis se pudo reducir a 1.5 horas (tiempo contabilizado hasta la finalización de la descomposición) obteniendo capas libres de grietas de grosores de 600-1000nm (figura 2-12).

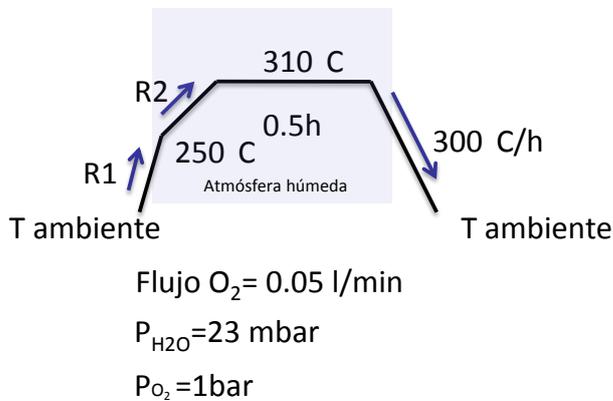


Figura 2-12 Tratamiento térmico de la pirólisis

El control sobre la cantidad de agua presente en la solución sintetizada y el evitar su absorción en la capa previa al proceso de pirólisis fueron parámetros cruciales para reducir este proceso en tiempo.

En la mayoría de experimentos realizados en esta tesis se aplicó el proceso anterior descrito para la pirólisis, variando el flujo y las rampas en función de la solución precursora de YBCO. La atmósfera húmeda es señalizada con el recuadro azul, se realiza por encima de los 100°C para

evitar absorción de agua por parte de la capa y es necesaria para evitar la sublimación del $\text{Cu}(\text{TFA})_2$ [10, 11].

2.2.3.1.1 Preparación de muestras para el análisis por Infrarojo (IR) del proceso de pirólisis

Para el estudio del análisis por IR se ha utilizado un espectrofotómetro (anexo B1) de la marca Perkin-Elmer, modelo spectrum One, con un rango de trabajo entre $450\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. En los experimentos realizados en esta técnica nos hemos centrado en la banda de absorción del grupo carboxilo la cual se encuentra entre $1650\text{ y }1700\text{ cm}^{-1}$ y que corresponde a la absorbancia de las bandas de stretching asimétrico $\nu_{(\text{COO}^-)}$, que son las más significativas para las sales de los TFA. El objetivo era estudiar la cinética del proceso de pirólisis analizando su comportamiento en temperatura y tiempo observando cómo evoluciona dicha banda hasta llegar a desaparecer su señal. Esto indica que la materia orgánica se ha descompuesto y que la pirólisis puede darse por finalizada. Para hacer las medidas con esta técnica fue necesario un estudio previo para preparar las muestras y encontrar la forma más óptima de trabajo. En el equipo se operaba con el modo de transmisión, siendo posible realizar medidas en líquidos o en muestras en polvo (mezcladas con NaCl o KBr). En las primeras pruebas, la sal de $\text{Y}(\text{TFA})_3$ se diluyó en acetona dando como resultado una mala señal. Después, se preparó una pastilla de KBr y $\text{Y}(\text{TFA})_3$, la señal fue buena aunque el método de preparación destructivo. Si se quiere ver la evolución de la señal con el tiempo, no podía servir la preparación en pastilla. Dado que el monocristal de LAO es transparente a la radiación IR en la zona que nos interesa, se preparó un soporte, de pequeñas dimensiones, adaptado para poder colocar el monocristal de LAO. La forma de proceder fue la siguiente: medida del blanco (sustrato de LAO) y después la muestra, que consistía en la solución precursora de YBCO que había sido depositada por la técnica del plato rotatorio en el mismo sustrato de LAO. Esta misma capa depositada y observada por IR se introducía en el horno y, cada vez que se sacaba de este, se realizaba un IR para observar la evolución del grupo carboxilo. Actualmente disponemos de unas plantillas con distintas ventanas que se adaptan al soporte de transmisión del IR y que permiten colocar muestras con distintas dimensiones para su correcto análisis.

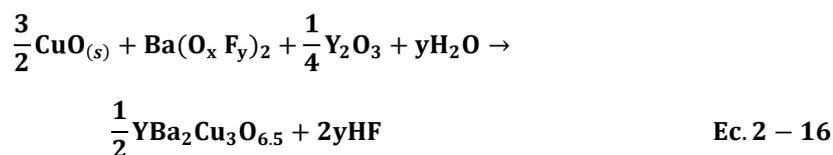
2.2.3.1.2 Preparación de las muestras para el análisis por Microscopia Óptica (OM) de la muestra pirolizada

Para el estudio de la calidad de las capas pirolizadas se han utilizado dos Microscopios Ópticos (OM) (anexo B2), uno de la marca Nikon, modelo Labophot y otro marca Olympus,

modelo BX51. Todas las muestras observadas por microscopía óptica son limpiadas previamente con nitrógeno gas para eliminar cualquier partícula de polvo que se encuentre depositada en la superficie. Se toman imágenes a distintos aumentos (4X/0.10 y 10X/0.25 para la cámara de Nikon y 5X/0.13 y 20X/0.40 para la cámara de Olympus) en las esquinas y en el centro de la muestra. Se considera que una muestra tiene una pirólisis homogénea cuando se obtiene una imagen óptica uniforme sin ninguna variación de color, grietas o precipitados. El apartado 3.2.3.1.2 del capítulo 3 muestra distintas imágenes del OM donde se pueden ver tanto capas buenas como inhomogéneas.

2.2.3.2 Tratamiento térmico de crecimiento de la fase epitaxial de YBCO

Proceso térmico a alta temperatura en el cual se obtiene la fase tetragonal del YBCO (ecuación 2-16) [8].



Este proceso conlleva la nucleación de islas de YBCO y su posterior coalescencia y crecimiento de toda la capa. Para obtener una capa epitaxial las condiciones de temperatura y presión de oxígeno son muy importantes. Los parámetros utilizados en esta Tesis provenían de estudios anteriores y no fueron variados. Como la pirólisis se ha realizado en atmósfera de oxígeno no se ha formado Cu(I), por lo que en el crecimiento solo hay Cu(II). El crecimiento se ha realizado a temperaturas comprendidas entre 795°C y 810°. Para este tratamiento se utiliza una mezcla de N₂ y 200 ppm de O₂. Los gases pasan por dos frascos lavadores para obtener una atmósfera húmeda durante una parte del proceso, el vapor de agua es necesario para descomponer el BaF₂ y generar HF. Es un proceso de difusión gas-sólido. La figura 2-13 muestra una fotografía del montaje donde se observa el horno tubular, los frascos de gases (2) por donde se hace pasar el gas y los Mass-Flows usados para regular los flujos de gas.

La figura 2-14 muestra el perfil térmico que se le aplica a la muestra durante el crecimiento y la oxigenación. En una parte de esta Tesis los experimentos se realizaron a 795°C y a una P_{H₂O}=7mbar. Los otros experimentos se realizaron a 810°C y P_{H₂O}=23mbar. En cada

capítulo se especificará las condiciones exactas utilizadas. Cuando la temperatura es superior a 100°C se hace pasar la mezcla de gases por los frascos de gases (en los cuales se encuentra agua des ionizada) para obtener una atmósfera húmeda. 30 minutos antes de finalizar el primer plató, se cierra el agua y el resto del proceso se realiza en atmósfera seca.

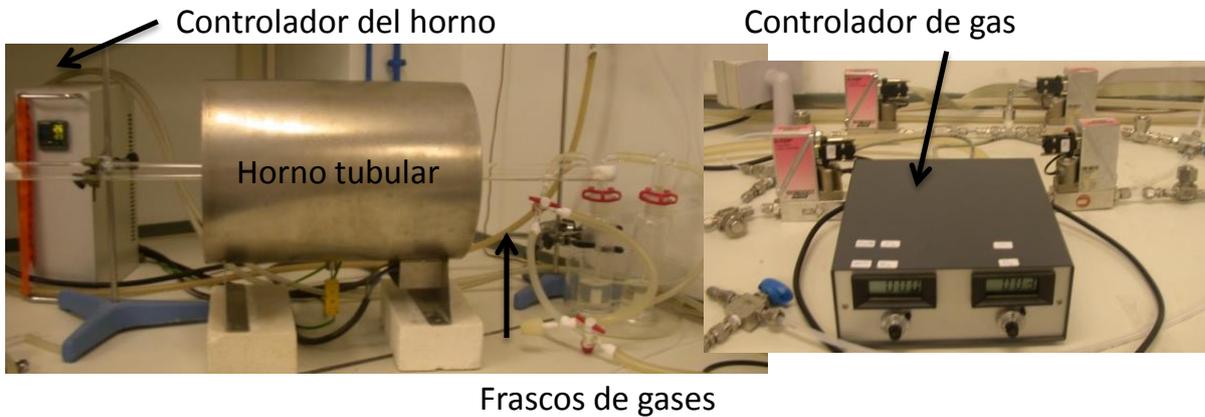


Figura 2-13 Fotografía del montaje usado en el proceso de crecimiento

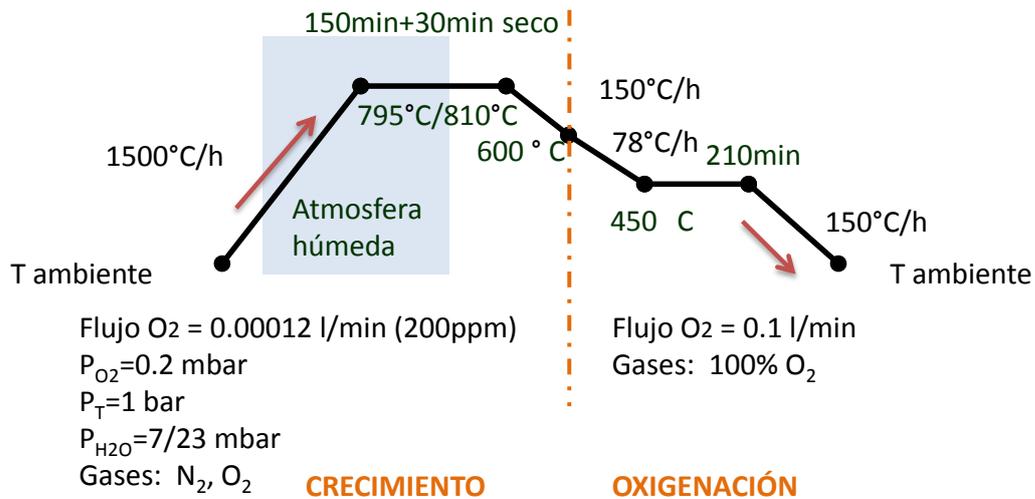


Figura 2-14 Tratamiento térmico del crecimiento y la oxigenación

El tratamiento térmico del crecimiento y la oxigenación se realiza de manera continua en un mismo horno.

La oxigenación es el proceso térmico en el que se obtiene la fase ortogonal YBa₂Cu₃O₇ y superconductora debido a la aportación de oxígeno. La ecuación 2-17 describe dicho proceso.



Después del crecimiento, al llegar a los 600°C de temperatura, se cambia los flujos de gases. De ese modo, se cierra el caudal del nitrógeno y se cambia el flujo de oxígeno pasando de los 0.00012l/min a los 0.1l/min. Este tratamiento aunque muy simple en operación, es uno de los procesos menos comprendidos en la preparación de capas de YBCO. En él reside gran parte de las propiedades superconductoras y la microestructura de cada capa (porosidad, superficie, grosor...) determina la cinética del mismo. En esta tesis este tratamiento no se ha variado.

2.2.4 Procedimiento para la caracterización de la capa de YBCO

Finalizado el proceso de crecimiento, las muestras son analizadas por distintas técnicas para determinar las propiedades de la capa obtenida. Las técnicas utilizadas son: Perfilometría, Espectrometría de Rayos X (DRX), D²RX, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) y caracterización magnetométrica mediante el SQUID. En los siguientes apartados se describe la preparación de las muestras para su caracterización.

2.2.4.1 Caracterización morfológica y estructural de las capas obtenidas

2.2.4.1.1 Preparación de muestras para la Difracción de Rayos X (DRX) y Detector de Rayos X Bidimensional (D²RX) GADDS

Difracción de Rayos X (DRX); para determinar si se han formado las fases cristalinas deseadas se han realizado medidas en dos Difractómetros (anexo B3) uno marca Rigaku, modelo Rotaflex RU-200B donde el tubo de rayos-x es un ánodo rotatorio de Cu (λ (CuK α 1)= 1.540598 Å) (λ (CuK α 2)= 1.544418 Å) y el otro de marca Siemens, modelo D-5000 donde el tubo de rayos-x es un tubo cerámico DRX, ánodo de Cu, LFF,2, 2K, 2K (λ (CuK α 1)= 1.540560 Å), (λ (CuK α 2)= 1.544390 Å) que se hallan en los servicios de difracción del ICMAB. Esta técnica permite identificar la fase de YBCO y las fases secundarias que puedan aparecer y la “rocking curve” o desorientación fuera del plano.

Detector de Rayos X Bidimensional (D²RX) GADDS; un detector de Rayos X Bidimensional proporciona información de los planos paralelos a la superficie de la muestra ($\chi=0^\circ$) y de los

planos no paralelos a la superficie ($\chi \neq 0^\circ$). El Difractómetro (anexo B4) utilizado es de la marca Bruker-AXS, modelo D8 Advance donde el tubo de rayos-x es KFL Cu 2K (λ (CuK α)= 1.541840 Å) también ubicado en los servicios de difracción del ICMAB. Esta técnica permite cuantificar el grado de textura incluyendo la desorientación en el plano “ ϕ scan”.

En ambas técnicas no se requiere de ninguna preparación adicional de la muestra sino de un buen montaje y alineamiento de la muestra en el difractómetro.

2.2.4.1.2 Preparación de muestras para el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM), Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)

Microscopio Electrónico de Barrido (SEM); para observar la superficie se han utilizado tres Microscopios Electrónicos de Barrido (SEM) (anexo B5), uno marca Philips, modelo SEM 515, el otro marca FEI, modelo QUANTA FEI 200 FEG-ESEM y el último marca JEOL, modelo JSM-6300. Con esta técnica es posible ver la morfología de la capa a escala nanométrica. Dado que las muestras observadas son conductoras, han sido preparadas de la siguiente manera; un portamuestras o “stubs” de aluminio se cubre con una cinta adhesiva de C y con unas pinzas fijamos el sustrato en la cinta. En cada portamuestras se pueden montar de dos a tres muestras para ser observadas en el SEM. Esta técnica nos permite visualizar el grado de porosidad, precipitados y granos con malas orientaciones, de forma cualitativa.

Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM); para obtener información de la microestructura de la muestra e identificar los defectos mayoritarios, se ha utilizado un Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) (anexo B6) de la marca Jeol, modelo 2010 FEG. La muestra, limpia, es entregada al técnico quién realizará la preparación de esta para su posterior estudio en el TEM. Se ha utilizado la técnica de pulido mecánico hasta las 20 μ m y después un sistema de pulido de precisión (PIPS).

2.2.4.2 Preparación de muestras para la caracterización superconductoras: SQUID

Las propiedades superconductoras de las capas de YBCO sintetizadas a partir de la solución precursora anhidra de los TFA han sido estudiadas mediante magnetometría SQUID (anexo B7) utilizando un SQUID de la marca Quantum design, modelo MPMS XL-7T. Ello nos ha

permitido determinar de forma rápida y no destructiva la transición superconductor, la temperatura de transición y las corrientes críticas en función de la temperatura (4k a 300K) y campo magnético hasta 7 Teslas. Para la determinación de la densidad de corriente crítica se ha utilizado el método de estado crítico de Bean (32,33 Capitol3) que permite su determinación a partir del momento magnético medido y un factor geométrico determinado por la forma de la muestra.

2.2.4.3 Realización de las medidas de Perfilometría

Para determinar el valor de la densidad de corriente crítica es imprescindible conocer el grosor de la muestra con exactitud. Para determinar el grosor de las capas delgadas obtenidas, ya sea después de la pirólisis o finalizado el último tratamiento térmico, se han utilizado tres perfilómetros (anexo B8), todos ellos de la marca KLA-Tencor y los modelos Nanopics 2100, P-15 y P-16+. Saber el grosor de las capas no siempre resulta fácil. En esta Tesis se han usado varios equipos. Es muy importante poder determinar también cuál es el factor de grosor entre la pirólisis y las capas finalmente crecidas puesto que nos indica el grado de compactación de las mismas. Independientemente del equipo utilizado en la determinación del grosor la manera en cómo se ha preparado la muestra ha sido la misma en todos los casos. Esta es la última caracterización que se realiza a la muestra debido a que es una técnica destructiva, no la medida en sí pero si la preparación de la muestra. La forma de proceder es la siguiente; se cubre la mitad de la muestra con resina, se guarda la muestra en el desecador y se deja secar la resina durante un día. Al día siguiente se sumerge la muestra durante unos segundos en un vaso de precipitados en el que se encuentra una solución de ácido ortofosfórico (H_3PO_4) : agua (1:10). Es importante realizar un ataque lento para formar un buen escalón, por ello se debe usar una determinada proporción de ácido y agua. Si la concentración de ácido es demasiado fuerte, la capa se ataca por debajo de la parte que está cubierta de resina y no se forma el escalón deseado. Después se introduce la muestra en un vaso de precipitados con agua para sacar los restos de ácido que puedan haber quedado en la capa y a continuación se sumerge en acetona para disolver la resina que estaba pegada a la capa. Finalmente se pasan unas gotas de metanol a la superficie de la muestra y esta es secada con una pistola de nitrógeno. De esta manera se ha formado un escalón que nos permite medir el grosor de la capa. El tratamiento de datos tampoco es trivial, mayoritariamente se ha trabajado con el software llamado "Mountains" el cual permite hacer diversas correcciones para poder sacar la diferencia entre el sustrato y la muestra obteniendo así el valor del grosor.

Se estableció un protocolo para tratar los datos en el software con el que se estableció un patrón de trabajo. Hemos trabajado con análisis de áreas en general de $200 \times 200 \mu\text{m}$ y luego se busca una zona lo más representativa de la muestra evitando los precipitados. Para sacar el valor del grosor se debe tener en cuenta si la superficie es lisa, presenta precipitados o rugosidad. Es posible realizar un solo perfil (figura 2-15a) o hacer la media de un área determinada tal como se muestra en la figura 2-15b.

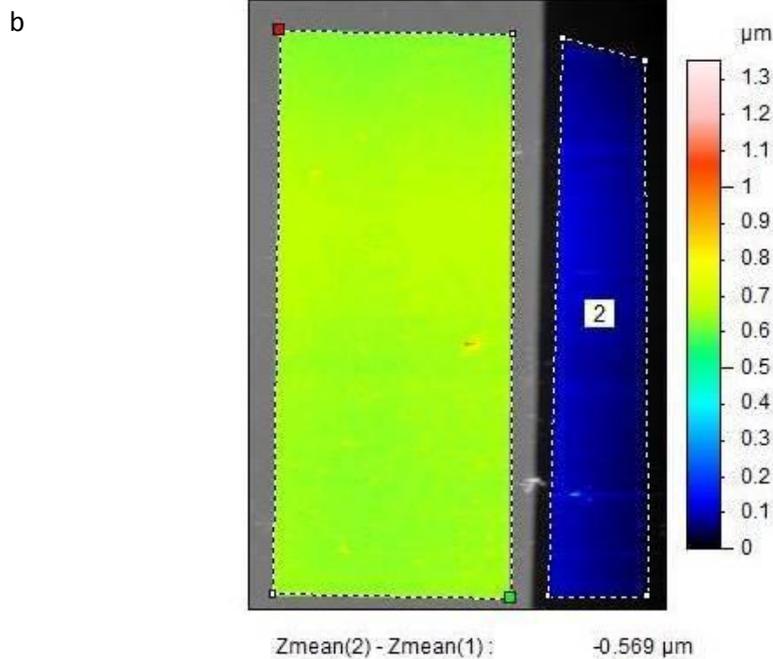
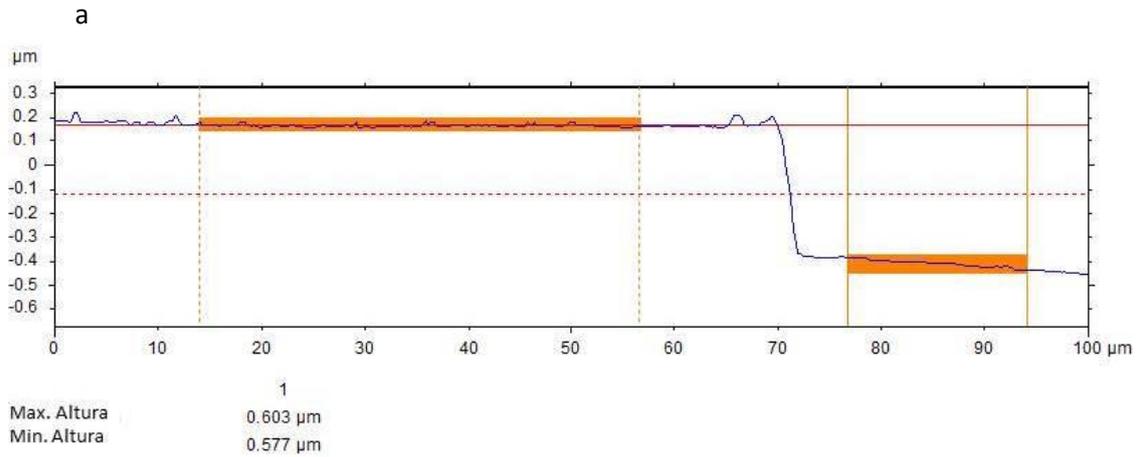


Figura 2-15 Imágenes obtenidas con un perfilmetro de fuerzas atómicas y tratadas con el software Mountains. La figura a es un perfil mientras que la b representa un área de la muestra.

2.3 Conclusiones

La síntesis de capas epitaxiales de YBCO por el método de deposición de soluciones químicas (CSD) es un proceso complejo que requiere de un conjunto de técnicas experimentales que van desde la caracterización de la solución precursora midiendo la estequiometría, viscosidad, contenido en agua, ángulo de contacto y análisis termogravimétrico (TGA) hasta el análisis por infrarrojo y la caracterización morfológica, estructural y superconductora. Desde la síntesis de la solución precursora a la capa final epitaxial, debe de realizarse un proceso de deposición además de tres tratamientos térmicos: la pirólisis, crecimiento y oxigenación. Todo ello implica un conjunto de parámetros que deberán de tenerse en cuenta para terminar obteniendo una capa con buenas prestaciones superconductoras.

2.4 Referencias

1. Calleja, A., S. Ricart, X. Palmer, R.F. Luccas, T. Puig, and X. Obradors, *Water determination of precursor solutions with oxidant cations by the karl fischer method: The ybco-tfa case*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2009. **53**(2): p. 347-352.
2. Takeshi, A., Y. Katsuya, H. Izumi, S. Katsumi, and T. Shoji, *Large-area uniform ultrahigh- j_c yba₂cu₃o_{7-x} film fabricated by the metalorganic deposition method using trifluoroacetates*. Superconductor Science and Technology, 2001. **14**(7): p. L21.
3. Araki, T., *Purified coating solution and growth scheme of the yba₂cu₃o_{7-x} superconductors in metal organic deposition using trifluoroacetates*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2004. **77**(6): p. 1051-1061.
4. Takeshi, A. and H. Izumi, *Review of a chemical approach to yba₂cu₃o_{7-x}-coated superconductors—metalorganic deposition using trifluoroacetates*. Superconductor Science and Technology, 2003. **16**(11): p. R71.
5. Noguera, C., *Physics and chemistry at oxide surfaces*. 1996.
6. Koster, G., B.L. Kropman, G.J.H.M. Rijnders, D.H.A. Blank, and H. Rogalla, *Quasi-ideal strontium titanate crystal surfaces through formation of strontium hydroxide*. Applied Physics Letters, 1998. **73**(20): p. 2920.
7. Gutiérrez, M.G., *Self-assembled strain-induced oxide nanostructures grown by chemical solutions*, in *PROGRAMA DE DOCTORAT EN CIÈNCIA DE MATERIALS, Departament de Física de la Universitat Autònoma de Barcelona*. 2009, Universitat Autònoma de Barcelona p. 270.
8. Llordés, A., K. Zalamova, S. Ricart, A. Palau, A. Pomar, T. Puig, A. Hardy, M.K. Van Bael, and X. Obradors, *Evolution of metal-trifluoroacetate precursors in the thermal decomposition toward high-performance yba₂cu₃o₇superconducting films*. Chemistry of Materials, 2010. **22**(5): p. 1686-1694.
9. McIntyre, P.C., M.J. Cima, J.A. Smith, R.B. Hallock, M.P. Siegal, and J.M. Phillips, *Effect of growth conditions on the properties and morphology of chemically derived epitaxial thin films of ba₂ycu₃o_{7-x} on (001) laalo₃*. Journal of Applied Physics, 1992. **71**(4): p. 1868.
10. Dawley, J.T., P.G. Clem, T.J. Boyle, L.M. Ottley, D.L. Overmyer, and M.P. Siegal, *Rapid processing method for solution deposited yba₂cu₃o_{7-δ} thin films*. Physica C: Superconductivity, 2004. **402**(1-2): p. 143-151.
11. Paul C. McIntyre, M.J.C., Man Fai Nga, Raymond C. Chiu and Wendell E. Rhinea, *Texture development in ba₂ycu₃o_{7-x} films from trifluoroacetate precursors*. Journal of Materials Research, 1990. **5**(12): p. pp 2771-2779.

3 Análisis de la solución precursora de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO) y crecimiento de capas epitaxiales

3.1 Análisis de la solución precursora de YBCO por la ruta de los trifluoroacetatos (TFA)

En la descomposición metalorgánica (MOD) uno debe elegir los precursores de partida, existiendo varias posibilidades ya descritas en la bibliografía [1-7]. Esta tesis ha centrado el esfuerzo en el estudio de la solución precursora de YBCO basada en trifluoroacetatos (TFA) de los tres metales. Básicamente se han desarrollado 2 vías de trabajo. La primera de ellas parte de la mezcla de tres sales. Este método presenta una versatilidad muy elevada pero también algunas desventajas que se encuentran descritas en el apartado 3.1.1. Por ello, se desarrolló una vía alternativa que consiste en obtener la solución precursora a partir de polvo comercial de YBCO que se hace reaccionar con ácido. Esta última vía ofrece algunas ventajas aunque también condiciona las oportunidades de manipulación y formulación de la solución.

3.1.1 Estudio de la solución precursora a partir de las sales

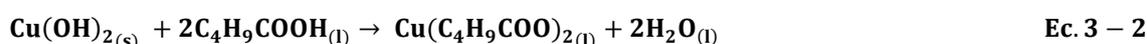
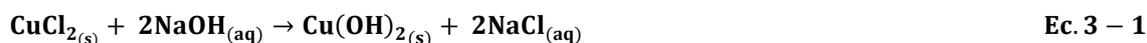
La preparación de la solución precursora de YBCO que utiliza los siguientes reactivos: CuCl₂, BaCO₃ y Y(CF₃COO)₃ ha sido descrita en el capítulo 2 apartado 2.1.1.

Preparadas las tres sales por separado, se realiza la mezcla para obtener la estequiometría y concentración deseadas, generalmente en un rango entre 1-1.5M con estequiometría 1:2:3 en Y: Ba: Cu. La solución obtenida es guardada en un vial en atmósfera inerte utilizando como disolvente la acetona.

Para verificar la estequiometría se realiza un análisis por Espectroscopía de Emisión de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP-OES). La metodología de la preparación de las muestras para dicho análisis es descrita en el capítulo 2, apartado 2.2.1.1. El control de la estequiometría es importante para que la relación entre los tres metales nos permita obtener la fase del YBa₂Cu₃O₇, la cual es superconductora. El exceso de algunos de los metales nos puede generar precipitados no deseados en las capas disminuyendo las propiedades superconductoras del material.

La obtención por separado, de las tres sales de metal-TFA, nos permitió estudiar la descomposición de cada una de ellas mediante análisis de Espectroscopía Infrarroja (IR) y optimizar el proceso de pirólisis. Aunque con esta solución no se llegaron a crecer capas en esta tesis, esta metodología ya era usada por otros miembros del grupo en el momento de empezar este trabajo[8].

Variación en la síntesis de la solución precursora a partir de sales: pivalato de cobre; la síntesis de la solución precursora basada en precursores de trifluoroacetato (TFA) de los tres metales aporta flúor en el medio, necesario para formar BaF₂ en lugar de BaCO₃, fase muy estable que dificulta la formación del YBCO [1, 2, 7]. Sin embargo, hay un exceso de flúor en la solución que se elimina en forma de HF. Con el objetivo de disminuir la cantidad de flúor del medio, para tratar de hacer un proceso más limpio a nivel ambiental, se sintetizó la solución precursora de YBCO a partir de los trifluoroacetatos de itrio y bario y el pivalato de cobre. El pivalato de cobre es sintetizado a partir del CuCl₂, igual que en el caso del trifluoroacetato de cobre, pero haciéndolo reaccionar con ácido pivalico (C₄H₉COOH) en lugar de ácido trifluoroacético (CF₃COOH). La reacción que se lleva a cabo es la descrita en las ecuaciones 3-1 y 3-2.



El ácido pivalico solidifica a una temperatura inferior a 30°C por lo que cuando se añade al Cu(OH)₂ este se encuentra en un baño a una temperatura alrededor de los 35°C.

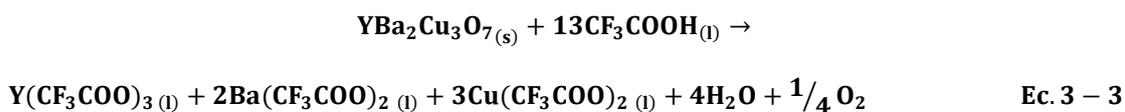
La síntesis de la solución precursora de YBCO a partir de las sales ofrece ventajas como la versatilidad en estequiometría. Como desventaja, para el caso del Cu (sea para formar el TFA o el pivalato), la metodología en el laboratorio requiere hacer nueve pasos pudiéndose tener que llegar a filtrar hasta trece veces para la eliminación de los cloruros presentes en el medio. Además, en el caso de la solución que utiliza pivalato de cobre, para poder realizar una deposición, la solución de las sales debe de calentarse en un baño a 35°C aproximadamente, hecho que dificulta el proceso de deposición de la solución precursora en el sustrato. Tanto en el caso del cobre como del bario, la utilización de agua durante la síntesis conduce a una solución final con un contenido en agua superior al deseado, afectando posteriormente a las propiedades de las capas superconductoras preparadas [7, 9, 10].

3.1.2 Análisis de la solución mediante reacción de polvo comercial de YBCO

En la preparación de los TFA de Y, Ba y Cu a partir del polvo comercial de YBCO se han estudiado 2 casos distintos. En el primero de ellos se ha trabajado con ácido trifluoroacético (TFAH) como reactivo y en el segundo con anhídrido trifluoroacético (TFAA). En ambos casos el polvo de partida es el óxido de YBa₂Cu₃O₇, suministrado por la casa Solvay, que contiene los metales de estequiometría Y:Ba:Cu (1:2:3) deseados.

3.1.2.1 Ácido trifluoroacético (TFAH)

La síntesis de la solución precursora de YBCO donde el ácido trifluoroacético (TFAH) reacciona con el polvo comercial de YBCO es descrita en el capítulo 2 apartado 2.1.2.1. Entre los productos de la reacción que tienen lugar (ecuación 3-3) se generan cuatro moléculas de agua por cada molécula de YBCO que reacciona con el TFAH.



La figura 3-1 muestra una foto de la solución final obtenida, la coloración, azul, es característica de la coordinación del cobre con el agua. El cobre es un metal de transición del bloque d de número atómico 29, peso atómico 63.54 g/mol y configuración electrónica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ o lo que es lo mismo $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^1$. Su estado de oxidación más común es el cobre (II). Se encuentra como catión Cu^{2+} en soluciones ácidas presentando una configuración electrónica $[\text{Ar}] 3d^9$ por haber perdido 2 electrones. El color azul de la solución se produce debido a que su configuración electrónica posee el orbital d incompleto y con el agua forma el compuesto $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ de coloración azul celeste. Cuando el contenido en agua disminuye, el color cambia. Este fenómeno se puede observar cuando se parte del anhídrido trifluoroacético (TFAA) (apartado 3.1.2.2). La cantidad de agua fue analizada por el método de Karl-Fischer [11] dando un valor de 2.12% en peso para el caso de la solución no purificada y de 0.92% para la purificada.

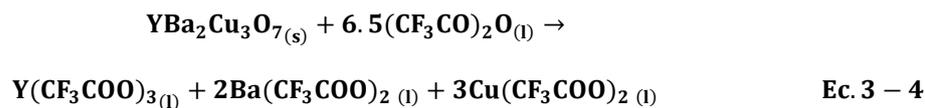


Figura 3-1 Solución precursora de YBCO obtenida a partir del YBCO comercial y el TFAH

La determinación de la estequiometría se realiza por ICP-OES. La solución sintetizada presentó una estequiometría (Y:Ba:Cu) (1: 2.1 ± 0.05 : 3.1 ± 0.05), considerándose estas desviaciones aceptables.

3.1.2.2 Anhídrido trifluoroacético (TFAA)

La síntesis de la solución precursora de YBCO donde el anhídrido trifluoroacético (TFAA) reacciona con el polvo comercial de YBCO es descrita en el capítulo 2 apartado 2.1.2.2. Cuando no hay exceso de anhídrido trifluoroacético (TFAA) la reacción que tiene lugar es la observada en la ecuación 3-4.



Para asegurarnos que el polvo de YBCO reacciona por completo siempre se añade un exceso de anhídrido trifluoroacético. El TFAA puede reaccionar con protones que provienen del disolvente (metanol) y generar TFAH. Con el TFAH y el polvo de YBCO tiene lugar la ecuación 3-3, apareciendo agua como uno de los productos. Ahora, a diferencia de lo que sucede cuando se trabaja con el TFAH (generación de agua), el agua reacciona con el TFAA y se obtiene TFAH (ecuación 3-5).



De ese modo, con el TFAA, si la reacción es estequiometrica, no se generan moléculas de agua en el medio y, cuando hay un exceso de TFAA, las moléculas de agua formadas reaccionan con el exceso de anhídrido trifluoroacético y forman TFAH.

Para verificar la estequiometria de la solución final se realiza un análisis por ICP-OES (apartado 3.2.1.1). Con el objetivo de contrastar resultados y poder ser más precisos en la determinación de la estequiometria de los metales también se ha determinado la estequiometria por métodos analíticos (apartado 3.2.1.1). Como se ha dicho, es muy importante en la síntesis de soluciones precursoras de YBCO realizar una determinación precisa de la estequiometria de los distintos metales ya que esto nos va a condicionar las propiedades finales de nuestra capa de YBCO. En caso de no obtener una relación estequiometrica (1:2:3) respecto a los metales (Y:Ba:Cu) será necesario compensar la solución. La figura 3-2 muestra una foto de las sales de los TFA, la coloración, a diferencia del caso anterior, es un verde oscuro, esto podría indicar la disminución de agua del medio. La cantidad de agua ha sido analizada por el método de Karl-Fischer [11] (apartado 3.2.1.3). Esta solución pasó posteriormente a ser la solución estándar del grupo de investigación y aún en la actualidad se utiliza con alguna pequeña variación. La síntesis de dicha solución conllevó la publicación de una patente en el 2005, publicada a nivel internacional en el 2006 [12] y de un artículo en el mismo año [13].



Figura 3-2 Sales de TFA de los metales de Y, Ba y Cu obtenidos a partir del YBCO comercial y del TFAA

De los tres métodos de síntesis de la solución precursora de YBCO, a) a partir de las Sales, b) a partir del polvo comercial de YBCO que reacciona con el TFAH y c) a partir del polvo comercial de YBCO que reacciona con el TFAA, los dos primeros métodos, en el momento de realización de la Tesis, ya eran utilizados y habían sido estudiados por miembros del grupo [8, 14]. Con el fin de sintetizar una solución con menor cantidad de agua (para mejorar las prestaciones superconductoras de las capas finales obtenidas) que no necesitara tediosos procesos de purificación, obteniéndose de forma sencilla en el laboratorio, se sintetizó la solución precursora de YBCO a partir del TFAA que pasó a llamarse solución anhidra. Todos los experimentos presentados en esta Tesis han utilizado de partida la solución anhidra. Para validar dicha solución, se procedió a caracterizarla primero, determinando la estequiometría (apartado 3.2.1.1), viscosidad y ángulo de contacto (3.2.1.2), analizando el contenido de agua con el método de Karl-Fischer (3.2.1.3) y finalmente realizando análisis termogravimétrico y térmico diferencial (TGA y DTA) (3.2.1.4).

3.2 Validación de la solución anhidra y crecimiento de capas epitaxiales

La segunda parte de este capítulo se centra en validar, primero, la solución que se ha obtenido con el polvo comercial de YBCO y el TFAA y, luego, comprobar en cada una de las etapas (deposición de la solución en el sustrato y tratamiento térmico) las propiedades obtenidas, para llegar a obtener capas superconductoras epitaxiales.

3.2.1 Caracterización de la solución obtenida

En el apartado 3.1.2.2 se ha descrito como se obtenía una solución que debería de corresponder a los TFA de itrio, bario y cobre. A esa solución se la ha llamado anhidra y lo primero a lo que se procede es determinar si la estequiometría de las sales de Y:Ba:Cu corresponde a 1:2:3. Paralelamente se mide la viscosidad, el ángulo de contacto y el contenido en agua. Para saber cómo descompone dicha solución con la temperatura se llevó a cabo un estudio por TGA y DTA.

3.2.1.1 Análisis de la estequiometría

La determinación de la estequiometría se ha realizado por Espectroscopía de Emisión de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP-OES) y por métodos analíticos. En el capítulo 2 apartado 2.2.1.1 se describe cual ha sido la preparación que se ha realizado a las muestras. La tabla 3-1 muestra los resultados obtenidos por algunas de las soluciones precursoras sintetizadas a partir del polvo comercial de YBCO y el TFAA.

Solución	Σ metales	Normalizado respecto el Y
An14	1.5M	$\text{YBa}_{2,3}\text{Cu}_{3,3}$
An15	1.54M	$\text{YBa}_{1,9}\text{Cu}_{3,3}$
YBCO2	1.5M	$\text{YBa}_{2,05}\text{Cu}_{2,96}$
YBCO6	1.39M	$\text{YBa}_{2,1}\text{Cu}_{2,98}$
YBCO8	1.5M	$\text{YBa}_{2,28}\text{Cu}_{3,33}$
YBCO9	1.53M	$\text{YBa}_{2,24}\text{Cu}_{3,38}$
YBCO10	1.49M	$\text{YBa}_{2,37}\text{Cu}_{3,46}$
YBCO10 _c	1.53M	$\text{YBa}_{1,97}\text{Cu}_{2,88}$
YBCO11	1.47M	$\text{YBa}_{2,17}\text{Cu}_{3,2}$
YBCO11 _c	1.48M	$\text{YBa}_{2,08}\text{Cu}_{3,08}$
YBCO12	1.36M	$\text{YBa}_2\text{Cu}_{3,1}$

Tabla 3-1 Valores de estequiometría para distintas soluciones de los TFA de los tres metales sintetizados a partir de polvo comercial de YBCO y TFAA. La c indica que la solución está compensada

En blanco están las soluciones en las que la estequiometría se determinó por el método ICP-OES, a partir del color morado las muestras se analizaron por métodos de análisis químicos. Actualmente en el grupo se está utilizando esta última técnica aunque periódicamente se realizan medidas por ICP-OES para validar los resultados obtenidos por el análisis químico. Con

la determinación de la estequiometría a partir de los métodos químicos no se requiere preparación de la muestra, es rápido y de menor coste. En caso de no obtener la estequiometría deseada, la solución es compensada consiguiendo unas capas con mejores prestaciones superconductoras. Podemos concluir que somos capaces de obtener soluciones precursoras de YBCO a partir del polvo de YBCO que ha reaccionado con el TFAA reproducibles, con una estequiometría comprendida en el rango (Y:Ba:Cu) (1: 2 ± 0.1 : 3 ± 0.1). Cuando esta relación no se cumple se compensa la solución añadiendo Y(TFA)_3 y/o Ba(TFA)_2 en función de los resultados. Puede verse en la tabla 3-1 soluciones (An14, An15, YBCO8 y YBCO9) que no presentan la estequiometría dentro de las desviaciones consideradas aceptables, es importante remarcar que al inicio de esta Tesis no se compensaban las soluciones y fue con los años, fruto de los resultados obtenidos, que se impuso un criterio de desviación más estricto.

3.2.1.2 Análisis de la solución mediante medidas de viscosidad y ángulo de contacto

La caracterización de la solución precursora de YBCO y el comportamiento de esta con el sustrato de LaAlO_3 (LAO) son cruciales para saber si va a ser posible formar una capa distribuida homogéneamente en el momento de la deposición, que termine dando unas buenas prestaciones superconductoras después del tratamiento térmico. Va a ser importante conocer los valores de viscosidad de las soluciones que se sintetizan así como el ángulo de contacto.

Medidas de viscosidad: las medidas de viscosidad se han realizado en un reómetro. El procedimiento y el equipo utilizado se describen en el capítulo 2 apartado 2.2.1.2. Los valores de viscosidad de distintas soluciones precursoras de YBCO sintetizadas a partir del polvo de YBCO y de TFAA se encuentran en la tabla 3-2. Viendo los resultados se observa que las soluciones precursoras de YBCO que tienen como disolvente la acetona, presentan una viscosidad menor que las que el disolvente es el metanol como era de esperar teniendo en cuenta las características de ambos disolventes. Esta Tesis pretende crecer capas epitaxiales de YBCO gruesas y, entre otras cosas, cuanto más viscosa sea la solución, mayor será el grosor de la capa final obtenida. Además, la acetona es más volátil que el metanol (56°C frente a 65°C) por lo que las soluciones son más sensibles a tener variaciones en la concentración y por tanto a degradarse más rápidamente (tabla 3-3).

Solución	Viscosidad (mPa*s)	Concentración Solución (M)	Disolvente con el que se ha enrasado la solución
Acetona	0.32		
Metanol	0.597		
An7	1.86	1.5	Acetona
An7	3.1	1.5	Metanol
An8	2.1	1.5	Acetona
An9	1.13	1.25	Acetona
An9	2.12	1.25	Metanol
An10	3.1	1.50	Metanol
An11	3.6	1.50	Metanol
An12	3.13	1.50	Metanol
YBCO11	3.5	1.48	Metanol
YBCO24	3.7	1.53	Metanol

Tabla 3-2 Resultados de viscosidad a 20°C obtenidos para distintas soluciones precursoras de YBCO, sintetizadas a partir del polvo de YBCO y del TFAA

Solución de los TFA de los metales en medio metanol (1.5M)	Viscosidad (mPa*s)
Recién sintetizada	3.1
Al mes	3.3
Al mes y medio	3.7
A los 6 meses y medio	4.1
Solución de los TFA de los metales en medio acetona (1.5M)	Viscosidad (mPa*s)
Recién sintetizada	1.80
A la semana	2.50

Tabla 3-3 Resultados de viscosidad a 20°C obtenidos para una solución precursora de YBCO con el metanol como disolvente y otra con la acetona

Este hecho se pone en evidencia al observarse que la solución que tiene como disolvente la acetona en una semana ha aumentado su viscosidad en un 39% mientras que con el metanol a los 6 meses y medio lo ha hecho en un 32%. Con estos resultados se llegó a la conclusión que las soluciones sintetizadas a partir del polvo de YBCO y el TFAA, una vez evaporadas, se redisuelven en metanol en lugar de acetona. A la solución periódicamente se le mide la

viscosidad para controlar que se mantenga estable con el tiempo. Por tanto el valor promedio de viscosidad para una solución de trifluoroacetatos de los tres metales es de $3.5 \pm 0.5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$.

Medidas de mojabilidad; las medidas de mojabilidad se realizan en un ángulo de contacto. La forma en cómo proceder así como el equipo utilizado se describe en el capítulo 2 apartado 2.2.1.2. En los experimentos realizados interesa que la solución de TFA de los metales presente un ángulo bajo cuando interacciona con la superficie del sustrato que en nuestro caso es el LaAlO_3 (LAO). El ángulo de contacto de la solución precursora de YBCO en metanol obtenida a partir de la sal de YBCO y TFAA presenta ángulos de contacto **inferiores a 10°** . Se han llegado a cuantificar valores de ángulo de contacto de la solución con el LAO de hasta 3° . Sin embargo resulta difícil que el software del equipo pueda determinar ángulos tan bajos (el límite de detección teórico del equipo está en 2°). Con valores alrededor de 10° podemos decir que la solución mojará la superficie del sustrato que se quiere recubrir. Para terminar de caracterizar la solución con este equipo se ha medido la **tensión superficial**, la cual es de 18 mN/m , presentando una **densidad de 0.99 g/ml** .

3.2.1.3 Análisis de Karl-Fischer para la determinación del contenido de agua de la solución

La determinación del contenido en agua de las soluciones sintetizadas se ha realizado por el método de Karl-Fischer. La forma en cómo proceder así como el equipo utilizado se describe en el capítulo 2 apartado 2.2.1.3. Al inicio de esta tesis no había ningún protocolo establecido para la determinación del contenido en agua de las soluciones. Se sabía que tanto con las sales como el polvo de YBCO con el TFAH generaban agua en el medio y que la sustitución del TFAH por el TFAA disminuía el contenido de esta. Sin embargo, durante la síntesis de las primeras soluciones no se llegó a cuantificar el % de agua. Posteriormente, A Calleja et al [11] realizó un estudio para la determinación del contenido en agua, en el que actualmente se basan las medidas que se realizan en el grupo. La tabla 3-4 muestra los resultados del % en agua de algunas de las soluciones sintetizadas a partir del polvo de YBCO y el TFAA. La solución recién sintetizada se guarda en un vial en atmósfera inerte ya que es muy sensible a la humedad. Si la determinación del contenido en agua se realiza justo después de la síntesis o al término de días, el valor del % de agua varía. Toda aquella solución que presenta un contenido en agua superior al 1.4 % recibe un proceso de evaporación/redisolución para tratar de bajar dicho contenido. La solución sintetizada a partir del polvo comercial de YBCO y

TFAH presenta un 2.12% en agua (cuando no se ha evaporado/redisuelto) y de 0.92% una vez purificada. Con la adecuada manipulación de la solución anhidra se obtienen valores del 0.62% de agua.

Solución	% agua
YBCO33 _c	0.84
YBCO35 _c	0.72
YBCO36 _c	0.99
YBCO39 _c	0.62
YBCO41 _c	0.62

Tabla 3-4 Resultados del contenido en agua de las soluciones precursoras de YBCO determinado por el método de Karl Fischer

La solución precursora de YBCO sintetizada a partir del polvo de YBCO y el TFAA, contiene un % de agua inferior a las otras soluciones que se han sintetizado. Por ello la hemos llamado solución “*anhidra*”.

3.2.1.4 Análisis Termogravimétrico (TGA) y análisis Térmico Diferencial (DTA)

Para el estudio del análisis termogravimétrico se ha utilizado un equipo de análisis termogravimétrico (TGA) y uno de análisis térmico diferencial (DTA) (descrito en el capítulo 2 apartado 2.2.1.4). Las rampas de calentamiento diseñadas para los experimentos fueron las siguientes: 300°C/h de 50-250°C y 30°C/h entre 250-310°C. Usando este análisis, no solamente podemos estudiar las temperaturas de descomposición de las sales presentes en la solución, sino también el contenido de agua que presentan estas soluciones, tal como se observa en la figura 3-3. En dicha figura, se pueden observar tres soluciones precursoras de TFA distintas. Una pertenece a la descomposición térmica de la solución de TFA sintetizada a partir del polvo de YBCO y el TFAH, la otra a la solución anterior después de aplicar varias operaciones de evaporación/redisolución para purificar la solución eliminando restos de agua y la última corresponde a la solución de TFA sintetizada a partir de polvo de YBCO y TFAA. La solución anhidra, recién sintetizada, contiene valores de agua inferiores al 1%, la solución purificada alrededor del 1% y la no purificada superior a un 2%. La única diferencia que se observa entre las tres curvas es al inicio del proceso. Por debajo de 110°C la solución anhidra presenta una pérdida de peso de aproximadamente el 2%, mientras que la solución purificada y la no

purificada presentan unas pérdidas respectivas de un 5% y un 8%. La pérdida se puede atribuir a la deshidratación de las soluciones precursoras. Después de esta pérdida de agua el comportamiento de las tres curvas es muy parecido por lo que se puede considerar que la descomposición de los tres geles ocurre de forma similar.

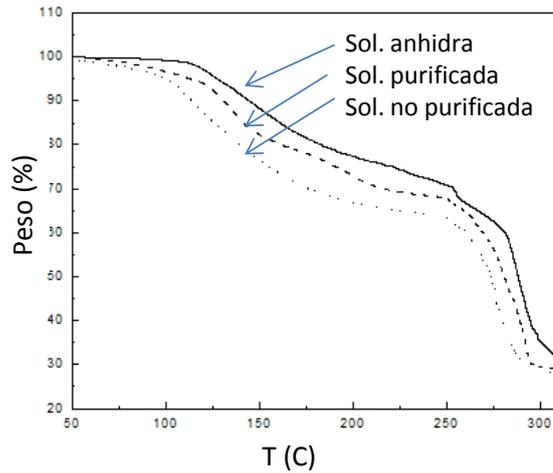


Figura 3-3 TGA de la solución anhidra, la solución purificada y la no purificada

Se realizó el TGA y el DTA para la solución anhidra y junto con este análisis se estudió la dependencia del grosor con la temperatura en una capa en la que se había depositado la solución anhidra en un sustrato de LAO (figura 3-4).

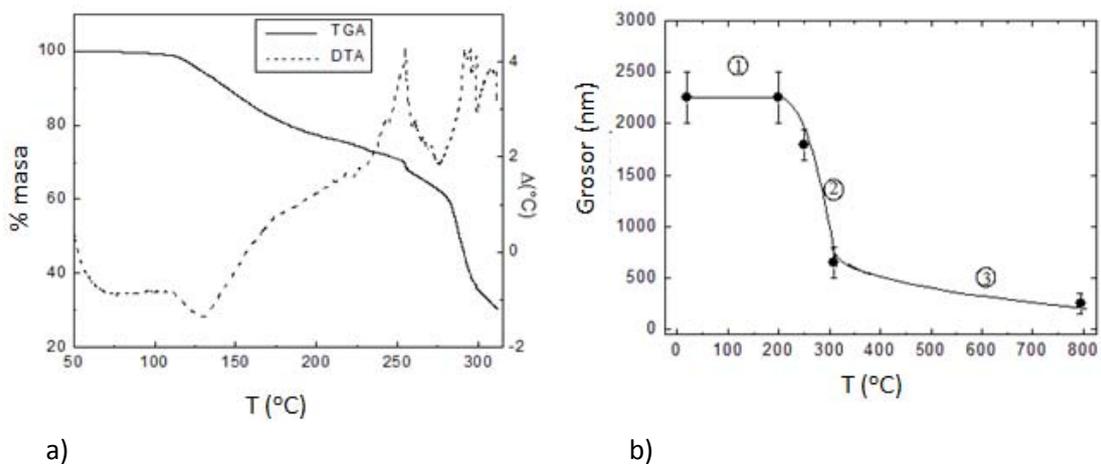


Figura 3-4 a)- TGA y DTA del gel de la solución precursora anhidra de YBCO y b)- dependencia del grosor con la temperatura

Con el gráfico de la figura 3-4a) y los resultados obtenidos por otros miembros del grupo donde se ha realizado esta Tesis [15-17] se observa que la descomposición de los TFA de los metales se realiza en tres etapas diferenciadas. En la primera de ellas se produce la deshidratación y la evaporación de los solventes orgánicos y comprende desde la temperatura ambiente hasta aproximadamente los 100°C , la pérdida de masa es de aproximadamente un 2%. En una segunda etapa, el rango de temperatura es entre aproximadamente los 100°C - 240°C y corresponde a una disminución del 15% de la masa inicial. Es un % importante que puede atribuirse, no solamente a la evaporación de agua, sino también de la solución procedente de la coordinación de esta con los metales. Además el metanol, no es solo el disolvente de la solución, sino que también puede estar coordinado a los metales. Durante este intervalo de temperaturas los precursores de los TFA aún no han descompuesto. En una última etapa el rango de temperaturas está entre 240 - 340°C donde se produce la descomposición de la materia orgánica. Durante este periodo es cuando la pérdida de masa es más elevada (un 60%) y se generan mayores tensiones en la capa. En esta etapa también es cuando se produce una mayor reducción del grosor de la capa. El estudio de la dependencia del grosor de las capas en función de la temperatura (figura 3-4 b) nos ayuda a completar lo observado con el TGA y el DTA. En la primera parte del gráfico (la zona indicada como 1 y que comprende el intervalo entre temperatura ambiente y 240°C aproximadamente) la curva indica que prácticamente no hay dependencia entre la temperatura y el grosor de la capa. Por el contrario la zona marcada con un 2, que corresponde a las temperaturas entre 240°C y 300°C , es la que presenta una reducción de grosor de las capas más importante pasando de 1800nm a 600nm . En la descomposición, la capa inicial se convierte en una capa de óxidos y oxifluoruros amorfos-nanocristalinos. La tensión generada durante el proceso de pirólisis puede generar inhomogeneidades a nivel macroscópico tales como grietas o rugosidades. Por ello, antes del proceso de compactación que se da a partir de 250°C , es posible usar rampas rápidas ($300^\circ\text{C}/\text{h}$ - $1500^\circ\text{C}/\text{h}$). Sin embargo, si la rampa rápida se mantiene hasta los 310°C la capa aparece con ondulaciones y rugosidades [15] e incluso se puede agrietar.

Es importante remarcar que los análisis de ATG y DTA se han realizado a partir de solución precursora anhidra evaporada y no a partir de una capa donde se ha depositado dicha solución. Hay estudios recientes que han demostrado que pueden existir pequeñas diferencias en la descomposición térmica cuando el análisis de ATG se realiza de una capa o de una alícuota evaporada de la solución [18, 19].

3.2.2 Deposición de las capas

Con la solución anhidra caracterizada se deposita dicha solución en el sustrato. Aunque en la arquitectura de una cinta de YBCO (descrita en el capítulo 1 apartado 1.3.2) se realiza la deposición de la solución precursora de YBCO sobre una capa tampón, que a la vez se deposita sobre una cinta metálica, todos los experimentos aquí presentados se han realizado sobre un sustrato monocristalino de LaAlO_3 (LAO) con orientación (001) puesto que es necesario un trabajo previo de optimización (en sustratos monocristalinos) para después aplicar el conocimiento obtenido a las cintas metálicas.

3.2.2.1 Tratamiento térmico del sustrato

La solución precursora de YBCO es depositada sobre un sustrato monocristalino de LaAlO_3 (LAO) de 5mm*5mm. Previo a la deposición de la solución precursora de YBCO en el sustrato, estos reciben un tratamiento térmico (descrito en el capítulo 2 apartado 2.2.2.1). El aluminato de lantano utilizado es un sustrato monocristalino que presenta una estructura tipo perovskita de configuración ABO_3 . Existen dos posibles terminaciones químicas para el LAO (001), el Al-O_2 y el La-O . La calidad de la superficie del sustrato es crucial para el crecimiento de capas epitaxiales. Por ello, cuando se recibe el sustrato es importante limpiarlo y dejar una superficie libre de impurezas. Además, cuando un cristal monocristalino se corta a lo largo de un plano cristalográfico (en esta Tesis se ha trabajado con el plano (001)) existe inevitablemente una desorientación que se traduce en la superficie en una ligera inclinación de $\theta \approx 0.1-0.2^\circ$ dando lugar a terrazas con ambas terminaciones. En la literatura hay diversos trabajos [20, 21] en los que se indica cómo preparar el sustrato para que presente una única terminación. El tratamiento térmico descrito en el apartado 2.2.2.1 se realiza para formar dichas terrazas entre aproximadamente 100-150nm de anchura y altura la celda unidad. Finalizado el tratamiento del sustrato ya es posible depositar la solución precursora de YBCO.

3.2.2.2 Deposición de la solución en el sustrato por plato rotatorio (Spin coating)

En esta tesis se han utilizado dos técnicas distintas para depositar la solución precursora de YBCO sobre el sustrato de LAO. Deposición mediante plato rotatorio (spin coating) (descrito en el capítulo 2 apartado 2.2.2.2.1) y deposición por inmersión (dip coating) (descrito en el capítulo 2 apartado 2.2.2.2.2). A este segundo método de deposición se le

dedica el capítulo 6 de este trabajo. Así pues, en este apartado se va a describir el primero de los métodos que es el que se ha usado en la mayoría de los experimentos realizados.

Los parámetros utilizados han sido: para todas las muestras se ha usado una aceleración de 6000rpm/s. La velocidad de rotación está íntimamente ligada al grosor de la capa. A medida que se disminuye la velocidad de rotación el grosor de la capa aumenta. Durante este periodo la solución se va repartiendo a lo largo del sustrato. Este parámetro ha sido modificado en las distintas muestras realizadas en esta tesis, trabajando en un rango comprendido entre 2000-6000 rpm. En particular, para las muestras sintetizadas en este capítulo se ha trabajado a 6000rpm. El último de los parámetros, el tiempo, se ha mantenido siempre constante a lo largo de todos los experimentos siendo este de 2 minutos. La ecuación 3-6 indica la dependencia que existe entre el grosor de una capa y la velocidad de rotación en el método de deposición por plato rotatorio. En esta ecuación el grosor es indicado como t , la viscosidad como η y la velocidad angular como ω .

$$t \propto \left(\frac{3\eta}{2\omega^2}\right)^{1/3} \quad \text{Ec. 3 – 6}$$

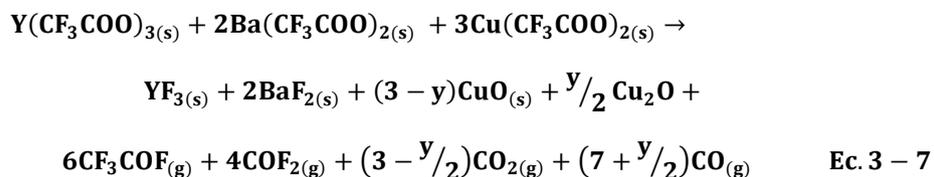
Es conocido tal y como se describe en la bibliografía [7, 9] que la solución precursora de YBCO es sensible a la humedad. Por ello, con el fin de que la solución entre en contacto con la atmosfera el menos tiempo posible se procedió a realizar todo el proceso anterior en el interior de una caja de humedad y atmosfera controlada. Finalizada la deposición, el sustrato se seca durante 5 minutos en una placa calefactora, que se encuentra en el interior de la caja de humedad controlada, a una temperatura de unos 70°C aproximadamente. De esta manera nos aseguramos de evaporar el solvente residual antes de colocar la capa en el interior del horno de pirólisis.

3.2.3 Proceso de crecimiento de capas epitaxiales de YBCO

Depositada la solución en el sustrato, la muestra es tratada térmicamente. En este tratamiento pueden diferenciarse 3 estadios; la pirólisis, el crecimiento y la oxigenación. A continuación se detalla cada uno de ellos. Todos ellos se realizan en hornos tubulares de atmósfera controlada abastecidos por tubos de cuarzo de 25mm de diámetro.

3.2.3.1 Pirólisis

Proceso térmico de baja temperatura en el cual se descompone la materia orgánica formándose un compuesto amorfo nanocrystalino descrito en la ecuación 3-7.



En este tratamiento se han ido modificando algunos de los parámetros en función de la solución precursora de YBCO con la que se trabaja.

Partiendo de las sales por separado (CuCl_2 , BaCO_3 y $\text{Y}(\text{CF}_3\text{COO})_3$ (capítulo 2 apartado 2.1.1) o de las sales obtenidas a partir del polvo de YBCO que reacciona con el TFAH (capítulo 2 apartado 2.1.2.1) el tratamiento la pirólisis tiene una duración aproximada de unas 24 horas. Dicho proceso es descrito en la bibliografía [2, 22]. Por el contrario, cuando a partir del polvo de YBCO que reacciona con TFAA, la descomposición de los precursores finaliza después de 1.5 horas tal como se describe en la figura 3-5. Se demostrará, con este capítulo, que esta reducción en tiempo no ha degradado las propiedades de las capas obtenidas.

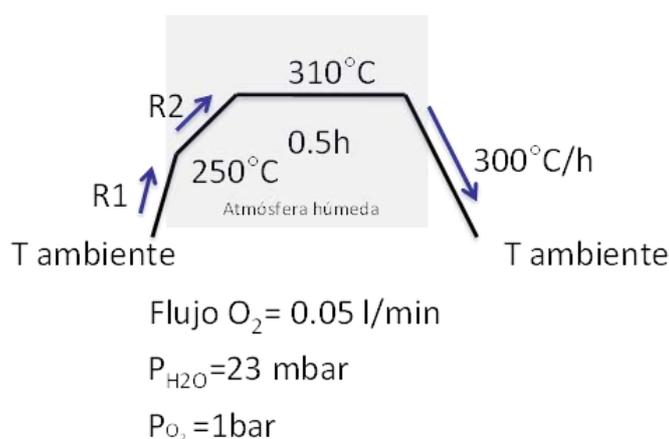


Figura 3-5 Tratamiento térmico de pirólisis

En los métodos químicos de deposición (CSD), la descomposición de la materia orgánica es un paso delicado del proceso debido a la fuerte disminución del grosor de la capa (finalizada la pirólisis el grosor se ha reducido aproximadamente un 70% respecto a la deposición inicial). Esta disminución en la capa genera estrés que se convierte en fisuras, burbujas y rugosidades si no se utilizan las condiciones adecuadas de rampas, temperaturas y flujo de gases. Cuando esta Tesis empezó existía un desconocimiento sobre los mecanismos que se tenían lugar durante la pirólisis y para preservar una microestructura homogénea finalizado dicho tratamiento térmico, y conseguir así capas epitaxiales de elevada calidad, la pirólisis era un proceso de aproximadamente 24h [7, 23, 24]. En esta Tesis se realizó un estudio de este primer tratamiento térmico consiguiéndose reducir la pirólisis a 1.5h (tiempo en el que finaliza la descomposición de los precursores). Estudios posteriores han conseguido finalizar la descomposición en tiempos inferiores a 30min. [15, 25, 26]. Con el TGA realizado y estudios posteriores [16] se puede concluir que hasta los 250°C la velocidad de las rampas ($R_1=300\text{-}1500^\circ\text{C/h}$) así como el flujo de gas, no afectan significativamente a la microestructura de la capa. Es entre los aproximadamente 250°C - 340°C que se produce la descomposición de los precursores orgánicos (observado también con los análisis realizados de IR, apartado 3.2.3.1.1). Para la solución anhidra de los TFA existe un intervalo de rampas y velocidades de flujo de gas donde las propiedades nanomecánicas de las capas dan como resultado unas muestras nanocristalinas homogéneas después de pirólisis [15]. Además durante el proceso de pirólisis, cuando la temperatura de trabajo es por encima de los 100°C , se utiliza una atmósfera húmeda para evitar la sublimación del $\text{Cu}(\text{TFA})_2$ [25, 27]. La pérdida del $\text{Cu}(\text{TFA})_2$ en los precursores nanocristalinos tiene como resultado una variación en la estequiometría del YBCO final. Por último, otro de los parámetros a tener en cuenta durante este proceso es el gas utilizado. La descomposición de la materia orgánica se realiza bajo atmósfera de oxígeno. Se ha observado que utilizar otros gases, como el nitrógeno o el aire, hacen el proceso de descomposición más largo. Además, la porosidad de la capa, también se va a ver afectada en función del gas utilizado [16]. La variación parcial de oxígeno va a afectar en la cantidad de CuO o Cu_2O obtenido en la pirólisis (ecuación 3-7). Cuando la atmósfera es 100% de oxígeno se obtiene CuO nanocristalino. Cuando las capas son tratadas en atmósfera de nitrógeno se obtiene mezcla de CuO y Cu_2O .

En resumen: para la solución precursora de los TFA anhidra se ha trabajado con las rampas $R_1=300^\circ\text{C/h}$, $R_2=180\text{-}300^\circ\text{C/h}$, $P_{\text{H}_2\text{O}}=23\text{mbar}$, 100% atmósfera de oxígeno con un flujo de 0.05 l/min.

Para verificar que las capas, después de este proceso, son homogéneas, sin grietas ni rugosidades, se observan en un Microscopio Óptico (O.M) (apartado 3.2.3.1.2) y se realizan distintas imágenes en distintas zonas de la muestra (centro y laterales) a distintos aumentos. La optimización de las rampas y de los platós de temperatura se ha realizado con la información que se ha obtenido del TGA (apartado 3.2.1.4) y con la Espectrometría Infrarroja (IR) (apartado 3.2.3.1.1).

3.2.3.1.1 Análisis por Infrarojo (IR)

El equipo de IR utilizado así como la preparación de las muestras se encuentra descrito en el capítulo 2 apartado 2.2.3.1.1. En los experimentos realizados con esta técnica nos hemos centrado en la banda de absorción del grupo carboxilo la cual se encuentra entre 1650 y 1700cm^{-1} que corresponde a las sales de TFA. Se escogió esta banda por ser representativa de los TFA y observarse bien con la técnica del IR (por su intensidad y definición) (figura. 3-6). Variando dos parámetros: temperatura y tiempo, se ha ido observando como evolucionaba dicha banda hasta llegar a desaparecer su señal. Esto indica que la materia orgánica ha descompuesto y que la pirólisis (primera etapa del tratamiento térmico) puede darse por finalizada.

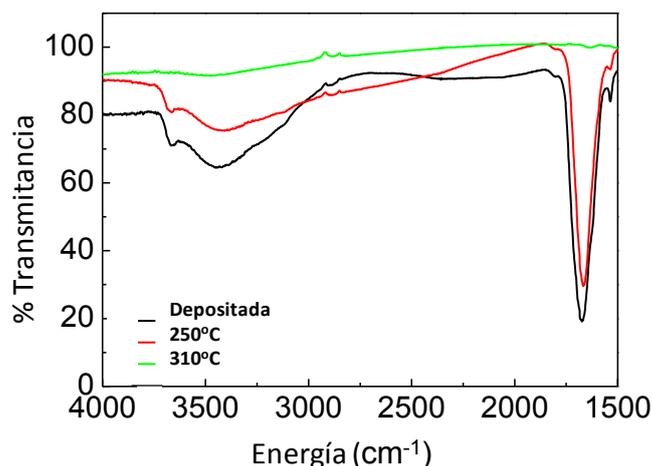


Figura 3-6 Espectro de IR para la solución precursora anhidra de los TFA recién depositada en el sustrato, a 250°C y a 310°C

Se realizaron dos grupos de experimentos distintos y en ambos la forma en la que se procedió fue la misma. En el primero de ellos se trabajó con la solución precursora de YBCO anhidra y en

el segundo con las sales de Itrio, Bario y Cobre por separado. Después de depositar la solución por el método de spin coating sobre un sustrato de LAO, se realiza un primer IR de transmisión. Esta misma capa depositada y observada por IR se introduce en el horno y, cada vez que se saca de este, se realiza un IR para observar la evolución del grupo carboxilo. La muestra se va introduciendo y sacando del horno tantas veces como sea necesario hasta ver la desaparición de la banda correspondiente al grupo carboxilo.

Análisis IR de la solución precursora de YBCO anhidra: teniendo en cuenta los resultados obtenidos con la técnica del TGA se trabajó a dos temperaturas distintas. Una de ellas a 250°C y la otra a 310°C . Para el caso de la temperatura de 250°C se usaron intervalos de tiempo comprendidos entre 10 y 500 minutos mientras que para la temperatura de 310°C intervalos entre 10 y 45 minutos. Los resultados se pueden observar en la figura 3-7.

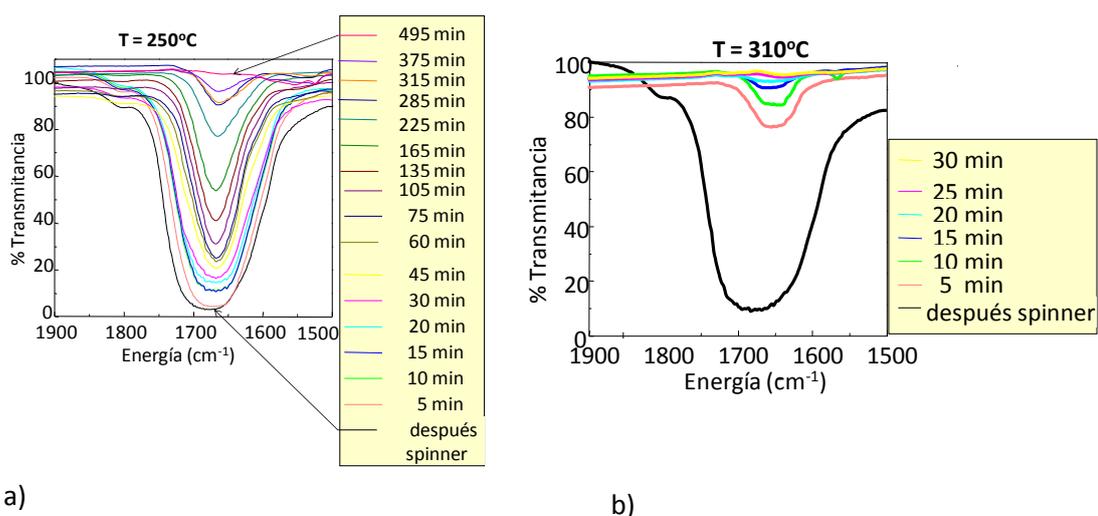


Figura 3-7 Estudio del grupo carboxilo de TFA-YBCO durante distintos tiempos a) 250°C y b) 310°C

A 250°C son necesarias 8 horas para la descomposición total de las sales de los TFA. Sin embargo a 310°C , después de 10 minutos, la reducción de la banda del grupo carboxilo es muy importante y con 30/45 minutos se puede dar por desaparecida la señal de la banda. Estos resultados confirman que a temperaturas inferiores de 250°C no ha empezado la descomposición y no es necesario ir a rampas muy lentas, lo cual permite reducir el tiempo de pirólisis que hasta el momento se había utilizado.

Análisis IR de las sales de Itrio, Bario y Cobre: para entender mejor el proceso de la pirólisis se realizó un estudio de las sales por separado del Y, Ba y Cu. Se empezó con el TFA de itrio. Este se trató durante 30 segundos a las temperaturas comprendidas entre 200°C y 500°C y se analizó el comportamiento en función del tiempo a 310°C y 400°C . A esa última temperatura, en cinco minutos, la descomposición es completa. Los resultados obtenidos en el IR para la descomposición del $\text{Y}(\text{TFA})_3$ se observan en la figura 3-8. El objetivo de los análisis de IR es entender mejor el comportamiento en la pirólisis para encontrar rampas y platos de temperaturas en los que se produzca la descomposición completa de la solución precursora anhidra. Se debe encontrar un equilibrio entre temperatura y tiempo. Si la descomposición es muy rápida esta será descontrolada y será más difícil obtener capas homogéneas.

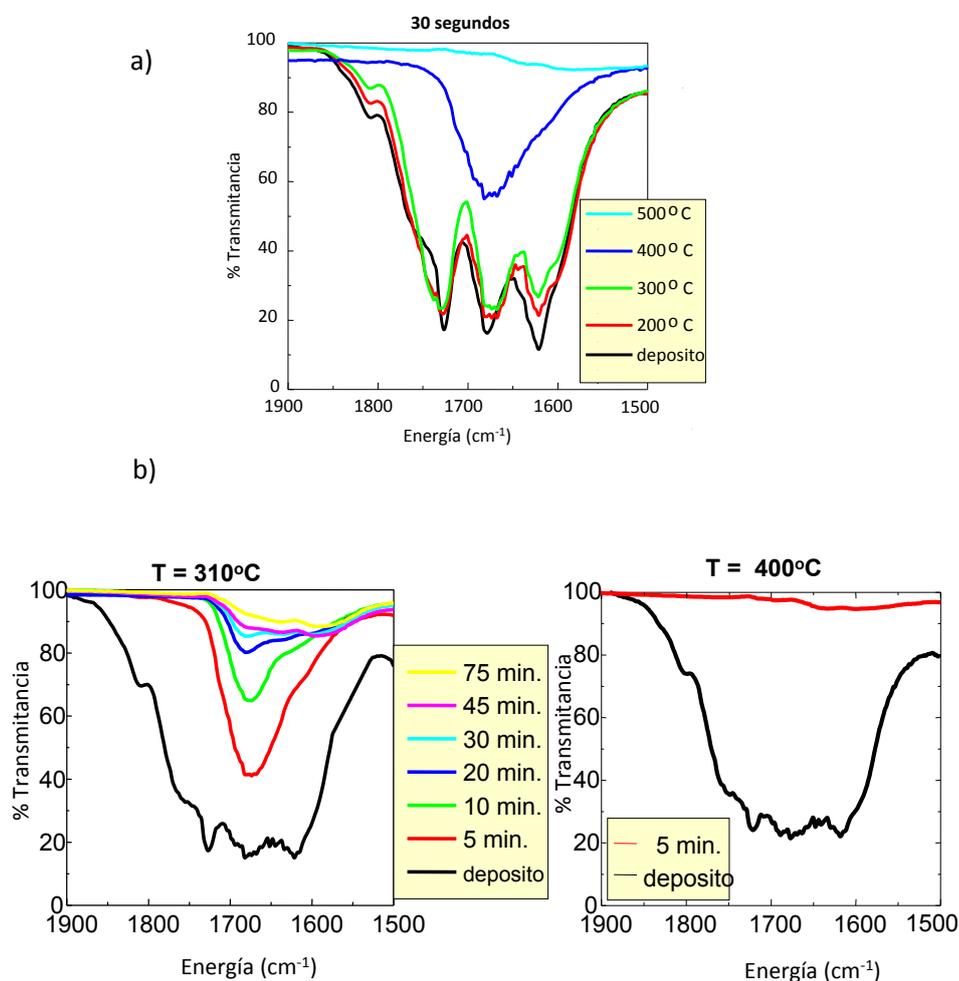


Figura 3-8 a) IR del $\text{Y}(\text{TFA})_3$ con un tratamiento de 30 segundos a distintas temperaturas y b) IR del $\text{Y}(\text{TFA})_3$ a 310°C y 400°C

Con los resultados obtenidos en la figura 3-8 se puede normalizar la transmitancia y representarla en función del tiempo (figura 3-9).

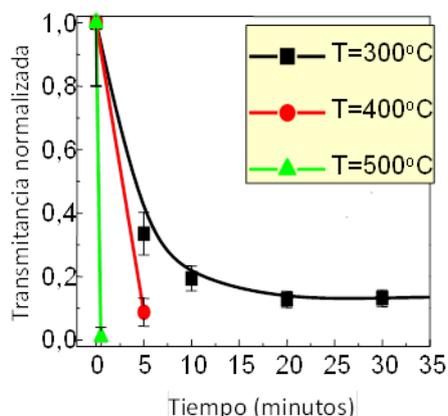


Figura 3-9 Representación de la transmitancia normalizada en función del tiempo para el Y(TFA)_3 medida por IR

Se puede observar que a 500°C la descomposición de la materia orgánica de la sal de Y(TFA)_3 se realiza en segundos. Para llevar a cabo una descomposición más controlada se escogió la temperatura de 310°C y se prosiguió a realizar el estudio para el resto de las sales. A esa temperatura el Cu(TFA)_2 descompone en cinco minutos mientras que el tiempo de descomposición del Ba(TFA)_2 es de setenta y cinco minutos (figura 3-10).

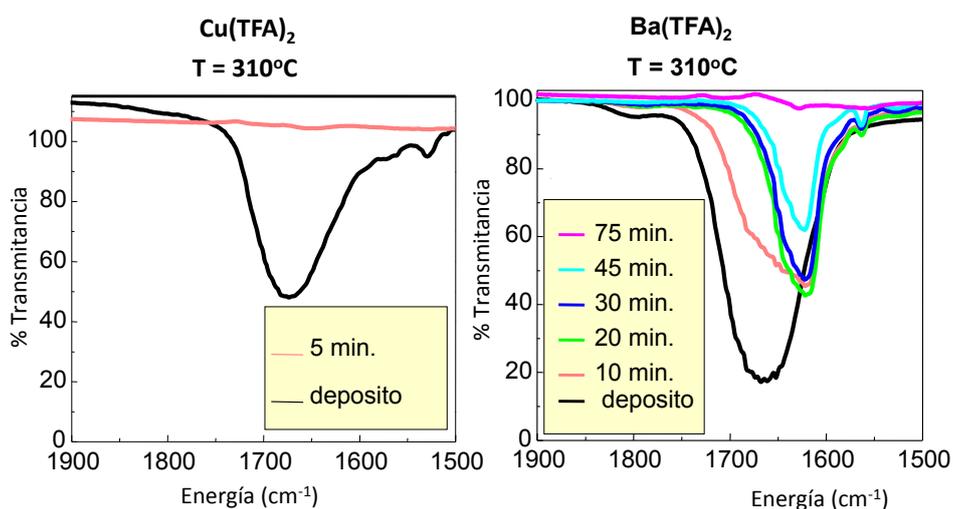


Figura 3-10 IR del Cu(TFA)_2 y del Ba(TFA)_2 a 310°C

La sal de TFA que descompone más lentamente es la de bario. Información detallada sobre la descomposición del Ba(TFA)_2 se puede encontrar en la bibliografía [28]. Por el contrario el TFA

de cobre es la sal que más rápidamente descompone dando óxidos de cobre. El itrio presenta un tiempo de descomposición intermedio de unos 20 minutos aproximadamente.

Los resultados obtenidos con la técnica de IR, tanto para las sales de los TFA de los tres metales, como para la solución anhidra precursora de YBCO se ha representado la figura 3-11, a la temperatura de 310°C . Como se puede ver en la figura, la solución precursora anhidra de YBCO, descompone más lentamente que la sal de Y y Cu pero en menor tiempo que el Ba $(\text{TFA})_2$ sugiriendo que en la descomposición de las tres sales, la descomposición del cobre y el itrio genera energía que acelera la del bario.

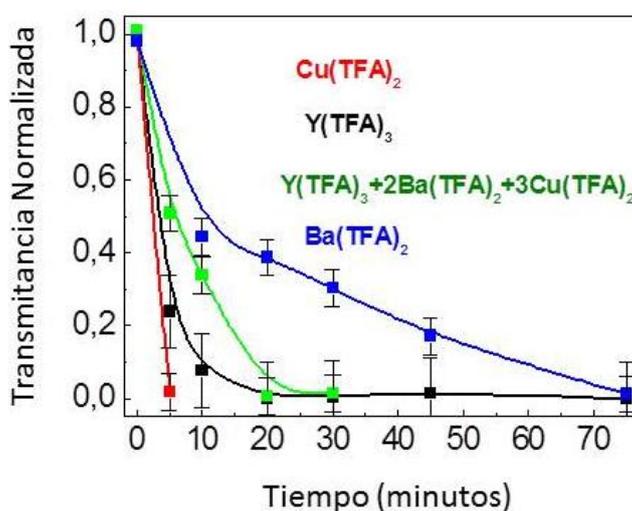


Figura 3-11 Representación de la transmitancia normalizada en función del tiempo para el $\text{Y}(\text{TFA})_3$, $\text{Ba}(\text{TFA})_2$, $\text{Cu}(\text{TFA})_2$ y la solución precursora anhidra de YBCO a 310°C .

Podemos concluir que el IR y el TGA/DTA son dos técnicas que han sido de gran ayuda para estudiar el proceso de pirólisis y poder así optimizar las rampas de este primer tratamiento térmico. Uno de los objetivos de este trabajo es obtener capas homogéneas y libres de grietas en un corto periodo de tiempo partiendo de la solución anhidra. Este primer tratamiento térmico debe llevarse a cabo lo más rápidamente posible después de la deposición de la solución en el sustrato para evitar cualquier tipo de contaminación o degradación de la capa. Con una concentración de 1.5M donde la deposición se ha realizado por spin coating tal como se ha descrito en el apartado 3.2.2.2, se obtienen unas capas de grosor comprendido entre 500-600nm después de pirólisis.

3.2.3.1.2 Análisis por Microscopía Óptica (OM)

Para el estudio de la calidad de las capas pirolizadas se ha utilizado un Microscopio Óptico (OM) (descrito en el capítulo 2 apartado 2.2.3.1.2). En la figura 3-12 a) se puede ver una capa obtenida después del proceso de pirólisis lisa y homogénea sin ninguna grieta. Así se puede decir que con la solución anhidra se han encontrado las condiciones de atmósfera y flujo, rampas y tiempo del plató de temperatura óptimos para obtener capas libres de grietas (figura 3-12 b) y rugosidades (figura 3-12 c).

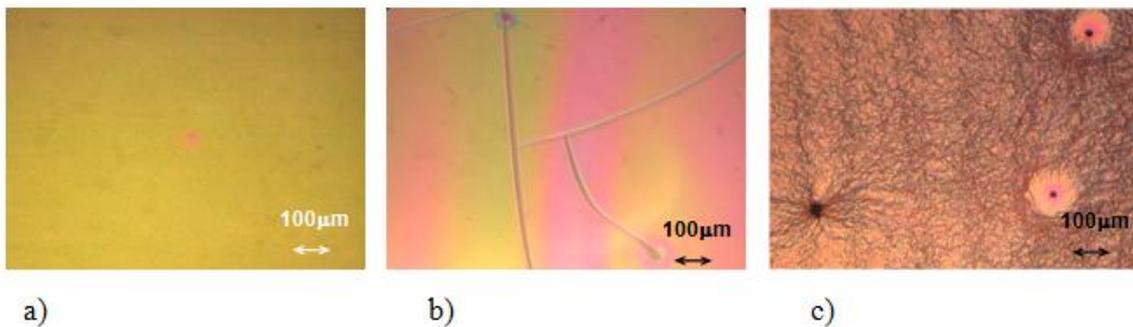


Figura 3-12 proceso de pirólisis con la solución anhidra de a) una capa homogénea, b) una capa con grietas y c) una capa con rugosidades

Hay estudios realizados que indican que hasta 250°C es posible obtener capas homogéneas utilizando una rampa de $300^\circ\text{C}/\text{h}$ y variando la velocidad del flujo de oxígeno en un rango entre $0\text{-}4.5\text{mm}/\text{s}$. Al subir la velocidad de la rampa la calidad de la pirólisis depende fuertemente de la cantidad de agua de la solución inicial. En particular la solución precursora anhidra es capaz de trabajar con una rampa de $1500^\circ\text{C}/\text{h}$ con un flujo de $3\text{mm}/\text{s}$.

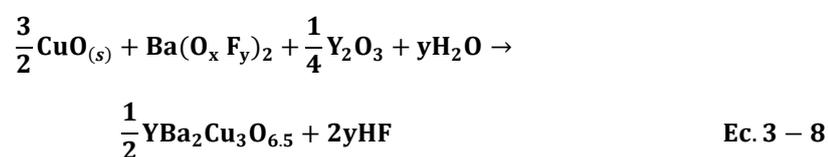
Sin embargo, para el intervalo de temperaturas comprendido entre 250°C y 310°C rampas muy lentas ($3^\circ\text{C}/\text{h}$) o muy rápidas ($900^\circ\text{C}/\text{h}$), van a producir fisuras en las capas (figura 3-12b) independientemente de la cantidad de agua de la solución precursora de YBCO. De la misma manera, flujos bajos causan fisuras y flujos elevados rugosidades (figura 3-12c). Más información se encuentra descrita en la bibliografía [15]. Se puede concluir que para cada solución precursora de YBCO hay unas rampas y platós de temperatura así como un flujo de oxígeno óptimos. Al terminar la pirólisis las capas tienen un grosor de 600nm manteniendo una buena morfología.

Por tanto, finalizado el primer tratamiento térmico la solución anhidra ha cumplido los objetivos marcados reduciendo la descomposición de la materia orgánica a $1\text{h } 30\text{min}$, proceso

diez veces más corto y menos complejo que los previamente descritos en la bibliografía [7, 22, 23]. El siguiente paso es el tratamiento térmico a alta temperatura, donde se debe crecer la fase de YBa₂Cu₃O₆, a partir de la conversión de los óxidos de la pirólisis, para verificar si las capas obtenidas presentan las prestaciones superconductoras deseadas.

3.2.3.2 Tratamiento térmico a alta temperatura; crecimiento epitaxial de YBCO

El proceso térmico a alta temperatura en el cual se obtiene la fase tetragonal del YBCO se describe en la ecuación 3-8.



Durante este tratamiento se produce una nucleación por islas en la interfase con el sustrato que por coalescencia terminan por formar una capa continua [29-32]. El YBCO puede nuclear con el eje c perpendicular al sustrato (núcleos con eje c, plano (001) paralelo al sustrato) o paralelo a este (esto es planos ab, plano (100) paralelo al sustrato) dependiendo de los distintos parámetros. Es un crecimiento donde se produce una reacción de difusión gas-sólido entre el vapor de agua, utilizado para descomponer el BaF₂, y la generación de HF. En este proceso son importantes los siguientes parámetros: temperatura de crecimiento, flujo de gas, presión parcial de agua (P_{H₂O}) y rampa de temperatura.

Temperatura de crecimiento: estudios previos [33] han demostrado que existe un intervalo de crecimiento de temperatura y P_{O₂} óptimos para obtener capas epitaxiales de YBCO cuando la solución se deposita sobre LAO. En concreto es posible crecer entre 790°C-820°C y P_{O₂} próximo a 2*10⁻⁴bar. Temperaturas inferiores favorecen el crecimiento de nucleaciones con planos ab perpendiculares al sustrato, aumentan la porosidad y disminuyen la densidad de corriente crítica.

Flujo de gas: es necesario para eliminar el HF generado durante la formación del YBCO. El rango de flujo óptimo en el que se puede crecer capas de 300nm con soluciones de TFA es entre 10-35mm/s. En esta Tesis se ha crecido utilizando un flujo de 24mm/s, el cual permite

que la reacción sea completa generando capas de baja porosidad que presentan buena estructura cristalina. Cuando el flujo es bajo, deja pequeñas cantidades de BaF_2 sin reaccionar distribuidas inhomogeneamente a lo largo de la capa. Cuando es elevado, se crea cierto desorden en la estructura del YBCO.

Presión parcial del agua: el intervalo de $P_{\text{H}_2\text{O}}$ óptimo para soluciones de TFA y grosores del orden de 300nm se encuentra entre 7-23 mbar. A bajas presiones se degrada la calidad de la capa debido a la formación incompleta de YBCO por déficit de agua durante el crecimiento [34] además de un incremento en la porosidad. A valores elevados hay tendencia a aumentar la formación de nucleaciones con planos ab perpendiculares al sustrato y se crea cierto desorden en el YBCO que degrada las propiedades superconductoras puesto que aumenta fuertemente la velocidad de crecimiento.

La figura 3-13 muestra el perfil térmico que se ha aplicado a las muestras durante el crecimiento y la oxigenación. La solución precursora anhidra ha sido crecida a dos temperaturas distintas, 795°C y 810° . Para que la fase de YBCO nucleee con la orientación del eje c perpendicular al sustrato es importante pasar rápidamente por las temperaturas menores de 770°C , por lo que la rampa de subida hasta la temperatura de crecimiento es de $1500^\circ/\text{h}$. Se ha utilizado una mezcla de N_2 y 200 ppm de O_2 ($P_{\text{O}_2}=0.2$ mbar) y $P_T=1$ bar. La velocidad del flujo de gas usado ha sido de 24mm/s. Cuando la temperatura del horno es superior a 100°C (para evitar la condensación) se pasa la mezcla de gases por los frascos de gases (en los cuales se encuentra agua desionizada) para obtener una atmósfera húmeda durante una parte del proceso. Para la solución anhidra depositada en esta Tesis se ha trabajado con dos presiones de agua distintas, una $P_{\text{H}_2\text{O}}=7$ mbar (valor que se consigue introduciendo los frascos de gases en un cristizador con hielo) y una $P_{\text{H}_2\text{O}}=23$ mbar (que es a temperatura ambiente y la que actualmente se sigue utilizando). 30 minutos antes de finalizar el primer plató, se cierra el agua y el resto del proceso se realiza en atmósfera seca puesto que se demostró que la fase ya estaba totalmente crecida y su función es ayudar a la compactación de la misma.

No ha sido objeto de esta Tesis el estudio de la variación de los parámetros de crecimiento. Las variaciones de la temperatura de crecimiento y de la $P_{\text{H}_2\text{O}}$ han sido fruto del trabajo realizado por otros miembros del grupo. El resto de parámetros se han mantenido constantes en todos los experimentos realizados. Después del crecimiento el grosor se reduce hasta 250-350nm.

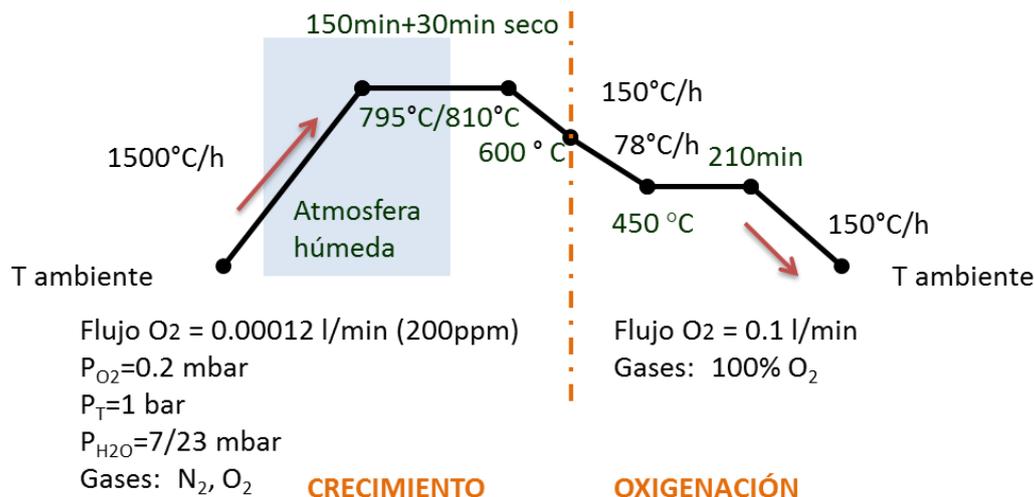


Figura 3-13 Tratamiento térmico de crecimiento y oxigenación

El tratamiento térmico del crecimiento y la oxigenación se realiza de manera continua en un mismo horno. La oxigenación es el proceso térmico en el que se obtiene la fase ortogonal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ debido a la aportación de oxígeno. La ecuación 3-9 describe dicho proceso.



Después del crecimiento, al llegar a los 600°C de temperatura, se cambia los flujos de gases. De ese modo, se cierra el caudal del nitrógeno y se cambia el flujo de oxígeno pasando de los 0.00012l/min a los 0.1l/min para asegurar una buena cinética de oxígeno. La oxigenación es uno de los procesos menos comprendidos en la preparación de capas de YBCO. En él reside gran parte de las propiedades superconductoras y la microestructura de cada etapa (porosidad, superficie, grosor...).

3.2.4 Características de la capa de YBCO

Una vez las capas de YBCO han sido crecidas se han caracterizado. En los siguientes apartados se describen los resultados obtenidos mediante las distintas técnicas de caracterización en un caso típico.

3.2.4.1 Caracterización estructural

Difracción de Rayos X (DRX) y detector de Rayos X Bidimensional (D^2RX) GADDS; para determinar las fases cristalinas formadas se han realizado medidas en un difractómetro (capítulo 2 apartado 2.2.4.1.1). El difractograma de Rayos X tipo θ - 2θ representado en la figura 3-14 muestra los picos de Bragg (00l) de la fase YBCO y del sustrato de LAO. No se observan impurezas. El valor de $\Delta\omega=0.3^\circ$ (curva rocking) para la reflexión (005) proporciona información acerca del grado de desorientación que presenta la capa fuera del plano (figura 3-15a) y los valores de $\Delta\phi$ indican el grado de desorientación en el plano, $\Delta\phi(103) = 0.85^\circ$ (figura 3-15b). El YBCO ha crecido de forma epitaxial con una alta calidad cristalina.

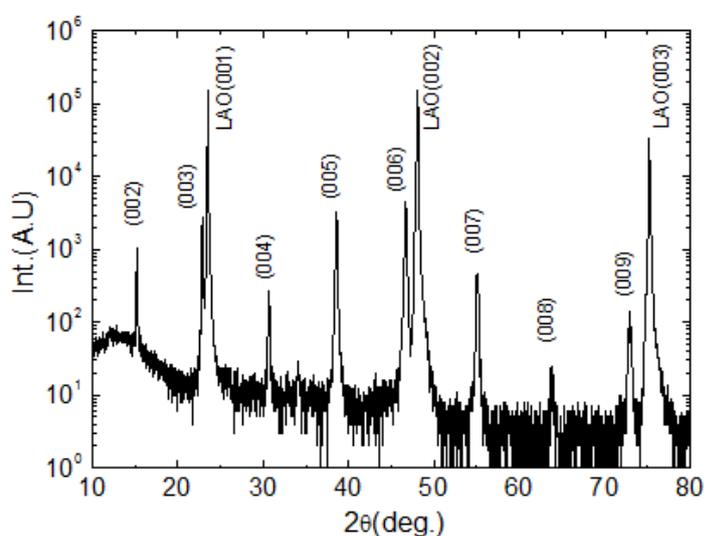


Figura 3-14 Difractograma de Rayos X tipo θ - 2θ de una capa crecida de YBCO sobre un sustrato de LAO (001)

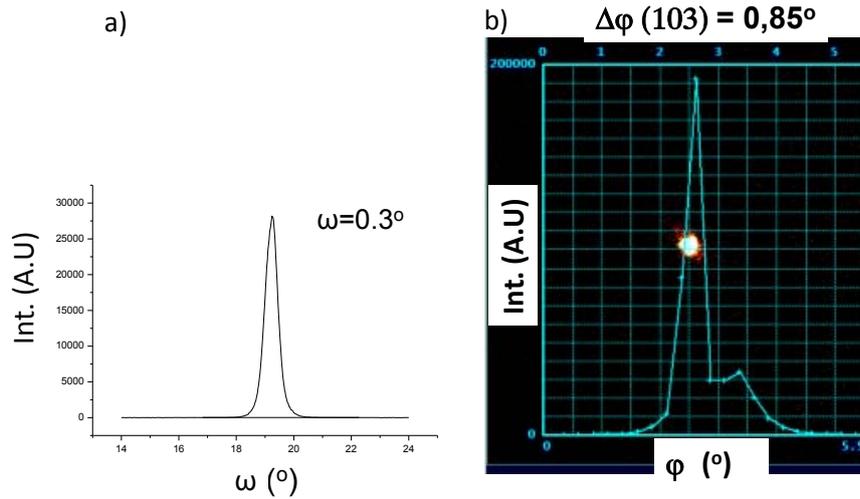


Figura 3-15 a)- $\Delta\omega$ para la reflexión (005) del YBCO y b)- $\Delta\phi$ para la reflexión (103) del YBCO

Un detector de Rayos X Bidimensional proporciona información de los planos paralelos a la superficie de la muestra ($\chi=0^\circ$) y de los planos no paralelos a la superficie ($\chi \neq 0^\circ$). El Difractómetro utilizado está descrito en el capítulo 2 apartado 2.2.4.1.2. La figura 3-16 muestra la imagen obtenida con el detector bidimensional para una capa crecida con la solución anhidra de TFA-YBCO. Los puntos definidos indican un crecimiento orientado de la capa. Si hubiera algún anillo nos estaría indicando la existencia de desorientación fuera del plano para esa reflexión. Así pues, con este detector, es posible ver en un único barrido, muestras donde coexisten fases cristalinas texturadas y no texturadas.

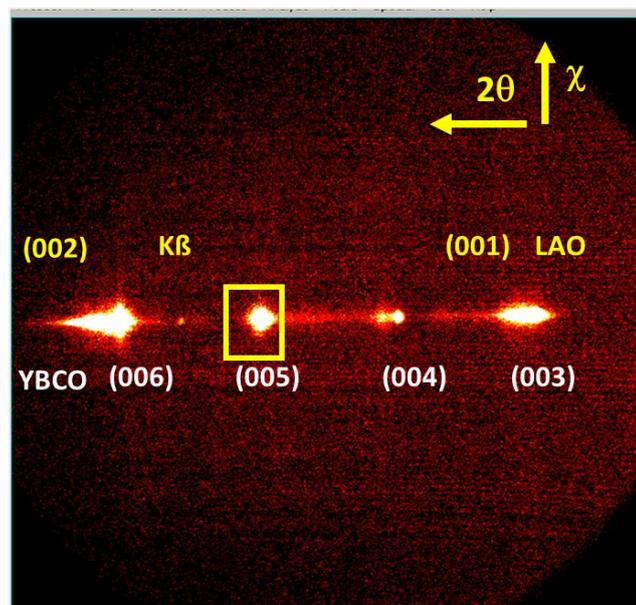


Figura 3-16 Difractograma de Rayos X Bidimensional de una capa crecida de YBCO sobre un sustrato de LAO

3.2.4.2 Caracterización morfológica y microestructural

Microscopio Electrónico de Barrido (SEM); para observar la superficie se ha utilizado el Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) (capítulo 2 apartado 2.2.4.1.2). Con esta técnica es posible ver la morfología de la capa a escala nanométrica. La figura 3-17 muestra unas imágenes de SEM, después de un crecimiento óptimo, de una lámina delgada de YBCO sobre un sustrato de LAO (001). En ellas se puede observar la baja porosidad de la capa así como el pequeño tamaño de los poros existentes. No se observan granos orientados con los planos ab perpendiculares al sustrato, los cuales incrementan la porosidad y disminuyen las propiedades de la capa [33-35].

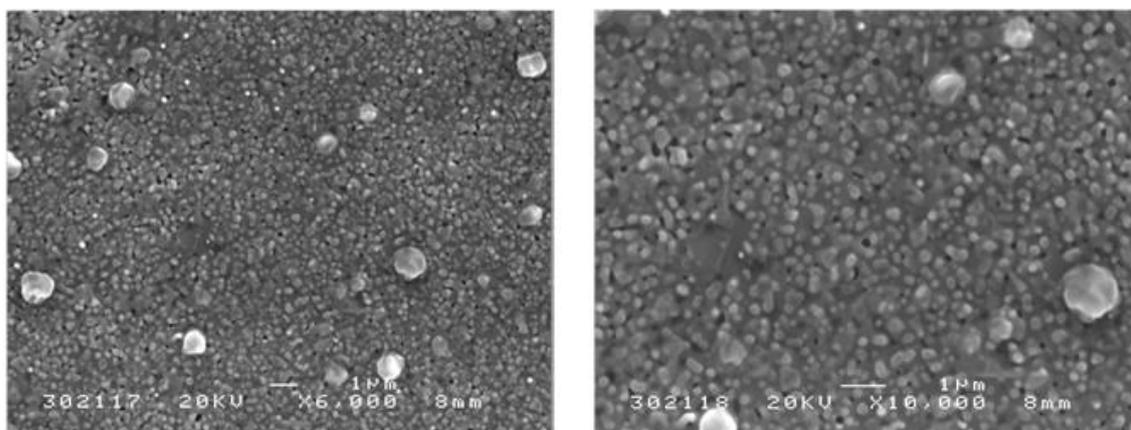


Figura 3-17 Imágenes de SEM correspondientes a una capa de YBCO crecida sobre LAO (001) a 795°C donde puede observarse la baja porosidad

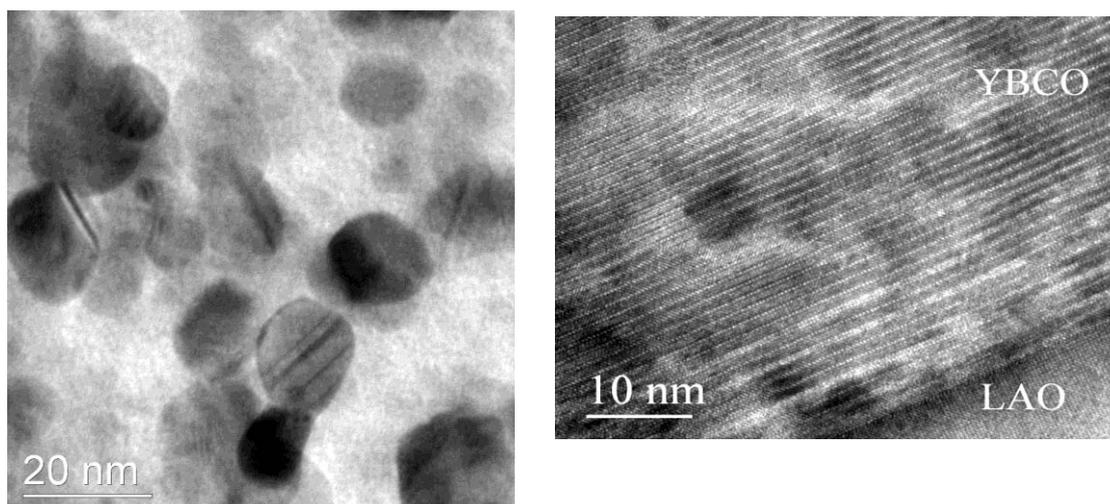
En la figura 3-18 se observa un ejemplo de una muestra que presenta granos orientados con los planos ab perpendiculares al sustrato, no deseados en el crecimiento de capas epitaxiales de YBCO. Se pueden distinguir por su forma geométrica alargada en forma de paralelepípedos orientados ortogonalmente entre ellos y paralelos a los ejes “a” del sustrato.

Granos orientados con los planos ab perpendiculares al sustrato



Figura 3-18 Imagen de SEM correspondientes a una capa de YBCO crecida sobre LAO a 795°C

Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM); esta técnica nos proporciona información sobre la estructura interna de los materiales a escala nanométrica. El Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM) utilizado se describe en el capítulo 2 apartado 2.2.4.1.2. La figura 3-19a muestra la capa después del proceso de pirólisis. Se pueden apreciar partículas nanométricas, mayormente CuO , en una matriz amorfa de BYF. La nucleación de YBCO tendrá lugar en la interfase con el sustrato. Este tipo de crecimiento genera un conjunto de defectos, en el plano (faltas de apilamiento) y fuera del plano (planos de macla). Dichos defectos, contribuyen al incremento del valor de la densidad de corriente crítica (J_c) si son capaces de anclar los vórtices. La figura 3-19b muestra la capa después del último tratamiento térmico, formada la fase epitaxial de YBCO. La imagen de alta resolución muestra una capa homogénea de YBCO sobre un sustrato de LAO crecida de forma epitaxial.



a)

b)

Figura 3- 19 Imagen obtenida mediante TEM de una capa delgada de YBCO sobre LAO, a) después del proceso de pirólisis y b) imagen de alta resolución obtenida por TEM finalizado el crecimiento

3.2.4.3 Caracterización superconductor

Las propiedades superconductoras de las capas de YBCO sintetizadas a partir de la solución precursora anhidra de los TFA han sido estudiadas mediante magnetometría SQUID (capítulo 2 apartado 2.2.4.2) y medidas de transporte eléctrico. Uno de los datos que se obtiene de tales medidas es el valor de temperatura crítica T_c , que es la temperatura a la cual la magnetización es cero a consecuencia de que el superconductor transita al estado normal desapareciendo así sus propiedades superconductoras. Recordemos que el YBCO es un superconductor de alta temperatura crítica con $T_c=92\text{K}$. La temperatura crítica se puede determinar por medidas de transporte (medidas directas de la resistividad eléctrica) o a partir de las curvas ZFC (enfriamiento en ausencia de campo) realizadas en el SQUID. En la figura 3-20 se muestra el momento magnético normalizado (m/m_0) en función de la temperatura T obtenido a partir de medidas de SQUID para una capa sintetizada a partir de la solución precursora anhidra de YBCO. La transición del estado superconductor al estado normal (m/m_0 igual a cero) se produce a una temperatura aproximada de $T_c=90,3\text{K}$. La anchura de la transición es de $2,5\text{K}$.

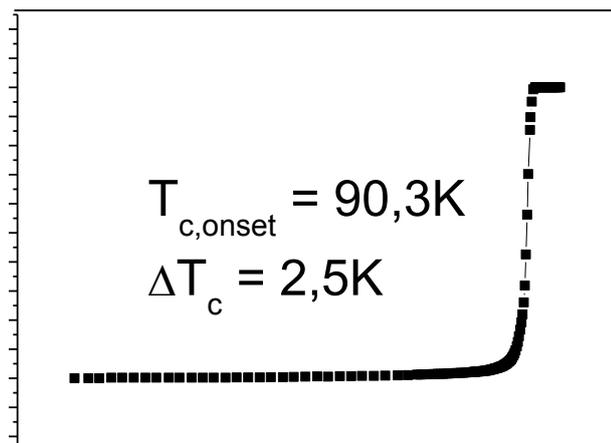


Figura 3-20 Obtención de T_c a partir de medidas de magnetización para una capa de YBCO sintetizada a partir de una solución anhidra

De la dependencia de la resistividad eléctrica con la temperatura se observa que $\rho(300K)=200\mu\Omega\text{cm}$ indicando una elevada calidad y baja porosidad de las capas de YBCO (figura 3-21). A partir de esta medida se puede también obtener el valor de T_c , que para esta muestra es 92K, hecho que indica una buena oxigenación de la capa de YBCO crecida.

Figura 3-21 Dependencia de la resistividad con la temperatura de una capa crecida de YBCO sobre un sustrato de LAO (001)

Con los resultados obtenidos experimentalmente a partir de medidas de SQUID, se obtiene el momento magnético (M) en función del campo magnético (H). A partir de las medidas de magnetización se puede determinar la densidad de corriente crítica empleando el modelo de Bean [36, 37]. Para una muestra en forma de disco la densidad de corriente crítica J_c se puede calcular con la ecuación 3-10 [38].

$$J_c = 30 \frac{\Delta m}{2\pi R^3 t} \quad \text{Ec. 3 - 10}$$

Donde R es el radio del disco, t el grosor, y Δm corresponde a la variación del momento magnético extraído de las medidas de SQUID en función del campo magnético y de la temperatura. En la figura 3-22 se muestra la dependencia de la densidad de corriente crítica (J_c) con la temperatura. El cociente $J_c(5K)/J_c(77K)$ es del orden de 7-8, valor que corresponde a una capa de YBCO bien oxigenada. Para capas de 300nm de grosor crecidas a partir de la solución anhidra de YBCO se ha llegado hasta una J_c de 4MA cm⁻² a 77K. La T_c de 92K indica una buena oxigenación de la capa de YBCO.

Figura 3-22 Dependencia de la densidad de corriente crítica (J_c) con la temperatura

La figura 3-23 muestra la dependencia característica de la densidad de corriente crítica (a 5K y 77K) con el campo magnético en una capa de YBCO crecida con la solución anhidra. Cuanto mayor es el momento magnético mayor es la densidad de corriente crítica (J_c) (ecuación 3-10).

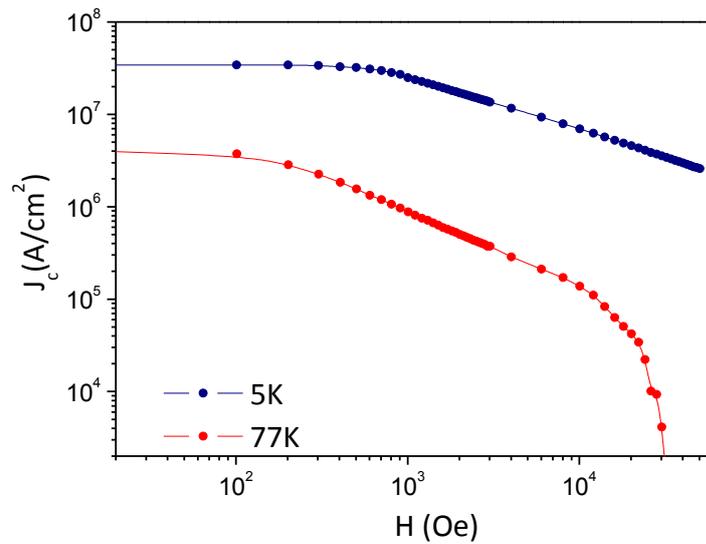


Figura 3-23 Densidad de corriente crítica (J_c) a 5 y 77K en función del campo magnético de una capa de YBCO crecida sobre un sustrato de LAO (001)

Tras la síntesis de cada nueva solución precursora anhidra, se han crecido capas epitaxiales bajo las condiciones fijadas en este capítulo para validar dicha solución. La figura 3-24 muestra los resultados de J_c obtenidos a 77K para las capas crecidas con distintas soluciones anhidras. Se puede observar que todos los resultados están comprendidos entre 2-4 MA cm⁻².

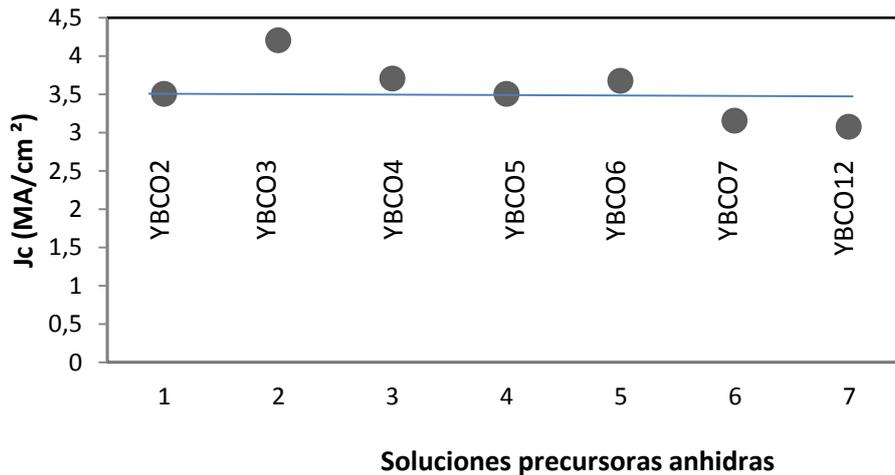


Figura 3-24 Valores de la densidad de corriente crítica (J_c) a 77K obtenidos para capas de YBCO crecidas sobre sustratos de LAO (001) empleando distintas soluciones anhidras. Los valores están comprendidos entre 2-4 MA cm⁻²

Con estos resultados y probada la reproducibilidad de la solución anhidra, dicha solución pasó a ser la solución estándar utilizada en el grupo donde se realizó la tesis, sustituyendo a la solución empleada hasta entonces.

3.2.4.4 Medidas de grosor

Para determinar el valor de la densidad de corriente crítica es imprescindible conocer el grosor de la muestra con exactitud. Para determinar el grosor se ha utilizado un perfilómetro. Tanto el equipo como la metodología para la preparación de las muestras se hayan descritas en el capítulo 2 apartado 2.2.4.3. Conocer el grosor de las capas en muestras crecidas de YBCO no siempre resulta fácil por su elevada rugosidad (figura 3-25). Por ello se han usado equipos distintos para poder realizar una comparación.

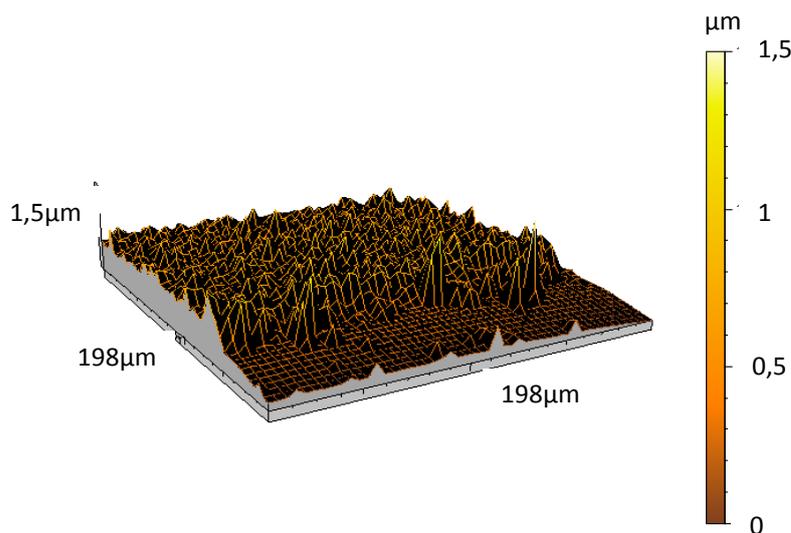


Figura 3-25 Imagen tratada con el software de perfilómetro de fuerzas atómicas. Es un perfil en 3D que representa un área de la muestra de $200 \times 200 \mu\text{m}$

La solución anhidra precursora de YBCO de concentración 1.5M (Y:ba:Cu) (0.25:0.50:0.75), depositada sobre LAO por el método de spin coating a 6000rpm, finalizado el crecimiento, tiene un grosor de $300 \pm 25 \text{nm}$. Una inapropiada interpretación de los resultados puede conducir a errores que afectan a los resultados de densidad de corriente crítica (J_c). Periódicamente se validan los grosores utilizando perfilómetros distintos para verificar que los valores son correctos.

3.3 Resumen, conclusiones y actualidad de la solución precursora de YBCO

3.3.1 Resumen y conclusiones

En este capítulo se ha descrito la síntesis de una solución precursora de YBCO la cual se la ha llamado anhidra por su bajo contenido en agua (**0.62% recién sintetizada**). Esta solución no necesita ningún proceso de purificación, a diferencia de cuando se usa TFAH. Una vez comprobado que la estequiometría es la correcta se ha medido la viscosidad (**$3.5 \pm 0.5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$**), el ángulo de contacto sobre un sustrato de LAO (**inferior a 10°**), la tensión superficial de la solución (**18 mN/m**) y la densidad (**0.99 g/ml**). Para validar la solución, esta se ha depositado mediante spin coating sobre un sustrato de LAO y se ha procedido a realizar los tratamientos térmicos necesarios para obtener una capa delgada de YBCO epitaxial con buenas prestaciones superconductoras. El primer tratamiento térmico, la pirólisis, se ha optimizado pasando de 20h a 1.5h. Para conseguir reducir en más de diez veces el tiempo de pirólisis se ha utilizado análisis por IR, técnica con la que se ha podido observar que a 250°C son necesarias 8 horas para la descomposición total de las sales de los TFA. Sin embargo a 310°C , después de 10 minutos, la reducción de la señal correspondiente al grupo carboxilo es muy importante y con 30/45 minutos se puede dar por desaparecida. Estos resultados permitieron proponer que a temperaturas inferiores de 250°C no es necesario ir a unas rampas tan lentas. El TGA y el DTA son las otras técnicas que han confirmado que la parte más importante de la descomposición de los precursores de los TFA sucede por encima de 250°C en el intervalo de temperaturas comprendido entre 250°C y 310°C que es cuando se produce una descomposición exotérmica de los precursores de los TFA. En la descomposición, la capa inicial se convierte en una capa amorfa-nanocristalina porosa. La tensión generada durante el proceso de pirólisis puede generar inhomogeneidades a nivel macroscópico tales como grietas o rugosidades. Pero, antes del proceso de compactación que se da a partir de 250°C , es posible usar unas rampas más rápidas (300°C/h) que las utilizadas hasta el momento. Se puede decir que con la solución anhidra se han encontrado las condiciones de atmósfera y flujo, $P_{\text{H}_2\text{O}}$, rampas de temperatura y tiempo del plató óptimos para obtener capas libres de grietas y rugosidades. Bajo unas condiciones controladas de descomposición y con una concentración de 1.5M, es posible obtener capas de **600nm** de grosor después de pirólisis manteniendo una buena morfología. Las imágenes del microscopio óptico muestran unas capas lisas y homogéneas.

Después del segundo tratamiento térmico y la oxigenación, los cuales se han mantenido en las mismas condiciones que se utilizaban con las soluciones anteriores, se ha

observado con el SEM, capas de baja porosidad. No se observan granos orientados en el plano ab perpendiculares al sustrato. El TEM confirma la epitaxialidad y el grosor de las capas delgadas de YBCO crecidas es de $300\text{nm}\pm 25\text{nm}$. Con XRD se puede ver que el YBCO presenta crecimiento epitaxial en la dirección (00l). No se observan impurezas, el valor de $\Delta\omega=0.3^\circ$ (curva rocking) y de $\Delta\phi\approx 0.85^\circ$ (phi scan) confirman la calidad epitaxial. Finalmente se han determinado las propiedades superconductoras a partir de medidas de resistividad y SQUID y se han obtenido temperaturas críticas entre **90- 92K** hecho que indica una buena oxigenación de la capa de YBCO crecida. La relación entre $J_c(5\text{K})/J_c(77\text{K})$ presenta un ratio del orden de 7-8 el cual se obtiene cuando la capa de YBCO presenta una buena oxigenación. La densidad de corriente crítica (J_c) a 77K presenta valores comprendidos entre **2-4MA cm⁻²**.

Se puede concluir que el TFAA cuando reacciona con el polvo comercial de YBCO permite sintetizar solución de 1.5M (concentración respecto a la suma de metales) que permiten un crecimiento óptimo de capas epitaxiales de YBCO de 300nm de grosor con buenas prestaciones superconductoras conocidas las condiciones de crecimiento.

3.3.2 Actualidad de la solución precursora de YBCO

En este apartado se describe, por un lado, cual es la situación actual en el grupo en el que se ha realizado la tesis y, por el otro, con qué soluciones se está trabajando actualmente en el área de la superconductividad para la síntesis, por métodos químicos, de capas epitaxiales de YBCO.

En la actualidad, el departamento en el que se realizó esta tesis (materiales superconductores y nanoestructuras a gran escala) trabaja con más de una solución a la vez. A continuación se describe brevemente cada una de estas soluciones para tener una idea de cómo ha evolucionado en estos últimos años. Se hablará en primer lugar de la solución precursora de TFA llamada anhidra, después de la solución de TFA con nanocompuestos y finalmente de la solución con bajo contenido en flúor.

Solución anhidra; la solución anhidra desarrollada en este capítulo, fue descrita en un artículo publicado durante el primer semestre del 2006 [13], y posteriormente, a finales del mismo año, fue patentada [12]. Desde entonces hasta el momento han pasado casi diez años. Dicha solución se continúa usando en el grupo con algunas pequeñas variaciones. Actualmente a esta solución se le llama YBCO-TFA. En estos momentos presenta valores de densidad de corriente crítica (J_c) a 77K entre 3-4 MA cm⁻². En el grupo se han publicado diversos artículos,

posteriores a este trabajo, que han permitido entender mejor el proceso de descomposición de los TFA sintetizados a partir del polvo de YBCO y del TFAA [15, 16, 39, 40] pudiéndose ajustar mejor algunos de los parámetros como las rampas de temperatura en los tratamientos térmicos o los flujos de gas.

Solución con nanopartículas; con el objetivo de aumentar la densidad de corriente crítica de las capas superconductoras obtenidas a partir de métodos químicos, en el grupo se están introduciendo nanopartículas “in situ” y “ex situ” a la solución anhidra desde el 2006 aproximadamente. El estudio de nanopartículas “in situ” ha generado diversos artículos en el grupo. Algunos de estos artículos presentan resultados con nanopartículas de BaZrO_3 (BZO) [39, 41, 42]. Estas soluciones llegan a valores de $T_c=91\text{K}$ y $J_c= 6 \text{ MA cm}^{-2}$ a 77K. También se ha trabajado con Ba_2YTaO_6 (BYTO), compuesto que generó varios artículos [43, 44], Y_2O_3 , sales de oro y de plata. El estudio de la introducción de las nanopartículas “in situ” en la solución anhidra, ha generado varias tesis en el grupo a lo largo de los años [45-47]. Paralelamente al trabajo realizado con las nanopartículas “in situ” se empezó con la síntesis de nanopartículas “ex situ”, trabajo que también se reflejó en una tesis, presentada en el 2011 [48] y en una patente [49]. En estos momentos en el grupo se está trabajando con las nanopartículas vía “in-situ” de BZO y BYTO y vía “ex-situ” con CeO_2 , ZrO_2 y BaZrO_3 .

Solución con bajo contenido en flúor; con la idea de partir de unos reactivos menos contaminantes y con menor cantidad de flúor hace unos años se empezó a investigar en el grupo una solución precursora de YBCO con reactivos de partida lo más libres posible de flúor. Se estudiaron distintas combinaciones, las cuales se están desarrollando actualmente en una tesis. Este estudio ha generado una patente en el grupo en el 2011 [50].

En estos momentos la solución más utilizada de bajo contenido en flúor es la formada por los acetatos de Ba y Cu, el trifluoroacetato de Y, metanol, 26% en volumen de ácido propiónico y un 5% en volumen de trietanolamina (TEA). Esta solución está dando valores de $J_c=3.5\text{-}4 \text{ MA cm}^{-2}$ a 77K [51].

Actualmente en el grupo se está trabajando con dichas soluciones para conseguir mejores resultados en técnicas de deposición distintas al spin-coating (como puede ser el ink jet printing) y modifican los aditivos o disolventes, en otros casos, para mejorar las prestaciones superconductoras.

Más allá del grupo en el que se realizó la Tesis, actualmente se puede encontrar otros autores que trabajan en lo que dicen ultrabajo contenido en flúor [52] y los que trabajan con bajo contenido en flúor, donde se parte de los acetatos de los metales, se les añade una pequeña cantidad de TFAH, agua y ácido propiónico [53] o se parte del acetato de bario al que se le añade metanol y ácido láctico, del acetato de cobre al que se le añade metanol y ácido metacrílico y finalmente al acetato de itrio se le añade agua y TFAH [54].

Por tanto podemos concluir que:

a) en estos momentos, a nivel internacional, los métodos químicos de deposición (CSD) a partir de la descomposición metalorgánica (MOD) por la vía de los TFA para el crecimiento de capas epitaxiales de YBCO están dando muy buenas prestaciones.

b) la tendencia actual es sustituir alguna de las sales de TFA para disminuir el contenido en flúor hasta valores de un 20% molar o menor. En estos casos las soluciones dejan de ser el 100% metanólicas y se introducen determinadas cantidades de aditivos orgánicos para estabilizar las soluciones precursoras. Se busca una reducción de tiempo en el proceso de crecimiento y la posibilidad de llegar a grosores mayores sin generación de grietas.

3.4 Referencias

1. Gupta, A., R. Jagannathan, E.I. Cooper, E.A. Giess, J.I. Landman, and B.W. Hussey, *Superconducting oxide-films with high transition-temperature prepared from metal trifluoroacetate precursors*. Applied Physics Letters, 1988. **52**(24): p. 2077-2079.
2. McIntyre, P.C., M.J. Cima, and M.F. Ng, *Metalorganic deposition of high-jc YBa₂Cu₃O_{7-x} thin films from trifluoroacetate precursors onto (100) SrTiO₃*. Journal of Applied Physics, 1990. **68**(8): p. 4183.
3. Smith, J.A., M.J. Cima, and N. Sonnenberg, *High critical current density thick mod-derived YBCO films*. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 1999. **9**(2): p. 1531-1534.
4. Siegal, M.P., P.G. Clem, J.T. Dawley, R.J. Ong, M.A. Rodriguez, and D.L. Overmyer, *All solution-chemistry approach for YBa₂Cu₃O_{7-δ}-coated conductors*. Applied Physics Letters, 2002. **80**(15): p. 2710.
5. Castaño, A. Cavallaro, A. Palau, J.C. González, M. Rossell, T. Puig, F. Sandiumenge, N. Mestres, S. Piñol, A. Pomar, and X. Obradors, *High quality YBa₂Cu₃O₇ thin films grown by trifluoroacetates metalorganic deposition*. Superconductor Science and Technology, 2003. **16**(1): p. 45.
6. Honjo, T., Y. Nakamura, R. Teranishi, Y. Tokunaga, H. Fuji, J. Shibata, S. Asada, T. Izumi, Y. Shiohara, Y. Iijima, T. Saitoh, A. Kaneko, and K. Murata, *Fabrication and growth mechanism of YBCO coated conductors by tfa-mod process*. Physica C: Superconductivity, 2003. **392-396**: p. 873-881.
7. Takeshi, A. and H. Izumi, *Review of a chemical approach to YBa₂Cu₃O_{7-x}-coated superconductors—metalorganic deposition using trifluoroacetates*. Superconductor Science and Technology, 2003. **16**(11): p. R71.
8. Bau, M.C., *Chemical solution deposition of oxide buffer and superconducting layers for YBa₂Cu₃O₇ coated conductors*, in Programa de doctorat en Ciència de Materials Department de química de la Universitat Autònoma de Barcelona. 2006, Universitat Autònoma de Barcelona (UAB) p. 268.
9. Takeshi, A., Y. Katsuya, H. Izumi, S. Katsumi, and T. Shoji, *Large-area uniform ultrahigh-jc YBa₂Cu₃O_{7-x} film fabricated by the metalorganic deposition method using trifluoroacetates*. Superconductor Science and Technology, 2001. **14**(7): p. L21.
10. Araki, T., *Purified coating solution and growth scheme of the YBa₂Cu₃O_{7-x} superconductors in metal organic deposition using trifluoroacetates*. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 2004. **77**(6): p. 1051-1061.
11. Calleja, A., S. Ricart, X. Palmer, R.F. Luccas, T. Puig, and X. Obradors, *Water determination of precursor solutions with oxidant cations by the Karl Fischer method: The YBCO-tfa case*. Journal of Sol-Gel Science and Technology, 2009. **53**(2): p. 347-352.
12. *Preparation of anhydrous metal-organic precursors and use thereof for the deposition and growth of superconducting tapes and layers*. 2006.
13. Roma, N., S. Morlens, S. Ricart, K. Zalamova, J.M. Moreto, A. Pomar, T. Puig, and X. Obradors, *Acid anhydrides: A simple route to highly pure organometallic solutions for superconducting films*. Superconductor Science and Technology, 2006. **19**(6): p. 521-527.
14. Linares, Ó.C., *Síntesis y caracterización de láminas delgadas superconductoras de altas corriente críticas de YBCO obtenidas por mod*, in Ciencias Químicas, Institut de Ciència de materials de Barcelona (ICMAB). 2004, Universitat Autònoma de Barcelona (UAB).
15. Katerina Zalamova, N.R., Alberto Pomar, Stephanie Morlens, Teresa Puig, Jaume Ga'zquez, Anna E. Carrillo, Felip Sandiumenge, Susana Ricart, Narcís Mestres, and

- Xavier Obradors, *Smooth stress relief of trifluoroacetate metal-organic solutions for yba2cu3o7 film growth*. Chem. Mater, 2006. **18**: p. 5897-5906.
16. Llordés, A., K. Zalamova, S. Ricart, A. Palau, A. Pomar, T. Puig, A. Hardy, M.K. Van Bael, and X. Obradors, *Evolution of metal-trifluoroacetate precursors in the thermal decomposition toward high-performance yba2cu3o7 superconducting films*. Chemistry of Materials, 2010. **22**(5): p. 1686-1694.
 17. Obradors, X., T. Puig, S. Ricart, M. Coll, J. Gazquez, A. Palau, and X. Granados, *Growth, nanostructure and vortex pinning in superconducting yba2cu3o7 thin films based on trifluoroacetate solutions*. Superconductor Science and Technology, 2012. **25**(12): p. 123001.
 18. Jordi Farjasa, D.S.-R., Hichem Eloussifia1a, Raul Cruz Hidalgo1a, Pere Roura, Susagna Ricarta, Teresa Puiga and Xavier Obradors, *Can we trust on the thermal analysis of metal organic powders for thin film preparation?* MRS Spring Meeting, 2012. **1449**.
 19. Roura, P., J. Farjas, H. Eloussifi, L. Carreras, S. Ricart, T. Puig, and X. Obradors, *Thermal analysis of metal organic precursors for functional oxide preparation: Thin films versus powders*. Thermochemica Acta, 2015. **601**: p. 1-8.
 20. Noguera, C., *Physics and chemistry at oxide surfaces*. 1996.
 21. Koster, G., B.L. Kropman, G.J.H.M. Rijnders, D.H.A. Blank, and H. Rogalla, *Quasi-ideal strontium titanate crystal surfaces through formation of strontium hydroxide*. Applied Physics Letters, 1998. **73**(20): p. 2920.
 22. McIntyre, P.C., M.J. Cima, J.A. Smith, R.B. Hallock, M.P. Siegal, and J.M. Phillips, *Effect of growth conditions on the properties and morphology of chemically derived epitaxial thin films of ba2ycu3o7-x on (001) laalo3* . Journal of Applied Physics, 1992. **71**(4): p. 1868.
 23. Niwa, T., T. Araki, T. Muroga, Y. Iijima, Y. Yamada, T. Saitoh, I. Hirabayashi, and Y. Shiohara, *Calcining conditions for yba2cu3o7-x films by metalorganic deposition using trifluoroacetates*. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2003. **13**(2): p. 2747-2750.
 24. Wesolowski, D.E., M. Yoshizumi, and M.J. Cima, *Trajectory-property relationships in mod-derived ybco films*. Physica C: Superconductivity and its Applications, 2006. **450**(1-2): p. 76-82.
 25. Dawley, J.T., P.G. Clem, T.J. Boyle, L.M. Ottley, D.L. Overmyer, and M.P. Siegal, *Rapid processing method for solution deposited yba2cu3o7-delta thin films*. Physica C: Superconductivity, 2004. **402**(1-2): p. 143-151.
 26. Tokunaga, Y., H. Fuji, R. Teranishi, J. Matsuda, S. Asada, A. Kaneko, T. Honjo, T. Izumi, Y. Shiohara, Y. Yamada, K. Murata, Y. Iijima, T. Saitoh, T. Goto, A. Yoshinaka, and A. Yajima, *High critical current ybco films using advanced tfa-mod process*. Physica C: Superconductivity, 2004. **412-414**: p. 910-915.
 27. Paul C. McIntyre, M.J.C., Man Fai Nga, Raymond C. Chiu and Wendell E. Rhinea, *Texture development in ba2ycu3o7-x films from trifluoroacetate precursors*. Journal of Materials Research, 1990. **5**(12): p. pp 2771-2779.
 28. Farjas, J., J. Camps, P. Roura, S. Ricart, T. Puig, and X. Obradors, *The thermal decomposition of barium trifluoroacetate*. Thermochemica Acta, 2012. **544**: p. 77.
 29. Floro, J.A., E. Chason, R.C. Cammarata, and D.J. Srolovitz, *Physical origins of intrinsic stresses in volmer-weber thin films*. MRS Bulletin, 2002. **27**(01): p. 19-25.
 30. Vyacheslav, F.S., J.W. Harold, and S. Masaki, *Nucleation of yba 2 cu 3 o 7- x on buffered metallic substrates in thick precursor films made by the baf 2 process*. Superconductor Science and Technology, 2005. **18**(3): p. 239.
 31. J. Gazquez, F.S., , M. Coll, A. Pomar, N. Mestres, T. Puig, X. Obradors, Y. Kihn, M. J. Casanove, and C. Ballesteros, *Precursor evolution and nucleation mechanism of*

- yba2cu3ox films by tfa metal-organic decomposition*. Chem. Mater., 2006. **18**: p. 6211-6219.
32. Holesinger, T.G., L. Civale, B. Maiorov, D.M. Feldmann, J.Y. Coulter, D.J. Miller, V.A. Maroni, Z. Chen, D.C. Larbalestier, R. Feenstra, X. Li, Y. Huang, T. Kodenkandath, W. Zhang, M.W. Rupich, and A.P. Malozemoff, *Progress in nanoengineered microstructures for tunable high-current, high-temperature superconducting wires*. Advanced Materials, 2008. **20**(3): p. 391-407.
 33. Puig, T., J.C. González, A. Pomar, N. Mestres, O. Castaño, M. Coll, J. Gázquez, F. Sandiumenge, S. Piñol, and X. Obradors, *The influence of growth conditions on the microstructure and critical currents of tfa-mod yba2cu3o7 films*. Superconductor Science and Technology, 2005. **18**(8): p. 1141-1150.
 34. Matsuda, J.S., Y. Tokunaga, R. Teranishi, H. Fuji, A. Kaneko, S. Asada, T. Honjo, A. Yajima, Y. Iijima, T. Saitoh, T. Izumi, and Y. Shiohara, *Effects of heat-treatment conditions on microstructure of multi-coating y123 films deposited by advanced tfa-mod method*. Physica C: Superconductivity, 2004. **412-414**: p. 890-895.
 35. Castano, O., A. Cavallaro, A. Palau, J.C. Gonzalez, M. Rosell, T. Puig, S. Pinol, N. Mestres, F. Sandiumenge, A. Pomar, and X. Obradors, *Influence of porosity on the critical currents of trifluoroacetate-mod yba2cu3o7 films*. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2003. **13**(2): p. 2504-2507.
 36. Bean, C.P., *Magnetization of hard superconductors*. Physical Review Letters, 1962. **8**(6): p. 250-253.
 37. Bean, C.P., *Magnetization of high-field superconductors*. Reviews of Modern Physics, 1964. **36**(1): p. 31-39.
 38. Sanchez, A. and C. Navau, *Magnetic properties of finite superconducting cylinders. I. Uniform applied field*. Physical Review B, 2001. **64**(21): p. 214506.
 39. Gutierrez, J., A. Llordes, J. Gazquez, M. Gibert, N. Roma, S. Ricart, A. Pomar, F. Sandiumenge, N. Mestres, T. Puig, and X. Obradors, *Strong isotropic flux pinning in solution-derived yba2cu3o7-x nanocomposite superconductor films*. Nat Mater, 2007. **6**(5): p. 367-73.
 40. Gazquez, J., M. Coll, N. Roma, F. Sandiumenge, T. Puig, and X. Obradors, *Structural defects in trifluoroacetate derived yba2cu3o7thin films*. Superconductor Science and Technology, 2012. **25**(6): p. 065009.
 41. Xavier Obradors Berenguer, T.P.M., Susana Ricart, Alberto Pomar Barbeito, Felip Sandiumenge, Narcis Mestres, Anna Llordés, Marta Gibert, Jofre Gutiérrez y Jaume Gázquez, *Material superconductor nanoestructurado tipo reba2cu307 (re=tierra rara o yttrio) con una elevada densidad de centros de anclaje de vórtices y su método de preparación*. 2006.
 42. Llordes, A., A. Palau, J. Gazquez, M. Coll, R. Vlad, A. Pomar, J. Arbiol, R. Guzman, S. Ye, V. Rouco, F. Sandiumenge, S. Ricart, T. Puig, M. Varela, D. Chateigner, J. Vanacken, J. Gutierrez, V. Moshchalkov, G. Deutscher, C. Magen, and X. Obradors, *Nanoscale strain-induced pair suppression as a vortex-pinning mechanism in high-temperature superconductors*. Nat Mater, 2012. **11**(4): p. 329-36.
 43. Coll, M., S. Ye, V. Rouco, A. Palau, R. Guzman, J. Gazquez, J. Arbiol, H. Suo, T. Puig, and X. Obradors, *Solution-derived yba2cu3o7nanocomposite films with a ba2ytao6secondary phase for improved superconducting properties*. Superconductor Science and Technology, 2013. **26**(1): p. 015001.
 44. Coll, M., R. Guzman, P. Garcés, J. Gazquez, V. Rouco, A. Palau, S. Ye, C. Magen, H. Suo, H. Castro, T. Puig, and X. Obradors, *Size-controlled spontaneously segregated ba2ytao6nanoparticles in yba2cu3o7nanocomposites obtained by chemical solution deposition*. Superconductor Science and Technology, 2014. **27**(4): p. 044008.

45. Gil, A.L.i., *Superconducting nanocomposite films grown by chemical solution deposition: Synthesis, microstructure and properties*, in *Programa de Doctorat de Química, Departament de Química, Facultat de Ciències de la UAB*. 2010, Universitat Autònoma de Barcelona (UAB). p. 191.
46. Royo, J.G., *Vortex pinning and critical currents in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ mod-tfa thin films and coated conductors*, in *Departament de Física de la Universitat Autònoma de Barcelona, Departament de Materials Magnètics i Superconductors, ICMAB-CSIC*. 2008, Universitat Autònoma de Barcelona. p. 193.
47. Gómez, V.R., *Controlling vortex pinning and dynamics of nanostructured ybco thin films grown by chemical solution deposition*, in *Departament de Física, Facultat de Ciències*. 2014, Universitat Autònoma de Barcelona: Institut de Ciència de Materials de Barcelona ICMAB-CSIC, Departament de Materials Superconductors i Nanoestructuració a Gran Escala. p. 153.
48. Julián, F.J.M., *Uso de sales inorgánicas y nanopartículas en el crecimiento de capas delgadas superconductoras crecidas por csd*, in *Programa de Doctorat de Química, Departament de Química, Facultat de Ciències de la UAB*. 2011, Universitat Autònoma de Barcelona (UAB). p. 168.
49. Xavier OBRADORS BERENGUER. Teresa PUIG MOLINA, S.R.M., Alberto POMAR BARBEITO, Anna PALAU MASOLIVER, FERNANDO JAVIER MARTÍNEZ JULIÁN, *Cintas superconductoras formadas a partir de soluciones metalorgánicas que contienen dos metales de transición*. 2009.
50. Susana Ricart Miró, X.P.P., Alberto Pomar Barbeito, Teresa Puig Molina, Xavier Obradors Berenguer, Anna Palau Masoliver, *Procedimiento de obtención de cintas superconductoras a partir de soluciones metalorgánicas con bajo contenido en flúor*. 2009.
51. X. Palmer, C.P., H. Eloussifi, B.Villarejo, P. Roura, J. Farjas, A. Calleja, A. Palau, X. Obradors, T. Puig, S. Ricart, *Solution design for low fluorine trifluoroacetate route to $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ films*. enviado, 2015.
52. Bian, W., Y. Chen, M. Li, G. Zhao, and J. Niu, *Ultralow-fluorine sol-gel deposition of thick ybco multilayer films*. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2015. **75**(3): p. 574-581.
53. Wu, W., F. Feng, Y. Zhao, X. Tang, Y. Xue, K. Shi, R. Huang, T. Qu, X. Wang, Z. Han, and J.-C. Grivel, *A low-fluorine solution with a 2:1 f/ba mole ratio for the fabrication of ybco films*. *Superconductor Science and Technology*, 2014. **27**(5): p. 055006.
54. Chen, Y., C. Wu, G. Zhao, and C. You, *An advanced low-fluorine solution route for fabrication of high-performance ybco superconducting films*. *Superconductor Science and Technology*, 2012. **25**(6): p. 069501.

4 Estrategias para aumentar el grosor en las capas superconductoras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO); multideposición

En el capítulo anterior se ha sintetizado una solución precursora de YBCO basada en los TFA de los metales de Y, Ba y Cu. Utilizando el recubrimiento por plato rotatorio (spin coating) como herramienta para depositar la solución en sustratos de LAO con orientación (001) y partiendo de una solución de concentración 1.5 M respecto la suma de los metales, se ha obtenido capas epitaxiales de YBCO de 300 ± 25 nm de grosor, $J_c = 4 \text{ MA/cm}^2$ y $I_c = 120 \text{ A/(cm-w)}$ a 77K.

Las magnitudes J_c y I_c son las que van a caracterizar las propiedades superconductoras de las láminas desarrolladas en esta Tesis

Con el objetivo de aumentar la corriente crítica (I_c), en el resto de capítulos de esta Tesis, se han aplicado diversas estrategias para aumentar el grosor de las capas obtenidas intentando mantener los valores de J_c . En este capítulo evaluamos la estrategia de la multideposición de capas. Para ello primero se evaluó la capacidad de aumentar el grosor de una sola capa a partir de a) la variación de la concentración de la solución precursora de YBCO y b) la modificación de

los parámetros del sistema de deposición (spin coating). En este capítulo se van a presentar y discutir los resultados obtenidos con las estrategias mencionadas.

4.1 Modificación de la concentración de la solución precursora de YBCO

Antes de realizar multideposiciones de capas se determinó hasta cuanto se podía incrementar en concentración la solución de partida para observar el efecto sobre el grosor final.

Para este estudio se han preparado distintas concentraciones de la solución precursora metalorganica. Para ello se han partido de volúmenes conocidos (2-5ml) de la solución inicial de concentración 1.5M y se han evaporado a sequedad mediante corriente de nitrógeno con el objeto de minimizar la manipulación de las soluciones. El procedimiento consiste en la utilización de viales, previamente marcados y cerrados con septums, por los que mediante un sistema de agujas se crea una corriente de nitrógeno con el objetivo de evaporar el metanol de la solución. Cuando la solución esta evaporada hasta el volumen deseado, se trasvasa a un matraz aforado para conseguir la concentración deseada. En este estudio se ha trabajado con soluciones de concentraciones entre 1.5 y 3M.

El estudio de la viscosidad de las soluciones preparadas nos muestra un aumento progresivo reflejado en el grafico de la figura 4-1. Este aumento es lineal para concentraciones bajas (1 a 2M) pero crece exponencialmente para las soluciones más concentradas (2.5 y 3M) lo que indicaría que estaríamos en el límite de solubilidad de los precursores metalorganicos en el disolvente utilizado (MeOH). Estas soluciones presentan una baja estabilidad y precipitan en periodos cortos de tiempo (1 semana). Sin embargo pueden depositarse por spin coating en las condiciones previamente descritas (6000RPM) sobre LAO (001) recubriendo el sustrato completamente para realizar posteriormente el primer tratamiento térmico (la pirólisis). En todos los experimentos descritos en este capítulo se ha trabajado con sustratos de LAO de dimensiones 5*5mm.

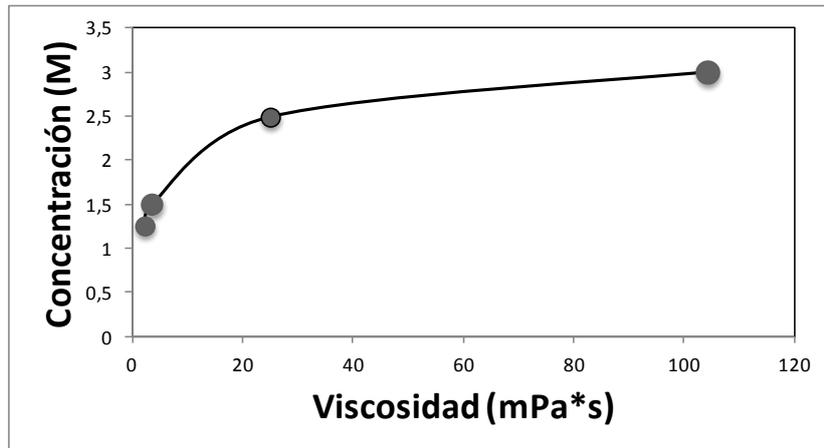


Figura 4-1 Medidas de viscosidades de la solución precursora de los TFA de YBCO a distintos valores de concentraciones

El tratamiento térmico de pirólisis que se realizó se detalla en la figura 4-2.

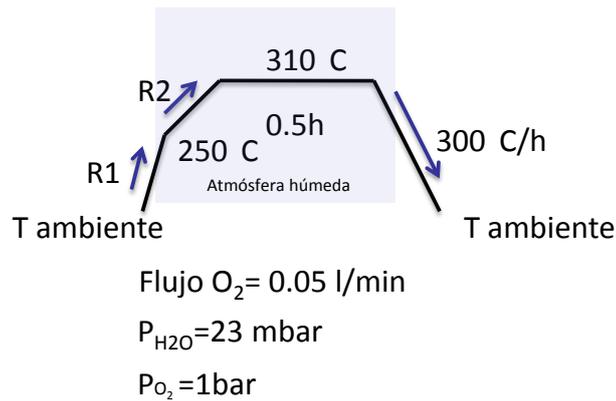


Figura 4-2 Tratamiento térmico de la pirólisis. En azul se indica el intervalo en el cual se introduce vapor de agua

Se trabajó con las rampas $R_1 = 300^\circ\text{C/h}$ y $R_2 = 180^\circ\text{C/h}$ y en algunos casos, se disminuyó R_1 hasta 180°C/h y R_2 hasta 90°C/h . La gráfica de la figura 4-3 representa el grosor obtenido de las capas después de pirólisis, en función de la concentración de la solución.

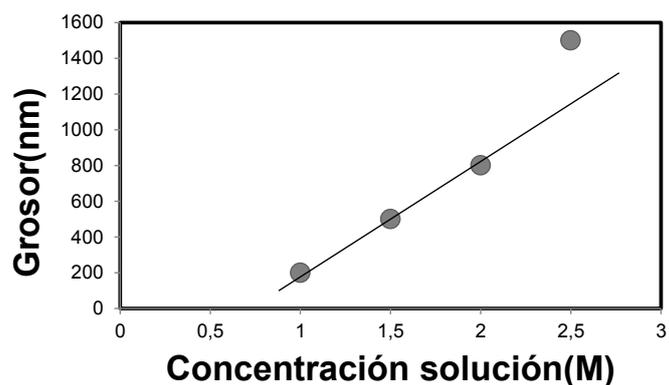


Figura 4-3 Dependencia de la concentración de la solución anhidra de los TFA con el grosor obtenido después de pirólisis

Al observar las muestras, después de la pirólisis con el OM, se obtuvieron las imágenes de la figura 4-4.

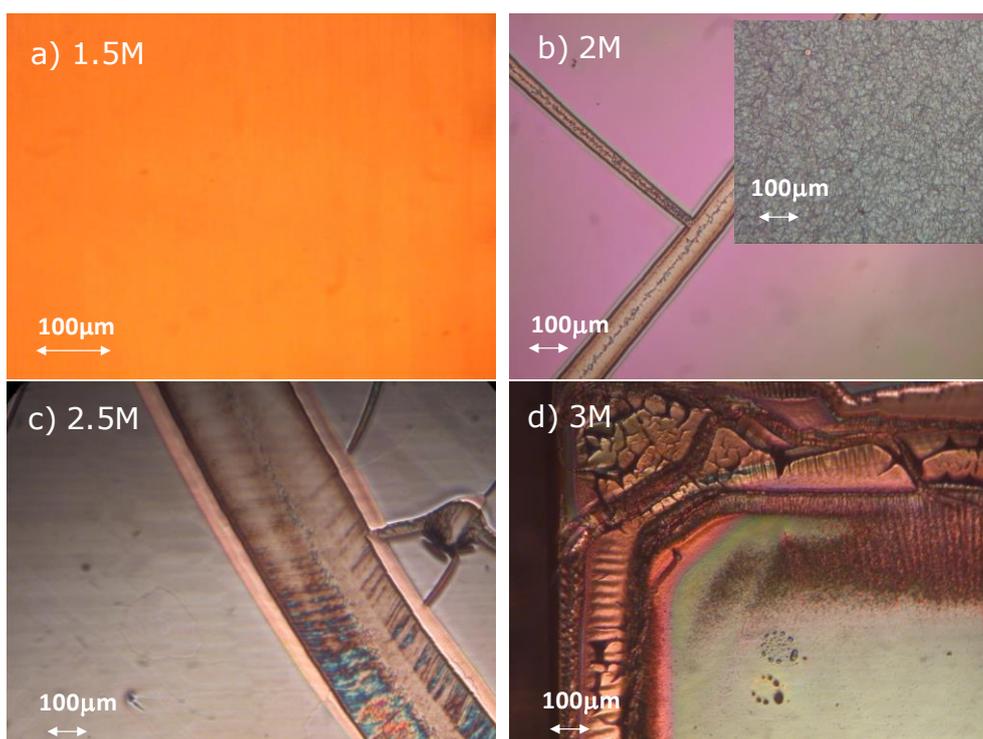


Figura 4-4 Imágenes del OM de las capas pirolizadas para las distintas concentraciones de la solución anhidra de YBCO, a) concentración 1.5M b) 2M c) 2.5M y d) 3M

Después de pirólisis las capas obtenidas presentan grietas e inhomogeneidades a partir de concentraciones de 2M. Por ello se variaron las rampas de pirólisis pero los resultados fueron los mismos demostrando que la pirólisis de capas de $1\mu\text{m}$ es un proceso complejo en el que las tensiones que se generan inducen grietas durante la descomposición. Algunas de estas capas fueron crecidas para formar la fase de YBCO. El tratamiento térmico (crecimiento más oxigenación) realizado se encuentra descrito en el capítulo 2 figura 2-14 a una temperatura de 810°C y $P_{\text{H}_2\text{O}}=23\text{ mbar}$.

Caracterización estructural: el difractograma de Rayos X tipo θ - 2θ muestra los picos de Bragg (00l) de la fase YBCO y (h00) del sustrato de LAO. La XRD para una capa crecida con una concentración 2M (figura 4-5) indica que se ha formado YBCO y que está texturada. Aunque aparecen fases secundarias como el Y_2O_3 y el $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ no se aprecian las reflexiones (103) y (220) asociadas a crecimientos desorientados. Ello nos sugiere que evitando las grietas que aparecen con frecuencia durante la pirólisis, estas 2M podrían dar buenos resultados.

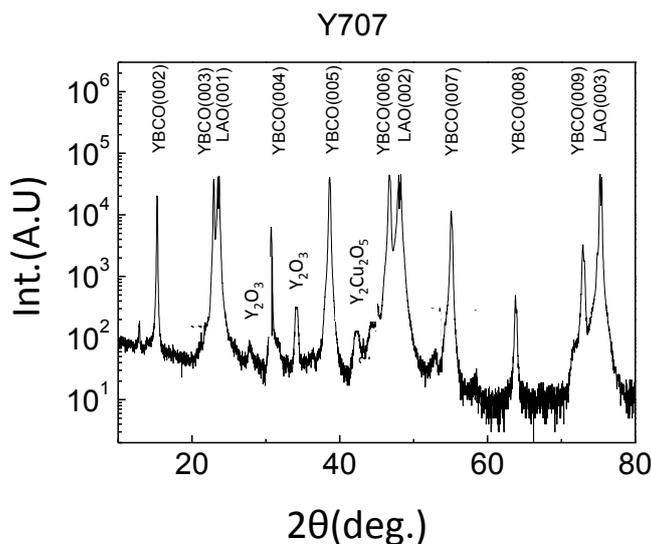


Figura 4- 5 Difractograma de Rayos X θ - 2θ de una capa crecida de YBCO sobre un sustrato de LAO con orientación (001) con la solución anhidra TFA de concentración 2M

Caracterización morfológica: el grado de porosidad, precipitados y granos con malas orientaciones se observa en la figura 4-6 de microscopia electrónica. Las capas de 1.5M y 2M son homogéneas y de baja porosidad. Se aprecian precipitados en la superficie pero no granos con malas orientaciones. Aunque la 2M, en algunos casos, ya presentaba grietas en la pirólisis. A partir de las capas de 2.5M aparecen granos orientados con los planos ab perpendiculares al

sustrato, lo que aumenta notablemente la porosidad. La capa crecida con la solución 3M presenta, además de los granos orientados con los planos ab perpendiculares al sustrato, una superficie discontinua lo que no permite paso de corriente.

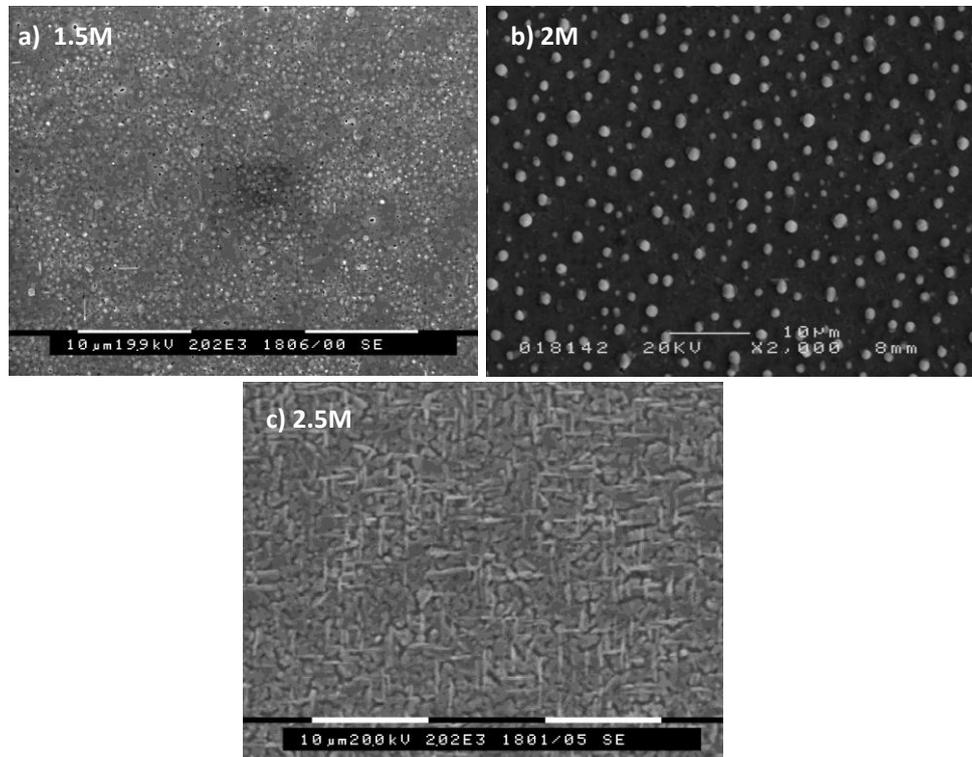


Figura 4-6 Imágenes del SEM de las capas crecidas con la solución anhidra a distintas a) concentración de 1.5M b) 2M y c) 2.5M

Caracterización superconductora (SQUID): las muestras crecidas a distintas concentraciones presentaban grietas a partir de 2M por lo que no se midió su densidad de corriente crítica.

En la figura 4-7 se presenta la variación del grosor de la capa epitaxial de YBCO en función de la concentración de la solución. Estos resultados demuestran que con concentraciones de 2.5M se podría llegar a grosores de 600/700nm, sin embargo los procesos de pirólisis y crecimiento deberían ser fuertemente modificados.

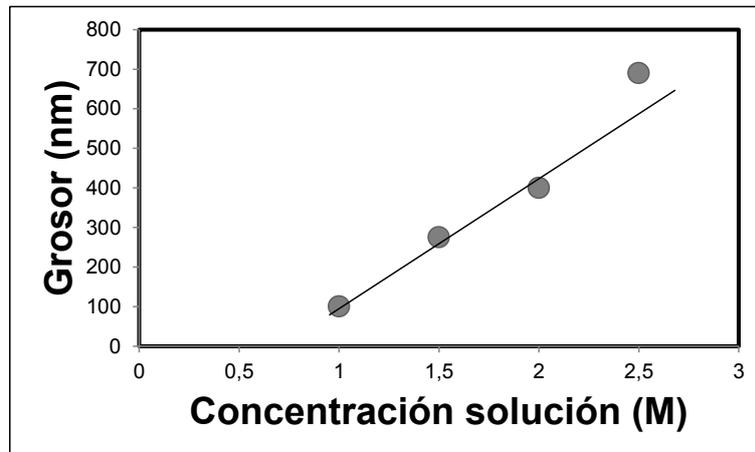


Figura 4-7 Dependencia de la concentración de la solución anhidra de los TFA con el grosor obtenido después de crecimiento

Si comparamos la figura 4-3 y 4-7 podemos apreciar que hasta la concentración de 2M la disminución de grosor entre la pirólisis y el crecimiento es del 50%. Por lo contrario, a medida que aumenta la concentración este porcentaje aumenta. De acuerdo con el aumento, la porosidad tanto de la pirólisis como del crecimiento debe estar variando notablemente.

Con todos los resultados obtenidos para las distintas concentraciones se puede concluir que para concentraciones entre 2.5-3M las soluciones son inestables y se han obtenido capas con grietas e inhomogeneidades. Se debería realizar un estudio minucioso para comprender y obtener tratamientos térmicos libres de grietas. Este estudio se está realizando actualmente en el grupo por parte de otros estudiantes. Entre 1M y concentraciones próximas de 2M se obtienen capas libres de grietas y con buenos resultados de forma reproducible. La figura 4-8 es una muestra pirolizada de concentración 1.85M (homogéneas y libres de grietas). A 2M, después de pirólisis, algunas muestras aparecen con grietas, otras con inhomogeneidades y otras presentan un buen aspecto. Dichas capas presentan un grosor de 400nm con un valor de J_c de 1.55 MA/cm^2 y $I_c = 62$ a 77K. Por lo tanto la obtención de capas gruesas utilizando variaciones de concentración debería de comprenderse entre concentraciones 2-2.5M. Ello podría dar lugar a capas crecidas de 600nm con una sola deposición.

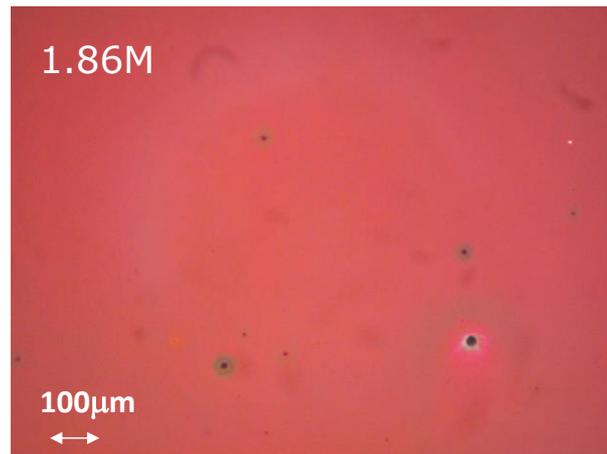


Figura 4- 8 Imagen del OM de una capa pirolizada para la concentración de la solución anhidra de YBCO 1.86M

4.2 Modificación de la velocidad del plato rotatorio (Spin coating)

El siguiente paso a seguir para potenciar el aumento de grosor es optimizar los parámetros de deposición al respecto. En el método de deposición por plato rotatorio son importantes los parámetros reológicos de la solución. La deposición se puede dividir en cuatro etapas (figura 4-9): a)- *deposición de la solución sobre el sustrato*; en esta etapa es importante la mojabilidad que presenta la solución con el sustrato. Siempre se deposita solución en exceso para asegurar un recubrimiento total de la capa, b)- *aceleración* controlada del sustrato hasta llegar a la velocidad de rotación programada. Como consecuencia de las fuerzas de centrifugación tiene lugar la expulsión del exceso de solución, c)- *velocidad de rotación constante*; en esta etapa la solución se extiende a lo largo de la muestra a la vez que la capa se adelgaza, d)- *evaporación*; durante el proceso de rotación se evapora solvente adelgazando también la capa. De este modo, el grosor final de la capa depositada va a depender de la velocidad de rotación, el tiempo de rotación (el cual determina la cantidad de solución que se expulsa de la muestra), la viscosidad, la volatilidad del solvente así como la densidad de este, el ángulo de contacto y la temperatura de deposición. La ecuación 4-1 (descrita ya en el capítulo 3) nos da la relación entre el grosor y la velocidad de rotación.

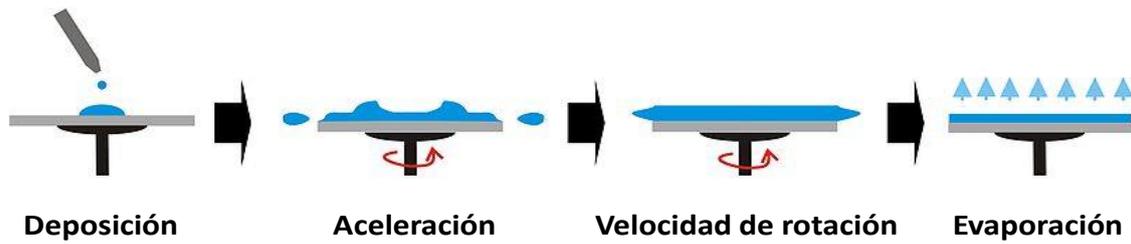


Figura 4-9 Esquema de las etapas en las que se puede dividir el método de recubrimiento por plato rotatorio o spin coating

$$t \propto \left(\frac{3\eta}{2\omega^2}\right)^{1/3}$$

Ec. 4 – 1

Cuando más lenta es la velocidad de rotación, más gruesa será la capa. El spin coating utilizado puede trabajar hasta 6000 RPM, que es el valor utilizado para la deposición de la solución estándar. Se realizaron deposiciones entre 2000-6000 RPM. En todos los casos, después de depositar la solución, las muestras se pirolizaron siguiendo el perfil de la figura 4-2 con las rampas $R_1= 300^\circ\text{C/h}$ y $R_2= 180^\circ\text{C/h}$.

El resultado de la pirólisis se observa en las imágenes de OM de la figura 4-10. Las capas depositadas entre 6000-3000 RPM son homogéneas y libres de grietas mientras que las comprendidas entre 2500 y 2000 RPM son muy inhomogéneas además de presentar grietas. Para determinar el grosor obtenido después del primer tratamiento térmico de pirólisis se utilizó el perfilómetro (figura 4-11).

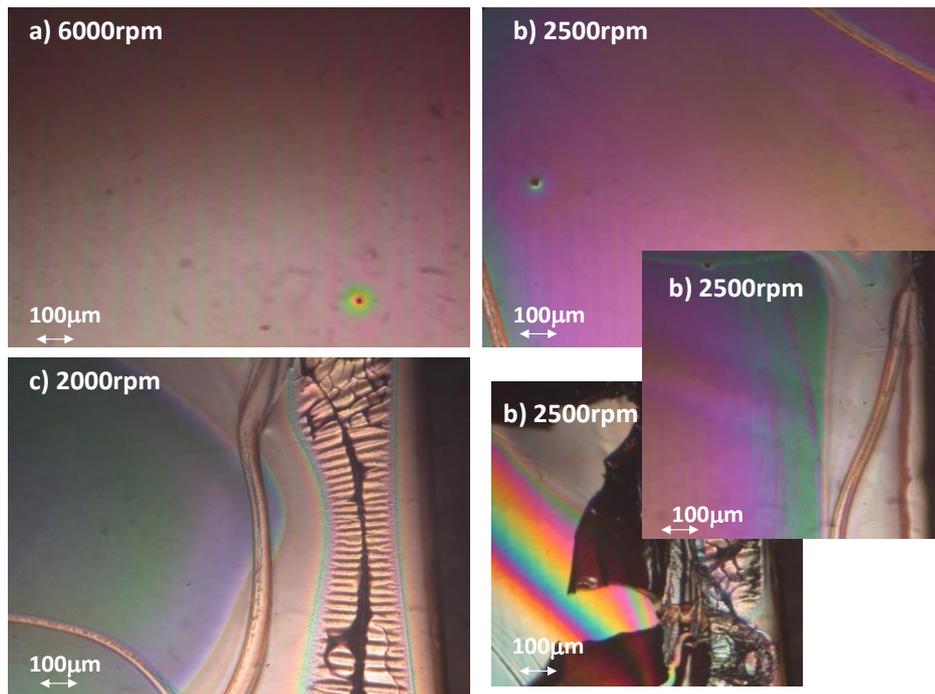


Figura 4-10 Imágenes del OM de las capas pirolizadas para las distintas RPM del spinner de la solución anhidra de YBCO, a) 6000 RPM b) 2500RPM y c) 2000 RPM

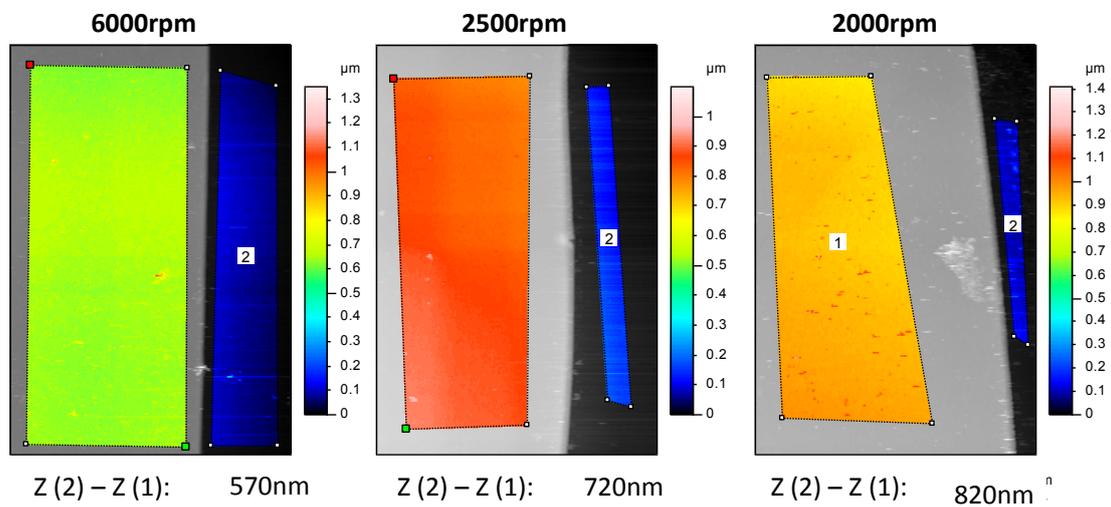


Figura 4-11 Imágenes obtenidas en el perfilómetro, después de ser tratadas con el programa Mountains (software utilizado para el tratamiento de datos)

Las superficies, después de la pirólisis, son planas y sin precipitados. El grosor máximo alcanzado son 820 nm con una velocidad de 2000 RPM lo que resultaría en un aumento moderado de 100nm en la capa crecida. Además sería necesario optimizar el primer

tratamiento térmico para obtener capas libres de grietas. Sin embargo, las muestras se crecieron para cuantificar el aumento final de grosor. A 6000 RPM el grosor de la capa epitaxial es 300 ± 25 nm, a 2000 RPM es de 380 nm. Con estos resultados se puede ver que el grosor máximo que se puede conseguir variando las revoluciones, después de crecimiento, es tan solo de 400 nm. Existen otros parámetros que pueden ser variados en el recubrimiento por plato rotatorio, como es el caso de la aceleración. Este parámetro no fue tratado en su día pero actualmente, en el grupo donde se ha realizado esta Tesis, se está estudiando el efecto de esta sobre el grosor de las capas.

4.3 Multideposición de capas superconductoras de YBCO

Basándose en los resultados de las secciones anteriores, parece claro que la estrategia para aumentar el grosor, utilizando plato rotatorio debe ser el uso de la multideposición de capas pirolizadas. Hay diversos autores que han optado por esta estrategia para aumentar el grosor de las capas [1-4]. Actualmente, la multideposición aún es la vía utilizada por la mayoría de compañías que depositan la solución con dip coating (técnica tratada en el capítulo 6) y slot coating.

Metodología de trabajo: recordemos que después de la pirólisis, bajo unas condiciones controladas de descomposición y con una concentración de 1.5M, es posible obtener capas de 600nm de grosor manteniendo una buena morfología mediante plato rotatorio, que posteriormente, después del crecimiento cristalino, presentan un grosor de $300\text{nm}\pm 25\text{nm}$. Entre el primer tratamiento (la pirólisis) y el segundo (crecimiento cristalino), la reducción del grosor es de un 50%. La forma de proceder en la multideposición se ha esquematizado en la figura 4-12.

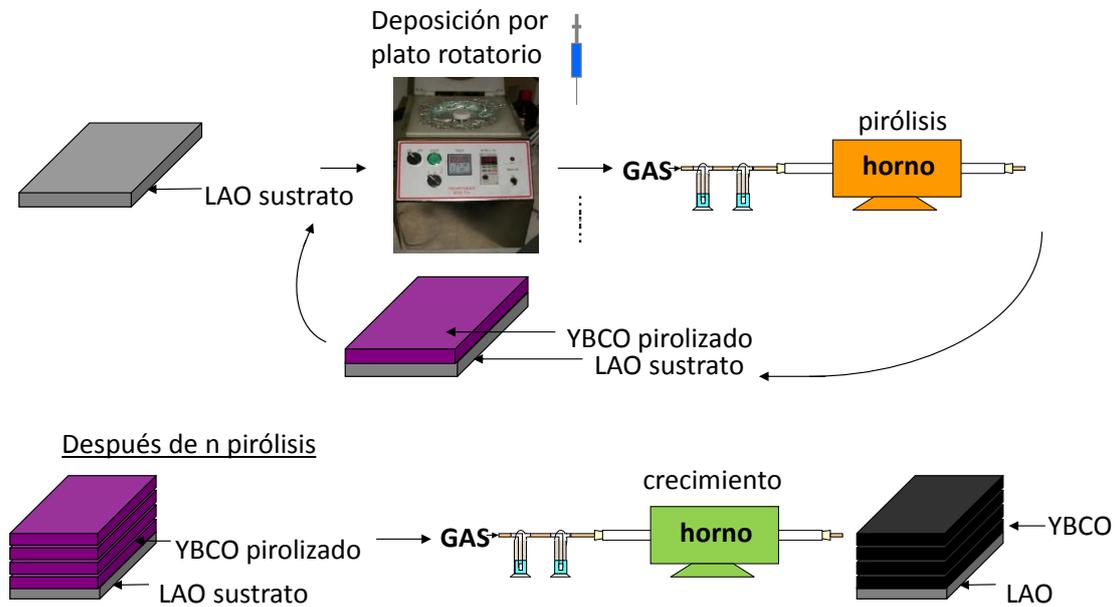


Figura 4-12 Esquema del proceso de multideposición, realizado para aumentar el grosor en las capas de YBCO

Como se observa en la figura 4-12, la multideposición consiste en depositar, por plato rotatorio (spin coating), la solución precursora anhidra de YBCO en el sustrato de LAO. A continuación se realiza el primer tratamiento térmico (la pirólisis) descrito en la figura 4-2 con las rampas $R_1 = 300^\circ\text{C}/\text{h}$ y $R_2 = 180^\circ\text{C}/\text{h}$ y se repiten estas dos operaciones (deposición y pirólisis) tantas veces como capas se quieran crecer.

Se depositaron hasta un total de 4 capas. Después de la pirólisis, se observaron las capas por el OM donde se vio que son homogéneas, sin grietas ni rugosidades. La figura 4-13 es un ejemplo de una doble capa pirolizada.

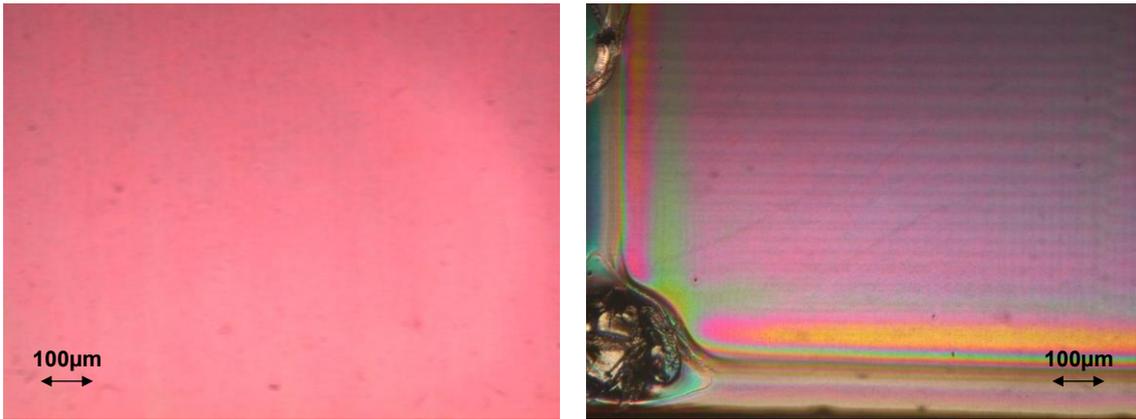


Figura 4-13 Imágenes del OM de una muestra de dos capas, después del proceso de pirólisis con la solución anhidra de TFA

A continuación las capas con las distintas multideposiciones, se crecieron siguiendo el mismo crecimiento térmico y de oxigenación, descrito en el capítulo 2 apartado 2.2.3.2, figura 2-14 a una temperatura de 810°C y $P_{H_2O}=23$ mbar. Realizado el crecimiento cristalino de las capas, éstas se caracterizaron mediante XRD, XRD², SEM, caracterización superconductor y perfilometría. Los resultados obtenidos fueron los siguientes;

Para determinar el grosor de las capas epitaxiales obtenidas se utilizó un perfilómetro. Los resultados obtenidos se pueden ver en la figura 4-14 donde se representa el grosor en función del número de capas depositadas.

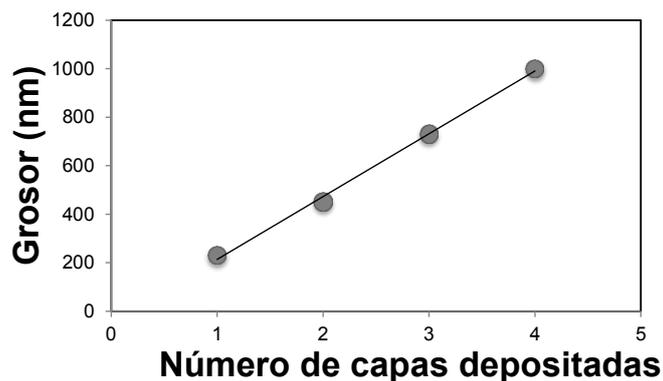


Figura 4-14 Grosor de las capas obtenidas finalizado el crecimiento cristalino

Teniendo en cuenta que una deposición son 250/300 nm y cuatro son 1000nm, se puede decir que la solución precursora anhidra de YBCO tiene el mismo grosor (manteniendo las

condiciones de deposición) se deposite encima del LAO o del propio YBCO pirolizado. Además estos resultados sugieren que debido a que todas las deposiciones son del mismo orden de grosor en el crecimiento no se produce un aumento de porosidad importante al ir incrementando el número de capas. Es importante destacar que con 4 deposiciones se obtienen capas crecidas de 1 μm .

Caracterización estructural: con las técnicas de XRD y XRD² se observa que el YBCO presenta crecimiento epitaxial en la dirección (00l) en todas las muestras en las que se ha realizado multideposición. Los puntos definidos indican un crecimiento (00l) con respecto al sustrato. Se observan fases secundarias a partir de la segunda capa depositada. Esto se puede ver en la figura 4-15, la cual muestra como en la zona comprendida entre la reflexión (004) y (003) del YBCO no se aprecia ninguna reflexión cuando se ha depositado una capa, mientras que al depositarse dos, aparecen las reflexiones (400) y (222) del Y_2O_3 , indicando la aparición de esta fase intermedia. También se puede identificar la reflexión (412) de la fase $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$. Esto indica que la reacción de conversión a YBCO no ha sido completa pudiendo significar que durante el proceso de crecimiento estas fases han quedado segregadas y atrapadas dentro de la matriz de YBCO y por lo tanto deberíamos cambiar ligeramente la cinética de nucleación y crecimiento. Es importante destacar que no se observan anillos completos, lo cual nos estaría indicando la existencia de una fuerte desorientación fuera del plano para esa reflexión. Sin embargo hay algunas reflexiones que presentan puntos definidos fuera del plano. Es el caso de la reflexión (102) del YBCO, esta reflexión a $\chi=34^\circ$ es característica de planos ab perpendiculares al sustrato. Nótese que se hacen más presentes a medida que aumenta el número de capas.

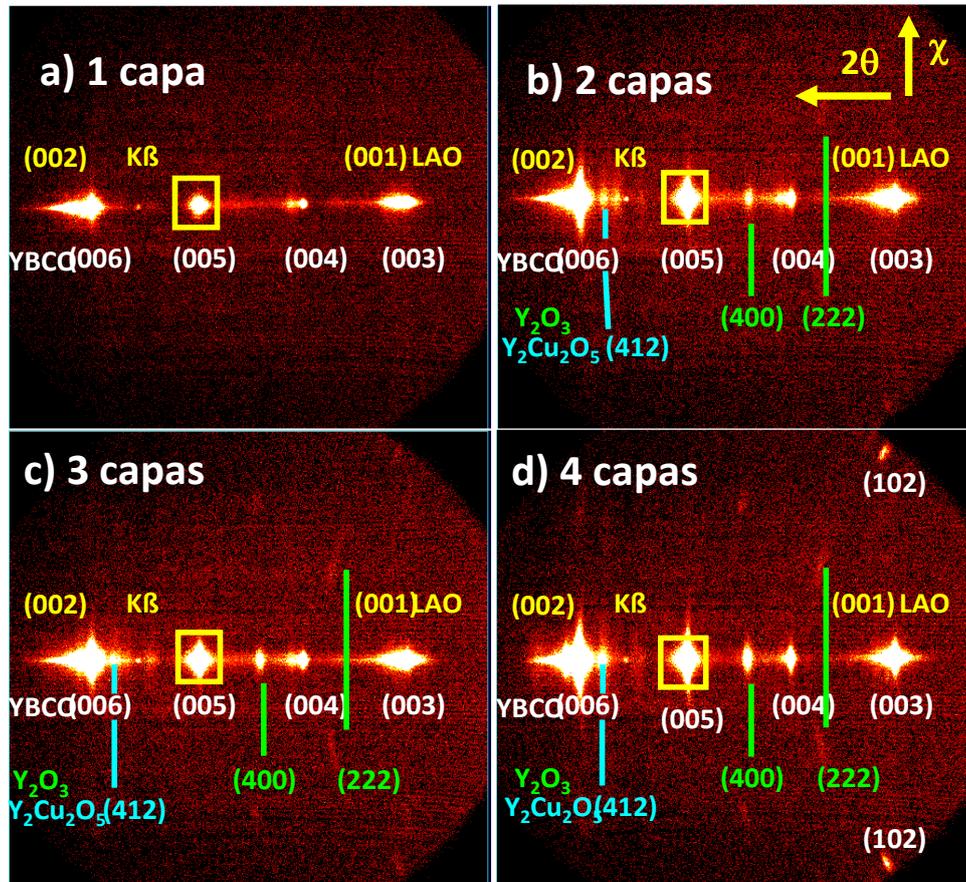


Figura 4-15 Diagrama de Rayos X Bidimensional de a) una, b) dos, c) tres y d) cuatro capas crecidas de YBCO sobre un sustrato de LAO

La curva rocking para la reflexión (005) proporciona información acerca del grado de desorientación que presentan los granos fuera del plano. En la figura 4-16 se puede ver la $\Delta\omega$ de las distintas capas y a continuación la representación gráfica de la curva rocking frente al número de capas depositadas (figura 4-17). A medida que aumenta el valor de $\Delta\omega$ lo hace el grado de desorientación de los granos fuera del plano. Los grosores de $1\mu\text{m}$ (que hemos obtenido con 4 capas) presentan valores de $\Delta\omega=1,24^\circ$, lo que es totalmente aceptable.

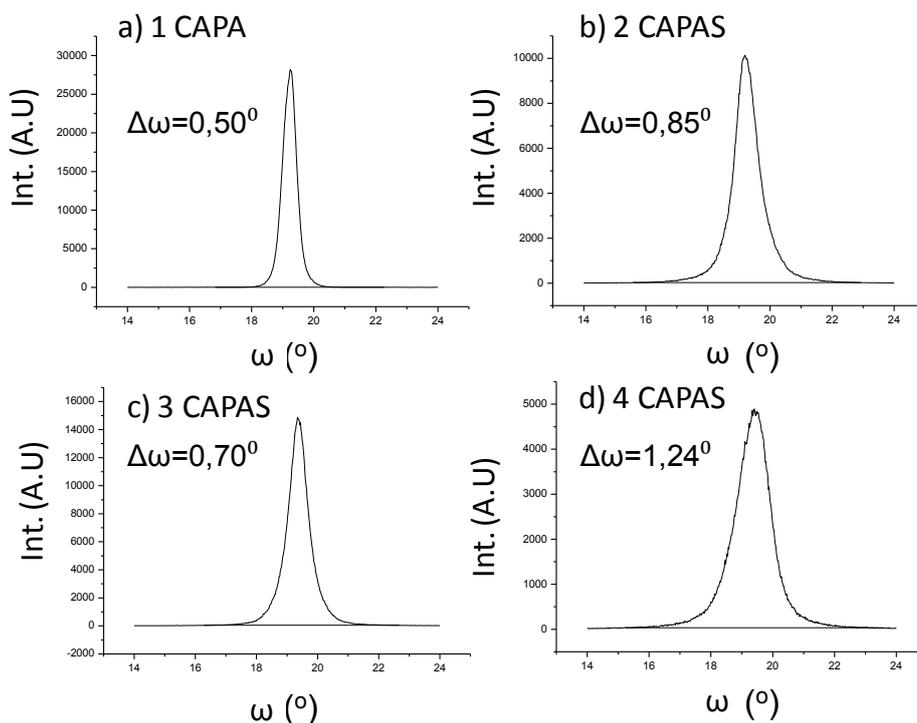


Figura 4-16 Curva rocking de la reflexión (005) del YBCO de la solución anhidra de los TFA depositada sobre a) una, b) dos, c) tres y d) cuatro capas

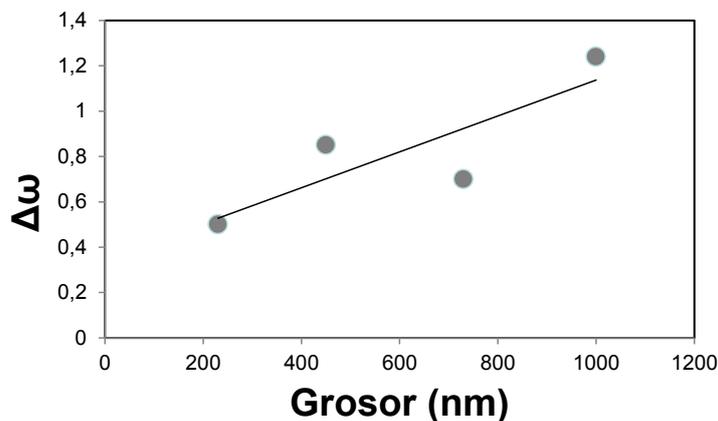


Figura 4-17 Representación gráfica de la curva rocking en función del grosor de las capas depositadas

En la figura 4-18 se representa la intensidad integrada de la reflexión (005) del YBCO en función del grosor. Se puede ver que la intensidad correspondiente a una y dos capas crecidas se traduce en el valor de grosor de la capa. Sin embargo, cuando el crecimiento es de tres

capas, para el grosor obtenido la intensidad disminuye a un 95% y, para las cuatro capas crecidas, a un 90%. Esto es coherente con lo observado en el párrafo anterior; algo de intensidad se pierde cuando se crecen tres y cuatro capas debido a que no se ha realizado la conversión completa del YBCO, quedando aún fases secundarias. Otra forma de representar estos resultados es fijarnos en el aumento de intensidad de las fases secundarias a medida que aumenta el número de capas depositadas. La figura 4-19 es un gráfico donde se representa el grosor de las capas de YBCO en función del incremento de la intensidad integrada de las reflexiones de las fases secundarias de Y_2O_3 y $Y_2Cu_2O_5$. Las fases que no han reaccionado incrementan con el aumento del número de capas. Con dos capas depositadas ya es posible ver la aparición de fases secundarias.

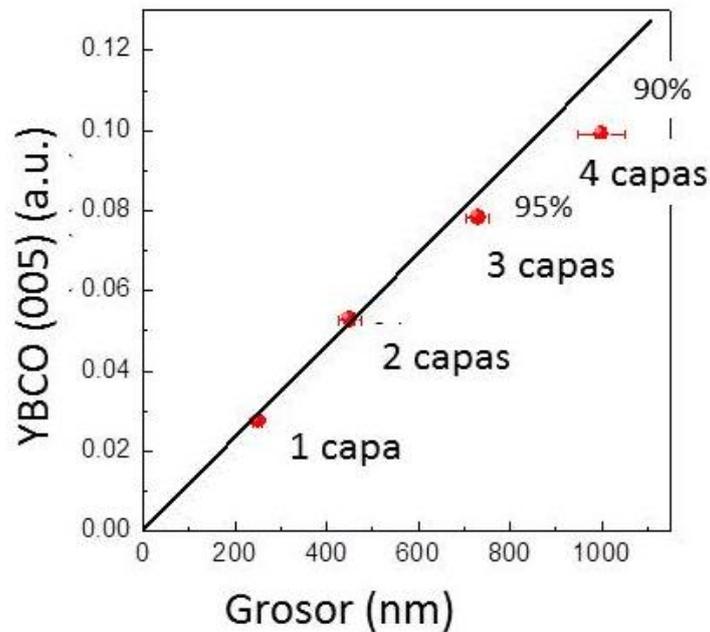


Figura 4-18 Representación gráfica de la intensidad integrada de la reflexión (005) del YBCO en función del grosor para una, dos, tres y cuatro capas crecidas de YBCO sobre un sustrato de LAO

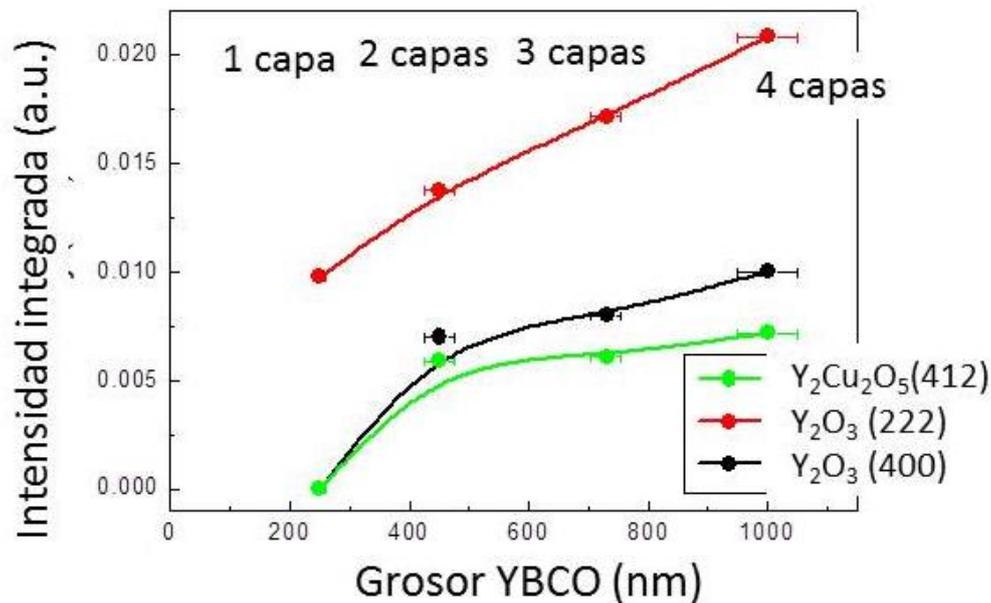


Figura 4- 19 Representación gráfica de la intensidad de las reflexiones (222) y (412) del Y₂O₃ y la (412) del Y₂Cu₂O₅, en función del grosor para una, dos, tres y cuatro capas crecidas de YBCO sobre un sustrato de LAO

La textura de la capa en el plano se ha determinado en la figura 4-20 para una y cuatro capas depositadas. Para ello se ha realizado la suma de frames de una medida de phi scan fijando χ distinta de cero y moviéndose en phi (ϕ) para el rango de reflexiones que permite el detector bidimensional centrado en $2\theta=30^\circ$. Observamos que ambas muestras son altamente epitaxiales. La epitaxialidad se puede ver en la figura de polos de la reflexión (102) correspondiente a una capa (figura 4-21). La figura 4-20 nos permite evaluar la reflexión del YBCO (102), cuyo dominio correspondiente a los planos ab perpendiculares al sustrato se encuentra a 34° mientras que a 56° aparece el dominio del eje c perpendicular al sustrato. Para una capa no aparece el dominio de los planos ab perpendicular al sustrato mientras que sí lo hace para cuatro capas depositadas. Esta medida confirmará una vez más que a medida que aumenta el grosor de la capa también proliferan crecimientos no deseados como los planos ab perpendiculares al sustrato. Además es posible observar la aparición de fases secundarias que vemos que mayoritariamente también presentan un grado elevado de textura. Ambas imágenes de la figura 4-20 se han realizado a 2θ entre 20-50, $\omega=15$ y χ entre 15-70.

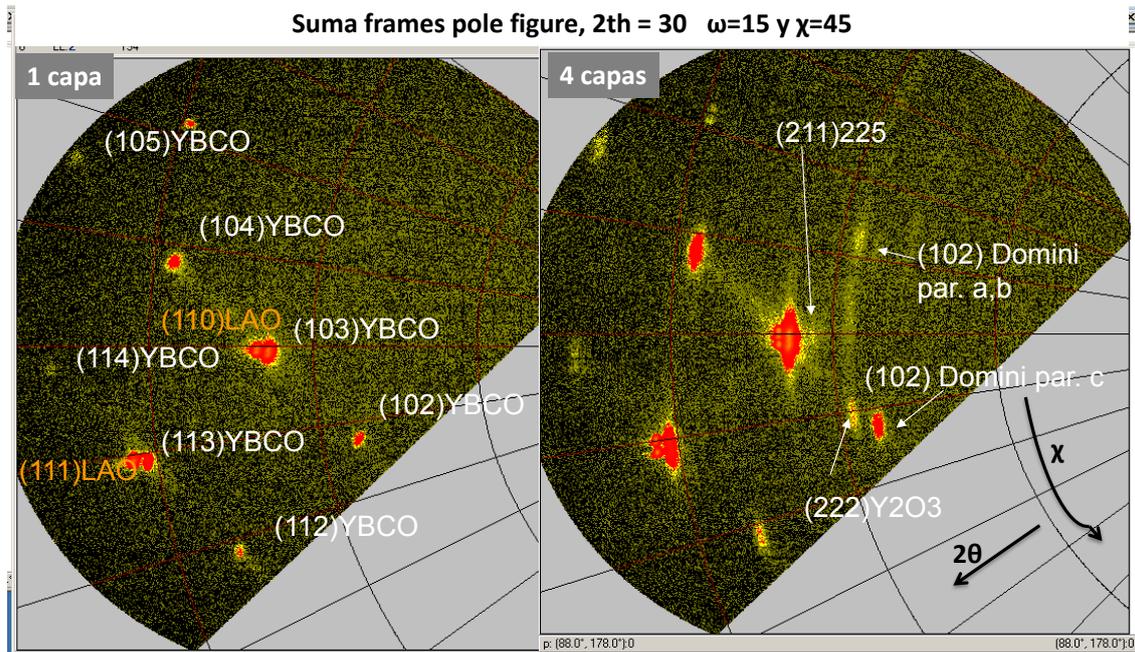


Figura 4-20 Suma de frames de una medida de phi scan para 1 y 4 capas depositadas con la solución anhidra de los TFA

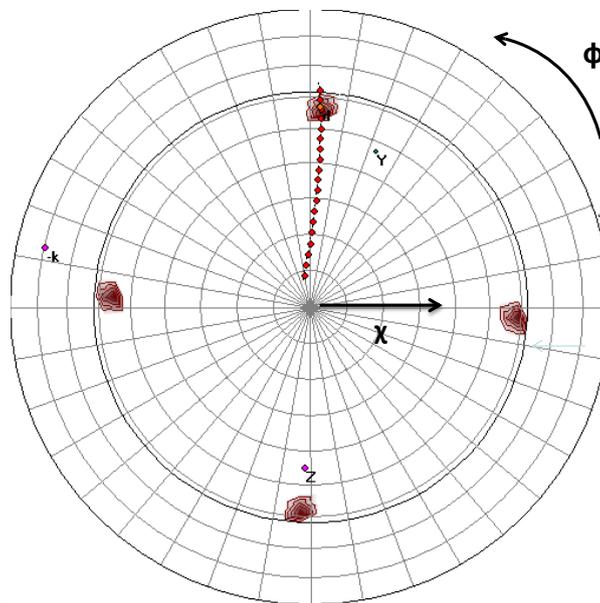


Figura 4-21 Figura de Polos de la reflexión (102) de YBCO para una capa depositada

Estudio de la tensión a partir del método de Williamson-Hall: a partir de los datos obtenidos a través de difracción también es posible calcular el grado de tensión o “strain” de las capas

crecidas (figura 4-22). La tensión o esfuerzo residual en capas se produce por distintas causas: discordancia entre los parámetros de red de la capa y el sustrato, a la diferencia entre el coeficiente térmico de expansión de la capa y el sustrato, y/o a los defectos cristalinos presentes en la capa que produzcan variaciones de parámetros de la red. Básicamente el strain o tensión se puede dividir en:

- Tensión uniforme: es debido a la discordancia entre los parámetros de red entre sustrato y capa cuando la capa es capaz de acomodarse a los parámetros de red del sustrato (sobre todo para grosores pequeños) y se observa como un desplazamiento en 2θ de los picos de difracción de la capa. Podemos tener tensión compresiva y expansiva.
- Tensión no uniforme: es la aparición de deformaciones estadísticas del parámetro de red produciendo un ensanchamiento del pico. Defectos como intercalación de planos (faltas de apilamiento) o defectos y desorden asociados a las fronteras de grano pueden provocar este tipo de tensión.

Teniendo en cuenta las distintas escalas donde la tensión es presente en los materiales cristalinos se puede definir el “Macrostrain” o macroestrés, el cual actúa en la escala macroscópica asociado a la tensión uniforme y el “Mesostrain” o meosestrés, también llamado microstrain que está asociado a la tensión no uniforme. En este trabajo se ha medido el “Mesostrain” (asociado a las fronteras de grano) a partir del método de Williamson-Hall (W-H). Este método calcula el strain no uniforme a lo largo del eje c. De esa manera, cuanto mayor es el valor del parámetro de tensión, más desordenada es la capa/s crecidas. Es posible disminuir este desorden aumentando el tiempo de crecimiento de las capas hasta llegar a su máximo punto de relajación como observó X. Obradors [5]. Para comparar las medidas de W-H de las distintas muestras hemos partido de la misma solución precursora de YBCO. En este caso para todas las muestras se trabajó con la solución anhidra YBCO5. Amplios estudios sobre este tipo de medidas [5-8] del método de Williamson- Hall (W-H) [9] demuestran que permite una separación de la contribución del tamaño de grano de la tensión asociada a la anchura (β) gracias a la distinta dependencia con 2θ . La ecuación de W-H es la descrita en la ecuación 4-2.

$$\beta_{hkl}^2 \cos^2 \theta = \left(\frac{\lambda}{D_v} \right)^2 + 16\varepsilon^2 \sin^2 \theta \quad \text{Ec. 4 - 2}$$

Donde D_v es el volumen-peso del tamaño normal del cristal en el plano (hkl), λ es la longitud de onda (en Å), θ es el ángulo de Bragg, ϵ es el parámetro de la tensión y β_{hkl} es la integral de la anchura del pico de Bragg después de sustraer la contribución instrumental (expresada en radianes). Representando gráficamente $\beta_{hkl}^2 \cos^2 \theta$ frente a $\sin^2 \theta$ se puede obtener el grado de tensión para las distintas capas a partir de la pendiente de la recta. En cada muestra se determinan las anchuras para las reflexiones (004), (005), (007) y (008) del YBCO y, obtenido el valor de la pendiente de la ecuación 4-2 se consigue el valor del mesostrain para cada una de las capas a partir de la ecuación 4-3.

$$\epsilon = \sqrt{\frac{b}{16}}$$

Ec. 4 – 3

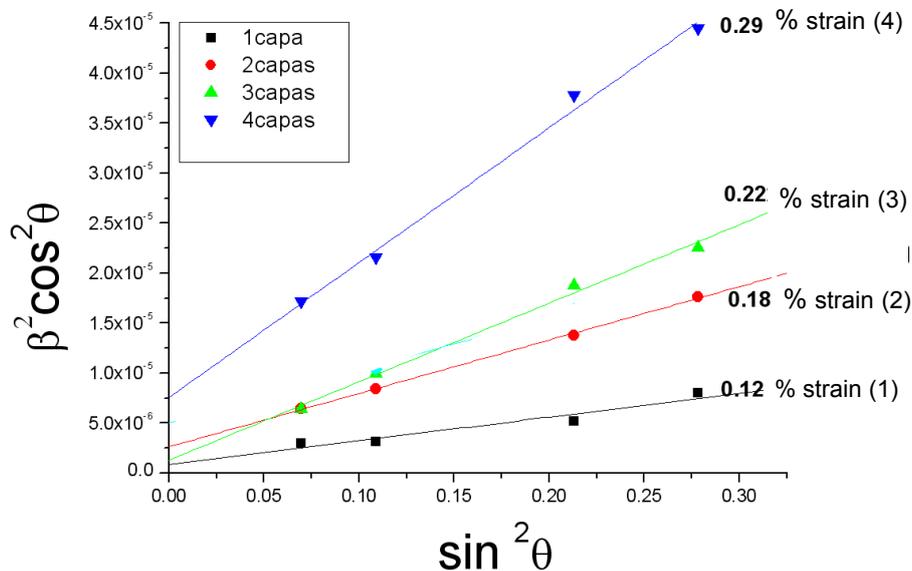


Figura 4-22 Representación gráfica de Williamson- Hall de los picos de Bragg (00l) del YBCO para una, dos, tres y cuatro capas crecidas sobre un sustrato de LAO

Para una sola capa la deformación es de 0.12% y esta aumenta hasta un 0.29% para el caso de cuatro capas. Estos resultados sugieren que a medida que aumenta el número de capas, aumenta el desorden asociado a fronteras de granos siendo la tensión cada vez mayor. La

figura 4-23 representa la tensión generada al ir aumentando el número de deposiciones realizadas.

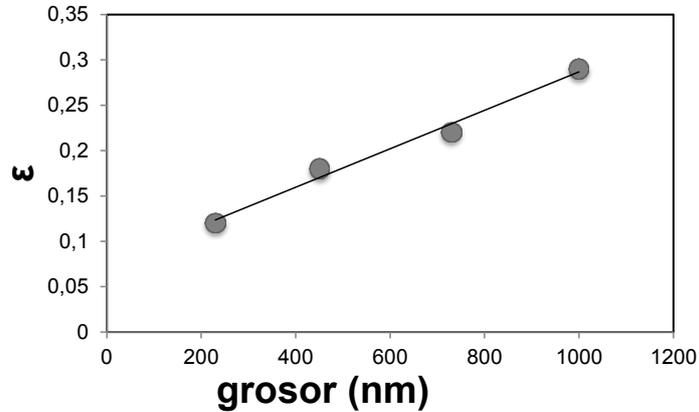


Figura 4-23 Incremento de la tensión en función del aumento de grosor

Se ha reportado que variaciones en el tratamiento térmico de crecimiento pueden tener un efecto positivo en la relajación de esta tensión[10].

Caracterización morfológica: las muestras, con distintos grosores, fueron observadas por SEM, viéndose el resultado en la figura 4-24. A medida que incrementa el grosor las capas se vuelven más porosas y se observan granos orientados con planos ab perpendiculares al sustrato (los cuales conllevan un incremento de la porosidad en la capa tal como se describe en la bibliografía [11-13]). Queremos destacar que no se observan precipitados en las superficies de ninguna de las cuatro muestras. Por tanto las fases secundarias observadas (Y_2O_3 , $Y_2Cu_2O_5$) para las capas más gruesas están atrapadas dentro de la capa.

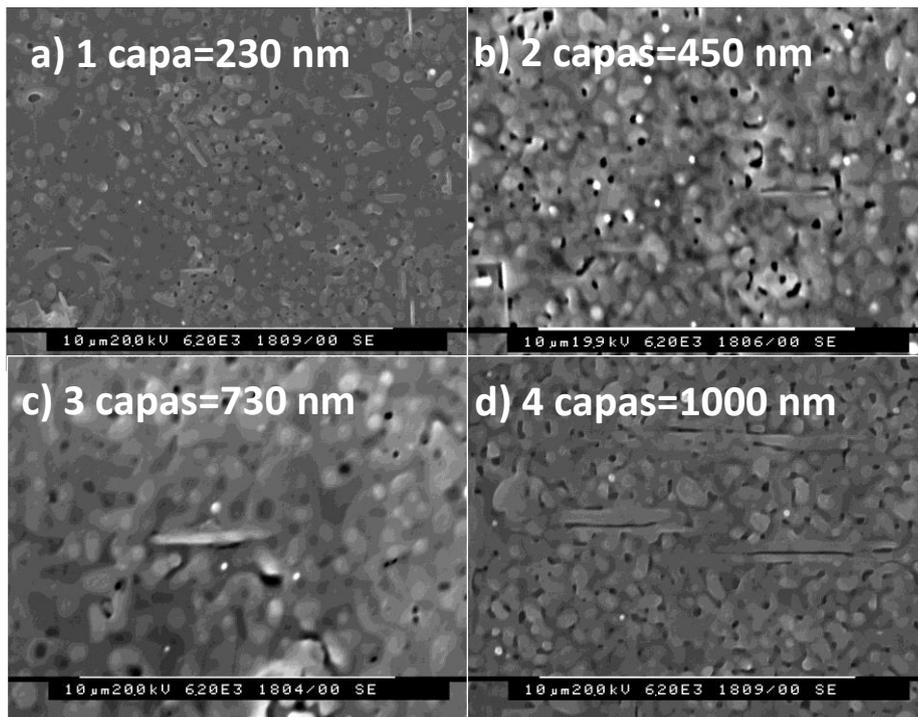


Figura 4-24 Imágenes de SEM correspondientes a a) una, b) dos, c) tres y d) cuatro capas de YBCO crecidas sobre LAO a 810°C donde puede observarse el incremento de la porosidad a medida que aumenta el número de capas

Caracterización superconductoras: SQUID: las propiedades superconductoras de las capas de YBCO sintetizadas a partir de la solución precursora anhidra de los TFA han sido estudiadas mediante magnetometría SQUID. Con los resultados obtenidos experimentalmente, a partir del SQUID, se obtiene el momento magnético (M) en función del campo (H). A partir de las medidas de magnetización se puede determinar la densidad de corriente crítica (J_c) a partir del modelo de Bean descrito en el capítulo 3 apartado 3.2.4.2. Se observa una disminución gradual de la J_c a 77K a medida que se incrementan el número de capas debido al aumento de grosor (figura 4-25). Hasta 500nm es posible crecer capas con valores de densidad de corriente crítica a 77K (J_c) comprendidos entre 3-4 MA/cm². A partir de ese grosor la J_c disminuye llegando a valores de 2 MA/cm² para 1μm.

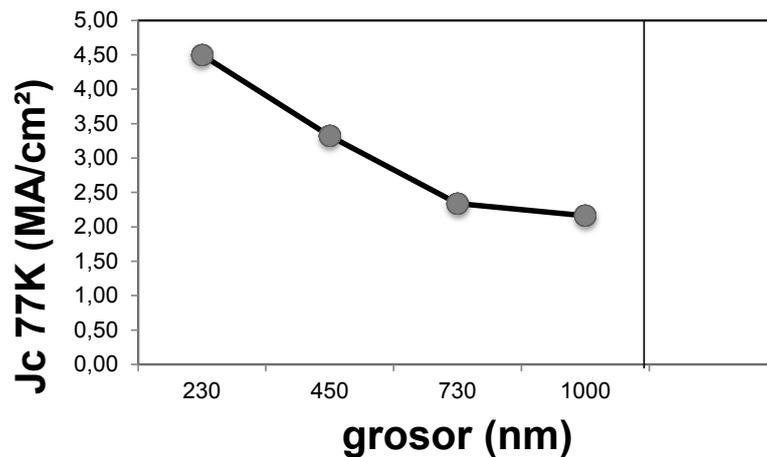


Figura 4-25 Dependencia de la densidad de corriente crítica (J_c) con el grosor en función del número de capas depositadas de YBCO

La característica más relevante para estas capas es la cantidad de corriente que pueden transportar, es decir I_c (figura 4-26). En la figura 4-26, vemos que a grosores de aproximadamente $1\mu\text{m}$ se pueden transportar $220\text{ A}/(\text{cm}\cdot\text{w})$; valor muy aceptable. Además el conjunto de los resultados expuestos sugieren que los resultados de la multideposición podrían mejorarse con una optimización del proceso de crecimiento que evitara las fases secundarias y mejorara el mesostrain. Tiempo de crecimiento más largos y aumento de la cinética de salida del HF a través del precursor para capas gruesas a través de aumentar la velocidad de crecimiento (aumentando $P_{\text{H}_2\text{O}}$, flujo...) podrían conducir a resultados aún mejores.

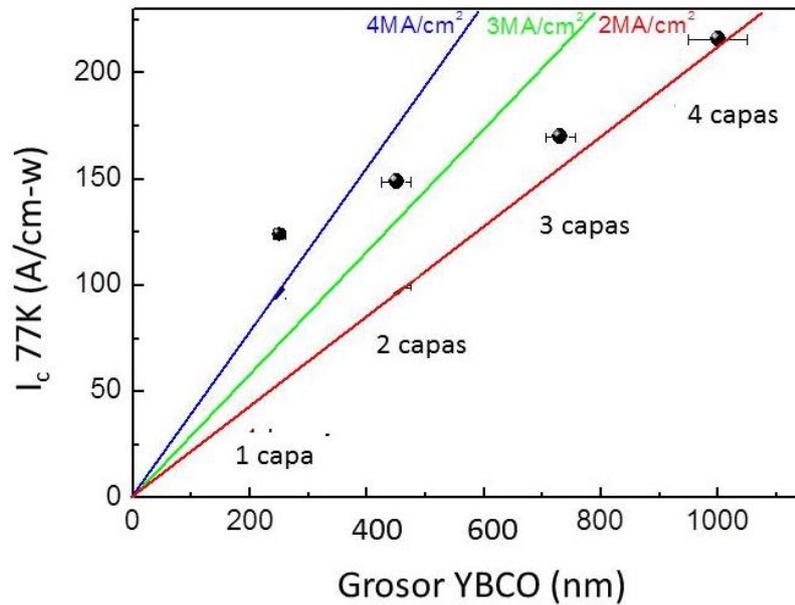


Figura 4-26 Dependencia de la corriente (I_c) con el grosor, de las capas de YBCO obtenidas por las distintas deposiciones

El conjunto de los resultados expuestos sugieren que en la multideposición, sería necesario más tiempo de crecimiento para poder mantener las propiedades superconductoras obtenidas con una sola capa. Sin embargo también sería necesario variar otras de las condiciones de crecimiento si la velocidad de salida del HF a través del precursor no se mantiene constante al aumentar el grosor.

4.4 Resumen, conclusiones y actualidad de la concentración, deposición por spin coating y multideposición de la solución precursora de YBCO.

4.4.1 Resumen y conclusiones

En este capítulo se ha tratado la estrategia de la multideposición para incrementar el grosor de las capas de YBCO crecidas. Antes se ha determinado hasta cuanto se podía incrementar la concentración de la solución de partida para observar el efecto sobre el grosor final y se han variado las revoluciones de la deposición por plato rotatorio (spin coating).

a) Un aumento de la **concentración** de la solución precursora de YBCO de **1.5M** respecto a los metales (Y: Ba: Cu) (0.25:0.50:0.75) nos ha mostrado que hasta 2M es posible conseguir capas homogéneas y libres de grietas con un grosor de 400nm y J_c a 77K de 1.55 MA/cm² que equivale a una I_c de 62A/(cm-w) a 77K. A partir de 2.5M la solución es inestable y las capas pirolizadas presentan grietas llegando a la sobresaturación de la solución a 3M. Para aumentar el grosor de forma significativa se debería realizar un estudio más a fondo del intervalo entre **2-2.5M** el cual genera capas de grosores comprendidos entre los **400-700nm**.

b) En la **modificación de la velocidad del plato rotatorio** se ha trabajado desde los **2000-6000 RPM**. A menor velocidad mayor grosor de las capas. Si a **6000 RPM** las capas finales son de **300 nm±25nm** a **2000 RPM** se llega a los **380nm±25nm**. Al disminuir las revoluciones por debajo de 3000 RPM aparecen grietas. Se buscaron otras estrategias para aumentar la I_c de las muestras debido al bajo incremento del grosor de la capa variando este parámetro (las RPM) del spin coating.

c) Usando la solución anhidra descrita en el capítulo 3 se ha estudiado el efecto de la multideposición. Se han crecido hasta **4 capas** llegando a valores de $I_c=216$ A/cm-w con un grosor de **1µm** después del crecimiento cristalino. Estos son valores competitivos a la escala internacional. No se observan precipitados en las superficies de las muestras crecidas aunque, a medida que incrementa el grosor de las capas, éstas se vuelven más porosas y aparecen algunos granos orientados con los planos ab perpendiculares al sustrato. La **curva rocking para la reflexión (005)**, que proporciona información acerca del grado de desorientación que presenta la capa fuera del plano, pasa de **0.50° con una capa** a **1.24° con cuatro capas** indicando un pequeño aumento de la desorientación. Se observa un crecimiento epitaxial en todas las capas aunque, a medida que se incrementan el número de capas, aparecen **fases secundarias**, en particular se puede identificar reflexiones de las fases del **Y₂O₃** y del **Y₂Cu₂O₅**. Esto indica que el proceso de crecimiento aún no está completamente optimizado. Al medir el “mesostrain” (el cual al aumentar indica un incremento del desorden en el crecimiento) se observa un aumento de **0.12% para una capa** a **0.29% para cuatro capas** lo que nos propone una vez más vías de mejora asociadas a la relajación y curación de defectos. Finalmente, hemos demostrado que hasta **500nm** es posible crecer capas con valores de densidad de corriente crítica a **77K (J_c) comprendidos entre 3-4 MA/cm² disminuyendo a valores de 2 MA/cm² y $I_c=216$ A/(cm-w) para 1µm que siguen siendo competitivos a escala internacional.**

4.4.2 Estado actual

En este apartado se va a describir, por un lado, cual es la situación actual en el grupo en el que se ha realizado la Tesis y, las estrategias de multideposición con qué se está trabajando actualmente en el área de la superconductividad para aumentar el grosor de las capas de YBCO por métodos químicos.

En la actualidad, el grupo en el que se realizó esta Tesis trabaja con más de una solución precursora (la solución de los trifluoroacetatos de los metales y soluciones con bajo contenido en flúor) y con dos técnicas de deposición distintas; el spin coating y el ink-jet printing. Con la solución de bajo contenido en flúor es posible llegar, mediante spin coating, depositando dos capas, después de crecimiento, a un grosor de 600-700 nm con una J_c a 77K de 2.5 MA/cm² por lo que la $I_c = 175$ A/(cm-w) [14]. Por otro lado, el método del ink-jet printing es una técnica muy prometedora por la posibilidad de escalarse a nivel industrial. Con esta técnica se han realizado dos deposiciones consiguiendo 2.5μm de grosor después de pirólisis equivalente a 1.00μm después de crecimiento. Las capas finales presentan menor cantidad de poros que las conseguidas en esta tesis pero sin embargo aún siguen apareciendo fases secundarias ($BaCu_xO_y$, CuO, $Y_2Cu_2O_5$ y Y_2O_3) presentando valores de J_c a 77K de hasta 1.7MA/cm² para 950nm. Es necesario realizar un estudio más extenso del proceso térmico a alta temperatura para mantener las prestaciones superconductoras con capas gruesas de 1μm.

En el ámbito internacional, durante el 2000, se realizaron hasta un total de tres deposiciones para llegar a un grosor de 500 nm (1). En el 2003/2004 había autores que podían producir capas con una $I_c = 413$ A a 77K con un valor de J_c de 2 MA/cm² mediante los TFA vía MOD con el método de la multideposición [15-18]. Sin embargo, si se quiere utilizar dicha metodología en distintas aplicaciones, el objetivo es aumentar el grosor de las capas manteniendo el valor de la J_c . Para ello, los mismos autores, posteriormente introdujeron un tratamiento térmico entre la pirólisis y el tratamiento a elevada temperatura para conseguir mejorar las prestaciones superconductoras, consiguiendo capas más compactas con una disminución importante del número de poros, una I_c de 508 A/(cm-w) y un mayor incremento en el grosor [2] Otros autores han llegado (en el 2008) a una J_c de 1.6 MA/cm² a 77K y $I_c = 160$ A/cm¹ para 1 μm después de haber depositado cinco capas. Los problemas que aparecen al aumentar el grosor de las capas es común a las muestras sintetizadas por métodos químicos, vía los trifluoroacetatos, siendo; el aumento de poros, la generación de grietas, el incremento de planos ab perpendiculares al sustrato y la degradación de la superficie formándose, entre

otros fenómenos, rugosidades [19] En el 2009, depositando hasta un total de seis capas, se llegó a $1.2 \mu\text{m}$ con una J_c de $1 \text{ MA}/\text{cm}^2$ a 77K [20] Finalmente, en la actualidad, se sigue realizando multideposición para incrementar el grosor de las capas [21, 22]. El record actual por el método de CSD es de $3\mu\text{m}$ con 15-20 capas depositadas en un sistema de dip coating con valores de $I_c= 780\text{A}/(\text{cm-w})$. Se han crecido hasta 120m de cinta con un grosor de $2.5\mu\text{m}$ a $400 \text{ A}/(\text{cm-w})$ [23]. Esto demuestra la escalabilidad y la robustez del proceso puesto que a día de hoy se sigue utilizando.

4.5 Referencias

1. Hiei, H., K. Yamagiwa, Y. Takahashi, S.B. Kim, Y. Yamada, J. Shibata, T. Hirayama, H. Ikuta, I. Hirabayashi, and U. Mizutani, *Ybco thin films on multilayers prepared by all-chemical solution deposition processing*. Physica C: Superconductivity, 2001. **357–360, Part 2**: p. 942-945.
2. Izumi, T., M. Yoshizumi, J. Matsuda, K. Nakaoka, Y. Kitoh, Y. Sutoh, T. Nakanishi, A. Nakai, K. Suzuki, Y. Yamada, A. Yajima, T. Saitoh, and Y. Shiohara, *Progress in development of advanced tfa-mod process for coated conductors*. Physica C: Superconductivity and its Applications, 2007. **463–465**: p. 510-514.
3. Malozemoff, A.P., S. Fleshler, M. Rupich, C. Thieme, X. Li, W. Zhang, A. Otto, J. Maguire, D. Folts, J. Yuan, H.P. Kraemer, W. Schmidt, M. Wohlfart, and H.W. Neumueller, *Progress in high temperature superconductor coated conductors and their applications*. Superconductor Science and Technology, 2008. **21(3)**: p. 034005.
4. Yamagiwa, K., H. Hiei, Y. Takahashi, S.B. Kim, K. Matsumoto, H. Ikuta, U. Mizutani, and I. Hirabayashi, *Preparation of bi-axially aligned $yba_2cu_3o_{7-\delta}$ film on ceo2-buffered mgo by chemical solution deposition*. Physica C: Superconductivity, 2000. **334(3–4)**: p. 301-305.
5. Obradors, X., F. Martínez-Julián, K. Zalamova, R. Vlad, A. Pomar Barbeito, A. Palau Masoliver, A. Llordés, H. Chen, M. Coll Bau, S. Ricart, N. Mestres Andreu, X. Granados, T. Puig Molina, and M. Rikel, *Nucleation and mesostrain influence on percolating critical currents of solution derived $yba_2cu_3o_7$ superconducting thin films*. Physica C- Superconductivity and its applications, 2012. **482**: p. 58–67.
6. Gil, A.L.i., *Superconducting nanocomposite films grown by chemical solution deposition: Synthesis, microstructure and properties*, in *Departament de Química, Facultat de Ciències, Grup de Materials Superconductors i Nanoestructuració a Gran Escala, Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC)*. 2010, Universitat Autònoma de Barcelona (UAB). p. 191.
7. Llordés, A., A. Palau, J. Gazquez, M. Coll, R. Vlad, A. Pomar, J. Arbiol, R. Guzman, S. Ye, V. Rouco, F. Sandiumenge, S. Ricart, T. Puig, M. Varela, D. Chateigner, J. Vanacken, J. Gutierrez, V. Moshchalkov, G. Deutscher, C. Magen, and X. Obradors, *Nanoscale strain-induced pair suppression as a vortex-pinning mechanism in high-temperature superconductors*. Nature Materials, 2012. **11(4)**: p. 329-336.
8. VLAD, V.R., *Growth and characterization of chemical solution based nanostructured coated conductors with ceo2 cap layers*, in *Departament de Física de la Universitat Autònoma de Barcelona Departament de Materials Superconductors i Nanoestructuració a Gran Escala, ICMAB-CSIC*. 2011, Universitat Autònoma de Barcelona. p. 197.
9. Williamson, G.K. and W.H. Hall, *X-ray line broadening from fided aluminium and wolfram*. Acta Metallurgica, 1953. **1(1)**: p. 22-31.
10. Katerina Zalamova, N.R., Alberto Pomar, Stephanie Morlens, Teresa Puig, Jaume Ga'zquez, Anna E. Carrillo, Felip Sandiumenge, Susana Ricart, Narcí's Mestres, and Xavier Obradors, *Smooth stress relief of trifluoroacetate metal-organic solutions for $yba_2cu_3o_7$ film growth*. Chem. Mater., 2006.
11. Castano, O., Cavallaro, A. ; Palau, A. ; Gonzalez, J.C. ; Rosell, M. ; Puig, T. ; Pinol, S. ; Mestres, N. ; Sandiumenge, F. ; Pomar, A. ; Obradors, X., *Influence of porosity on the critical currents of trifluoroacetate-mod $yba_2cu_3o_7$ films*. Applied Superconductivity, IEEE Transactions on, 2003. **13(2)**: p. 2504 - 2507.

12. J. C. González, N.M., T. Puig, J. Gázquez, F. Sandiumenge, X. Obradors, A. Usoskin, Ch. Jooss, H. C. Freyhardt, and R. Feenstra, *Biaxial texture analysis of yba2cu3o7-coated conductors by micro-raman spectroscopy*. Phys. Rev. B, 2004. **70**.
13. Puig, T., J.C. González, A. Pomar, N. Mestres, O. Castaño, M. Coll, J.G. Gázquez, F. Sandiumenge, S. Piñol, and X. Obradors, *The influence of growth conditions on the microstructure and critical currents of tfa-mod yba 2 cu 3 o 7 films*. Superconductor Science and Technology, 2005. **18**(8): p. 1141.
14. Obradors, X., T. Puig, S. Ricart, M. Coll, J. Gázquez, A. Palau, and X. Granados, *Growth, nanostructure and vortex pinning in superconducting yba 2 cu 3 o 7 thin films based on trifluoroacetate solutions*. Superconductor Science and Technology, 2012. **25**(12): p. 123001.
15. Honjo, T., Nakamura, Y. ; Teranishi, R. ; Fuji, H. ; Shibata, Junko ; Izumi, T. ; Shiohara, Y., *Growth mechanism of ybco films in metal organic deposition method using trifluoroacetates* Applied Superconductivity, IEEE Transactions on 2003. **13**(2): p. 516 - 2519.
16. Honjo, T., Y. Nakamura, R. Teranishi, Y. Tokunaga, H. Fuji, J. Shibata, S. Asada, T. Izumi, Y. Shiohara, Y. Iijima, T. Saitoh, A. Kaneko, and K. Murata, *Fabrication and growth mechanism of ybco coated conductors by tfa-mod process*. Physica C-Superconductivity and Its Applications, 2003. **392**: p. 873-881.
17. Izumi, T., Y. Tokunaga, H. Fuji, R. Teranishi, J. Matsuda, S. Asada, T. Honjo, Y. Shiohara, T. Muroga, S. Miyata, T. Watanabe, Y. Yamada, Y. Iijima, T. Saitoh, T. Goto, A. Yoshinaka, and A. Yajima, *Progress in development of coated conductors by tfa-mod processing*. Physica C: Superconductivity, 2004. **412-414, Part 2**: p. 885-889.
18. Tokunaga, Y., T. Honjo, T. Izumi, Y. Shiohara, Y. Iijima, T. Saitoh, T. Goto, A. Yoshinaka, and A. Yajima, *Advanced tfa-mod process of high critical current ybco films for coated conductors*. Cryogenics, 2004. **44**(11): p. 817-822.
19. Ghalsasi, S., Y.X. Zhou, J. Chen, B. Lv, and K. Salama, *Mod multi-layer ybco films on single-crystal substrate*. Superconductor Science & Technology, 2008. **21**(4): p. 8.
20. Ghalsasi, S.V., Y.X. Zhou, J. Chen, I. Rusakova, B. Lv, and K. Salama, *Fabrication, characterization and study of mod multi-layer ybco films*. Ieee Transactions on Applied Superconductivity, 2009. **19**(3): p. 3379-3382.
21. Ding, F.Z., H.W. Gu, H.Y. Wang, H.L. Zhang, T. Zhang, F. Qu, Z.B. Dong, and W.W. Zhou, *Effects of thickness on superconducting properties and structures of y2o3/bzo-doped mod-ybco films*. Chinese Physics B, 2015. **24**(5): p. 5.
22. Matsui, H., M. Sohma, I. Yamaguchi, T. Manabe, and T. Kumagai, *Partial substitution of rare-earth ions for yttrium through multi-layer precursors in the yba2cu3o7 films grown by fluorine-free metal organic deposition*. Physics Procedia, 2012. **36**: p. 1643-1648.
23. Kimura, K., Hironaga, R. ; Nakamura, T. ; Takahashi, Y. ; Koizumi, T. ; Hasegawa, T. ; Higashikawa, K. ; Inoue, M. ; Kiss, T. ; Yoshizumi, M. ; Izumi, T. ; Shiohara, Y., *Development of rebco coated conductors by tfa-mod method with high properties in magnetic fields*. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2015. **25**(3).

5 Estrategias para aumentar el grosor en las capas superconductoras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO); uso de aditivos

5.1 Uso de aditivos

El uso de aditivos, que trataremos en este capítulo, es una alternativa a las otras estrategias propuestas para aumentar el grosor de las capas superconductoras de YBCO con el objetivo de incrementar la capacidad de transportar altas corrientes (I_c). Para ello es importante tener un buen conocimiento del papel que dichos aditivos realizaran en la solución metalorgánica y de la adaptación de las condiciones del método de deposición, la pirólisis y el proceso de crecimiento. Debemos decir que en el momento que se realizó esta Tesis, los mayores grosores de capa que se obtenían con aditivos en una única deposición eran de $0.8\mu\text{m}$ [1], siendo aun en la actualidad un objetivo prioritario y no resuelto globalmente. Este capítulo pretende, mediante la vía de la descomposición metalorgánica (MOD), usándose los precursores de trifluoroacetato (TFA) de los distintos metales como sales de partida de la

solución anhidra de YBCO, hacer un estudio de distintos aditivos con el fin de encontrar el aditivo apropiado para conseguir capas más gruesas. A continuación se han optimizado las condiciones de deposición y pirólisis sin modificar el crecimiento. Partiendo de la solución precursora de YBCO anhidra (capítulo 2, apartado 2.1.2.2) se escogieron dos grupos de aditivos, compuestos orgánicos simples con distintos grupos funcionales y compuestos poliméricos. Factores a tener en cuenta son, la reactividad de los aditivos con el TFA y la influencia de estos en las distintas etapas del proceso. Esto implica cambios de viscosidad y solubilidad de las soluciones así como variaciones del proceso térmico de la pirólisis.

5.1.1 Estudio de aditivos con distintos grupos funcionales

En este estudio en particular se han utilizado aditivos orgánicos con el objetivo de aumentar el grosor de las capas. Se estudió la influencia especialmente en el incremento de viscosidad de la solución. Los aditivos aquí escogidos presentan grupos funcionales como hidroxilo (R-OH), éter (R-O-R'), carboxilo (R-COOH) o amino (R-NH₂) que coordinan con los metales por sus correspondientes átomos de oxígeno o nitrógeno. En particular los aditivos estudiados fueron: diglimer o dietilenglicol dimetil éter (1-metoxi-2-(2-metoxietoxi) etano), dietilenglicol o éter de glicol (DEG) (2-(2-Hidroxietoxi)etan-1-ol), trietilenglicol o triglicol (TEG) (2-[2-(2-Hidroxietoxi)etoxi]etanol), etilendiamina, dietanolamina (DEA) (2,2'-Iminodietanol), trietanolamina (TEA) (2,2',2''-Nitrilotrietanol), tetrametiletilendiamina (TMEDA) (N,N,N',N'-Tetrametiletano-1,2-diamina), glicina (ácido 2-aminoetanoico) y ácido glicólico o hidroxiaético. En la figura 5-1 se puede ver un esquema de los distintos aditivos utilizados.

La forma en cómo se prepararon las distintas soluciones dependió de si el aditivo era un líquido o un sólido a temperatura ambiente.

Líquidos: para el estudio de los aditivos líquidos a temperatura ambiente se trabajó con un 10% de porcentaje en volumen (ecuación 5-1).

$$\text{Porcentaje en Volumen} = \left(\frac{\text{volumen soluto}}{\text{volumen solución}} \right) * 100\% \quad \text{Ec. 5 - 1}$$

La preparación fue la siguiente: en un vial en atmósfera inerte se introducen 2ml de la solución YBCO anhidra 1.5M y a continuación se pasa nitrógeno gas para evaporar parte de la solución. A un matraz aforado de 2ml que contiene la cantidad de aditivo correspondiente a un 10% en

volumen (0.2ml) se adiciona la solución anterior. Se añade la cantidad necesaria de disolvente hasta enrasar el matraz aforado. La solución resultante se almacena bajo atmósfera inerte.

Sólidos: para el estudio de los aditivos sólidos a temperatura ambiente se trabajó con un 10% en peso añadido. La preparación fue la siguiente: se pesa en la balanza analítica un vial con su tapón, a continuación se añaden 2ml de YBCO y se vuelve a realizar la pesada. La diferencia es el peso del YBCO sobre el cual se calcula un 10% del aditivo que se añade a la solución. De este modo hablamos de peso añadido y no de concentración porcentual en peso.

Algunos de los aditivos propuestos (figura 5-1) fueron descartados directamente, la etilendiamina reaccionó violentamente generándose humo y calentándose el matraz, la solución cambió a un color negro. Algo parecido sucedió con el TMEDA formándose un precipitado de color azul. El ácido glicólico también reaccionó formando un precipitado verde y la glicina no se disolvió bien. Los primeros resultados nos indicaron que los compuestos que contienen más de un átomo de nitrógeno (como la etilendiamina o el TMEDA) o que tienen ambas funciones (grupo amino y carboxilo) no son compatibles con la solución anhidra precursora de TFA en nuestras condiciones de preparación. El DEA se calentó ligeramente pero se obtuvo una disolución homogénea libre de precipitados. Para el caso del diglime, el DEG, TEG y el TEA se obtuvieron soluciones estables sin cambios de color ni precipitados.

ADITIVOS CON DISTINTOS GRUPOS FUNCIONALES

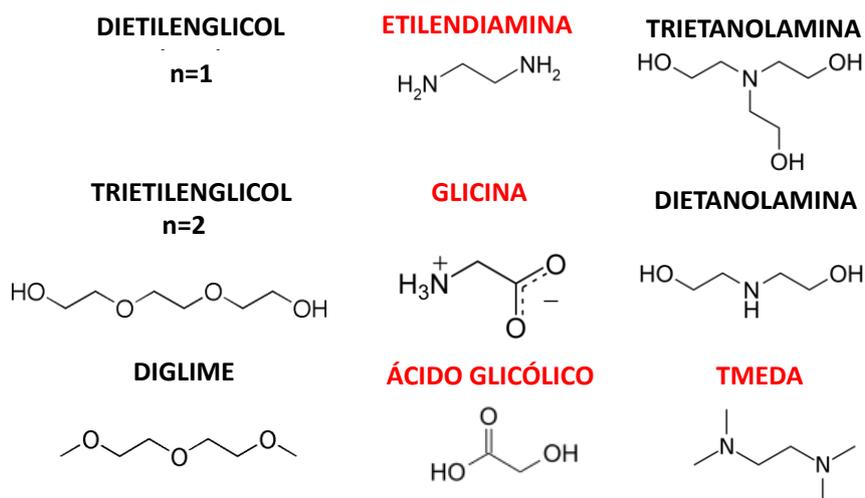


Figura 5-1 Esquema de los aditivos con distintos grupos funcionales, que se probaron con la solución precursora de YBCO anhidra para aumentar la viscosidad. En rojo los aditivos que no funcionaron

DEG y el TEG: para estos dos aditivos se prepararon soluciones con un 5% y 8% en volumen para el caso del TEG y un 8% en volumen en el caso del DEG. Para el TEG se aplicó inicialmente el tratamiento térmico de pirólisis descrito en la figura 5-2. $P_{O_2}=1\text{bar}$

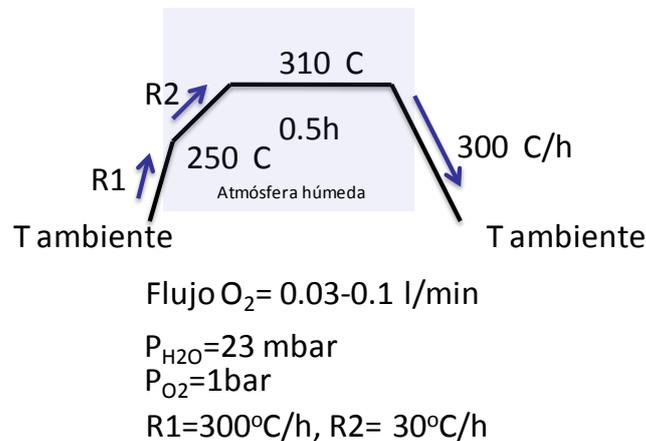


Figura 5-2 Tratamiento térmico de la pirólisis usado cuando la solución precursora de YBCO tiene aditivos

Con el objetivo de minimizar la formación de grietas y otras inhomogeneidades, se utilizó una segunda rampa R2 muy lenta ($30^\circ/\text{h}$). Sin embargo, como se puede observar en las imágenes del OM de la figura 5-3, las capas después de pirólisis presentaban grietas.

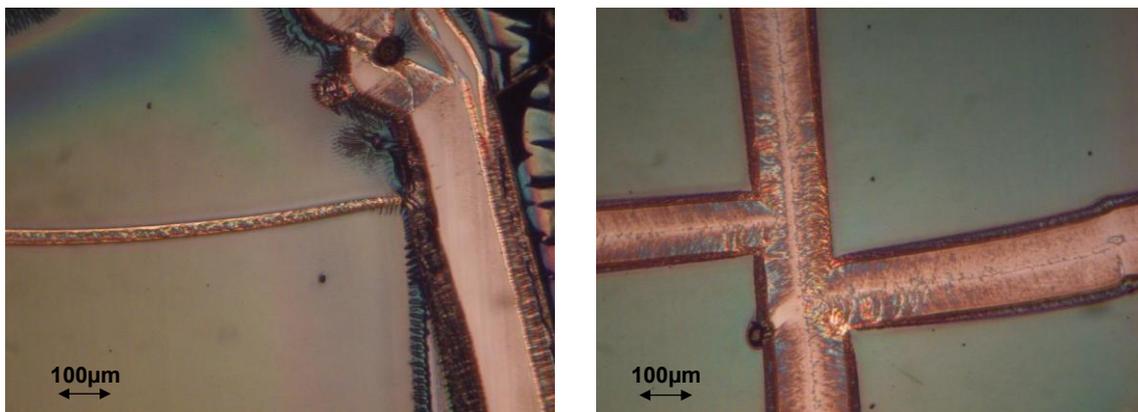


Figura 5-3 Imágenes del OM de dos muestras distintas, después del proceso de pirólisis con la solución anhidra y un 5% en volumen de TEG

Entonces se decidió trabajar con rampas aún más lentas que permitieran la relajación de la tensión acumulada durante la compactación y descomposición. Pero usando un proceso de pirólisis mucho más lento (entre 200°C y 250°C a $3^\circ/\text{h}$) tanto para el caso del DEG como del TEG el resultado fue el mismo, capas con grietas o con rugosidades. Sólo una sola muestra

sintetizada con DEG dio una capa homogénea después de pirólisis, que después del crecimiento presentó malas prestaciones superconductoras.

TEA: el TEA es un líquido de color amarillo soluble en agua, metanol y acetona que presenta una viscosidad de 711mPa*s a temperatura ambiente (22°C). La figura 5-4 representa los valores de viscosidad en función del % en volumen de aditivo que se añade a la solución precursora de YBCO. La introducción de distintas cantidades de TEA en la solución precursora de YBCO solo produce aumentos importantes en viscosidad y, en consecuencia en grosor, a partir de cantidades superiores a un 30% en volumen. Sin embargo, dichos valores altos de viscosidad (> 30 mPa*s) dificultan notablemente la obtención de una deposición homogénea.

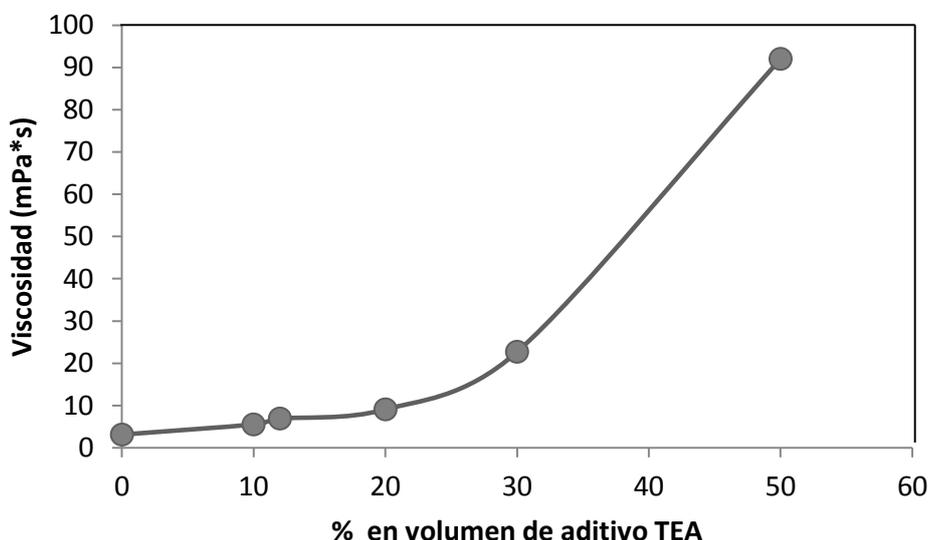


Figura 5-4 Representación gráfica de la viscosidad en función del % en volumen de aditivo que se añade a la solución precursora de YBCO

Utilizando soluciones con un 10-20-30 y 50% en volumen de aditivo, depositadas por spin coating y con el tratamiento térmico de pirólisis descrito en la figura 5-2 y un flujo de oxígeno de 0.03 l/min se obtuvieron capas inhomogéneas, en la mayoría de los casos, como se ilustra en las imágenes del OM (figura 5-5). Al ir aumentando el % en volumen de aditivo, después del crecimiento (se realizó el tratamiento térmico del capítulo 2, figura 2-14, temperatura de crecimiento 795°C y $P_{H_2O}=7\text{mbar}$), aparecieron orientaciones de cristales no deseadas como nucleaciones con planos ab perpendiculares al sustrato (observados por SEM, figura 5-6) y consecuentemente disminuyó la densidad de corriente crítica (J_c) con valores de $J_c < 0.5 \text{ MA/cm}^2$ a 77K.

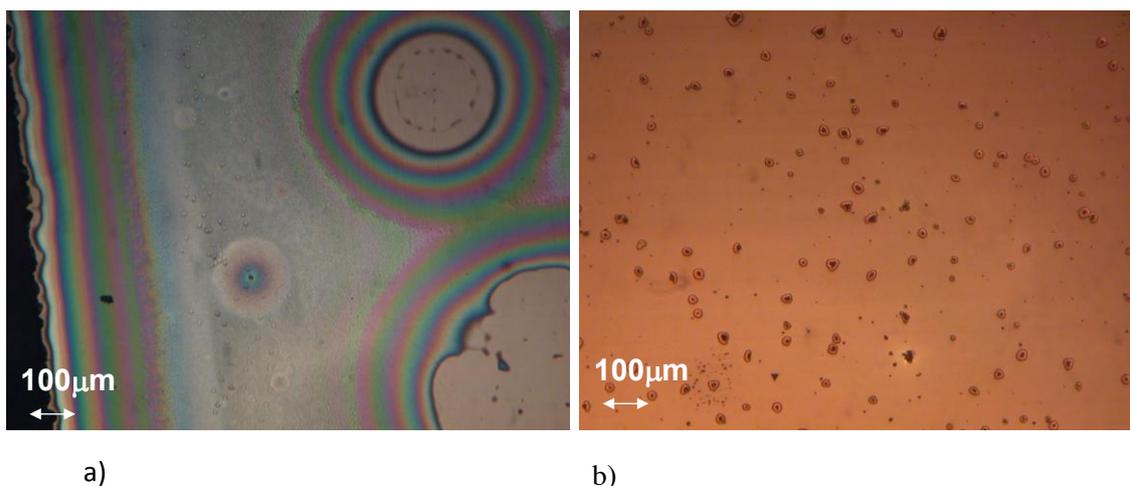


Figura 5-5 Imágenes del OM de 2 muestras distintas, después de pirólisis con la solución anhidra a) 30% en volumen de TEA, b) 50% en volumen de TEA

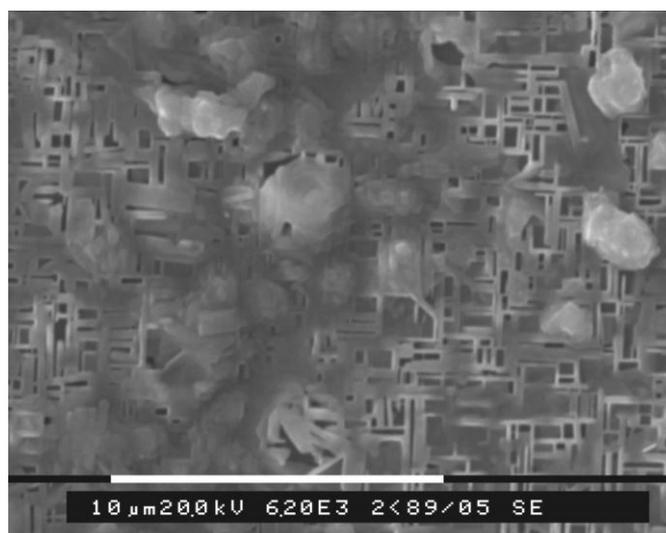


Figura 5-6 Imagen de SEM de una capa crecida con la solución anhidra TFA-50% en volumen de TEA a una temperatura de 795°C

Por otra parte no se observó un aumento de grosor gradual con el incremento de TEA (figura 5-7) y cantidades mayores de aditivo producían soluciones difíciles de depositar. Con los resultados obtenidos se descartó el TEA como aditivo para incrementar el grosor de las capas sintetizadas a partir de la solución anhidra de TFA y por ello se pasó al estudio de compuestos poliméricos.

Figura 5-8 Esquema de los aditivos poliméricos, que se probaron con la solución precursora de YBCO anhidra

El uso de compuestos O-donadores estabilizan las sales de los trifluoroacetatos manteniendo una distribución homogénea de los metales en la solución además de aumentar la viscosidad de las soluciones de TFA sin gelificar. El comportamiento de los polímeros permite crecer capas gruesas de YBCO libres de grietas[2, 3]. Algunos ejemplos de este comportamiento son descritos en capas de zirconiato de titanio (PZT) o capas de BaTiO₃ [4, 5] y capas de YBCO preparadas con PVP[6].

Para determinar el polímero apropiado, en primer lugar se realizó un estudio de las viscosidades. Se midió la viscosidad de la solución anhidra sin polímero, del PEG con peso molecular 1500 y 8000 y del PVP con los pesos moleculares 10000, 55000 y 360000. En todos los casos se utilizó un 10% en peso añadido del aditivo. La manera como se prepararon las soluciones es la misma que la descrita en el apartado 5.1.1. La figura 5-9 muestra los resultados obtenidos de viscosidad. Observando los resultados podemos concluir que el PVP, con elevados valores de viscosidad, es mejor candidato que el PEG para conseguir capas gruesas crecidas de YBCO. Después de los resultados de viscosidad, se realizó el TGA para ambos aditivos. Los resultados se muestran en la figura 5-10. El análisis termogravimétrico se llevó a cabo en condiciones similares a las utilizadas en el proceso de pirólisis. Los resultados muestran que el PVP descompone, en atmósfera de oxígeno, alrededor de 650°C mientras que el PEG ha descompuesto totalmente por debajo de 200°C.

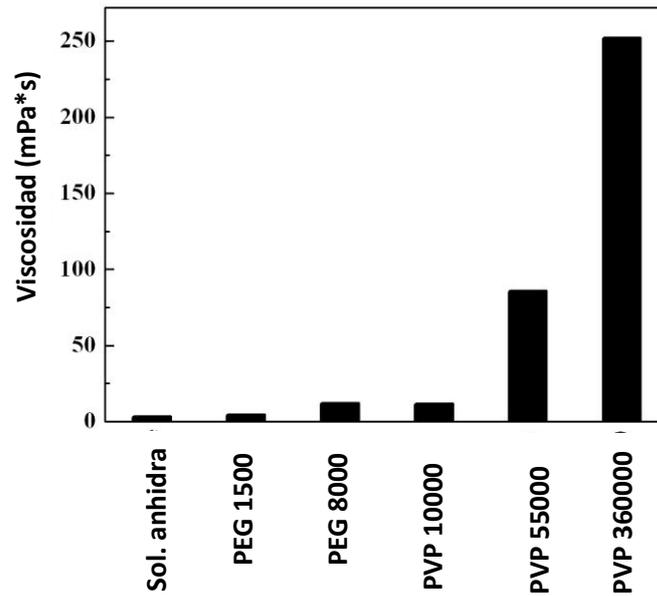


Figura 5-9 Representación de las viscosidades de la solución anhidra con un 10% en peso añadido del PEG y el PVP de distintos pesos moleculares

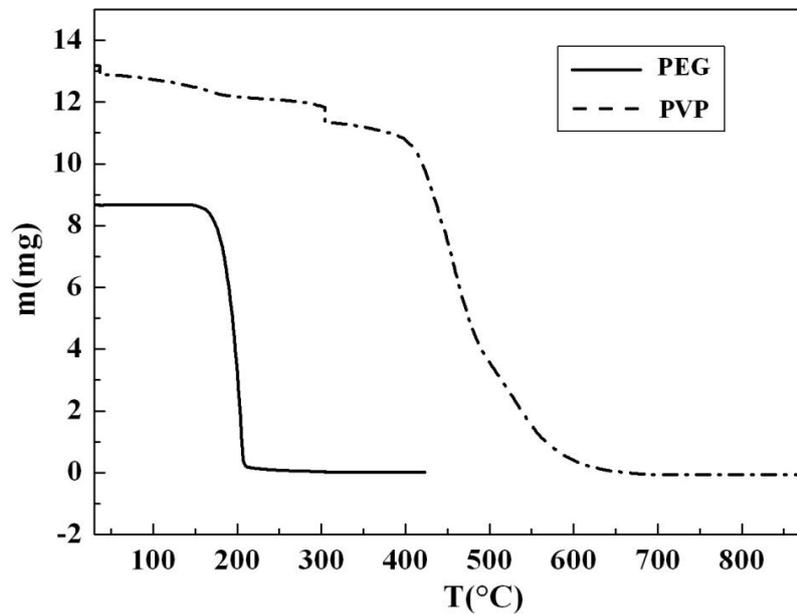


Figura 5-10 TGA del PEG₈₀₀₀ y del PVP₃₆₀₀₀₀ en atmosfera de oxígeno con una rampa de 5°C/min.

Teniendo en cuenta que la temperatura final de descomposición que se utiliza en el tratamiento térmico de las sales de TFA es de 310°C, el uso de un aditivo con mayor

temperatura de descomposición, puede causar inhomogeneidades en la capa de YBCO. Se hizo la prueba y se pirolizó (siguiendo el tratamiento térmico descrito en la figura 5-2) una solución anhidra de YBCO con un 10% de PVP que después se creció (siguiendo el tratamiento térmico de la figura 2-14 del capítulo 2 a una temperatura de 795°C y P_{H_2O} de 7mbar). Los resultados pueden observarse en la figura 5-11 donde la imagen a) es una foto realizada en el OM después de una pirólisis a 310°C y la b) es un SEM después del crecimiento. Estos resultados concuerdan con lo descrito por Kim et al[6] al usar PVP como aditivo. Después de un proceso térmico a 310°C, el PVP aún no ha descompuesto y la imagen del OM es homogénea y con buena apariencia. Es al finalizar el último tratamiento térmico que se puede ver a través del SEM las inhomogeneidades de la capa. Ello es debido a que el polímero acaba su descomposición durante la subida rápida del segundo tratamiento. Por tanto el uso de PVP requiere de un cambio sustancial del proceso de pirólisis a temperaturas más altas que podrían ya estar en conflicto con el inicio de nucleación de la fase de YBCO. Debemos recordar que para que la fase de YBCO nucleee con la orientación del eje c perpendicular al sustrato es importante pasar rápidamente por las temperaturas menores de 770°C (asegurando una nucleación con baja supersaturación) y ello entra en conflicto con temperaturas de descomposición > 500°C.

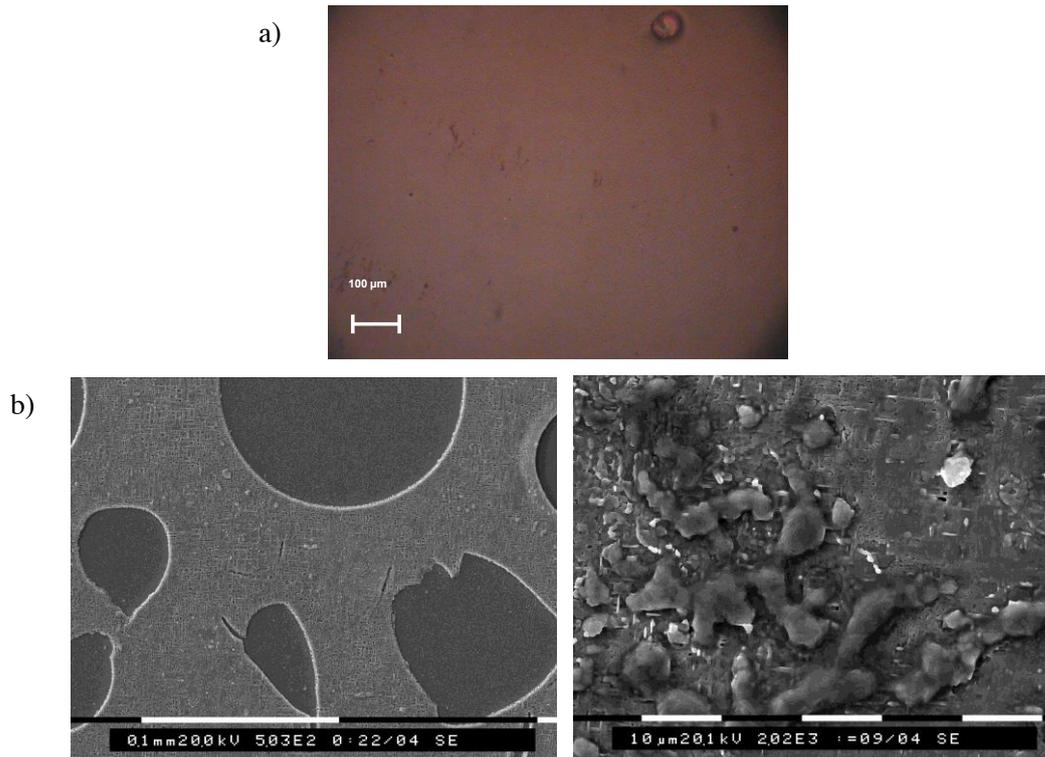


Figura 5-11 Imágenes de una muestra de YBCO pirolizada y crecida a 795°C con un 10% en peso añadido de aditivo de PVP donde se observa a) OM después de pirólisis y b) SEM después de crecimiento

5.1.3 Polietilenglicol (PEG)

5.1.3.1 Análisis de la solución

Medidas de viscosidad; una vez elegido el PEG lo primero que se hizo fue un estudio de las viscosidades. Se midieron las viscosidades de la solución con PEG₁₅₀₀ y PEG₈₀₀₀. Para el primero se usó un porcentaje de 10% y del 25% en peso añadido, mientras que para el segundo se usaron los porcentajes del 10-20-30-40 y 50% en peso añadido. La figura 5-12 muestra los resultados obtenidos para los distintos porcentajes.

Figura 5-12 Representación de la viscosidad en función del % en peso añadido de PEG que se añade a la solución precursora de YBCO anhidra

Entre las dos especies de PEG probadas (la de 1500 y la 8000) se optó por el PEG₈₀₀₀ por presentar unas viscosidades más elevadas. El PEG₈₀₀₀ presenta una viscosidad de 56mPa*s. A medida que el peso molecular del PEG aumenta, la viscosidad también lo hace. Este aumento de la viscosidad no es lineal con la cantidad de PEG y depende del peso molecular del polímero. Se realizaron medidas de viscosidad a lo largo de varias semanas y se pudo constatar que las soluciones anhidras con distintos porcentajes peso añadido de PEG se mantienen estables con el tiempo.

Caracterizada la solución precursora de TFA anhidra con distintos % de peso añadido de PEG mediante medidas de viscosidad, se pasó a realizar la caracterización por IR y TGA para entender mejor el mecanismo de descomposición de los precursores de TFA con el aditivo. Primero se analizó la descomposición del PEG₈₀₀₀ (figura 5-10), tal como se ha comentado anteriormente.

5.1.3.2 Estudio de la descomposición de la solución

Análisis de TGA/DTA: todas las medidas realizadas con estas técnicas han analizado la solución una vez ha sido evaporada, por lo que se ha estudiado el polvo de los TFA de los distintos metales. En ninguno de los casos son medidas de las capas, metodología que actualmente realiza el grupo donde se ha desarrollado esta Tesis [7]. La descomposición del PEG₈₀₀₀

observada es simple, sucede en un solo paso y finaliza antes de los 210°C (figura 5-10). En el capítulo 3, se representa el TGA/DTA de los TFA de la solución anhidra. Si se compara con la del TFA con el PEG como aditivo (figura 7-13) se puede concluir que inicialmente hay picos endotérmicos debidos al proceso de secado comprendidos entre 50-180°C y a continuación hay picos exotérmicos asociados a la descomposición de los precursores

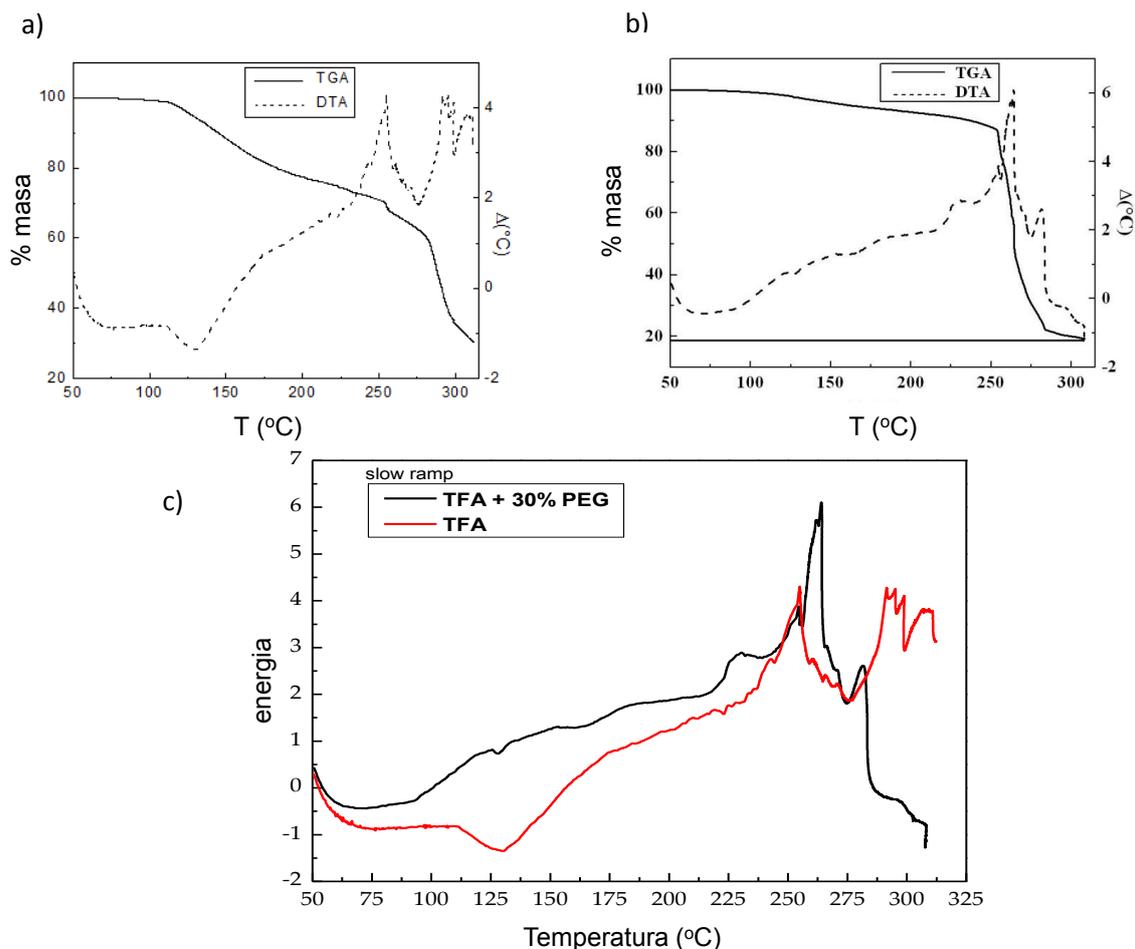


Figura 5-13 a) TGA y DTA del gel de la solución precursora anhidra de YBCO, b) TGA y DTA de la solución precursora anhidra de YBCO con el aditivo PEG₈₀₀₀ y c) DTA de a y b superpuesto. Todo ello bajo las mismas condiciones (300°C/h de 50-250°C y 30°C/h entre 250-310°C)

La primera variación entre ambas soluciones se encuentra en el proceso de secado (entre los 50-180°C). Para el caso del TFA-30%PEG (porcentaje en peso añadido) la pérdida de peso (<7%) es menor que para el TFA (aproximadamente un 20%). Esto indica que el TFA-PEG presenta menor contenido en agua que el TFA. La segunda variación se encuentra en el rango de temperaturas comprendido entre 250-280°C donde el TFA-PEG tiene una disminución drástica de peso (un total del 65%) comparado con un 10% que presenta la solución de TFA. Esto nos

hace creer que la adición del PEG a la solución anhidra del TFA juega un papel importante en anticipar el proceso de descomposición y provocarla en un intervalo pequeño de temperatura ayudando a obtener unas capas crecidas homogéneas. Las características de los resultados de los análisis de TGA se recogen en la tabla 5-1 junto con los resultados del IR, que se describen a continuación. Aun así, la descomposición total del TFA+PEG no termina hasta 310°C, coincidiendo con los resultados de la solución anhidra de TFA.

TFA SOLUTION	TGA curve (slow ramp)		DTA curve	TFA absorption band (slow ramp)
	Temperature (°C)	Mass loss		
Without PEG	50-115	2%	-	no evidence of decomposition
	115-180	18%	-	
	180-250	10%	+ (no peak)	no more IR signal at 280°C idem than at 280°C
	250-280	10%	+ (1 peak)	
280-310	30%	+ (2 peaks)		
With PEG	50-115	2%	-	no evidence of decomposition
	115-180	5%	nothing	
	180-250	5%	+	T=280°C very small IR band total decomposition of the TFA
	250-280	65%	+ (2 peaks)	
	280-310	4%	+	

Tabla 5-1 Resumen de los resultados de TGA /TDA y del IR para la solución anhidra de los TFA y la solución anhidra TFA-30%PEG (porcentaje en peso añadido)

Análisis de IR; en esta técnica, la capa de solución depositada encima de LAO, se va introduciendo y sacando del horno tantas veces como sea necesario hasta ver la desaparición de la banda correspondiente al grupo carboxilo. Se siguió la descomposición de la solución anhidra TFA y la anhidra TFA-PEG para comparar los resultados obtenidos en ambas. Los resultados se pueden observar en la figura 5-14.

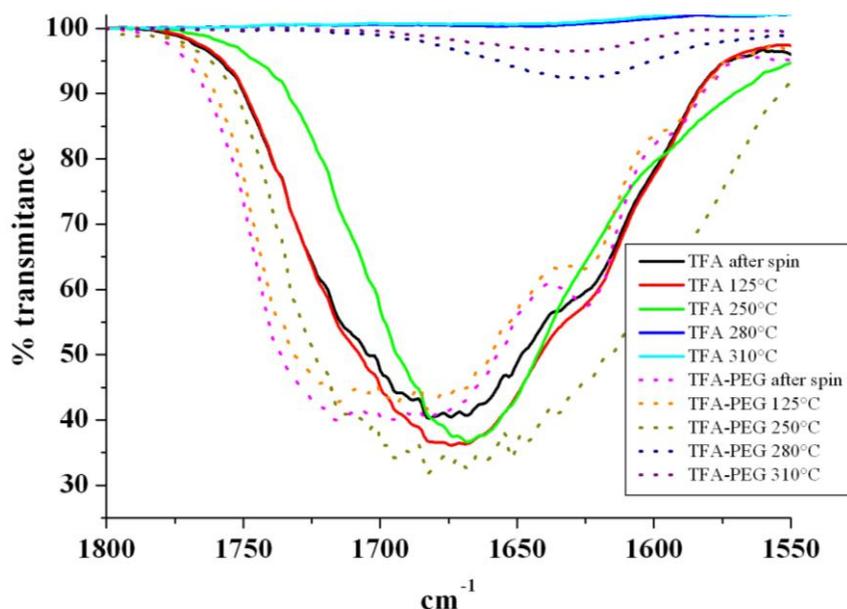


Figura 5-14 IR de las soluciones de TFA y del TFA-PEG a distintas temperaturas

El comportamiento es similar para las dos soluciones. A 310°C la descomposición se ha completado en los dos casos. Para finalizar este estudio se normalizaron los resultados de la transmitancia obtenidos por el IR para la solución de TFA y la de TFA-PEG a 310°C en función del tiempo. La figura 5-15 muestra los resultados obtenidos.

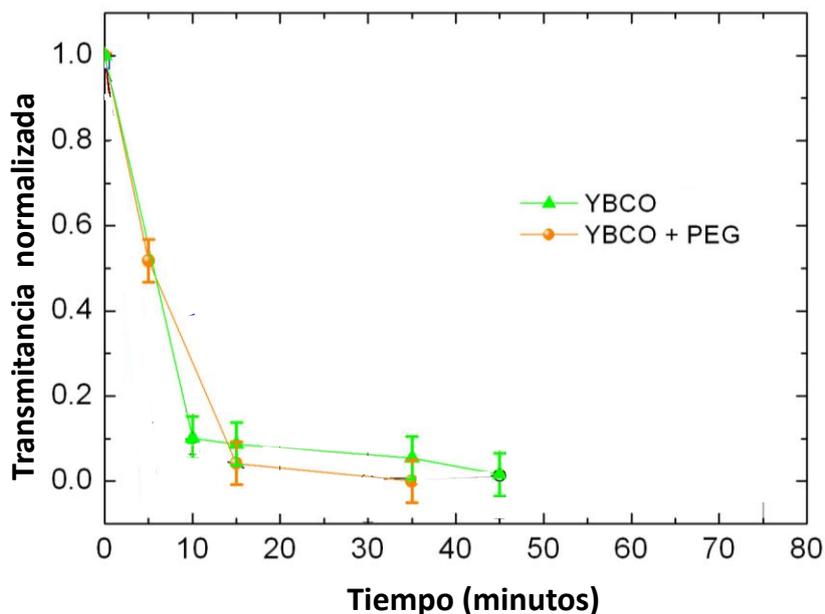


Figura 5-15 transmitancia normalizada en función del tiempo para el TFA y el TFA-PEG a 310°C

Aunque la descomposición de la solución anhidra de TFA y la del TFA-PEG es muy similar, con aditivo es ligeramente más corta, reduciéndose 10 minutos el tiempo de descomposición a 310°C.

Resumiendo, los análisis de TGA/TDA y de IR muestran la influencia del aditivo cuando se utiliza en la solución anhidra de los TFA. El tiempo de descomposición se reduce y la pérdida más importante de peso sucede en un rango más corto de temperatura manteniéndose la homogeneidad de la capa. Esto indica que probablemente en la adición de PEG, los oxígenos donadores de los ligandos en la estructura polimérica juega un papel coordinador de los metales en la solución precursora anhidra.

5.1.3.3 Análisis del tratamiento térmico

Proceso de deposición y pirólisis; la deposición se ha realizado por spin-coating. Se han depositado las soluciones con los distintos porcentajes en peso añadido de aditivo (5-10-20-30-40 y 50%) sobre sustratos de LAO (001) de dimensiones 5*5mm. La pirólisis se realizó siguiendo el perfil térmico descrito en la figura 5-2 y con un flujo de oxígeno de 0.03 l/min en prácticamente todos los casos salvo algunos que se realizaron a 0.05l/min. La figura 5-16 representa la dependencia del grosor de capas después de la pirólisis y del crecimiento con una cantidad de PEG₈₀₀₀ comprendida entre un 0-40% en peso añadido. Si se quiere conseguir capas gruesas crecidas de YBCO el parámetro clave es la viscosidad. Teniendo en cuenta que la solución precursora anhidra presenta un grosor después de crecimiento de 300nm, con el TFA-PEG₈₀₀₀ con un porcentaje en peso añadido del 40% se llega a un grosor aproximado de 800nm sin ninguna modificación en la deposición ni en el tratamiento térmico. Se puede ver que en todas las capas sintetizadas a partir de la solución anhidra con el PEG₈₀₀₀ tienen una reducción del 50% del grosor cuando se pasa de la capa pirolizada a la crecida, muy parecido a lo que sucede en las capas obtenidas con la solución anhidra que no contiene aditivo. Este resultado nos hace creer que el PEG₈₀₀₀ no modifica la porosidad de las capas después de la pirólisis [8, 9]. Con una cantidad de aditivo del 30% en peso añadido la capa después de pirolizar presenta un grosor de aproximadamente 1200nm, valor que se convierte después del crecimiento en 600nm aproximadamente. Nótese que el incremento de viscosidad así como de grosor es más rápido entre el 0%-20% en peso añadido. A partir del 30% en peso añadido el incremento es más lento, tendiendo a la saturación del grosor a partir del 40% en peso añadido de aditivo.

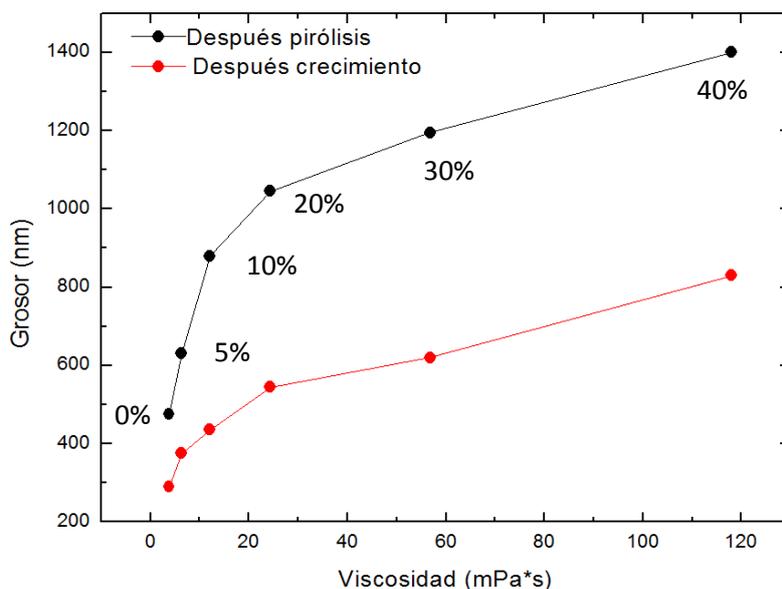


Figura 5-16 Representación del grosor obtenido de la solución anhidra TFA-PEG₈₀₀₀ después de pirólisis y de crecimiento frente a la viscosidad.

De los distintos porcentajes de aditivos pirolizados, con la solución anhidra TFA-30%PEG₈₀₀₀ (porcentaje en peso añadido) se obtienen capas homogéneas, sin rugosidades ni grietas, lo cual nos indica que el proceso térmico que se les ha aplicado es óptimo para su descomposición. En la figura 5-17a se puede ver una imagen del OM de una capa pirolizada con la solución anhidra TFA-PEG 30% (porcentaje en peso añadido). Lo mismo sucede con las capas pirolizadas con la solución anhidra TFA-40%PEG₈₀₀₀ (porcentaje en peso añadido) (figura 5-17b).

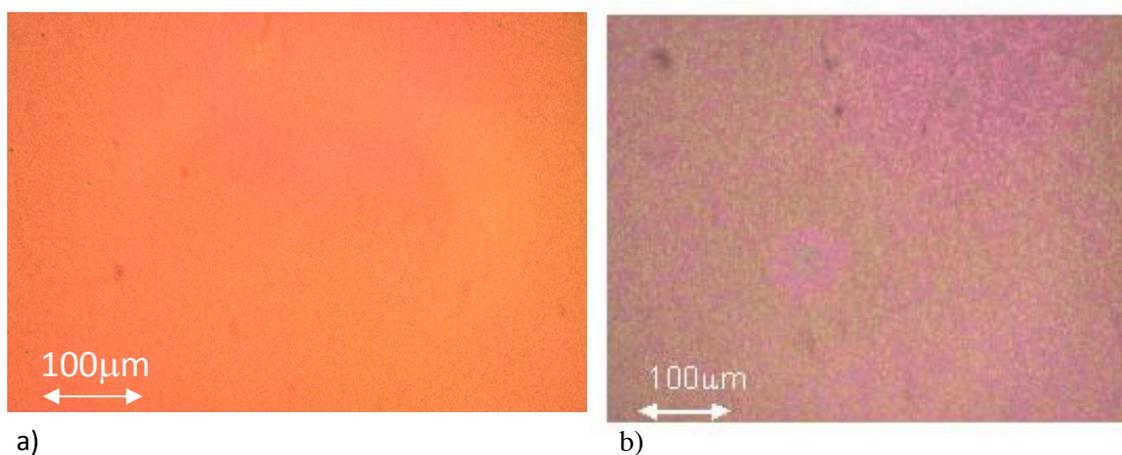


Figura 5-17 Imágenes de OM de una capa pirolizada con a) solución anhidra TFA-30%PEG₈₀₀₀ y b) solución anhidra TFA-40%PEG₈₀₀₀ (porcentajes en peso añadido)

Sin embargo cuando la capa pirolizada procede de una solución TFA-50%PEG₈₀₀₀ (porcentaje en peso añadido) se obtienen grietas e inhomogeneidades después del primer tratamiento térmico tal como se puede observar en la figura 5-18, lo que nos indica un límite superior de uso.

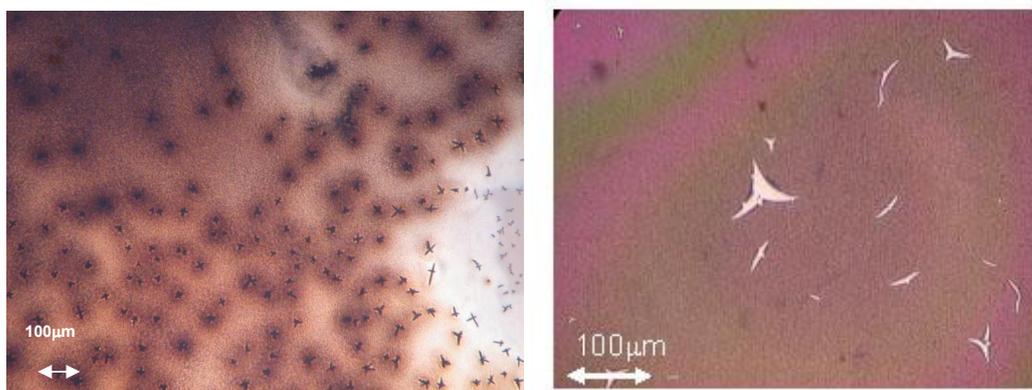


Figura 5-18 Imágenes de OM de capas pirolizadas con solución anhidra TFA-50%PEG₈₀₀₀ (porcentaje en peso añadido)

Se puede concluir, que después de la pirólisis es posible conseguir capas homogéneas de hasta 750/800nm aproximadamente con la solución anhidra TFA-40%PEG₈₀₀₀ (porcentaje en peso añadido).

Proceso de crecimiento: el tratamiento térmico de crecimiento usado ha sido el mismo que para la solución anhidra sin aditivos, descrito en el capítulo 2 figura 2-14 a una temperatura de 795°C y $P_{H_2O} = 7$ mbar.

Caracterización estructural: el diagrama de Rayos X tipo θ -2 θ representado en la figura 5-19 muestra los picos de Bragg (00l) de la fase YBCO y (00l) del sustrato de LAO. El YBCO, crecido con la solución anhidra TFA-30%PEG₈₀₀₀(porcentaje en peso añadido), presenta crecimiento epitaxial en la dirección (00l). Se observan impurezas, presencia de pequeñas cantidades de fases intermedias. El valor de $\Delta\omega = 0.56^\circ$ (curva rocking) para la reflexión (005) proporciona información acerca del grado de desorientación fuera del plano que presenta la capa. Este valor se mantiene constante para todas las capas con los distintos % de PEG. Existe una relación lineal entre la intensidad de los picos de Bragg (00l) de la fase YBCO y el grosor de las capas, tal como se muestra en la figura 5-20.

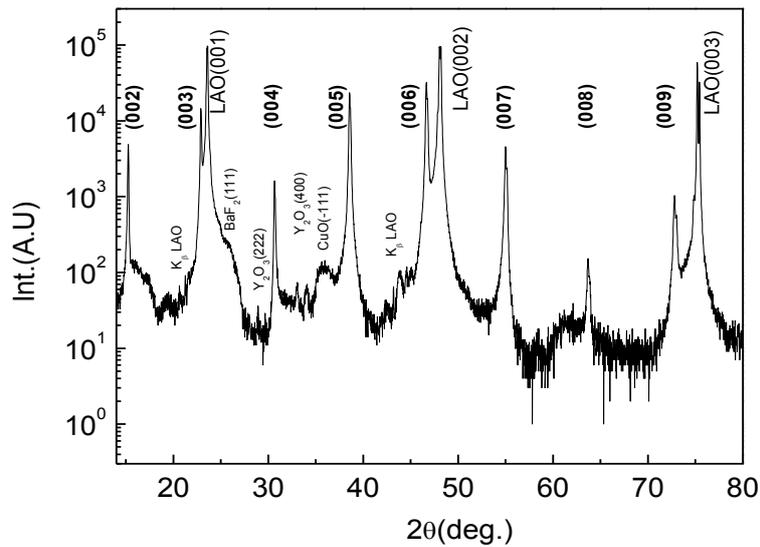


Figura 5-19 Diagrama de Rayos X tipo θ - 2θ de una capa crecida de YBCO sobre un sustrato de LAO con la solución anhidra TFA-30%PEG₈₀₀₀ (porcentaje en peso añadido)

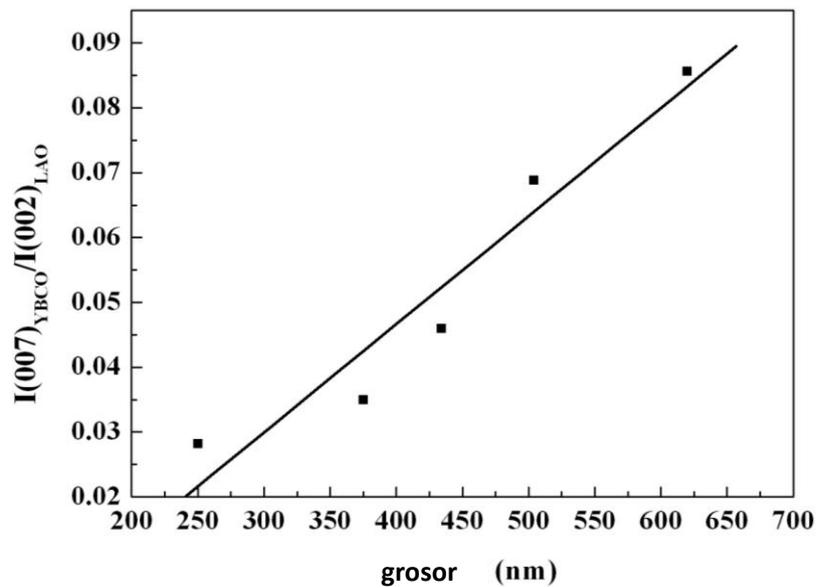


Figura 5-20 Intensidad en la DRX de la orientación (007) de YBCO normalizado a la intensidad de la orientación (002) del LAO en función del grosor de las capas

Caracterización morfológica: las muestras crecidas con la solución anhidra TFA-30%PEG₈₀₀₀ (porcentaje en peso añadido) presentan una superficie homogénea, con baja porosidad la cual se encuentra uniformemente distribuida como se muestra en la figura 5-21.

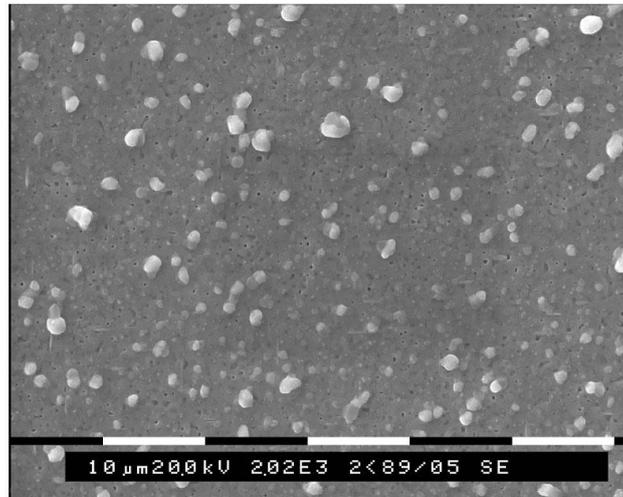


Figura 5-21 Imagen de SEM representativa de una capa crecida con la solución anhidra TFA-30%PEG₈₀₀₀ (porcentaje en peso añadido) a 795°C

Las muestras pirolizadas con la solución anhidra TFA-50%PEG₈₀₀₀ (porcentaje en peso añadido) ya no se crecieron por su mal aspecto después del primer tratamiento térmico. Las crecidas con la solución anhidra TFA-40%PEG₈₀₀₀ (porcentaje en peso añadido) que presentaban un aspecto homogéneo después de la pirólisis no dieron buenos resultados después del crecimiento. Todas ellas presentaron el mismo aspecto después de ser crecidas. La figura 5-22 muestra dos ejemplos de dos capas distintas que se obtuvieron con la solución anhidra TFA-40%PEG₈₀₀₀ (porcentaje en peso añadido).

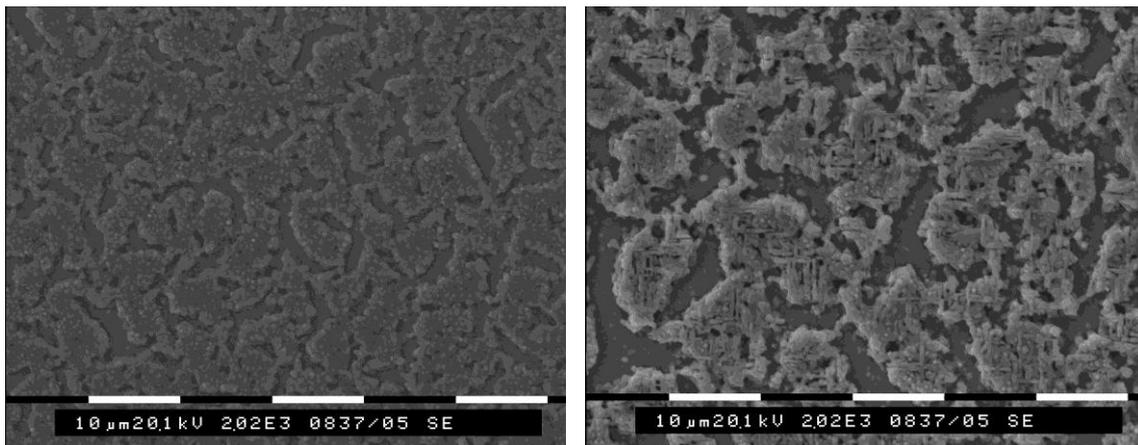


Figura 5-22 Imágenes de SEM representativas de dos capas crecidas con la solución anhidra TFA-40%PEG₈₀₀₀ (porcentaje en peso añadido) en la que se pueden observar granos orientados con los planos ab perpendiculares al sustrato

Como se puede ver en las imágenes anteriores, las capas no son homogéneas ni continuas. Se puede observar la existencia de granos orientados con los planos ab perpendiculares al sustrato. Esto nos indica que se debería modificar el proceso térmico y estudiar los distintos parámetros que intervienen (rampas de temperatura, temperatura de crecimiento, flujo de gas, P_{H_2O} ...).

Caracterización superconductoras; se midió la densidad de corriente crítica para las capas crecidas con los % de peso añadido de PEG comprendidos entre 5 y 30%, dado que a 40% la capa crecida ya no es continua. Se estudió la influencia de la cantidad de polímero añadido a la solución precursora anhidra de YBCO en el valor de la J_c de las capas de YBCO. En la figura 5-23 se puede ver como el valor de densidad de corriente crítica (J_c) se mantiene hasta capas que tienen un grosor de 600nm por lo que se puede decir que se conservan las propiedades superconductoras sin tener que cambiar el proceso térmico de crecimiento. Se obtuvieron valores de $J_c=1.5-2 \text{ MA/cm}^2$ constantes para capas de hasta 600nm de grosor y por tanto podemos concluir que con el uso de 30% en peso añadido de PEG se consigue aumentar el grosor en un factor 2 manteniendo las prestaciones superconductoras.

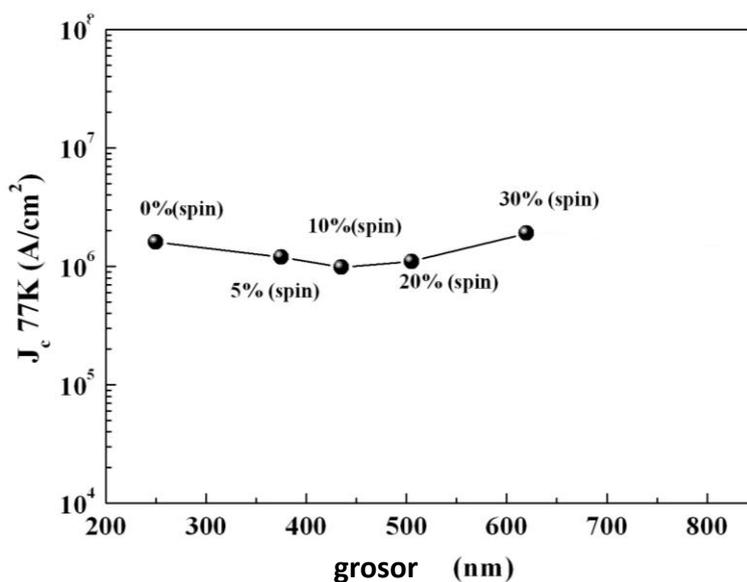


Figura 5-23 Dependencia de la densidad de corriente crítica (J_c) con el grosor, de las capas de YBCO obtenidas con distintas soluciones de TFA-PEG₈₀₀₀

En la figura 5-24 se representa la corriente I_c en función del grosor de las capas. Podemos concluir que hemos podido llegar hasta una I_c de aproximadamente 120 A/(cm-w) con una muestra de 600nm de grosor.

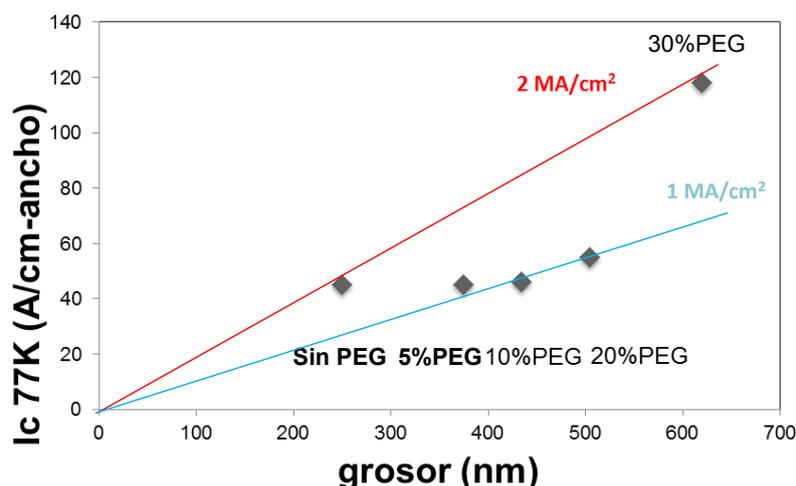


Figura 5-24 Dependencia de la corriente (I_c) con el grosor, de las capas de YBCO obtenidas con distintas soluciones de TFA-PEG₈₀₀₀

Actualmente las capas crecidas con la solución anhidra presenta unos valores de $J_c=3-4$ MA/cm². Este estudio con el aditivo PEG debería repetirse con dichas soluciones, para confirmar que las prestaciones superconductoras se mantienen con el aumento de grosor.

5.2 Resumen, conclusiones y actualidad de las soluciones precursoras de YBCO con aditivos

5.2.1 Resumen y conclusiones

En este capítulo se ha descrito la síntesis de una solución precursora de YBCO a la cual se le han añadido distintos aditivos para aumentar el grosor de las capas de YBCO crecidas. Se escogieron dos grupos de aditivos, compuestos simples con distintos grupos funcionales y compuestos poliméricos. Se ha tenido en cuenta, por un lado, la reactividad de los aditivos con el TFA y, por el otro, la influencia de los reactivos en el proceso.

Del primer grupo de aditivos, aquellos con distintos grupos funcionales, se usaron grupos funcionales como hidroxilo (R-OH), éter (R-O-R'), carboxilo (R-COOH) o amino (R-NH₂) que interaccionan con los metales con sus correspondientes átomos de oxígeno o nitrógeno. De todos ellos se depositaron y crecieron capas con el **DEG**, **TEG** y TEA. Para los dos primeros aditivos se prepararon soluciones con un 5% y 8% en volumen para el caso del TEG y un 8% volumen en el caso del DEG. En ambos casos se obtuvieron **capas con grietas** después del proceso de pirólisis, aun cuando las rampas del tratamiento térmico se disminuyeron. Puesto que el **TEA** presenta una viscosidad alta de **711mPa*s** a temperatura ambiente (22°C), se prepararon soluciones con un 10-20-30 y 50% en volumen de aditivo, se depositaron por la técnica de spin coating y en todas ellas se realizó el mismo tratamiento térmico de pirólisis. Como resultado se obtuvieron imágenes por OM después de la pirólisis que ya no presentaban un buen aspecto y, como consecuencia, **capas con malas prestaciones superconductoras**. Al ir aumentando el % de aditivo nuclearon cristales con orientaciones no deseadas (planos ab perpendiculares al sustrato). Este estudio demostró además que el grosor de las capas obtenidas después del crecimiento no aumenta significativamente. Las capas obtenidas con un 20% y 30% en volumen de aditivo dieron unos grosores aproximadamente de **500nm**. Por todo ello se pensó en cambiar a aditivos poliméricos.

Del segundo grupo de aditivos, los compuesto poliméricos, se estudió el **PEG** y el **PVP**. El uso de compuestos O-donadores estabilizan las sales de los TFA manteniendo una distribución homogénea de los metales en la solución además de aumentar la viscosidad de las soluciones de TFA sin gelificar. Para determinar el polímero apropiado, en primer lugar se realizó un estudio de las viscosidades. Se midió la viscosidad de la solución anhidra sin polímero, del PEG con peso molecular 1500 y 8000 y del PVP con los pesos moleculares 10000, 55000 y 360000. En todos los casos se utilizó un 10% en peso añadido del aditivo. El PVP presenta unos valores de viscosidad mayores que el PEG por lo que parece un mejor candidato para conseguir capas gruesas crecidas de YBCO. Sin embargo, tras los resultados de TGA se observa que el **PVP descompone, en atmosfera de oxígeno, alrededor de 650°C mientras que el PEG ha descompuesto totalmente por debajo de 200°C**. Teniendo en cuenta que la temperatura final de descomposición que se utiliza en los TFA es de 310°C, el uso de un aditivo con mayor temperatura de descomposición, puede causar inhomogeneidades en la capa de YBCO. Para un mayor estudio se eligió el PEG como candidato a ser un buen aditivo. El aditivo elegido para trabajar fue el **PEG₈₀₀₀**, el cual presenta una viscosidad de **56mPa*s**. A medida que el peso molecular del PEG aumenta, la viscosidad también lo hace. Comparando los análisis de

TGA para la solución TFA y para la TFA-30%PEG, la primera variación entre ambas soluciones se encuentra en el proceso de secado (entre los 50-180°C). Para el caso del TFA-30%PEG la pérdida de peso (<7%) es menor que para el TFA (aproximadamente un 20%). Esto indica que la solución TFA-PEG presenta menores contenidos en agua que la solución de TFA. La segunda variación se encuentra en el rango de temperaturas comprendido entre 250-280°C donde el TFA-PEG tiene una disminución drástica de peso (un total del 65%) comparado con un 10% que presenta la solución de TFA. La adición del PEG a la solución anhidra del TFA juega un papel importante en compactar el proceso de descomposición en un intervalo pequeño de temperatura ayudando a obtener unas capas crecidas más homogéneas. Los análisis de IR nos ayudan a confirmar que a 310°C la descomposición se ha completado tanto para la solución de TFA como para la solución de TFA-30%PEG₈₀₀₀. Se depositaron las soluciones con los distintos porcentajes de aditivo (5-10-20-30-40 y 50%) en peso añadido sobre sustratos de LAO. Si se quiere conseguir capas gruesas crecidas de YBCO el parámetro clave es la viscosidad. Con el **TFA-40%PEG₈₀₀₀** se llega a un **grosor aproximado de la capa crecida de 750nm con una sola deposición** y sin ninguna modificación en la deposición ni en el tratamiento térmico. Todas las capas sintetizadas a partir de la solución anhidra con el PEG₈₀₀₀ tienen una reducción del 50% del grosor cuando se pasa de la capa pirolizada a la crecida, muy parecido a lo que sucede a las capas obtenidas con la solución anhidra que no contiene aditivo. Este resultado nos hace creer que el PEG₈₀₀₀ no modifica la porosidad de las capas después de la pirólisis. Con el **TFA-30%PEG₈₀₀₀** la capa después de pirolizar presenta un grosor de aproximadamente **1200nm** y de **600nm** después del crecimiento. Después del crecimiento, las muestras crecidas con la solución anhidra TFA-30%PEG₈₀₀₀ presentan una superficie homogénea, con baja porosidad la cual se encuentra uniformemente distribuida. Las capas depositadas con la solución anhidra TFA-40%PEG₈₀₀₀ no dieron buenos resultados después del crecimiento. Se pueden ver granos orientados en el plano ab perpendiculares al sustrato y las capas no son homogéneas ni continuas. Los mejores resultados se han obtenido con la solución anhidra TFA-30%PEG₈₀₀₀ que presenta crecimiento epitaxial en la dirección (001) aunque presenta algunas impurezas y presencia de fases intermedias. Posee un valor de $\Delta\omega=0.56^\circ$ (curva rocking) para la reflexión (005). Finalmente, para las muestras sintetizadas con la solución TFA-30%PEG₈₀₀₀ se obtienen valores de $J_c=1.5-2*10^6 \text{ A/cm}^2$ para capas de 500-600nm de grosor con una buena reproducibilidad.

5.2.2 Actualidad de la solución precursora de YBCO con aditivos

En este apartado se va a describir cual es la situación actual en el grupo en el que se ha realizado la tesis referente a los aditivos que se añaden a la solución precursora de TFA así como los aditivos con qué se está trabajando actualmente en el área de la superconductividad para aumentar el grosor de las capas delgadas de YBCO.

El estudio de los aditivos y, en particular, el caso del PEG, desarrollado en este capítulo, fue descrito en un artículo publicado durante el primer semestre del 2007 [10]. Desde entonces hasta el momento han pasado ocho años.

En la actualidad, el departamento de materiales superconductores y nanoestructurados a gran escala (como ya se ha mencionado en otros capítulos), trabaja con más de una solución. Mayoritariamente se utilizan las soluciones sin o con bajo contenido en flúor (capítulo 3 apartado 3.3.2). A estas soluciones, generalmente se les añade TEA (un 5% en volumen) para estabilizarlas. Además, se ha observado que con el TEA se puede utilizar una rampa más rápida en la pirólisis para las soluciones con bajo contenido en flúor. Actualmente se utilizan rampas y flujos de oxígeno distintos a los que se usaron en su momento. Al realizarse los análisis de TGA se observó que si se quería trabajar con dicho aditivo sería necesario ir a temperaturas superiores a 310°C. Con las condiciones actuales se obtienen capas después del crecimiento de unos 300nm de grosor con $J_c(77K)=3-4 \text{ MA/cm}^2$ por lo que el TEA es un aditivo que se está usando con fines distintos al de aumentar el grosor de las capas crecidas. También se está utilizando el DEA, con el mismo fin que el TEA. En su momento también fue uno de los aditivos que se estudió pero debido a su baja viscosidad (solución anhidra AN9, de concentración 1.25M, presentaba una viscosidad de 2.12 mPa*s y con un 10% de DEA una viscosidad de 3.25 mPa*s) fue desestimado.

En general, existe una gran variedad de bibliografía en lo que se refiere a la adición de aditivos a los precursores de YBCO con el fin de aumentar el grosor o con el objetivo de estabilizar dicha solución (caso descrito por Dawley, el cual añade DEA para relajar el estrés generado en la capa y con el fin de reducir el tiempo de pirólisis [2]). Hay autores que han trabajado con el PVP, ya sea con el YBCO [6, 11] o en otros materiales [4, 12] consiguiéndose de ese modo capas libres de grietas. Por lo que se refiere al PEG, está descrito el efecto que causa dicho aditivo en otros materiales [13-16]. Sin embargo, en el momento en que se realizó el estudio, no teníamos constancia que se hubiera usado en el crecimiento cristalino de capas superconductoras de YBCO por MOD. Posteriormente al 2007, el PEG de bajo peso molecular

(entre PEG₂₀₀ y PEG₂₀₀₀) , ha sido usado para reducir el estrés durante la pirólisis consiguiéndose por ejemplo, una pirólisis rápida en tan solo 15 minutos con el PEG₂₀₀₀ dando valores de $J_c = 4.5 \text{ MAcm}^{-2}$ a 77K en muestras de 150nm de grosor [11, 17, 18].

Por lo general, la mayoría de los artículos, indican que la introducción de un aditivo puede ayudar a relajar las tensiones generadas en las capas durante el proceso de pirólisis obteniéndose así unas capas lisas, homogéneas y libres de grietas, con mejores propiedades pero sin un aumento significativo del grosor.

5.3 Referencias

1. Martin W. Rupich, D.T.V., Wei Zhang, Thomas Kodenkandath and Xiaoping Li, *Metalorganic deposition of ybco films for second-generation high-temperature superconductor wires*. MRS BULLETIN, 2004. **29**: p. 572.
2. Dawley, J.T., P.G. Clem, T.J. Boyle, L.M. Ottley, D.L. Overmyer, and M.P. Siegal, *Rapid processing method for solution deposited yba2cu3o7-delta thin films*. Physica C-Superconductivity and Its Applications, 2004. **402**(1-2): p. 143-151.
3. Jia, Q.X., T.M. McCleskey, A.K. Burrell, Y. Lin, G.E. Collis, H. Wang, A.D.Q. Li, and S.R. Foltyn, *Polymer-assisted deposition of metal-oxide films*. Nature Materials, 2004. **3**(8): p. 529-532.
4. Takenaka, S. and H. Kozuka, *Sol-gel preparation of single-layer, 0.75 μm thick lead zirconate titanate films from lead nitrate-titanium and zirconium alkoxide solutions containing polyvinylpyrrolidone*. Applied Physics Letters, 2001. **79**(21): p. 3485.
5. Wojtczak, W.A., P. Atanassova, M.J. Hampden-Smith, and E. Duesler, *Synthesis and characterization of polyether adducts of barium and strontium carboxylates and their use in the formation of mtio3films*. Inorganic Chemistry, 1996. **35**(24): p. 6995-7000.
6. Kim, Y.-K., J. Yoo, K. Chung, and J. Ko, *Synthesis of stable precursor solution for mod-processing of ybco coated conductors*. Physica C: Superconductivity and its Applications, 2006. **445-448**: p. 574-577.
7. Roura, P., J. Farjas, H. Eloussifi, L. Carreras, S. Ricart, T. Puig, and X. Obradors, *Thermal analysis of metal organic precursors for functional oxide preparation: Thin films versus powders*. Thermochimica Acta, 2015. **601**: p. 1-8.
8. Gazquez, J., F. Sandiumenge, M. Coll, A. Pomar, N. Mestres, T. Puig, X. Obradors, Y. Kihn, M.J. Casanove, and C. Ballesteros, *Precursor evolution and nucleation mechanism of yba2cu3ox films by tfa metal-organic decomposition*. Chemistry of Materials, 2006. **18**(26): p. 6211-6219.
9. K.Zalamova, N.R., A.Pomar, S.Morlens, T.Puig, J.Gazquez, A-E. Carrillo, F. Sandiumenge, S.Ricart, N.Mestres and X. Obradors, *Smooth stress relief of trifluoroacetate metalorganic solutions for yba2cu3o7 film growth*. Chem. Mater., 2006. **43**: p. 178.
10. Morlens, S., N. Romà, S. Ricart, A. Pomar, T. Puig, and X. Obradors, *Thickness control of solution deposited ybco superconducting films by use of organic polymeric additives*. Journal of Materials Research, 2011. **22**(08): p. 2330-2338.
11. Wang, W.T., G. Li, M.H. Pu, R.P. Sun, H.M. Zhou, Y. Zhang, H. Zhang, Y. Yang, C.H. Cheng, and Y. Zhao, *Chemical solution deposition of ybco thin film by different polymer additives*. Physica C-Superconductivity and Its Applications, 2008. **468**(15-20): p. 1563-1566.
12. HIROMITSU KOZUKA, M.K., TOSHIHIRO HIRANO AND KATSUMI KATAYAMA, *Crack-free, thick ceramic coating films via non-repetitive dip-coating using polyvinylpyrrolidone as stress-relaxing agent*. Journal of Sol-Gel Science and Technology 2000. **19**: p. 205-209.
13. Guo, B., Z. Liu, L. Hong, and H. Jiang, *Sol gel derived photocatalytic porous tio2 thin films*. Surface and Coatings Technology, 2005. **198**(1-3): p. 24-29.
14. Kotani, Y., A. Matsuda, T. Kogure, M. Tatsumisago, and T. Minami, *Effects of addition of poly(ethylene glycol) on the formation of anatase nanocrystals in sio2-tio2gel films with hot water treatment*. Chemistry of Materials, 2001. **13**(6): p. 2144-2149.
15. Matsuda, A., T. Matoda, K. Tadanaga, T. Minami, M. Tatsumisago, and T. Kogure, *Lowering of preparation temperatures of anatase nanocrystals-dispersed coatings via sol-gel process with hot water treatment*. Journal of the American Ceramic Society, 2005. **88**(6): p. 1421-1426.

16. Shuhui Yu, K.Y., a) Santiranjan Shannigrahi, and Francis Tay Eng Hock, *Effects of poly(ethylene glycol) additive molecular weight on the microstructure and properties of sol-gel-derived lead zirconate titanate thin films*. J. Mater. Res, 2003. **18**.
17. Wu, W., F. Feng, K. Shi, W. Zhai, T.M. Qu, R.X. Huang, X. Tang, X.H. Wang, Q.Y. Hu, J.C. Grivel, and Z.H. Han, *A rapid process of $yba_2cu_3o_{7-\delta}$ thin film fabrication using trifluoroacetate metal-organic deposition with polyethylene glycol additive*. Superconductor Science & Technology, 2013. **26**(5): p. 10.
18. Yan, W.W., C.X. Zhang, G.F. Zhang, L.H. Jin, C.S. Li, G. Yan, and Y.F. Lu, *Preparation of ybco superconducting film by chemical solution deposition using a novel copper precursor derived from peg(200) and sucrose*. Rare Metal Materials and Engineering, 2011. **40**: p. 346-349.

6 Estrategias para aumentar el grosor en las capas superconductoras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO); Dip Coating

6.1 Variación de la velocidad del recubrimiento por inmersión (Dip Coating) en la deposición de la solución de YBCO

En la mayoría de los experimentos que se han realizado en esta Tesis se ha utilizado como técnica de deposición el plato rotatorio (spin coating) descrita en el capítulo 3 apartado 3.2.2.2. En el capítulo 4 se han tratado las posibles modificaciones de la velocidad del plato rotatorio para intentar aumentar el grosor de las capas superconductoras de YBCO. Cuando se quiere escalar a nivel industrial los resultados obtenidos en un laboratorio, el spin coating, no puede ser la técnica de deposición utilizada. Con la idea de usar una técnica que pueda ser muy parecida a la que se realizaría a nivel industrial y pensando en otra posible estrategia para aumentar el grosor de las capas superconductoras de YBCO, una parte del estudio de esta tesis

se centró en trabajar con la técnica de recubrimiento del sustrato por inmersión (dip coating), la cual ha sido usada ya por otros autores [2-9]. Esta técnica puede usarse en continuo, lo que la hace muy atractiva.

6.1.1 Principios del recubrimiento del sustrato por inmersión (Dip Coating)

En el dip coating (descrito en el capítulo 2 apartado 2.2.2.2) la deposición de la solución precursora en el sustrato es mediante la inmersión de este último en la solución. Esta técnica puede dividirse en cinco etapas [1]; a)-inmersión, b)-subida del sustrato, c)-deposición de la solución en el sustrato, d)-drenaje, etapa en la que el exceso de solución sale del sustrato y e)-evaporación. La figura 6-1 muestra un esquema de las distintas etapas (a-e) así como de un proceso en continuo (f).

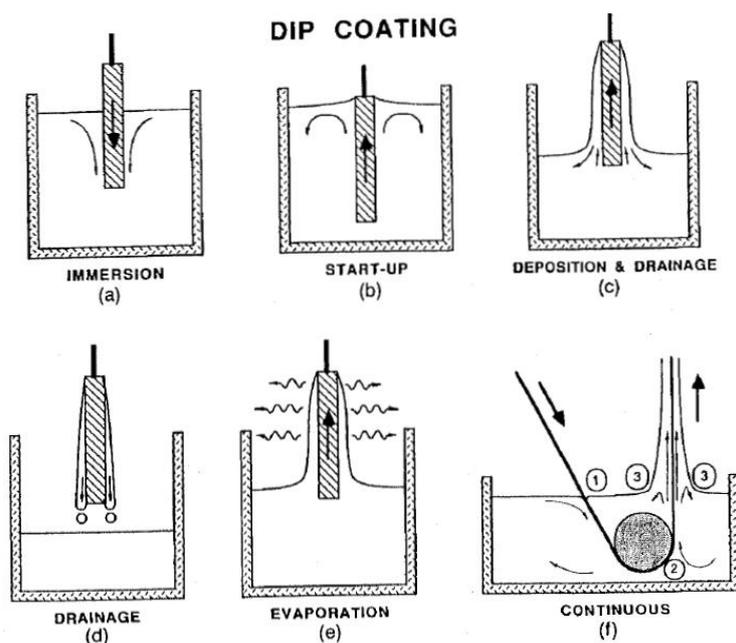


Figura 6-1 Esquema de la técnica de recubrimiento por inmersión (o dip coating) para el caso de un sustrato (imágenes de la a-e) y para el caso de dip coating en continuo (imagen f)

Una capa límite o frontera de capa, es el fluido que se encuentra localizado entre una superficie sólida (en este caso el sustrato) y la solución en la cual está inmerso. Cuando el sustrato se mueve, arrastra dicha frontera de capa. En el caso de que el sustrato asciende, saliendo de la solución, la frontera de capa se divide en dos; la capa interna o ascendente (que

sube junto con el sustrato) y la capa exterior o descendente que regresa a la solución (figura 6-2). El espesor de la capa está relacionado con la capa ascendente y descendente de la solución. Y esto está relacionado con un conjunto de fuerzas entre las cuales está la viscosidad de arrastre, la de gravedad y la fuerza debida a la tensión superficial en el menisco cóncavo [1, 10]

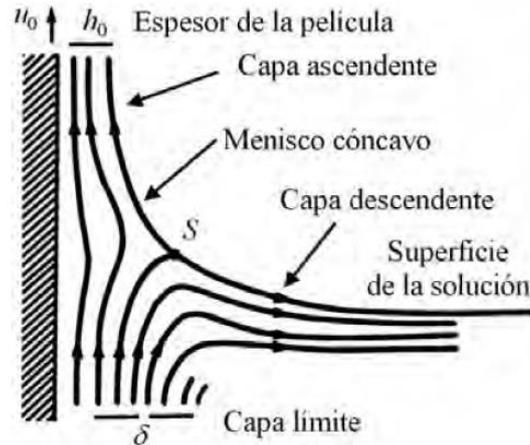


Figura 6-2 Capa límite (δ) de la solución durante la extracción del sustrato a una velocidad (u_0) en el proceso del Dip-Coating. S representa el punto de estancamiento. (Imagen modificada de Brinker *et al.* [1]).

Cuando la velocidad con la que sale el sustrato y la viscosidad de la solución son suficientemente grandes como para hacer despreciable el efecto de la tensión superficial, el espesor de la capa resulta del balance entre la fuerza viscosa de arrastre y la fuerza de gravedad y esto se expresa como la ecuación 6-1. En esta ecuación el grosor es indicado como t , la viscosidad como η , la densidad como ρ , la aceleración gravitatoria como g , la velocidad como v y la constante proporcional como c . La constante proporcional es aproximadamente 0.8 para líquidos Newtonianos.

$$t = c \left(\frac{\eta V}{\rho g} \right)^{1/2} \quad \text{Ec. 6 - 1}$$

Para sistemas en los cuales la velocidad del sustrato y la viscosidad del líquido no son suficientemente grandes, es necesario considerar el efecto de la tensión superficial que adelgaza la película al incorporar la componente vertical de la tensión superficial. Es decir, el

espesor de la película resulta del balance entre la fuerza viscosa de arrastre y la tensión [1]. Partiendo de la relación entre el espesor de la capa y la velocidad de retirada del sustrato, se han diseñado dispositivos que pueden regular la velocidad de retirada del sustrato permitiendo formar capas de distintos grosores. Estos dispositivos llevan el nombre de Dip Coaters y el grosor, con dicha técnica, va a depender de la viscosidad, la velocidad de subida del sustrato y la fuerza de la gravedad.

En el equipo con el que se ha trabajado en el laboratorio, el sustrato es colocado en un soporte que se sujeta verticalmente en la barra de ascensión. Los parámetros que se modifican en este proceso son; la distancia a la cual queremos que el sustrato quede inmerso dentro del líquido, el tiempo que permanecerá en el interior de la solución, velocidad de extracción del sustrato y temperatura de secado de la muestra al salir de la solución. Para este tipo de recubrimiento se han usado tanto sustratos de 5mm*5mm como los de 10mm*10mm de LAO (001). Inicialmente se coloca el sustrato en un porta muestras (diseñado para sujetar la muestra) que ha sido lavado con metanol en el ultrasonido durante 5 minutos y posteriormente secado con una pistola de nitrógeno gas. La distancia a la cual queremos que el sustrato quede respecto a la base dependerá de las dimensiones del vial, dentro del cual se introducirá el sustrato, y de la cantidad de solución precursora. En todos los experimentos realizados el sustrato ha permanecido sumergido en la solución precursora durante un periodo de 10 segundos. La temperatura de secado ha sido también siempre la misma, temperatura ambiente (22°C). El parámetro que se ha variado en los experimentos es la velocidad de extracción del sustrato de la solución. Este es el responsable de la variación del grosor. A medida que aumenta la velocidad con la que se saca la muestra de la solución el grosor aumenta. Se ha trabajado con velocidades comprendidas entre 0.5-20 IPM (1 IPM= 2.54 cm/min).

A parte de la gran ventaja de escalado de este método, existen algunas desventajas: primero, la necesidad de mantener la solución precursora de YBCO abierta a la atmosfera para poder introducir el sustrato. Aunque hay un sistema para introducir nitrógeno en la cámara donde se realiza la inmersión y así evitar el contacto con la atmosfera, la solución deberá de abrirse y mantenerse así por un cierto tiempo. En nuestro caso, el disolvente de la solución es metanol, de fácil evaporación, produciéndose variaciones en la concentración. Segundo: el dispositivo de sujeción del sustrato puede conducir a distribuciones de grosor no homogéneas en los extremos, especialmente para sustratos de 5mm*5mm.

6.1.2 Deposición estándar mediante recubrimiento del sustrato por inmersión de la solución anhidra de los TFA de YBCO

La solución anhidra sintetizada en el capítulo 3 se depositó mediante esta técnica a distintas velocidades. Inicialmente se buscaron las condiciones en la que los resultados de grosor fueran similares a la deposición por plato rotatorio. Aquella velocidad que nos de el mismo grosor, después de crecimiento, que el obtenido con la solución anhidra de concentración 1.5M, debería de funcionar con rampas y platós iguales o similares al tratamiento térmico aplicado a las capas que se han depositado mediante el spin coating. De todo el rango de posibles velocidades la de 5IPM (correspondiente a una velocidad de extracción de 12.7 cm/min) es la que da lugar a grosor, después de pirólisis, de 600nm y, al finalizar el crecimiento, de aproximadamente 275nm.

La manera de proceder fue la siguiente; entre 2 y 5 ml de solución anhidra 1.5M son sacados de la solución madre e introducidos en un vial pequeño. Este vial debe de tener la boca suficientemente ancha como para que el sustrato más el soporte del dip coater se puedan introducir en su interior. Antes de empezar debemos asegurarnos que el sustrato que se introduzca en la solución quede inmerso totalmente en ella. El tratamiento térmico del sustrato de LAO (001) que se le aplica antes de depositar la solución es el mismo que para el caso del spin coating (descrito en el capítulo 2 apartado 2.2.2.1). La velocidad de inmersión es fija y siempre la misma. Cuando el sustrato se aproxima a la solución, se abre el vial y se cierra la parte frontal del equipo. Una vez el sustrato sale de la solución esperamos a que el sistema pare en la parte superior del equipo. Cuando ha finalizado la deposición introducimos el sustrato en el interior del horno para empezar la pirólisis (figura 6-3). Las rampas de R_1 y R_2 se variaron ligeramente cuando fue necesario. En particular, en la deposición con una velocidad de 5IPM las rampas usadas han sido $R_1= 300^\circ\text{C/h}$ y $R_2= 180^\circ\text{C/h}$.

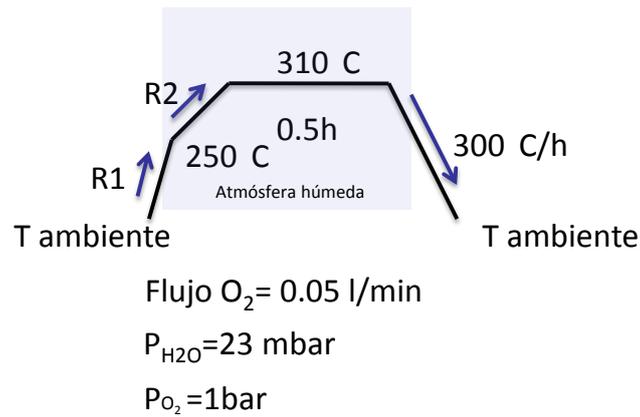


Figura 6-3 Tratamiento térmico de la pirólisis

Las capas que se obtuvieron después de pirólisis presentaban un grosor de 600nm y el aspecto, vistas a través del OM, se muestra en la figura 6-4.

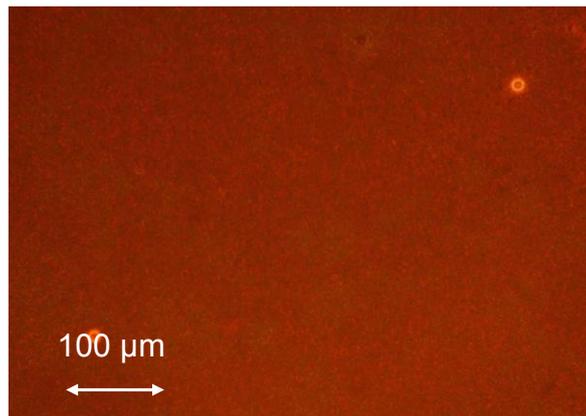


Figura 6-4 Imagen del OM después del proceso de pirólisis con la solución anhidra de YBCO depositada por dip coating a una velocidad de extracción de 5IPM

Se consiguen capas homogéneas casi en su totalidad a excepción de los extremos donde, debido al efecto de la técnica, se genera un gradiente de grosor que a simple vista puede observarse como una variación de color. El crecimiento de la fase de YBCO se realizó, en todos los casos, igual que para la solución anhidra depositada por spin coating (descrito en el capítulo 2 apartado 2.2.3.2 figura 2-14) a una temperatura de 810°C y P_{H₂O}=23mbar.

Caracterización estructural: las fases cristalinas formadas fueron analizadas por Rayos-X (barrido en 2θ). El diagrama de Rayos X tipo θ - 2θ representado en la figura 6-5 muestra los picos de Bragg (00l) de la fase YBCO y (h00) del sustrato de LAO. El YBCO presenta crecimiento epitaxial en la dirección (00l). No se observan impurezas. El valor de $\Delta\omega \approx 0.55^\circ$ (curva rocking) para la reflexión (005) proporciona información acerca de la orientación de los cristales fuera del plano, valores que indica muy buena textura.

Figura 6-5 Diagrama de Rayos X tipo θ - 2θ de una capa crecida de YBCO sobre un sustrato de LAO (001) depositada por dip coating

Caracterización morfológica: las muestras, depositadas por dip coating con una velocidad de subida de 5 IPM, dieron como resultado unas capas con algunos precipitados y baja porosidad. El aspecto es muy similar al obtenido por las muestras depositadas por spin coating (figura 6-6).

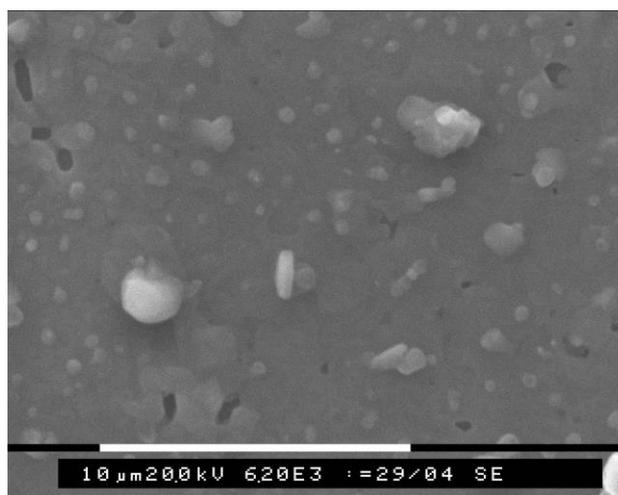


Figura 6-6 Imagen de SEM correspondientes a una capa de YBCO, depositada por dip coating con una velocidad de extracción de 5 IPM, crecida sobre LAO (001) a 810°C donde puede observarse la baja porosidad

Caracterización superconductora, SQUID: las muestras que se depositaron por dip coater utilizando una velocidad de extracción de 5 IPM dieron como resultado unas capas de grosores de unos 275 ± 25 nm aproximadamente después de crecimiento. Los valores de J_c a 77K son de 1.6 MA cm^{-2} que equivale a una $I_c = 45 \text{ A/(cm-w)}$. En su momento no llegaron a los 2 MA/cm^2 conseguidos en el caso de la deposición por plato rotatorio (spin coating). Esto podría atribuirse a distintos motivos: en primer lugar debemos recordar que la inmersión del sustrato a la solución se realiza en un vial abierto a la atmósfera y es sabido que la humedad del medio es absorbida rápidamente por estas soluciones afectando considerablemente a las propiedades superconductoras de las muestras. La solución, que tiene como disolvente metanol, se evapora con relativa facilidad cambiando las propiedades reológicas de esta y, como consecuencia, el resultado final obtenido. Además, en las esquinas no hay una distribución homogénea de solución afectando una vez más a los resultados. Este efecto se vería minimizado utilizando sustratos de longitudes mayores.

6.1.3 Variación de la velocidad

El motor inicial del DIP-Coater en el cual se realizaron los experimentos permitía velocidades comprendidas entre 0.5-10 IPM, dado que el objetivo era aumentar el grosor de las capas superconductoras y este aumenta a medida que lo hace la velocidad de subida se

adecuó el motor para poder trabajar hasta 20 IPM. Las velocidades con las que se trabajó fueron de 0.5 a 20 IPM. Los resultados obtenidos con 5 IPM se han descrito en el apartado anterior. Aplicando el tratamiento térmico de la pirólisis descrito en la figura 6-3 con las rampas $R_1= 300^\circ\text{C/h}$ y $R_2= 180^\circ\text{C/h}$ para las velocidades de 5, 8,10 y 20 se obtuvieron los resultados observados en la figura 6-7.

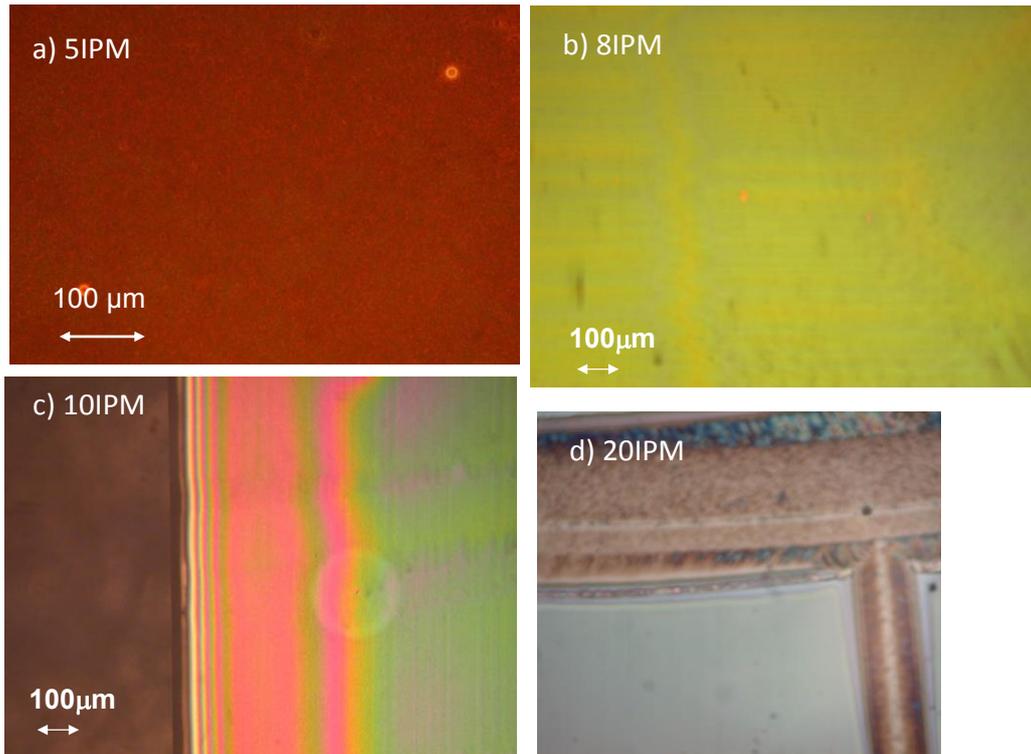


Figura 6-7 Imágenes del OM de las capas pirolizadas para las velocidades de extracción del Dip Coater de a) 5, b) 8, c) 10 y d) 20IPM

En las imágenes anteriores se puede ver que a medida que aumenta la velocidad de extracción del dip coater lo hacen las inhomogeneidades de las capas. Con una velocidad de 10IPM el gradiente de color en las esquinas, que indica variación en el grosor, ya es apreciable y para la velocidad de 20IPM hay grietas.

Los resultados de los grosores obtenidos, después de la pirólisis, se encuentran descritos en la figura 6-8.

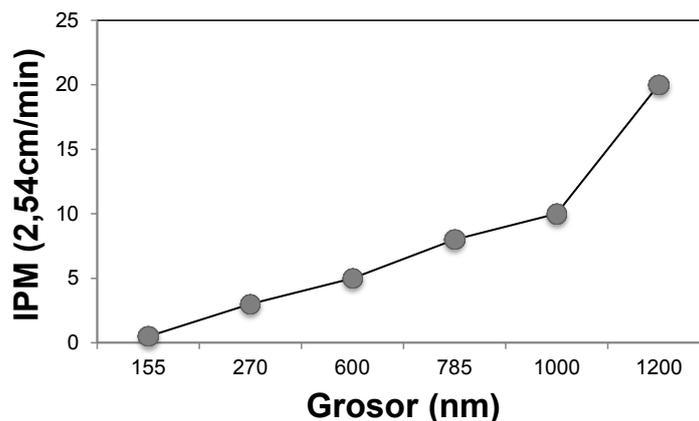


Figura 6-8 Dependencia de la velocidad de subida del Dip Coater con el grosor después de pirólisis, de las capas de YBCO obtenidas con la solución anhidra de los TFA

Con velocidades de hasta 10 se obtuvieron capas libres de grietas, sin embargo, son homogéneas en el centro de la muestra y en los laterales se aprecia un gradiente de color que indica una variación en el grosor tal como se puede apreciar en la figura 6-7c. Eso dificulta considerablemente la obtención de un valor de grosor de la capa. Para la velocidad de 20 IPM se obtuvieron grietas en todas las muestras crecidas con este tratamiento térmico. Por ello, se variaron las rampas de la pirólisis probando con $R_1 = 150, 180, 300$ y 600°C/h y $R_2 = 12, 30, 90$ y 600°C/h . Para todas las muestras pirolizadas a 20IPM se obtuvieron grietas

Las muestras, de las distintas velocidades, fueron crecidas con el mismo tratamiento térmico realizado para la solución anhidra depositada por spin coating (descrito en el capítulo 2 apartado 2.2.3.2 figura 2-14) a una temperatura de 810°C y $P_{\text{H}_2\text{O}} = 23\text{mbar}$.

Caracterización estructural: para las fases cristalinas obtenidas después del proceso de crecimiento (barrido en 2θ) se realizó la caracterización por DRX. El diagrama de Rayos X tipo θ - 2θ muestra los picos de Bragg (00l) de la fase YBCO y (h00) del sustrato de LAO. El YBCO está orientado con el eje c perpendicular al sustrato y no se observan impurezas. Los resultados obtenidos para las velocidades de extracción de 8 y 10 IPM son similares al de la figura 6-5.

Caracterización morfológica: las muestras, pirolizadas con las rampas $R_1 = 300^\circ\text{C/h}$ y $R_2 = 180^\circ\text{C/h}$ para las velocidades de 8 y 10 y con las rampas $R_1 = 180^\circ\text{C/h}$ y $R_2 = 12^\circ\text{C/h}$ para la

velocidad de 20, después de ser crecidas se analizaron por SEM obteniéndose los resultados de la figura 6-9.

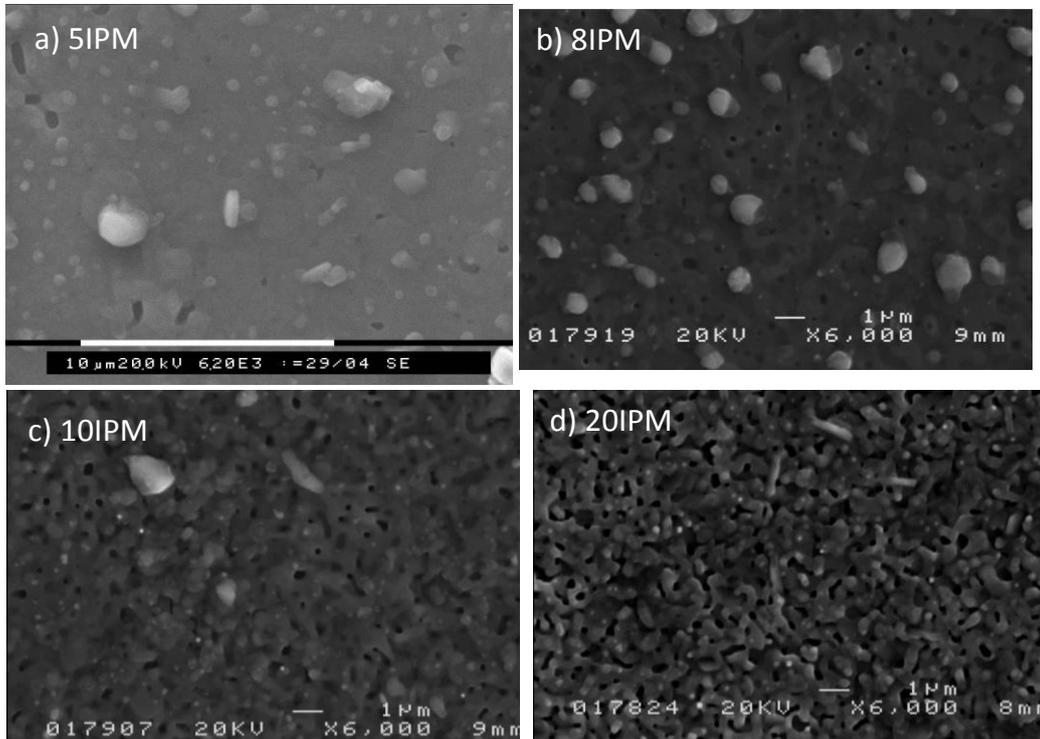


Figura 6-9 Imágenes del SEM de las capas crecidas para las velocidades de extracción del Dip Coater de a) 5, b) 8, c) 10 y d) 20

Se puede ver que a medida que aumenta el grosor de la capa esta se vuelve más porosa. El caso de la velocidad de 20 IPM recordemos que la muestra también presentaba grietas generadas durante el proceso de pirólisis.

Caracterización superconductor, SQUID; para poder determinar el valor de la densidad de corriente crítica (J_c) se midió el grosor de las muestras después de ser crecidas (figura 6-10).

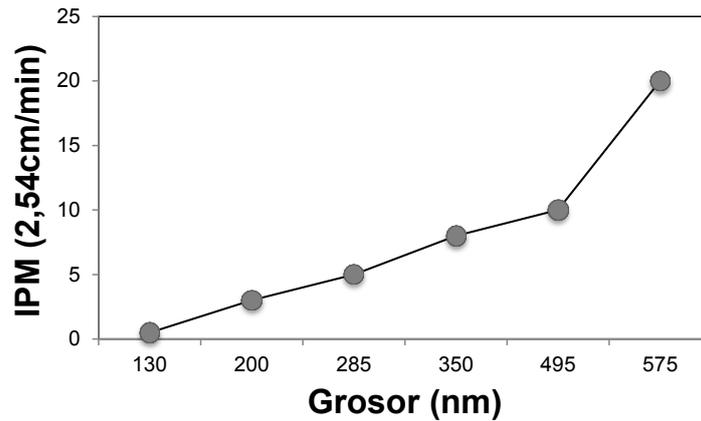


Figura 6-10 Dependencia de la velocidad de extracción del Dip Coater con el grosor, después de crecimiento de las capas de YBCO obtenidas con la solución anhidra de los TFA

Es posible conseguir un grosor de 575nm después de crecimiento con una sola deposición del dip coating a 20 IPM pero sería necesario optimizar las condiciones del tratamiento térmico. Con una velocidad de extracción de 10IPM se obtienen capas libres de grietas con un grosor de 500 nm.

Las muestras que se depositaron por dip coating utilizando unas velocidades de extracción de 5, 8, 10 se caracterizaron con el SQUID para determinar sus propiedades magnéticas. Los valores de J_c a 77K para las distintas velocidades se pueden ver en la figura 6-11.

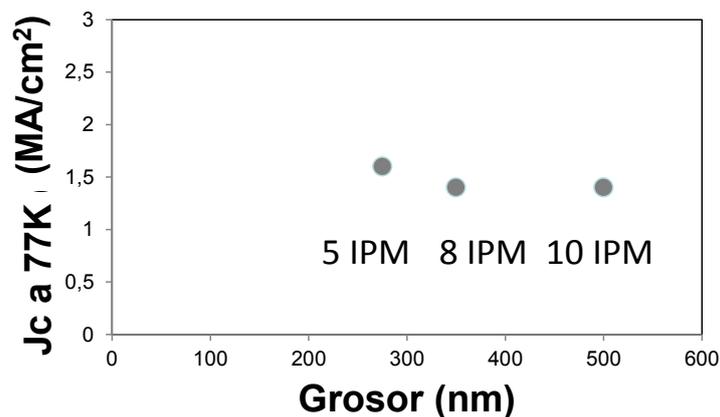


Figura 6-11 Valores de la densidad de corriente crítica en función del grosor de las capas obtenidas por la técnica del dip coating

Hasta una velocidad de extracción de 10IPM la J_c se mantiene constante con el incremento de grosor con valores comprendidos entre 1.4-1.6 MA/cm² a 77K.

Los valores de I_c a 77K para las distintas velocidades se representan en la figura 6-12.

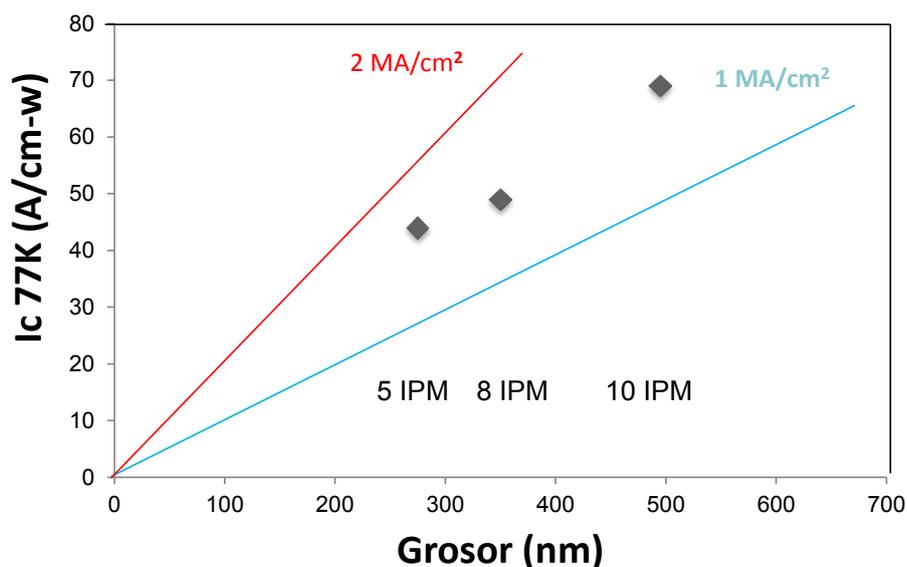


Figura 6-12 Dependencia de la corriente (I_c) con el grosor, de las capas de YBCO obtenidas con distintas velocidades del Dip Coater

Se puede concluir que es posible el crecimiento de capas hasta 500nm (con una sola deposición), mediante el dip coating obteniendo una J_c a 77K de $1.4 \text{ MA}/\text{cm}^2$ que equivale a una I_c de $70 \text{ A}/(\text{cm-w})$.

6.2 Multideposición y utilización de aditivos usando el recubrimiento del sustrato por inmersión (Dip Coating)

En este apartado se van a exponer los resultados que se obtuvieron con la multideposición y el uso de aditivos cuando el método de deposición fue el dip coating. La multideposición mediante la técnica de inmersión (dip coating) es la aproximación usada actualmente por el ISTEK (Instituto de referencia japonés de capas superconductoras por CSD) y por empresas como SWCC Showa Cable Syst.[11].

6.2.1 Multideposición de capas depositadas por inmersión (dip coating)

En el apartado anterior se ha descrito que se llegó a obtener, con una velocidad de extracción de 10IPM, capas sin grietas, con una pirólisis rápida y usando el mismo crecimiento

que el utilizado para crecer muestras de 300nm por plato rotatorio. Con la velocidad de extracción de 10 IPM, se realizó un estudio depositando dos y tres capas de la solución anhidra de TFA. La forma de proceder, en la multideposición, fue la misma que la descrita en el capítulo 4 apartado 4.3. Las rampas utilizadas en la pirólisis fueron $R_1= 300^\circ\text{C/h}$ y $R_2= 180^\circ\text{C/h}$ usando el tratamiento descrito en la figura 6-3. Se depositó una primera capa, se pirolizó y se repitió la operación en función del número de capas deseadas. Las imágenes de OM para dos y tres capas pirolizadas se pueden ver en la figura 6-13.

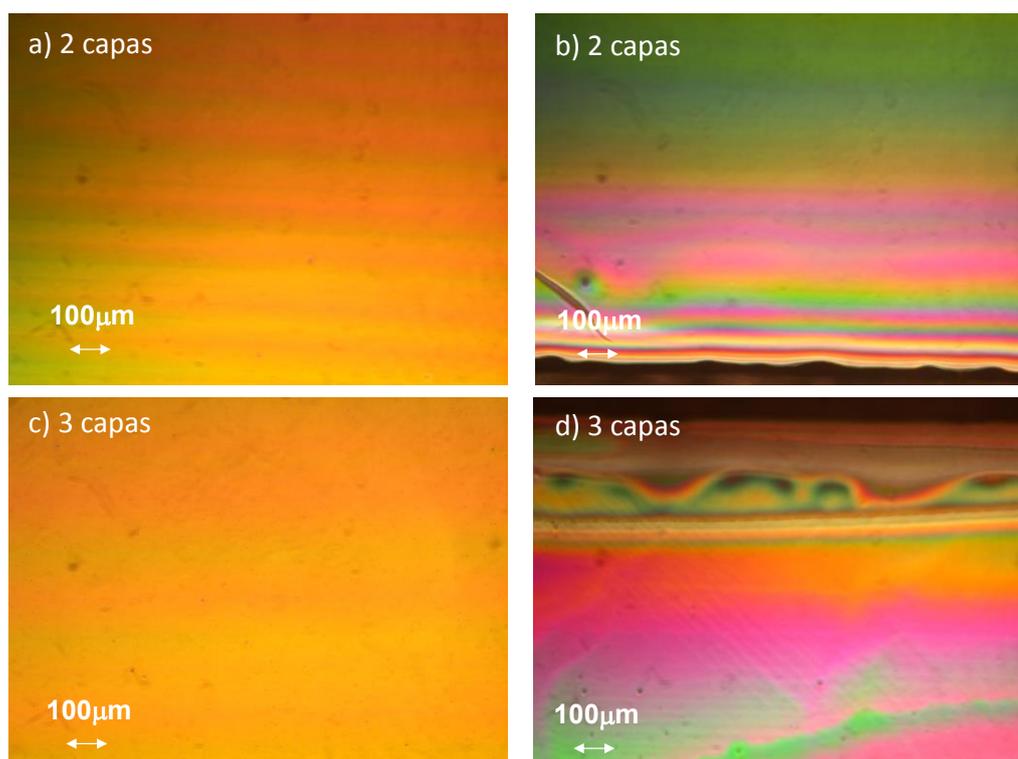


Figura 6-13 Imágenes del OM de las capas pirolizadas para la velocidad de extracción del Dip Coater de 10 IPM con 2 (a y b) y 3 (c y d) capas depositadas

Las capas son sin rugosidades, libres de grietas y homogéneas en el centro. En las esquinas hay el efecto de la variación del grosor que se puede ver en el gradiente de colores. Las muestras, con dos y tres capas pirolizadas, fueron crecidas con el mismo tratamiento térmico realizado para la solución anhidra depositada por spin coating (descrito en el capítulo 2 apartado 2.2.3.2 figura 2-14) a una temperatura de 810°C y $P_{\text{H}_2\text{O}}=23\text{mbar}$. Recordemos que para el caso de una muestra depositada con una velocidad de 10 IPM el grosor de la capa crecida es de 500nm y su J_c a 77K $=1.4 \text{ MA/cm}^2$ lo que implica una I_c de $70\text{A}/(\text{cm-w})$. Cuando se depositan 2 capas el grosor es de aproximadamente 900nm y la J_c a 77K $=1.07 \text{ MA/cm}^2$ equivalente a una $I_c=97\text{A}/(\text{cm-w})$. Para 3 capas el grosor sube a $1.25 \mu\text{m}$ y la J_c a 77K fue despreciable en todas las

muestras que se realizaron. La figura 6-14 muestra cuatro imágenes de SEM, realizadas a distintos aumentos, para dos muestras, una donde se han depositado 2 capas y la otra 3. El resultado para esta última es una capa desordenada y porosa lo cual explica que la densidad de corriente crítica no sea buena.

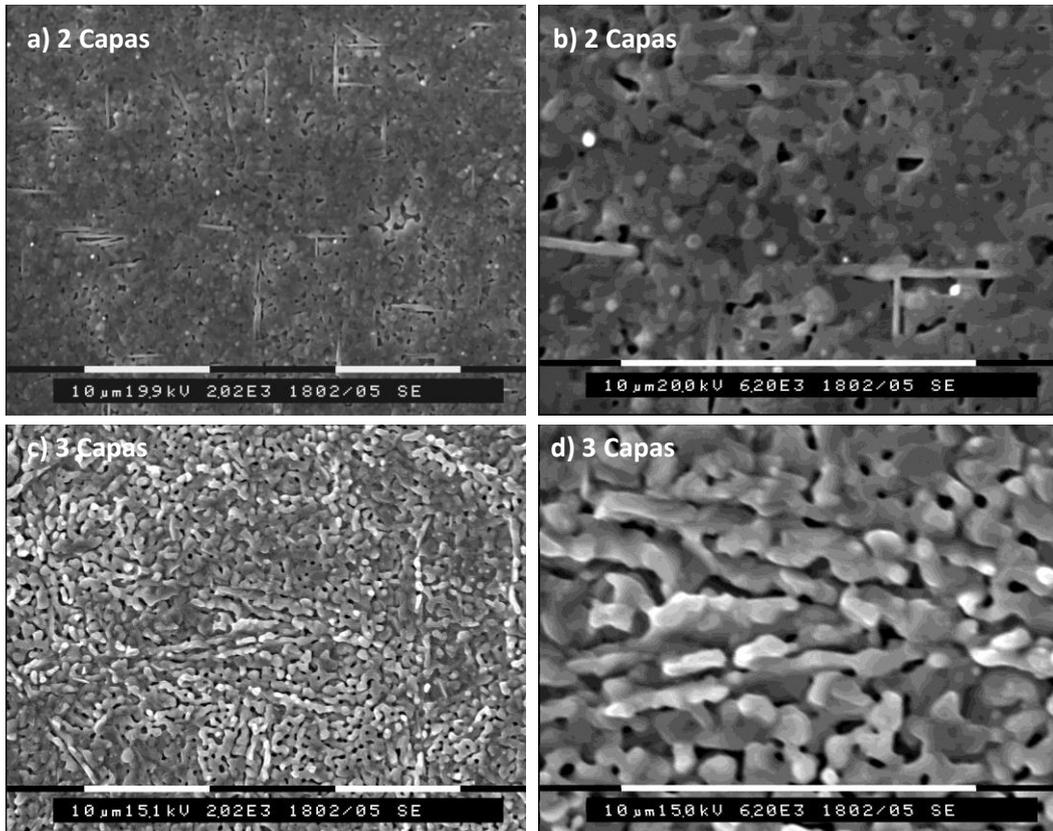


Figura 6- 14 Imágenes del SEM de una muestra crecida con una velocidad de extracción del Dip Coater de 10 IPM en la que se han depositado 2 (a y b) y 3 (c y d) capas

Observando las imágenes anteriores se puede ver que en la multideposición de dos capas, mediante la técnica de inmersión (dip coating) a una velocidad de extracción de 10IPM, aparecen planos ab perpendiculares al sustrato incrementando con ello la porosidad. Cuando la deposición es de tres capas se aprecia bastante desorden. Se puede concluir que es posible llegar a grosores de 900nm con la deposición de dos capas con la técnica por inmersión a una velocidad de 10IPM pero se deberían de variar los parámetros de crecimiento para obtener mejores prestaciones superconductoras.

6.2.2 Incorporación de aditivos en las capas depositadas por inmersión

En el capítulo 5 se hace un estudio de distintos aditivos para encontrar el más óptimo para aumentar el grosor de las capas superconductoras de YBCO. Elegido el polietilenglicol (PEG) de peso molecular 8000 como aditivo compatible con la solución anhidra, se procedió a caracterizar la solución y se hicieron las medidas de TGA e IR para encontrar las rampas y los platós óptimos para la pirólisis. En el capítulo 6 se pueden encontrar los detalles sobre dicho aditivo. Con el dip coater se trabajó a la velocidad de extracción de 4.5 IPM y la solución de los TFA-30%PEG (%.en peso añadido). Recordemos que para el caso de una muestra depositada con una velocidad de 5 IPM, con la solución anhidra de TFA, el grosor de la capa después de crecimiento es de 275 nm y su J_c a 77K =1.6 MA/cm² lo que equivale a una I_c de 45A/(cm-w). La solución de los TFA-30%PEG fue depositada por dip coating en un sustrato de LAO (001). Se hicieron pruebas con distintas rampas en la pirólisis. El tratamiento térmico aplicado fue el de la figura 6-3 y las rampas; $R_1= 300^\circ\text{C/h}$ y $R_2= 18, 30, 180$ y 300°C/h . Las imágenes obtenidas del OM se observan en la figura 6-15.

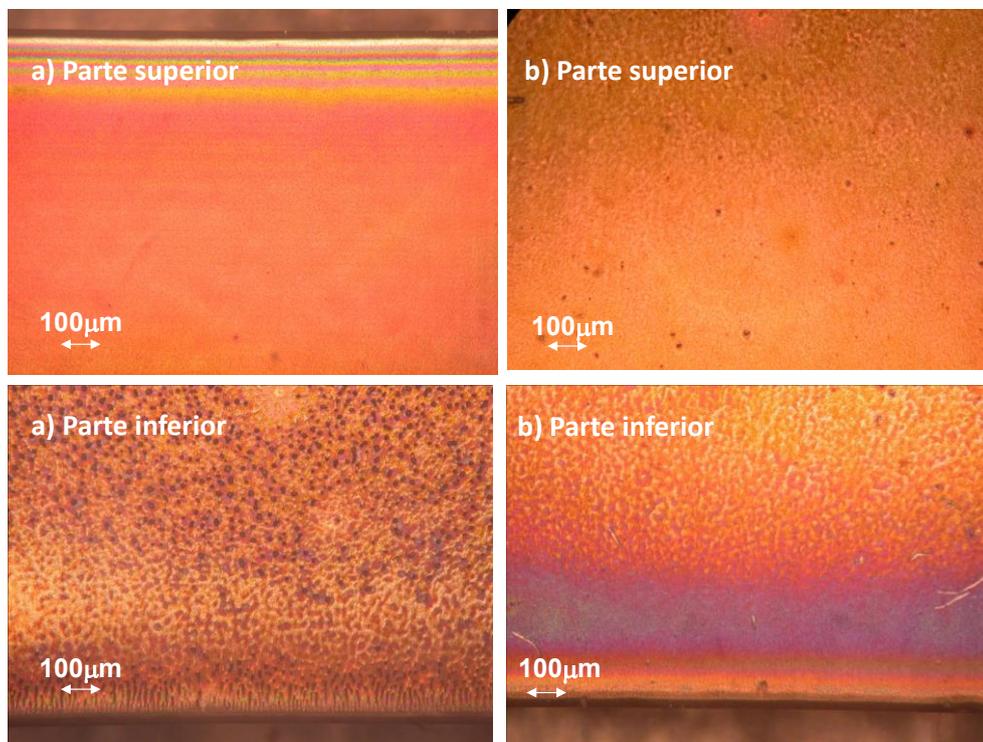


Figura 6-15 Imágenes del OM de dos capas pirolizadas (a y b) para la velocidad de extracción del Dip Coater de 4.5 IPM con la solución anhidra TFA-30%PEG

Las imágenes de la izquierda de la figura anterior (a) corresponden a una misma capa, la imagen superior es la parte que queda arriba cuando se realiza la inmersión del sustrato en la solución (la zona más delgada) y, la imagen izquierda inferior, corresponde a la parte de abajo del sustrato sumergido (la zona más gruesa). La capa, aun sin presentar grietas, presenta inhomogeneidades, quedando afectado directamente la homogeneidad del grosor final de la capa. Las rampas en la pirólisis de esta primera muestra fueron $R_1= 300^\circ\text{C/h}$ y $R_2= 180^\circ\text{C/h}$. La muestra de la derecha (b) se pirolizó a $R_1=R_2= 300^\circ\text{C/h}$.

Las muestras, fueron crecidas con el mismo tratamiento térmico realizado para la solución anhidra depositada por spin coating (descrito en el capítulo 2 apartado 2.2.3.2 figura 2-14) a una temperatura de 810°C y $P_{\text{H}_2\text{O}}=23\text{mbar}$. Al analizar las imágenes de SEM obtenidas con la solución anhidra TFA-30%PEG depositada por el plato rotatorio y por inmersión, se puede ver que presentan un aspecto muy similar (figura 6-16).

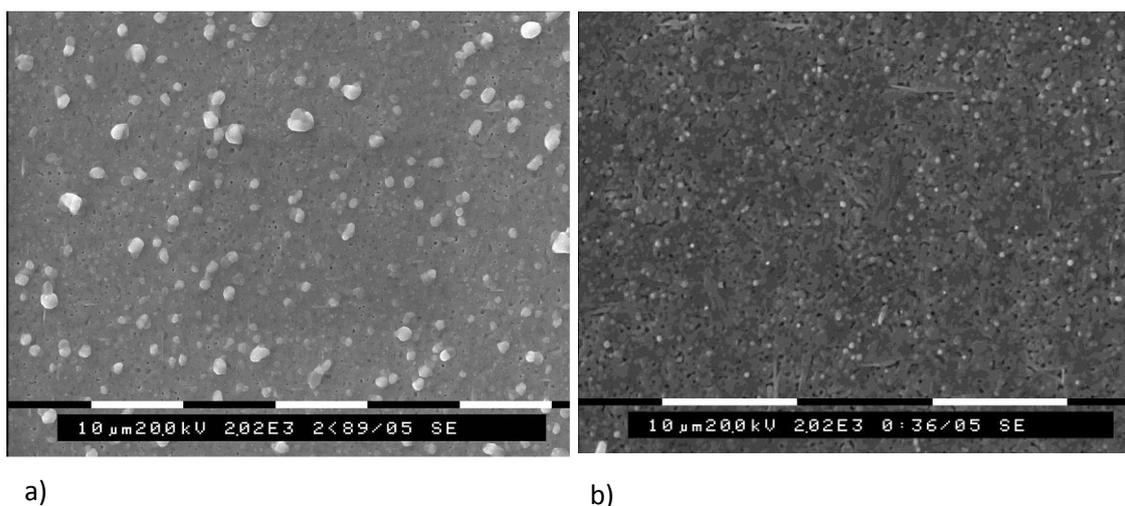


Figura 6-16 Imágenes del SEM de las capas crecidas con la solución anhidra TFA-30%PEG depositada a) por el plato rotatorio y b) por inmersión a 4.5 IPM

El grosor obtenido con la técnica por inmersión a una velocidad de extracción de 4.5 IPM, después del crecimiento, fue entre 700-800nm para la solución anhidra TFA-30%PEG, dando un valor de densidad de corriente crítica de $J_c = 1 \text{ MA/cm}^2$ a 77K que equivales a una I_c de 80A/(cm-w). Para mejorar las prestaciones superconductoras sería necesario optimizar los parámetros de crecimiento los cuales no han sido estudio de esta Tesis.

Es importante remarcar que el orden de los capítulos no sigue el orden cronológico de los experimentos realizados a lo largo de esta Tesis. Cuando se realizó el estudio con la técnica de

deposición de dip coating, los valores de densidad de corriente crítica con la técnica de spin coating para una capa de 300nm estaba en $2\text{MA}/\text{cm}^2$ y no en los $4\text{MA}/\text{cm}^2$ que se obtuvieron posteriormente.

6.3 Resumen, conclusiones y actualidad de la solución precursora de YBCO

6.3.1 Resumen y conclusiones

En este capítulo se ha descrito una técnica de deposición de la solución precursora de YBCO sobre el sustrato, distinta a la usada en el resto de la tesis. En el recubrimiento por inmersión o dip coating (descrito en el capítulo 2 apartado 2.2.2.2) la deposición de la solución precursora en el sustrato es mediante la inmersión de este último en la solución. El parámetro que se varía en los experimentos, con el fin de aumentar el grosor, es la velocidad a la cual se retira el sustrato de la solución. Al aumentar la velocidad con la que se extrae la muestra de la solución el grosor aumenta. Se ha trabajado con **velocidades** comprendidas **entre 0.5-20 IPM (1 IPM= 2.54 cm/min)**. Es un método de deposición de la solución precursora de YBCO que permite escalar a nivel industrial la fabricación de cintas superconductoras debido a que puede realizarse en continuo. Variando la velocidad de extracción del sustrato de dentro la solución es posible jugar con el grosor final. Como desventaja está la necesidad de usar un volumen importante de solución y que debido a la inmersión del sustrato/cinta en el interior de la solución, esta se puede contaminar de impurezas. Con la **solución anhidra de los TFA a 5 IPM** se consiguen capas homogéneas, una vez **crecidas** presentan una baja porosidad con algún precipitado en la superficie dando como resultado capas de grosores de **$275\pm 25\text{nm}$** aproximadamente. Los valores de J_c a 77K **están cerca de $2\text{MA}/\text{cm}^2$** . Variando las velocidades se llega hasta un **grosor de 1200nm después de pirólisis con 20 IPM** pero las capas aparecen con **grietas** y debería de hacerse un estudio más profundo de la descomposición con dicho grosor. Después del crecimiento de las capas se observa que la porosidad aumenta a medida que lo hace el grosor. Con la velocidad de **10 IPM** se llega a un grosor de **500 nm** con capas libres de grietas y una J_c a 77K con valores de **$1.4\text{MA}/\text{cm}^2$** y $I_c = 70\text{A}/(\text{cm-w})$.

Con esta técnica, y con el objetivo de aumentar el grosor de las capas, también se ha realizado un estudio preliminar de multideposición y se ha trabajado con la solución anhidra con 30% PEG.

Con la **multideposición** se ha conseguido llegar a la deposición de tres capas obteniendo unas muestras, después de pirólisis, libres de grietas y con un grosor de 1240 nm una vez crecidas. Sin embargo, no presentaron buenas propiedades superconductoras. Cuando se depositan **2 capas a 10 IPM** el grosor es de **900nm** y la J_c a **77K =1.0 MA/cm²** que equivale a una $I_c=97A/(cm-w)$.

Con **aditivos** se trabajó con el **PEG** en un porcentaje del 30% en peso añadido a una velocidad de **4.5 IPM**. El grosor obtenido después del crecimiento de una deposición fue entre **700-800nm para la solución anhidra TFA-30%PEG** con una J_c de **1 MA/cm² a 77K** y $I_c= 80A/(cm-w)$.

6.3.2 Uso del Dip Coating en la actualidad

En este apartado se va a describir, por un lado, cual es la situación actual en el grupo en el que se ha realizado la tesis y, por el otro, qué técnicas de deposición se están utilizando actualmente en el área de la superconductividad, por métodos químicos, para la obtención de capas de YBCO.

En la actualidad, el grupo en el que se realizó esta tesis trabaja con más de una técnica de deposición, sin embargo, por el momento, el dip coating no es ninguna de estas técnicas. Por un lado se está utilizando el recubrimiento por plato rotatorio o spin coating y, por el otro, el ink-jet printing (IJP). Esta última técnica se ha desarrollado con fuerza durante estos últimos años puesto que es una técnica escalable y ha sido escogida por lo que la spin off del grupo (Oxolutia). Ha sido fruto de una tesis defendida en el 2014 [12] y varios artículos [13, 14]. El ink-jet printing (IJP) es un método de deposición que permite ser utilizado a nivel de escalado y el estudio de dicha técnica ha substituido al del dip coating en el grupo. La manipulación del IJP requiere un buen conocimiento de la tinta (en este caso la solución precursora de YBCO) así como una detallada caracterización para poder llegar a realizar una óptima deposición pero, a cambio, es una técnica muy versátil que puede dar capas de considerable grosor. Se han conseguido capas de grosor superior a los 600 nm con una $J_{c(77K)}= 3MA/cm^2$ [13]. En estos momentos, con una sola deposición es posible llegar a un grosor de 950 nm después de

crecimiento, obteniéndose una $J_{c(77K)}=1.7 \text{ MA/cm}^2$ equivalente a una $I_c=162\text{A}/(\text{cm-w})$. Actualmente se están variando las condiciones de crecimiento para mejorar las prestaciones superconductoras.

Como se ha mencionado en el apartado anterior, el ink-jet printing ha surgido con fuerza a lo largo de estos últimos años y se ha escrito bastante sobre dicha técnica de deposición [15-18]. Sin embargo, en el momento de realización de la tesis, las técnicas más habituales de deposición, por métodos químicos, eran el spin coating y el dip coating. Por entonces (en el 2003) había autores que trabajaban con la técnica del dip coating sacando el sustrato a una velocidad de 9.95 IPM (0.4 cm/s) llegando a un grosor de 400 nm y con una $J_c=0.45 \text{ MA/cm}$ a 77k, siendo necesario optimizar el tratamiento térmico para mejorar las propiedades superconductoras [5]. Otros autores han conseguido crecer YBCO, depositado por dip coating, sobre monocristal pero con valores de $J_c= 2 \cdot 10^4 \text{ A/cm}^2$ a 77K [19]. En algunos casos es la técnica de deposición utilizada para hacer una capa con los TFA con bajo contenido en flúor y nanopartículas de BZO [20].

Actualmente, las técnicas de deposición utilizadas por CSD para escalar el proceso son: el slot die coating, el dip coating y el ink-jet printing.

El slot die coating es la técnica utilizada por las empresas American Superconductors (AMSC) (USA) y D-Nano (Alemania). El Dip Coating por Showa (Japón) y el Ink-jet printing por Oxolutia (España).

Con el dip coating, en este último año, se ha llegado a grosores de $1.3\mu\text{m}$ variando la concentración de la solución precursora [21], a grosores de $1.7\mu\text{m}$ después de una doble deposición con soluciones de bajo contenido en flúor [22] y los mejores resultados han sido obtenidos por los japoneses capaces de depositar entre 15-20 capas, de 150nm cada una de ellas, llegando a un grosor final de $3\mu\text{m}$ y $780\text{A}/(\text{cm-w})$ [11].

6.4 Referencias

1. C.J. Brinker, G.W.S., *Sol-gel science the physics and chemistry of sol-gel processing* 1990, Boston: Academic Press, Inc.
2. Araki, T., H. Kurosaki, T. Yuasa, Y. Iijima, T. Saitoh, Y. Yamada, and I. Hirabayashi, *Dip-coated yba₂cu₃o_{7-x} film by metalorganic deposition using trifluoroacetate*. *Physica C-Superconductivity and Its Applications*, 2002. **372**: p. 821-824.
3. Aslanoglu, Z., T. Kucukomeroglu, L. Arda, Y. Akin, and Y.S. Hascicek, *Thick ybco and y_{0.5}re_{0.5}bco coated conductor by sol-gel dip coating process*, in *Euro ceramics viii, pts 1-3*, H. Mandal and L. Ovecoglu, Editors. 2004, Trans Tech Publications Ltd: Zurich-Uetikon. p. 617-620.
4. Aytug, T., M. Paranthaman, S. Sathyamurthy, B.W. Kang, D.B. Beach, C.E. Vallet, E.D. Specht, D.F. Lee, R. Feenstra, A. Goyal, D.M. Kroeger, K.J. Leonard, P.M. Martin, and D.K. Christen, *High-j(c) ybco coatings on reel-to-reel dip-coated gd₂o₃ seed buffer layers epitaxially fabricated on biaxially textured ni and ni-(3at%w-1.7at%fe) alloy tapes*, in *Materials for high-temperature superconductor technologies*, M.P. Paranthaman, et al., Editors. 2002, Materials Research Society: Warrendale. p. 211-216.
5. Falter, M., K. Demmler, W. Hassler, B. Schlobach, B. Holzapfel, and L. Schultz, *Chemical solution deposition (csd) of yba(2)cu₃o(7-x) films and oxide buffer layers by dip coating*. *Ieee Transactions on Applied Superconductivity*, 2003. **13**(2): p. 2751-2754.
6. Falter, M., W. Hassler, B. Schlobach, and B. Holzapfel, *Chemical solution deposition of yba₂cu₃o_{7-x} films by dip coating*. *Physica C-Superconductivity and Its Applications*, 2002. **372**: p. 46-49.
7. Paranthaman, M., T.G. Chirayil, S. Sathyamurthy, D.B. Beach, A. Goyal, F.A. List, D.F. Lee, X. Cui, S.W. Lu, B. Kang, E.D. Specht, P.M. Martin, D.M. Kroeger, R. Feenstra, C. Cantoni, and D.K. Christen, *Fabrication of long lengths of ybco coated conductors using a continuous reel-to-reel dip-coating unit*. *Ieee Transactions on Applied Superconductivity*, 2001. **11**(1): p. 3146-3149.
8. Risse, C., K. Fischer, B. Schlobach, and D. Schlafer, *Ybco-film formation on ceramic substrates by dip-coating and post-annealing*, in *Applied superconductivity 1995, vols. 1 and 2: Vol 1: Plenary talks and high current applications; vol 2: Small scale applications*, D. DewHughes, Editor. 1995, Iop Publishing Ltd: Bristol. p. 191-194.
9. Thomas, J.K., J. Kurian, M.A. Ittyachen, and J. Koshy, *Superconducting yba₂cu₃o_{7-delta} and yba₂cu₃o_{7-delta}+ag thick films by dip-coating on yba₂hfo_{5.5} ceramic substrate*. *Materials Letters*, 1995. **25**(5-6): p. 301-304.
10. David Leal, L.G., Delfín Moronta y John Mantilla, *Diseño y construcción de un sistema automatizado para la elaboración de películas delgadas, por el método de inmersión*. *Revista de la Facultad de Ingeniería U.C.V.*, 2011. **26**: p. 143-148.
11. Kimura, K., R. Hironaga, T. Nakamura, Y. Takahashi, T. Koizumi, T. Hasegawa, K. Higashikawa, M. Inoue, T. Kiss, M. Yoshizumi, T. Izumi, and Y. Shiohara, *Development of rebco coated conductors by tfa-mod method with high properties in magnetic fields*. *Ieee Transactions on Applied Superconductivity*, 2015. **25**(3): p. 4.
12. Navarro, M.V., *Inkjet printing: A exhible manufacturing of functional ceramic coatings by chemical solution deposition*, in *Chemistry Department- Science Faculty*. 2014, Universitat Autònoma de Barcelona (UAB). p. 230.
13. Vilardell, M., X. Granados, S. Ricart, I. Van Driessche, A. Palau, T. Puig, and X. Obradors, *Flexible manufacturing of functional ceramic coatings by inkjet printing*. *Thin Solid Films*, 2013. **548**: p. 489-497.

14. Vilardell, M.C., R; Arjona, M; Puig, T; Obradors, X.; Hopkins, S.; Glowacki, B.; Bennewitz, J.; Falter, M.; Bäcker, M; Granados, X.; Ricart, S., *Ink jet printing for functional ceramic coatings*. Journal of Imaging Science and Technology, 2011. **55**: p. 40304-1-40304-7(7).
15. Derby, B., *Inkjet printing of functional and structural materials: Fluid property requirements, feature stability, and resolution*. Annual Review of Materials Research, 2010. **40**(1): p. 395-414.
16. Driessche, I.V., J. Feys, S.C. Hopkins, P. Lommens, X. Granados, B.A. Glowacki, S. Ricart, B. Holzapfel, M. Vilardell, A. Kirchner, and M. Bäcker, *Chemical solution deposition using ink-jet printing for ybco coated conductors*. Superconductor Science and Technology, 2012. **25**(6): p. 065017.
17. Feys, J., P. Vermeir, P. Lommens, S.C. Hopkins, X. Granados, B.A. Glowacki, M. Baecker, E. Reich, S. Ricard, B. Holzapfel, P. Van Der Voort, and I. Van Driessche, *Ink-jet printing of yba2cu3o7 superconducting coatings and patterns from aqueous solutions*. J. Mater. Chem., 2012. **22**(9): p. 3717-3726.
18. List, F.A.O.R.N.L., Oak Ridge ; Kodenkandath, T. ; Rupich, M.W., *Fabrication of filamentary ybco coated conductor by inkjet printing*. Applied Superconductivity, IEEE Transactions on, 2007. **17**(2): p. 3355 - 3358.
19. Garces, P. and A. Marino, *Preparation of ybco superconducting thick films on single crystal mgo (100) and metallic ni5w substrates by the dip-coating method*. Dyna-Colombia, 2009. **76**(160): p. 179-184.
20. Lee, J.W., Y.S. Joo, S.M. Choi, and S.I. Yoo, *Enhanced flux pinning properties of mod-processed yba2cu3o7-delta thin films with bazro3 nanoparticles using a ba-deficient coating solution*. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2013. **23**(3): p. 4.
21. RUI Run-Sheng, L.Z.-Y., BAI Chuang-Yi, GUO Yan-Quen, JIN Xiao-Yan, CAI Chuan-Bing, *Influence of thickness on performances of yba2cu3o7 films prepared by metal organic solution deposition*. Journal of Inorganic Materials, 2014. **29**(11): p. 1167-1172.
22. Shu, G.S., Gangqiang ; Li, MJ (Li, Minjuan) ; Boubeche, M (Boubeche, Mebrouka) ; Liu, ZY (Liu, Zhiyong) ; Bai, CY (Bai, Chuanyi) ; Cai, CB (Cai, Chuanbing), *Thick yba2cu3o7-delta superconducting films by low-fluorine metallorganic solution deposition* IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY, 2014. **24**.

7 Conclusiones generales y estrategias de futuro

En esta Tesis se han sintetizado distintas soluciones basadas en los precursores de trifluoroacetato (TFA) de los tres metales (Y:Ba:Cu) (0.25:0.50:0.75) por métodos químicos de deposición (CSD) para crecer capas epitaxiales de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO). La solución precursora de YBCO sintetizada sigue actualmente utilizándose para el crecimiento de capas epitaxiales. Dicha solución, generada de la reacción del polvo comercial de YBCO y TFAA, presenta un bajo contenido en agua (0.62% en peso) lo cual es necesario para obtener capas con buenas propiedades superconductoras. Con esta solución, de concentración 1.5M, depositada por el método de spin coating, se han crecido capas epitaxiales de YBCO de $300\text{nm} \pm 25\text{nm}$ sin fases secundarias, bien oxigenadas ($T_c=92\text{K}$) y densidad de corriente crítica (J_c) de $4\text{MA}/\text{cm}^2$ a 77K que equivale a una corriente crítica total de $I_c=120\text{A}/(\text{cm}\cdot\text{w})$.

Una vez sintetizada la solución precursora de YBCO, se ha perseguido el aumento de I_c de las capas superconductoras obtenidas aumentando el grosor. El aumento de grosor de las capas epitaxiales de YBCO manteniendo sus prestaciones en densidad de corriente crítica es un reto importante como se ha demostrado en esta Tesis. Para conseguir este fin se han

abordado distintas estrategias que van desde la variación de la concentración de la solución precursora anhidra, la variación de los parámetros del spin coating, la realización de multideposición, la utilización del dip coating o la formulación de la solución precursora con aditivos basados en compuestos simples con distintos grupos funcionales y compuestos poliméricos. De forma breve, para cada una de las estrategias utilizadas para aumentar el grosor, se han obtenido los siguientes resultados:

- Variando la concentración de la solución anhidra de TFA, es posible llegar hasta una concentración 2M formándose capas epitaxiales homogéneas de 400nm de grosor. Trabajando con concentraciones comprendidas entre 2-2.5M se puede llegar a grosores de 600nm pero sería necesario optimizar los parámetros utilizados durante el tratamiento térmico. A 3M la solución se encuentra en un estado inestable.
- La modificación de la velocidad del plato rotatorio (spin coating) de 600RPM a 2000 RPM permite obtener capas comprendidas entre 300- 400nm. Sin embargo se requiere del estudio de los parámetros que intervienen en la pirólisis y, debido al bajo incremento de grosor, se optó por probar con otras estrategias.
- La multideposición ha resultado ser una vía muy eficaz. Se han estudiado multideposiciones de 2, 3 y 4 capas. Hasta dos capas se han mantenido J_c por encima de 3 MA/cm^2 que han decrecido ligeramente con más deposiciones. Realizando la multideposición de 4 capas se han obtenido valores competitivos, en la actualidad, a escala internacional. Se ha conseguido capas epitaxiales de 1000nm con $J_c=2\text{MA/cm}^2$ a 77K y $I_c=216 \text{ A/(cm-w)}$.
- Con el objetivo de hallar un aditivo que sea compatible con la solución de YBCO que consiga aumentar el grosor de las capas y que no interfiera negativamente en el proceso se ha realizado un amplio estudio. El polietilenglicol (PEG) de peso molecular 8000 ha resultado el más eficaz. Con la solución anhidra que contiene un 30% en peso añadido de PEG₈₀₀₀ se han conseguido grosores de 600nm después de crecimiento con valores de J_c de 2 MA/cm^2 a 77K y $I_c=120\text{A/(cm-w)}$. Con soluciones de un 40% en PEG₈₀₀₀ se han crecido capas de 800nm que requieren la optimización de los parámetros del tratamiento térmico para tener buenas prestaciones superconductoras.
- La utilización de la técnica del dip coating, como método de deposición, utilizando una velocidad de 10 IPM ha permitido obtener capas epitaxiales de 500nm de grosor, J_c de 1.4 MA/cm^2 a 77K y $I_c=70 \text{ A/(cm-w)}$. Aumentando la velocidad a 20IPM se ha llegado a

grosos de 600nm pero se necesita del estudio de los parámetros del tratamiento térmico para conseguir capas epitaxiales.

- Finalmente se han realizado algunos estudios preliminares combinando distintas estrategias con el objetivo de valorar esta aproximación para mejorar resultados. Utilizando el dip coating como sistema de deposición, a una velocidad de 4.5 IPM y usando la solución anhidra que contiene un 30% en peso añadido de PEG₈₀₀₀ se han obtenido capas epitaxiales de 800nm de grosor con una J_c de 1 MA/cm² a 77K y $I_c = 80$ A/(cm-w). Esta aproximación parece muy válida y debería estudiarse más profundamente.

La tabla 7-1 resume los resultados obtenidos con las distintas estrategias utilizadas para aumentar el grosor de las capas epitaxiales sintetizadas a partir de la solución anhidra de TFA.

Vemos que la multideposición ha conducido a valores de 3-4 MA/cm² con grosos máximos de 450nm. Por otro lado, nótese que para algunos de los casos deberían de modificarse los parámetros de la pirólisis para conseguir capas homogéneas y libres de grietas después de este proceso (variación en la concentración y la velocidad del spin coating) permitiendo llegar, finalizado el crecimiento, hasta 600nm. En otros casos (solución con aditivo YBCO-40%PEG₈₀₀₀), se han conseguido capas buenas, finalizado el proceso del primer tratamiento térmico pero es necesario realizar cambios en alguno de los parámetros del crecimiento (temperatura de crecimiento, rampas de temperatura, P_{H_2O} , flujo de gas, P_{O_2}) para obtener capas epitaxiales de 800nm con una sola deposición. Combinando la técnica del dip coating con la solución que contiene aditivo se ha conseguido, con una única deposición, 800nm de grosor con una densidad de corriente crítica de 1 MA/cm² a 77K y $I_c = 80$ A/(cm-w). Así mismo las estrategias de multideposición y el uso del PEG como aditivo han permitido obtener valores de 2 MA/cm² hasta grosos entre 600-1000nm. Con el dip coating se ha llegado a grosos de 500nm con valores de 1.4 MA/cm².

Metodología realizada	Proceso de pirólisis		Proceso de crecimiento		Propiedades superconductoras
	Grosor (nm)	Aspecto finalizado el proceso	Grosor (nm)	Aspecto finalizado el proceso	J_c (MA/cm ²) I_c (A/(cm-w)) a 77K
1.5M solución anhidra	600	homogéneo	300	epitaxial	4 120
2M solución anhidra	800	homogéneo	400	epitaxial, fases secundarias	1.5 62
2-2.5M solución anhidra	1200	grietas	600		
3M solución anhidra	3000	grietas			
Spin coating a 2000RPM	800	grietas	400		
Multideposición (2 capas)	900	homogéneo	450	epitaxial, fases secundarias	3.3 149
Multideposición (3 capas)	1450	homogéneo	730	epitaxial, fases secundarias	2.3 171
Multideposición (4 capas)	2000	homogéneo	1000	epitaxial, fases secundarias, aumento de desorientación	2 216
YBCO-30%PEG ₈₀₀₀	1200	homogéneo	600	epitaxial, fases secundarias	2 120
YBCO-40%PEG ₈₀₀₀	1400	homogéneo	750/800	planos ab perpendiculares al sustrato, elevada porosidad y discontinuidades, fases secundarias	
Dip coating 10IPM	1000	homogéneo	500	epitaxial, incremento porosidad	1.4 70
Dip coating 20IPM	1200	grietas	600		
Dip coating 4.5IPM con YBCO-30%PEG ₈₀₀₀	1600	homogéneo	800	epitaxial, fases secundarias	1 80

Tabla 7-1 Tabla comparativa de grosores alcanzados después del primer tratamiento térmico (pirólisis) y del crecimiento con las distintas estrategias utilizadas en esta Tesis. Se indica el aspecto de las capas después de cada uno de los tratamientos así como los valores de J_c y T_c a 77K.

El gráfico de la figura 7-1 resume los valores de J_c en función del grosor, obtenidos para las estrategias que han dado mejores resultados.

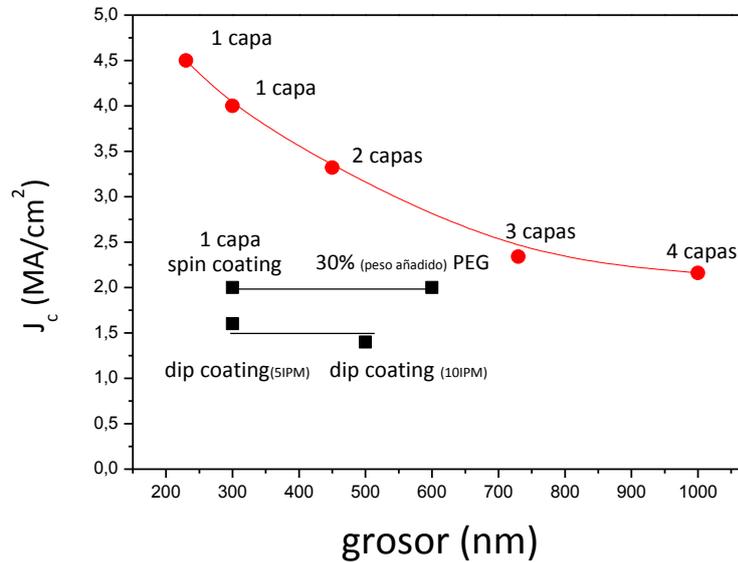


Figura 7-1 Valores de densidad de corriente crítica a 77 K en función del grosor con las distintas estrategias utilizadas en la Tesis

Como se observa en la figura anterior se diferencian dos tendencias que deberíamos contextualizar. La estrategia de multideposición (puntos rojos) muestra una caída entre 230 nm y 1000nm, sin embargo los valores obtenidos a grosores pequeños son altísimos (4.5 MA/cm²) y los valores obtenidos con 1000nm siguen siendo competitivos. La mejora de las propiedades para grosores de 1000nm está sujeta a un estudio detallado del tratamiento térmico de crecimiento y la eliminación de las fases secundarias presentes, temas que no han sido abordados en esta Tesis. La estrategia del dip coating y aditivos (cuadros negros) no muestra dependencia con el grosor hasta valores de 600nm. Es importante remarcar que el valor de J_c obtenido para 300nm (4MA/cm²), a partir de la solución anhidra, es fruto de la optimización del proceso que se ha realizado a lo largo de los años en que se ha elaborado esta Tesis. Por ello, la síntesis de capas epitaxiales con esta solución, ha ido evolucionando en paralelo a las distintas estrategias que se han buscado para aumentar el grosor final de las muestras. Eso implica que en algunos de los casos (como el de los aditivos) aunque la J_c se mantiene con el aumento de grosor (2MA/cm²) en aquel momento el valor de densidad de corriente crítica que se conseguía con la solución anhidra para capas de 300nm estaba en 2MA/cm². En las condiciones actuales deberían de repetirse los experimentos realizados con el

aditivo y con la deposición por dip coating para verificar dicha dependencia partiendo de valores de 4 MA/cm^2 a 300nm .

La figura 7-2 representa la corriente crítica (I_c) en función del grosor obtenida para las estrategias ejemplarizadas en la figura 7-1.

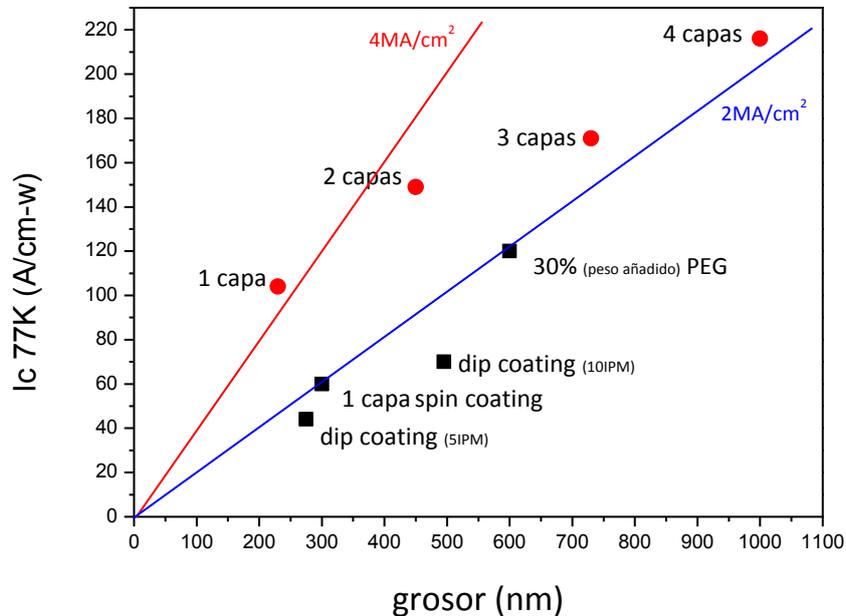


Figura 7-2 Valores de corriente crítica a 77 K en función del grosor con las distintas estrategias utilizadas en la Tesis

La estrategia que mejores resultados ha dado en esta Tesis ha sido la multideposición, la cual consigue una corriente de 216 A/(cm-w) al depositarse 4 capas. Por otro lado con la solución anhidra con un 30% PEG se ha obtenido capas de 120 A/(cm-w) . Es importante resaltar que cuando el grosor de las capas crecidas aumenta por encima de los 600nm , aparecen algunos de los siguientes problemas: relacionados con la pirólisis se produce un incremento de rugosidad y/o grietas cuando se aumenta la concentración o se disminuyen las revoluciones del spin coating. Relacionado con el proceso de crecimiento, la capa crecida no es epitaxial, generándose planos ab perpendiculares al sustrato, en el caso de utilizar la solución con aditivo 40%PEG. I finalmente, afectando al valor de densidad de corriente crítica, aumenta la porosidad y las fases secundarias en las estrategias de la multideposición y la solución anhidra que contiene un 30% de PEG.

Por tanto, con todos los resultados obtenidos en esta Tesis las estrategias de futuro propuestas irían en la dirección de combinar las distintas metodologías que se han utilizado para aumentar el grosor y con ello, la corriente crítica de las capas epitaxiales crecidas. En primer lugar propondría reestudiar los resultados con YBCO-PEG₈₀₀₀ para determinar el potencial a 600nm, partiendo de una solución que permita crecer capas de 300nm con una J_c de 4 MA/cm² a 77K. Si se consiguiera mantener la J_c a 4 MA/cm² a 77K, esperaríamos obtener capas epitaxiales de 600nm de grosor con valores de J_c a 77K de 4MA/cm² con lo que la I_c alcanzaríaa valores de 240 A/(cm-w). Mediante el depósito de dos de estas capas con la solución anhidra YBCO-30%PEG₈₀₀₀ , esperaríamos un grosor de aproximadamente 1.2μm y, si la J_c se mantuviera constante, la I_c podría llegar a valores de 480A/(cm-w). Corrientes de este orden serían resultados muy competitivos. El reto actual de CSD se halla en alcanzar I_c de 400-1000A/(cm-w) a 77K. Recordemos que en Japón con la metodología CSD se han alcanzado los valores más altos reportados que son de 780 A/(cm-w) en 3μm (que equivale a 312 A/(cm-w) en 1.2μm). Esto significaría que con 2.5μm se podría lograr valores de I_c de 1000A/(cm-w) a 77K que ha sido propuesto como el rango alto a alcanzar.

Técnicas Experimentales

A. Caracterización de las soluciones

A.1 Espectroscopía de Emisión de Plasma Acoplada Inductivamente (ICP-OES)

El espectrómetro de emisión de plasma acoplado inductivamente es una técnica instrumental que nos permite determinar las concentraciones en un intervalo de 1-100ppm, de los distintos metales en la solución inicial YBCO-TFA.

Descripción de la técnica. Se introduce una corriente de Ar en un campo de radiofrecuencia donde la energía cinética de los iones Ar⁺ puede generar temperaturas de 8000°C. A esta temperatura se produce la ionización, excitación y posterior emisión de radiación de los elementos (átomos e iones) presentes en la muestra. La medida de la radiación emitida en el plasma da lugar a la espectrometría de emisión óptica por plasma acoplado inductivamente (ICP-OES). Con las técnicas de ICP actuales la determinación puede ser simultánea (análisis de diferentes analitos en la misma inyección) y se pueden determinar un gran número de elementos (más de 60). El equipo está formado por la fuente, donde se genera la señal, existen

distintos métodos de introducción de la muestra (nebulización, ablación láser o de chispa, vaporización...), en este caso la muestra se introduce dentro de la antorcha mediante un flujo de Ar a través de un tubo central de cuarzo. Después se produce la ionización, excitación y posterior emisión de radiación de los elementos. Un detector convierte la señal analítica en eléctrica y la información es procesada en un ordenador.

A.2 Análisis químico por Complexometría, Gravimetría y Yodometría

Los tres métodos son técnicas analíticas clásicas, lo que implica que mediante una reacción química (a veces un proceso físico) se obtienen los datos cuantitativos del analito. Los análisis cuantitativos que aquí se estudian comprenden la gravimetría y la volumetría.

En la gravimetría se realiza la medida de peso de una sustancia y se puede realizar por distintos métodos: el de precipitación, volatilización, por electrodeposición o absorción. En esta Tesis se ha realizado por precipitación. La especie a determinar se ha precipitado, filtrado, lavado y sometido a un tratamiento térmico para finalmente pesar. En general los resultados se expresan en % de analito.

La complexometría y la yodometría son técnicas volumétricas donde el método depende de la medición de volúmenes de disoluciones que reaccionan con el componente. La cantidad de sustancia se determina por la medida del volumen de una fase relacionada cuantitativamente con el analito.

A.3 Reómetro

Un reómetro es un instrumento analítico utilizado para medir la forma en que fluyen un líquido, mezcla o suspensión bajo la acción de fuerzas externas. Mide la reología del fluido. Existen gran variedad de equipos. Básicamente está formado por un plato (donde se deposita la muestra a medir) y un rotor que puede ser de geometrías muy diversas. La geometría del rotor va a determinar el intervalo de viscosidades que puede medirse. El rotor presenta la particularidad de girar en ambas direcciones (lo que lo diferencia de un viscosímetro) permitiéndole realizar medidas de elasticidad además de medir la viscosidad. Puede trabajar en modo CR (se aplica una velocidad y como respuesta se obtiene una fuerza) o modo CS (se aplica una fuerza y la respuesta es una velocidad). El equipo está provisto de un sistema

electrónico e informático para poder visualizar los datos, guardarlos y tratarlos. Además puede ir abastecido de un baño térmico (chiller) que le permite trabajar en un amplio rango de temperaturas.

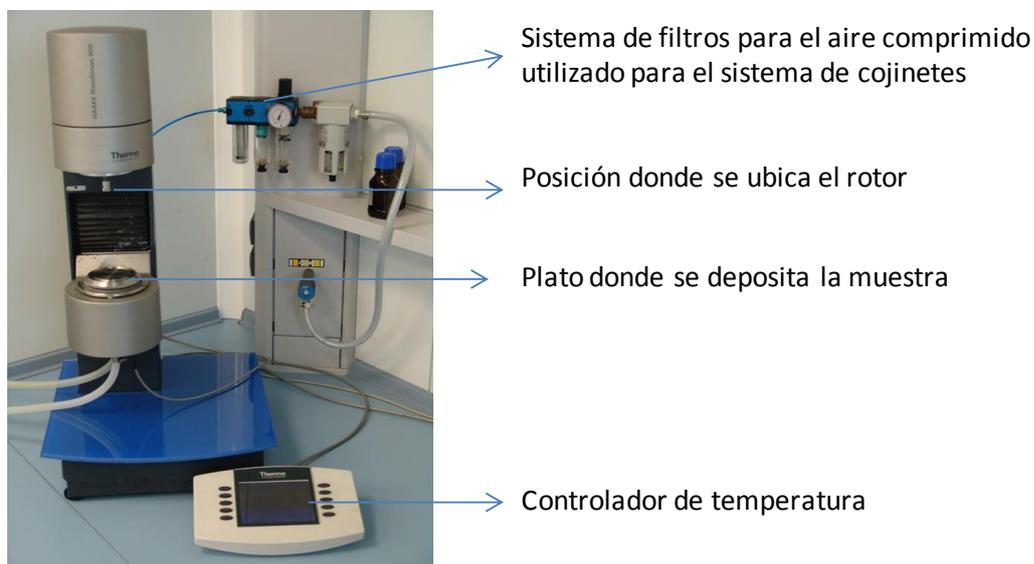


Figura A-1 Reómetro marca HAAKE, modelo RheoStress RS600 ubicado en el Institut de Ciència de Materilas de Barcelona (ICMAB-CSIC)

A.4 Ángulo de Contacto

Un ángulo de contacto es un instrumento analítico utilizado para cuantificar la mojabilidad de la superficie de un sólido por un líquido. Existen gran variedad de equipos. Básicamente está formado por una base donde se ubica la muestra sobre la cual se quiere depositar el líquido, un dispensador de volumen, o sea una jeringa que dispensa el líquido de manera manual o automática, una cámara que puede realizar fotos o vídeos y un sistema informático para poder visualizar los datos, tratarlos y guardarlos. En función del software también es posible medir la tensión superficial de un líquido en suspensión en el aire. El volumen utilizado puede ser entre 4-7 μl en función de las dimensiones de la muestra. Se puede medir en estático o dinámico y el software está provisto de distintos modelos matemáticos que permiten determinar el ángulo que forma la gota en la superficie.

Cuando $\theta=0$ la mojabilidad es perfecta por lo que las interacciones sólido/líquido son fuertes. Por el contrario un ángulo de $\theta=180^\circ$ indica una mojabilidad nula y las fuerzas intermoleculares S/L presentan interacciones débiles.

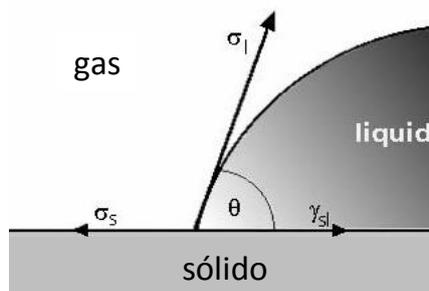


Figura A-2 ángulo que forma la gota de un líquido en contacto con una superficie

A.5 Karl-Fischer

El método de Karl-Fischer utiliza una valoración coulombimétrica o volumétrica para determinar trazas de agua en una determinada muestra. Dicho método fue desarrollado por *Karl Fischer*, (*Angew. Chem. V.48, 394 (1935)*).

Cuando la valoración es coulombimétrica, el compartimento principal de la celda de valoración contiene en el ánodo el valorante (reactivo de Karl Fischer) más la solución del analito. El reactivo de Karl Fischer está constituido por I_2 , una base (normalmente imidazol o piridina) y SO_2 en proporción 1:3:10, disueltos en un alcohol (generalmente metanol anhidro). La celda de valoración consta también de un pequeño compartimento con un (ánodo) sumergido en la solución correspondiente del compartimento principal. Los dos compartimentos están separados por una membrana permeable a los iones. La fuerza del reactivo está determinada por su contenido de iodo. El ánodo de platino genera I_2 cuando se proporciona corriente eléctrica al circuito. La reacción neta es la oxidación de un mol de SO_2 por cada mol de I_2 consumido. Un mol de I_2 se consume por cada mol de H_2O .

Si se utiliza piridina (C_5H_5N) y metanol (CH_3OH), la reacción global quedaría de la forma (ecuación a-1).



Para que tenga lugar la reacción es imprescindible la presencia de agua. En el caso de utilizar un equipo de Karl-Fischer, el punto final de la reacción es indicado por el sistema, el cual, proporciona en %, la cantidad de agua de la solución que se ha querido analizar.

La valoración volumétrica se basa en los mismos principios que la valoración coulombimétrica, salvo que la solución del ánodo anterior ahora se utiliza como solución valorante. El valorante se compone igualmente de un alcohol (ROH), una base, SO_2 y de I_2 en concentración conocida. Se consume un mol de I_2 por cada mol de H_2O . La reacción de valoración procede como anteriormente, y el punto final puede establecerse visualmente por el color debido al exceso de reactivo, pero es más común que se determine por un método electroanalítico.

A.6 Análisis Termogravimétrico (TGA) y Análisis Térmico Diferencial (DTA)

El análisis termogravimétrico (TGA) es la técnica instrumental en que se mide el peso de una muestra frente al tiempo o a la temperatura mientras se somete la muestra a un programa de temperatura controlado en una atmósfera específica. La atmósfera puede ser de distintos gases con un caudal determinado. Hay una gran variedad de gases que se pueden utilizar como son N_2 , aire, Ar, Ar- H_2 , O_2 ... Una característica fundamental de la TG es que permite detectar procesos en los que se produce una variación de peso tales como descomposiciones, sublimaciones, reducción, desorción, absorción, etc mientras que no permite estudiar procesos como fusiones, transiciones de fase, etc..

El equipo consta de una termobalanza que tiene 5 partes principales: 1. Una microbalanza electrónica 2. Un horno y los sensores de T, habitualmente un termopar colocado en las proximidades de la muestra pero no en contacto con ella. 3. Un programador de T 4. Un controlador de la atmósfera (tipo de gas y caudal) 5. Dispositivo para almacenar los datos de peso y T.

El resultado de un análisis termogravimétrico se suele presentar en forma de gráfica conocida como termograma o curva termogravimétrica. En ella se presenta el peso en el eje y (en valor absoluto o en porcentaje) frente a la temperatura o al tiempo en el eje x.

El análisis térmico diferencial (DTA) mide la diferencia de temperatura entre una muestra y un material de referencia, ambos sometidos al mismo proceso de calentamiento. En el caso de que ocurra un proceso endotérmico (ΔH positivo, eg. fusión de un metal), la temperatura de la

muestra, T_s , sufrirá un retraso respecto a la de la referencia, T_r , mientras continua el programa de calentamiento. Si ocurre un proceso exotérmico en la muestra (ΔH negativo, e.g. oxidación), la respuesta será en sentido contrario

Es decir, el análisis termogravimétrica la propiedad medida es la masa, mientras que en el análisis térmico diferencial lo es la temperatura.

B. Caracterización de capas

B.1 Espectroscopía de Infrarojo (IR)

La espectroscopía infraroja estudia el comportamiento de la materia frente a la radiación electromagnética, en particular, la radiación infraroja (IR) que comprende desde los 10-14300 cm^{-1} . En un espectro IR se observa los espectros vibracionales producidos por la interacción de la radiación y los modos de vibración de las moléculas o cristales. Es una técnica instrumental que permite el análisis de sólidos, líquidos y gases de manera rápida y con una elevada sensibilidad. La técnica puede ser de tipo dispersivo o de transformada de Fourier (FT-IR). Este último tipo es el más utilizado actualmente. La técnica tipo transformada de Fourier se basa en el interferómetro de Michelson y el método matemático de Fourier. La muestra es sometida a irradiación simultánea proveniente de la fuente de IR policromática. Al interaccionar la luz IR con la muestra se produce la señal analítica y en el detector la energía radiante se convierte en eléctrica la cual se procesa para generar el espectro. En función del estado de agregación de la materia (gas, líquido o sólido) los IR disponen de distintos accesorios para poder medir las muestras. Gases, líquidos y para algunos sólidos las medidas se realizan en transmisión. Cuando en los sólidos no es posible por transmisión se realiza por reflexión, la cual puede realizarse por reflectancia interna (ATR) o reflectancia externa, la cual comprende la especular (en el caso de superficies metálicas y reflejantes) y la difusa (para sólidos en polvo). Con esta técnica se pueden identificar compuestos orgánicos e inorgánicos aunque debe de tenerse en cuenta que los átomos y iones monoatómicos no absorben radiación IR.

B.2 Microscopía Óptica (OM)

Un microscopio es un sistema óptico que transforma un objeto en una imagen. En general lo que interesa es hacer la imagen mucho más grande que el objeto, y esto se puede conseguir de diferentes formas. En particular en el microscopio óptico la muestra es irradiada con una luz de radiación electromagnética con λ entre 400-700nm. El sistema óptico está formado por una primera lente denominada objeto que proporciona una imagen invertida B con una ampliación A_1 y una segunda lente, llamada proyectora, que produce una imagen final derecha y con una ampliación A_2 . Si se necesita una ampliación mayor se añade una segunda lente proyectora que proporciona una tercera fase de ampliación. Las partes esenciales de cualquier sistema de iluminación son la fuente de luz y el sistema condensador, necesario para recoger la luz que diverge desde la fuente y dirigirla hacia un área pequeña del objeto que va a ser examinado.

B.3 Difracción de Rayos X (XRD)

Los rayos X son ondas electromagnéticas de longitud de onda del orden del angstrom, tamaño comparable a la distancia que separa a los átomos en un cristal y esto los hace muy interesantes para estudiar la relación estructural de los átomos y las moléculas en una gran variedad de materiales. Esta técnica instrumental, no destructiva, consiste en hacer incidir un haz de rayos X sobre el material que se quiere estudiar desde distintos ángulos, de manera que parte del haz es difractado en todas las direcciones como consecuencia de los átomos e iones que se encuentran en el camino. De este modo, para una determinada geometría (establecida por la ley de Bragg), el haz incidente y el haz difractado se encuentran en interferencia constructiva lo que permite conocer la estructura interna del material en estudio. La ecuación b-1 representa la Ley de Bragg.

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda \quad \text{Ec. b - 1}$$

Donde θ es el ángulo de difusión, d_{hkl} el espaciado entre planos hkl, λ la longitud de onda de los rayos X enviados y n un número entero. Variando el ángulo de incidencia se obtiene un patrón de difracción que es característico de cada especie cristalina, ya que nos proporciona información sobre la distribución de los átomos en el material. El patrón es identificado a partir de la comparación con una base internacional y así se puede reconocer la sustancia cristalina en cuestión. Cada especie siempre nos da el mismo patrón. Por lo que en una mezcla de sustancias cada una produce un patrón independiente de las otras. La caracterización de las

capas epitaxiales se ha realizado mediante la geometría de reflexión. Las técnicas de caracterización básica de rayos X utilizadas en esta Tesis han consistido en:

- Barrido en $\theta/2\theta$ que permite obtener información de la orientación preferente de la capa, la existencia de fases secundarias y del parámetro de red a través de la identificación de los planos hkl paralelos a la superficie de la capa, ya que la posición de los picos en el patrón de difracción $\theta/2\theta$ que se obtiene, están relacionados con las distancias interplanares.
- Barrido en ω consiste en medir un pico único de difracción mientras la muestra se inclina en el plano de difracción. La anchura a media altura de la señal que resulta es característica de la calidad de la muestra cristalina. Como más estrecha la curva obtenida mejor es la orientación de los cristales fuera del plano.
- Barrido en ϕ permite explorar la textura de la capa en el plano. Para un crecimiento epitaxial en el plano, el número de picos que aparecen en este barrido corresponde a la celda unidad de la estructura cristalográfica de la capa.

La figura B-1 muestra un esquema de los distintos ángulos que se ajustan durante la medida.

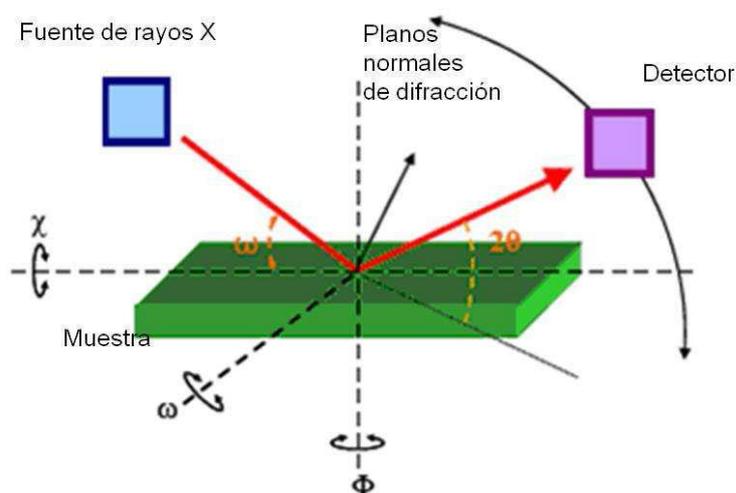


Figura B-1 visualización de los ángulos ajustables en los distintos barridos realizados en las medidas de rayos X

B.4 Difracción de Rayos X Bidimensional (XRD²)

Las medidas realizadas con un detector convencional se encuentran confinadas en el plano del difractómetro y eso requiere realizar diversas medidas para distintas rotaciones de la muestra

para obtener información estructural correspondiente a difracciones fuera del plano. El uso del detector de rayos X bidimensional (XRD²) soluciona este inconveniente. Este detector permite adquirir patrones de difracción simultáneamente en dos direcciones por lo que analiza datos de difracción 2D. De ese modo, en una muestra policristalina, es posible medir a la vez la totalidad o gran parte de los anillos de difracción, en función del tamaño y posición del detector. Un sistema de XRD² típico está formado, como mínimo, de un detector bidimensional, una fuente de rayos X, un sistema óptico de rayos X, un sistema de alineamiento y posicionamiento de la muestra y un sistema electrónico e informático para poder visualizar los datos, guardarlos y tratarlos (figura b-2).

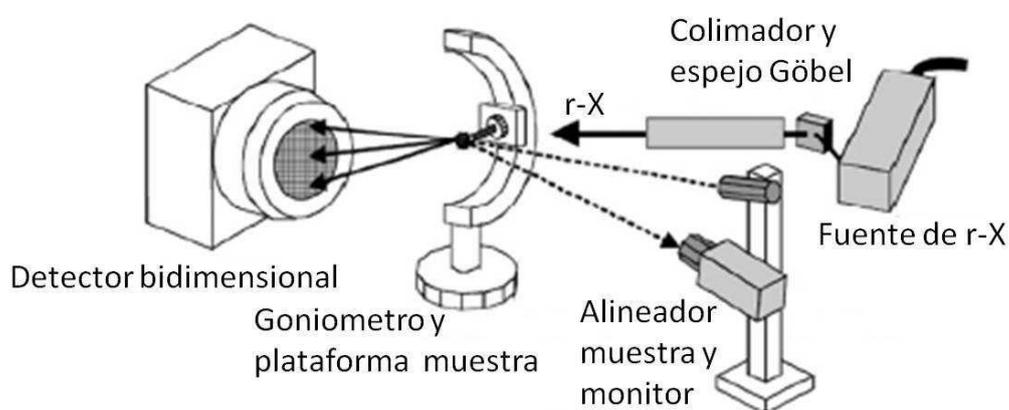


Figura B-2 Esquema de un equipo de difracción bidimensional GADDS

A partir de un patrón de difracción medido con un XRD² se pueden determinar perfiles de difracción equivalentes a los realizados mediante un detector convencional a través de la integración en χ en un rango 2θ determinado. La identificación de los datos se realiza usando los mismos métodos que en un difractómetro convencional. El uso del XRD² también permite el análisis de texturas con una alta resolución y elevada velocidad. Permite también medir distintos anillos de difracción a la vez.

B.5 Microscopio Electrónico de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) permite la visualización y caracterización en dos dimensiones de la superficie de una muestra de modo no destructivo con la condición de que la muestra sea conductora. En el caso de muestras aislantes o poco conductoras, por ejemplo muestras biológicas, lo que se hace es recubrir la muestra con una delgada capa de un metal

conductor; normalmente oro, aunque los nuevos equipos de SEM de emisión de campo (FE-SEM) que existen en el mercado permiten ver este tipo de muestras sin tener que metalizar la muestra.

Esta técnica instrumental proporciona información sobre la homogeneidad de la muestra, porosidad, tamaño de grano, distribución de precipitados en la superficie. También se puede obtener información química de los elementos existentes en la muestra mediante espectroscopia de energías dispersadas de rayos X (EDAX, “*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*”).

La imagen de SEM es formada como consecuencia de la interacción producida entre un haz de electrones primarios acelerados con energías hasta 20 Kv y la superficie de la muestra. El resultado de la interacción genera dos tipos de electrones; los electrones secundario que recorren la muestra (condición por lo que la muestra debe de ser conductora, de lo contrario la muestra se cargaría y no proporcionaría imágenes) y dan lugar a la imagen topográfica de la superficie de la capa. Los electrones retrodispersados, son el resultado de que parte del haz primario de electrones al chocar con la muestra puede rebotar y dar lugar a un haz de electrones que proporcionan información sobre la composición química de la muestra. La energía de los electrones retrodispersados es función del número atómico del elemento existente en la muestra. Todo el proceso tiene lugar en una cámara cerrada en condiciones de ultra alto vacío mientras las imágenes son registradas por una cámara conectada a un ordenador.

B.6 Microscopio Electrónico de Transmisión (TEM)

Para obtener información de la microestructura de la muestra e identificar los defectos mayoritarios se utiliza esta técnica. Los fundamentos del TEM se basan en los mismos principios de la microscopía óptica salvo por la diferencia del tipo de radiación empleada en la iluminación de la muestra. En el TEM, al igual que en un SEM, la muestra es iluminada con un haz de electrones. La pequeña longitud de onda que posee el electrón permite tener resoluciones del orden de 0.2 nm (el ojo humano tiene un poder de resolución de 0.2 mm).

Primero es necesaria la preparación de la muestra para la correcta observación con el microscopio electrónico de transmisión (TEM). La muestra debe de pulirse para presentar un grosor final entre 1-100nm, para ello se realiza un pulido mecánico hasta las 20 μ m y después se aplica un sistema de pulido de precisión (PIPS).

Un haz de electrones emitido por un cañón de electrones, es acelerado por una tensión del orden de algunos centenares de kilovoltios. Este haz se focaliza con unas lentes condensadoras sobre la muestra. Una lente objetivo da una primera imagen de la muestra que recibe el nombre de imagen intermedia. Un conjunto de lentes proyectoras proporcionan una imagen aumentada de la muestra que es recogida en una pantalla fluorescente, una película fotográfica o una cámara CCD.

B.7 SQUID

La magnetometría-dc SQUID es una técnica instrumental que permite estudiar la respuesta electromagnética de las capas superconductoras de forma no destructiva. Las medidas consisten en determinar la magnetización de una muestra debido a la aplicación de un campo magnético constante.

El magnetómetro SQUID, está formado por un sistema de detección que consiste en un conjunto de bobinas situadas en el interior de una bobina superconductora capaz de generar campos magnéticos elevados. La muestra se coloca en el interior de la bobina superconductora, de forma que se puede someter a un campo magnético dc uniforme y durante la medida se desplaza a lo largo de las bobinas. Como consecuencia se induce una corriente en las bobinas proporcional a la variación de flujo magnético. Esta señal es amplificada mediante un sensor SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*), el cual actúa como convertidor de corriente-voltaje de alta sensibilidad, detectando variaciones de voltaje que son proporcionales a la magnetización de la muestra pudiendo llegar a diferenciar momentos magnéticos del orden de 10^{-9} Am^2 (10^{-6} emu). Todo el sistema se encuentra dentro de un criostato de helio, el cual permite refrigerar la bobina superconductora y a la vez realizar medidas entre 5K y temperatura ambiente.

B.8 Perfilometría

Instrumento de medida utilizado para estudiar la superficie de una muestra, siendo posible determinar la rugosidad de la muestra o el grosor (en los casos en los que se ha realizado un escalón). Dependiendo de las características del equipo es posible trabajar en modo contacto o no contacto. En modo contacto se utiliza, con frecuencia, una punta de diamante a la que se le aplica una fuerza entre 5 y 20 mN. Para el caso de modo no contacto el sistema se basa en un

cantiléver donde se aplica una fuerza de 4N/m cuando se trabaja en modo de contacto y de 40N/m cuando es en modo "damping". En todos los casos se pueden obtener mapas topográficos en 2/3D.