



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](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

**OBTENCIÓN DE CAPAS SUPERCONDUCTORAS  
Y MICROFIBRAS CERÁMICAS MEDIANTE  
DEPOSICIÓN DE SOLUCIONES QUÍMICAS**

Javier Palmer Paricio

**TESIS DOCTORAL**

DIRECTORA: Dra. Susagna Ricart Miró

TUTOR: Dr. Josep Ros Badosa

**Programa de Doctorado en Ciencia de Materiales**

Departamento de Física - Facultad de Ciencias

Departamento de Materiales Superconductores y  
Nanoestructuración a Gran Escala – Instituto de Ciencia de  
Materiales de Barcelona (ICMAB - CSIC)

Septiembre 2018





**Susagna Ricart Miró**, Científica Titular en el Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona y **Josep Ros Badosa**, Catedrático en el Departamento de Química de la Universidad Autónoma de Barcelona

CERTIFICAN

que **Javier Palmer Paricio**, Licenciado en Química, ha llevado a cargo bajo su dirección el trabajo que lleva por título "**OBTENCIÓN DE CAPAS SUPERCONDUCTORAS Y MICROFIBRAS CERÁMICAS MEDIANTE DEPOSICIÓN DE SOLUCIONES QUÍMICAS**" y que queda recogido en esta memoria para optar al Grado de Doctor.

Y para que así conste, firman el presente certificado.

Dra. Susagna Ricart Miró

Dr. Josep Ros Badosa

Lic. Javier Palmer Paricio

Bellaterra, Septiembre 2018



A mi padre,  
la *driving force* de esta Tesis



## Agradecimientos

Numerosas personas han contribuido directa o indirectamente al desarrollo de este trabajo.

En primer lugar, agradecer a mi directora, Susagna Ricart, la confianza y su infinita paciencia y dedicación hasta la conclusión de esta Tesis. Mención especial también para mi tutor durante gran parte de la tesis, Xavier Granados, por abrirme las puertas a la gran familia del ICMAB cuando aún era estudiante. También a Josep Ros por aceptar ser mi tutor en la última fase de la Tesis. Finalmente, un especial agradecimiento a Albert Calleja por permitirme trabajar en proyectos tan interesantes como los que han dado lugar al capítulo de Electrospinning.

Quiero extender mi agradecimiento al resto de jefes del grupo de Materiales Superconductores y Nanoestructuración a Gran Escala, Xavier Obradors, Teresa Puig, Narcís Mestres y Anna Palau, por su apoyo durante todos los años de mi estancia en el ICMAB.

Otro especial saludo es para los servicios técnicos y de caracterización del ICMAB por su ayuda y consejos durante esta investigación, en especial a Bernat, Anna, Joan, Fco. Javier, Roberta, Anna Esther y Judith, entre otros.

También a mi predecesora como técnica del grupo, Neus Romà, por su inestimable ayuda en los momentos más duros en mi paso como técnico del grupo y su posterior apoyo desde la plataforma Nanoquim. De la misma forma, dedico otro fuerte abrazo para mi ex compañero técnico, Víctor Rodríguez, y mi sucesora, Mariona de Palau.

Como no, también quiero tener en cuenta al resto de becarios del grupo durante todos estos años. Fernando, Katerina, Anna L.,



Marta G., Cesar F., Xavier S., Paula, Laia, Roberto, Joffre, Albert Q., Pablo, Rouco, Roger G., y muchos más que seguro me he dejado. En particular, quiero agradecer a Coco, Marta V. y Roxana su apoyo y consejos en los últimos meses de Tesis.

Fuera del ICMA B, agradecer también a mis compañeros del máster CiTeM por su compañerismo en la primera etapa de esta Tesis.

Ajeno al ámbito académico hay un gran número de personas que me han mostrado su apoyo en la travesía de esta Tesis.

Primero, mi familia, que aun sin acabar de comprender qué es lo que hacía siempre les ha hecho gracia que fuera doctor. En especial a mi madre por su apoyo incondicional y su talento gastronómico. A mi hermano Mateo y familia: Enrica, Albert y Roger. A Ana, Eduardo y Marc. A Montse, Xisco, Agnés y Marina. Y finalmente a Trini y su familia.

Un abrazo especial a Chantal, quien después de media vida sigue aportando su apoyo y sentido del humor.

A mi camarilla de Ciencias: Francisco, Manu, Xavi B., Javi P., Javi M., Sergio, Oscar, Adu y Julen por su apoyo, buen humor y consejos en las épocas de desesperación.

Al grupo de Ingeniería de Materiales, Juanma, Nyaco, Ana, Marga y muchos más por una de las etapas más divertidas de mi vida, y en especial a mi compañero de promoción, Toni Pons, que espero disfrute de una merecida jubilación.

A Roc, por seguir ahí después de todos estos años. A Sandra y Sebas por su apoyo en los últimos meses de Tesis y con quien me estoy convirtiendo en maestro escapista.





## Resumen

En el presente trabajo se muestran los avances obtenidos mediante la técnica de Deposición de Soluciones Químicas (CSD) para la obtención de diversos óxidos funcionales. Estos estudios se han dado principalmente en dos campos:

Primero, en un sector de extremo interés como es el de los materiales superconductores, donde el uso de la CSD permite su obtención a un coste mucho más competitivo que mediante otras técnicas. Los estudios aquí presentados muestran un avance significativo hacia nuevas disoluciones más eficientes y ecológicamente amigables.

El segundo campo donde se ha aplicado la técnica CSD es en conjunción con la técnica de obtención de fibras mediante Electrohilado, con el objetivo de obtener nanofibras de óxidos cerámicos de manera no convencional.

## **Abstract**

In the present work we show the studies carried out using the Chemical Solution Deposition (CSD) technique for the fabrication of different functional oxides. These advances were done mainly in two areas:

First, on a field of extreme interest as is superconductor materials, where the use of the CSD allows their synthesis at a more competitive cost than using other techniques. The studies presented here show a significant advance through new more efficient and eco-friendly solutions.

In a second field the CSD technique was applied in conjunction with another technique, Electrospinning for the synthesis of fibers, with the main objective to obtain ceramic oxides nanofibers in a non-conventional way.

## LISTA DE ACRÓNIMOS

ALD	Atomic Layer Deposition
BZO	Zirconiato de Bario ( $\text{BaZrO}_3$ )
CSD	Chemical Solution Deposition
CVD	Chemical Vapour Deposition
DRX	Difracción de Rayos X
GADDS	General Area Detector Diffraction System
HF	Ácido fluorhídrico
LAO	Aluminato de lantano ( $\text{LaAlO}_3$ )
MBE	Molecular Beam Epitaxy
MO	Microscopio óptico
MOD	Descomposición metalorgánica
PLD	Physical Layer Deposition
PVD	Physical Vapour Deposition
RMN	Resonancia magnética nuclear
SEM	Microscopio electrónico de barrido
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
TFA	Trifluoroacetato
TFAA	Anhídrido trifluoroacético
YBCO	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$



## Prefacio

A lo largo de los últimos años hemos asistido a una creciente aparición de dispositivos que hacen uso de propiedades superconductoras (como equipos de resonancia magnética nuclear, aceleradores de partículas o cables de transmisión de corriente entre otros), provocando el nacimiento de un nuevo sector, todavía incipiente, pero con vistas a cambiar el modo en que se transmite la energía o en la utilización de instrumentos que requieren de elevados campos magnéticos.

Siendo una disciplina transversal, los nuevos conocimientos adquiridos son rápidamente desarrollados para su aplicación práctica. Este es el caso de los superconductores basados en óxidos cerámicos, como el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO a partir de ahora), ya clasificados como de segunda generación, donde nos encontramos con nuevos materiales bajo un constante proceso de mejora para optimizar tanto sus etapas de síntesis y fabricación, como su coste y prestaciones finales. Uno de los avances dados en ambas direcciones tiene su origen en el uso de la técnica de Deposición de Soluciones Químicas (o CSD empleando las siglas en inglés), la cual puede suponer una significativa reducción en los costes de fabricación de estos materiales respecto a otras técnicas anteriormente utilizadas.

Tener la posibilidad de profundizar en los fundamentos de estos materiales, así como el colaborar en optimizar su desarrollo, es de por sí motivación suficiente para realizar un trabajo de investigación. Por ello, a lo largo de este estudio se explorará el alcance de la técnica CSD en el desarrollo de estos óxidos cerámicos a través de los objetivos planteados a continuación.



- El primer objetivo está dirigido a la formulación de nuevas disoluciones químicas precursoras, más eficientes y menos contaminantes. Estas disoluciones deben ser capaces de dar lugar a capas superconductoras con propiedades magnéticas y estructurales equivalentes a las fabricadas mediante disoluciones ya estandarizadas, las cuales serán utilizadas como elementos de referencia con propósitos comparativos. Cualquier cambio en la formulación de las disoluciones puede alterar tanto el comportamiento fisicoquímico de la propia disolución, como sus procesos de descomposición a elevada temperatura, factores que serán tenidos en cuenta a la hora de alcanzar dicho objetivo.
- El segundo propósito en el uso de la CSD está relacionado directamente con una de las principales aplicaciones de los superconductores: la transmisión de corriente eléctrica -un punto crítico para el escalado y producción de estas cintas superconductoras a nivel comercial-, y por tanto el aumento de la intensidad de corriente y/o del campo magnético que pueden soportar. Una manera común de alcanzar este objetivo es mediante el incremento del grosor de las capas. Dado que existe una dificultad añadida debido a la degradación en el material al aumentar el grosor, serán necesarias diversas aproximaciones para conservar su estructura cristalina.
- El tercer objetivo profundizará en la utilización de la CSD a través de la técnica de electrohilado, mediante la cual es posible depositar disoluciones de elevada viscosidad (~500 mPa·s) en forma de microfibras. Combinando estas metodologías junto a la de descomposición metalorgánica (MOD), se pretende la producción de nanofibras de un óxido cerámico común, el BaZrO<sub>3</sub> (BZO). De éste, se estudiará su comportamiento de cristalización a elevadas

temperaturas, tanto como fibras aisladas o depositadas sobre substratos monocristalinos. Finalmente, se utilizarán estas fibras como base para crear un nanocompuesto depositando una capa de YBCO sobre ellas.



# Índice

<b>1</b>	<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>25</b>
1.1	DEPOSICIÓN DE DISOLUCIONES QUÍMICAS (CSD) .....	26
1.1.1	<i>Fundamentos de la técnica CSD .....</i>	<i>28</i>
1.1.2	<i>Preparación de la disolución precursora .....</i>	<i>29</i>
1.1.3	<i>Deposición de disoluciones químicas.....</i>	<i>30</i>
1.1.3.1	Spin Coating.....	32
1.1.3.2	Inkjet Printing .....	33
1.1.3.3	Electrospinning.....	35
1.2	PROCESO DE DESCOMPOSICIÓN METALORGÁNICA (MOD) Y TRATAMIENTOS TÉRMICOS.....	37
1.2.1	<i>Descomposición de la materia orgánica (Pirólisis).....</i>	<i>37</i>
1.2.2	<i>Estructuración y crecimiento cristalino. ....</i>	<i>38</i>
1.3	EL SUBSTRATO.....	40
<b>2</b>	<b>CAPAS SUPERCONDUCTORAS DE YBCO .....</b>	<b>44</b>
2.1	LA SUPERCONDUCTIVIDAD.....	44
2.1.1	<i>Superconductores: Fundamentos y clasificación.....</i>	<i>45</i>
2.1.2	<i>El <math>YBa_2Cu_3O_{7-\delta}</math> (YBCO).....</i>	<i>49</i>
2.1.2.1	Estructura del YBCO .....	50
2.1.3	<i>Nucleación y crecimiento cristalino del YBCO .....</i>	<i>51</i>
2.2	REFERENCIAS .....	54
	<b>PARTE I.....</b>	<b>59</b>
<b>3</b>	<b>FABRICACIÓN DE CAPAS SUPERCONDUCTORAS DE YBCO MEDIANTE CSD .....</b>	<b>61</b>
3.1	INTRODUCCIÓN .....	61
3.1.1	<i>Estado del arte .....</i>	<i>61</i>
3.1.2	<i>Objetivos .....</i>	<i>63</i>
3.1.2.1	Obtención de disoluciones con menor contenido en flúor .....	64
3.1.2.2	Incremento de grosor de las capas.....	65
3.2	REDUCCIÓN DE FLÚOR .....	67
3.2.1	<i>Nuevas soluciones con reducción de flúor.....</i>	<i>70</i>

3.2.1.1	Sales metalorgánicas .....	70
3.2.1.2	Disolvente .....	77
3.2.1.3	Aditivos.....	78
3.2.2.4	Metodología experimental .....	83
<b>4</b>	<b>DISOLUCIONES ESTUDIADAS .....</b>	<b>85</b>
4.1	SOLUCIÓN 1.....	85
4.1.1	<i>Caracterización de la disolución</i> .....	86
4.1.2	<i>Deposición de la disolución</i> .....	87
4.1.3	<i>Pirólisis y caracterización de las capas</i> .....	88
4.1.4	<i>Análisis térmico</i> .....	91
4.1.5	<i>Muestras obtenidas bajo el nuevo proceso térmico</i> .....	98
4.1.6	<i>Incremento del grosor utilizando la Solución 1</i> .....	107
4.1.6.1	Muestra con doble deposición .....	109
4.1.6.2	Muestra con triple deposición.....	113
4.2	IMPRESIÓN DE TINTAS (INKJET PRINTING) .....	115
4.2.1	<i>Ácido propiónico</i> .....	116
4.2.2	<i>Solución 2</i> .....	118
4.2.3	<i>Análisis térmico Solución 2</i> .....	121
4.2.3.1	Higroscopicidad de las disoluciones .....	124
4.2.4	<i>Deposición y Pirólisis de las capas</i> .....	127
4.2.5	<i>Incremento de grosor utilizando la Solución 2</i> .....	134
4.2.5.1	Deposición mediante inkjet sobre LAO. ....	135
4.2.5.2	Capa depositada mediante inkjet sobre cinta metálica.....	136
4.2.6	<i>Situación actual</i> .....	142
4.3	CONCLUSIONES .....	144
4.4	REFERENCIAS .....	145
	<b>PARTE II – ELECTROHILADO DE FIBRAS CERÁMICAS .....</b>	<b>149</b>
	<b>5 – ELABORACIÓN DE NANOCOMPUESTOS DE ÓXIDOS CERÁMICOS MEDIANTE LA</b>	
	<b>COMBINACIÓN DE LAS TÉCNICAS DE ELECTROHILADO Y CSD - MOD .....</b>	<b>151</b>
5.1	HISTORIA .....	152

5.2 FUNDAMENTOS DE LA TÉCNICA.....	153
5.3 PARÁMETROS DE CONTROL.....	155
5.3.1 <i>Parámetros relacionados con la disolución</i> .....	155
5.3.2 <i>Parámetros relacionados con el proceso</i> .....	156
5.4 ESTUDIO DE SISTEMAS DE FIBRAS DE BZO OBTENIDAS MEDIANTE ELECTROHILADO .....	158
5.4.1 <i>Obtención de cadenas de nanopartículas de BZO a partir de la descomposición metalorgánica de disoluciones precursoras depositadas mediante electrohilado</i> .....	159
5.4.2 <i>Estudio de fibras de BZO electrohiladas sobre monocristales.</i> .....	167
5.4.3 <i>Obtención de un nanocompuesto de una matriz de YBCO sobre un sustrato con fibras de BZO</i> .....	174
5.5 CONCLUSIONES .....	180
5.6 BIBLIOGRAFÍA .....	181
<b>6 CONCLUSIONES GENERALES.....</b>	<b>184</b>
<b>ANEXOS.....</b>	<b>187</b>
<b>ANEXO I - ELABORACIÓN DE LA DISOLUCIÓN PRECURSORA ESTÁNDAR DE YBCO .....</b>	<b>189</b>
<b>ANEXO II - PROCESO ESTÁNDAR PARA LA OBTENCIÓN DE CAPAS SUPERCONDUCTORAS..</b>	<b>192</b>
A.II.1 <i>Tratamiento de los sustratos monocristalinos</i> .....	192
A.II.2 <i>Deposición de la disolución</i> .....	194
A.II.3 <i>Pirólisis de la muestra</i> .....	195
A.II.4 <i>Etapa de nucleación y crecimiento cristalino</i> .....	197
<b>ANEXO III TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....</b>	<b>198</b>
A.III.1 <i>Caracterización de la disolución precursora</i> .....	198
A.III.1.1 <i>Concentración de metales</i> .....	199
A.III.1.2 <i>Medidas de viscosidad dinámica</i> .....	200
A.III.1.3 <i>Medidas de ángulo de contacto</i> .....	200
A.III.1.4 <i>Valoración de la cantidad de agua por el método de Karl Fischer</i> .....	201
A.III.1.5 <i>Análisis termogravimétricos</i> .....	203
A.III.2 <i>Caracterización de las capas</i> .....	204
A.III.2.1 <i>Análisis superficial mediante microscopía óptica</i> .....	204

A.III.2.2	Análisis superficial mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) .....	204
A.III.2.3	Análisis estructural mediante difracción de rayos X (DRX y GADDs).....	206
A.III.2.4	Medida de grosor mediante Perfilometría .....	210
A.III.2.5	Medidas magnéticas y de propiedades superconductoras .....	211
A.III.2.6	Análisis mediante FIB .....	212







# 1 INTRODUCCIÓN

La metodología CSD ha demostrado ser una solución competitiva para la obtención de materiales funcionales[1-5], al usarse en combinación con el proceso de Descomposición Metalorgánica (MOD)[6], creando así un sistema versátil para el crecimiento de estructuras ordenadas y con interesantes propiedades físicas (ópticas, magnéticas y/o eléctricas, fundamentalmente) [7-9]. Este procedimiento destaca por ser económico y escalable[10], pues no necesita de equipos excesivamente complejos para realizar la deposición del material -y su posterior estructuración a elevada temperatura-, permitiendo además su obtención en diversas arquitecturas, como capas, hilos o en forma de patrones.

En el presente trabajo se ha explorado la versatilidad del CSD en el desarrollo de dos materiales cerámicos diferentes. Por un lado, la fabricación en forma de capas delgadas de un material superconductor, el YBCO[11], partiendo del diseño de nuevas disoluciones químicas precursoras, más respetuosas con el medio ambiente y con mejores prestaciones que las usadas de manera estándar en el laboratorio[12]. Para este caso, se han utilizado como técnicas de deposición el *spin coating*[13, 14] y el *inkjet printing*[15].

En un segundo caso, se ha estudiado la obtención de fibras a escala micro y nanométrica de otro óxido cerámico, el BaZrO<sub>3</sub> (BZO)[16-18] mediante la técnica de deposición por electrohilado[19, 20].

Finalmente, se ha obtenido un material compuesto a partir de la combinación de ambos materiales (BZO-YBCO).

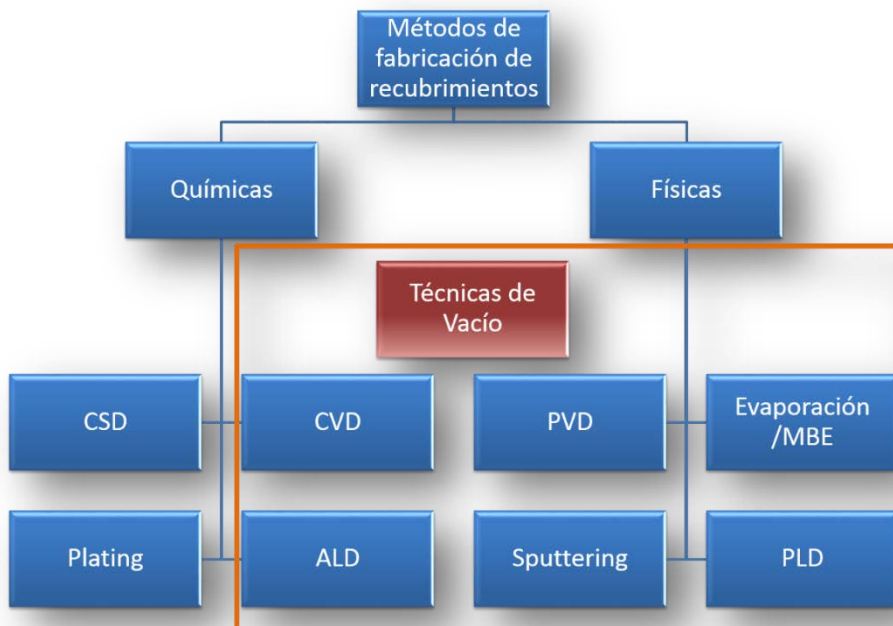
## 1.1 Deposición de Disoluciones Químicas (CSD)

Existen numerosos métodos para la deposición de materiales y la obtención de recubrimientos. Su clasificación suele estar basada entre los que utilizan técnicas químicas o físicas, según si se produce o no una reacción química asociada a la formación del recubrimiento[21, 22].

Otra división frecuente los agrupa según las condiciones de proceso, en concreto si se necesita de técnicas de vacío para llevarse a cabo. Por lo general, las técnicas que requieren sistemas de vacío precisan de instalaciones más costosas para su implementación, por lo que tienen un coste mucho más elevado que aquellas realizadas a presión atmosférica.

En la Figura 1.1 se presenta una clasificación de las diversas técnicas teniendo en cuenta ambos criterios. La gran mayoría entran dentro de las técnicas que utilizan vacío, impliquen reacciones químicas o no. Por lo general, este tipo de técnicas permiten un mayor control sobre el recubrimiento formado.

Entre las técnicas que no requieren vacío, se encuentran la Deposición de Soluciones Químicas (CSD) y la técnica de Enchapado (Plating), aunque ésta última está centrada básicamente en recubrimientos metálicos de superficies conductoras, a partir de la reducción electroquímica o catalítica de soluciones de iones metálicos[23].



*Figura 1.1 - Principales métodos de fabricación de recubrimientos*

En el caso del CSD-MOD, se combinan la deposición de disoluciones químicas de sales metalorgánicas con su descomposición a elevada temperatura, de tal forma que se obtiene un recubrimiento de óxidos metálicos. Con los tratamientos adecuados es posible conseguir estructuras ordenadas de óxidos cerámicos funcionales.

### 1.1.1 Fundamentos de la técnica CSD

La obtención de recubrimientos mediante CSD consta de dos etapas fundamentales y totalmente interconectadas. Primero, la preparación en laboratorio de una disolución química precursora, donde el componente principal son sales, que en nuestro estudio serán de tipo metalo-orgánico (es decir, donde la unión entre el metal y la molécula orgánica es de tipo iónico asociada a heteroátomos, a diferencia de los compuestos organometálicos, donde la unión se realiza por enlaces covalentes entre el carbono y el metal)[24]. Estas sales se disuelven en un disolvente apropiado y buscando una relación estequiométrica concreta. En ocasiones, es necesario utilizar aditivos para la estabilización de la disolución o para obtener las propiedades finales deseadas.

El siguiente paso fundamental es la correcta deposición de la disolución, para lo cual existen numerosos métodos en función del tipo de recubrimiento deseado y de las características de la disolución inicial. Estas películas recién depositadas y todavía húmedas necesitarán de un proceso de secado, descomposición y cristalización hasta la obtención de la nanoestructura deseada.

Existen ciertas condiciones para implementar correctamente el método CSD, entre las principales se encuentran:

- a) Los eductos utilizados tienen que presentar una suficiente solubilidad en el solvente, preferentemente con una estabilidad a largo plazo.
- b) La reología de la disolución tiene que adaptarse a la técnica de deposición utilizada.
- c) Buena mojabilidad sobre el sustrato.
- d) No debe existir difusión entre los componentes del recubrimiento y los del sustrato, así como degradación de ambos durante el procesado térmico.

Si estas condiciones se cumplen, la metodología CSD presenta numerosas ventajas, como un bajo coste por la poca complejidad de los equipos utilizados, versatilidad en el control de la estequiometría y en los grosores (típicamente entre 10 nm-10  $\mu$ m) de los recubrimientos, junto a la escalabilidad para recubrir amplias superficies.

### 1.1.2 Preparación de la disolución precursora

La elaboración de las disoluciones precursoras es el punto de partida de la metodología CSD. En general presentan la siguiente composición:

- **Precursores metálicos:** Pueden ser tanto sales iónicas como metalorgánicas, siendo estas últimas más versátiles dado que su solubilidad en solventes polares o no polares se puede ajustar modificando la parte orgánica de la molécula. Además, el componente orgánico puede pirolizar en atmósfera oxidante sin dejar residuos. Los compuestos más comunes son alcóxidos y carboxilatos, especialmente acetatos.
- **Disolvente:** Existe una regla simple por la cual la efectividad del disolvente será más elevada cuanto más se parezca al compuesto que ha de disolver, tomando como referencia la polaridad de ambos. Siendo un punto de partida, también se ha de tener en cuenta otros aspectos como su descomposición o mojabilidad sobre los sustratos. Dados los precursores escogidos, los solventes más comunes son del tipo alcohol o ácidos orgánicos.
- **Aditivos:** Pueden ayudar tanto a estabilizar los precursores en el disolvente elegido, como a modificar la reología de la disolución para adaptarla a la técnica de deposición, o mejorar la mojabilidad sobre el sustrato. Normalmente son compuestos orgánicos con características

de ligando de bajo peso molecular, como por ejemplo los glicoles o aminas.

La formulación de la disolución es clave a la hora de aplicar el proceso CSD-MOD; como ejemplo, en aquellas que utilizan carboxilatos, los cationes metálicos están solvatados y formando complejos a través de las terminaciones funcionales de los carboxilatos, existiendo poca o ninguna reticulación entre moléculas, de hecho, ofreciendo una cierta protección debido a la naturaleza hidrofóbica de la cadena de hidrocarburos. Sin embargo, en otro tipo de disoluciones, como las formadas principalmente por alcóhdidos, pueden existir reacciones de hidrólisis y condensación alcohólica [25] que generen una cierta reticulación. En el proceso de la evaporación del solvente, una vez la disolución está depositada, se produce una reducción importante en el grosor del material que puede generar tensiones en los casos que exista una rigidez en la película resultante, llegando incluso a provocar grietas en la capa[26].

### 1.1.3 Deposición de disoluciones químicas

Si la elaboración de la disolución es la base de la metodología CSD, la forma de recubrirla sobre un substrato conforma el resto del pilar. Durante el proceso de deposición se han de obtener recubrimientos de un grosor controlado y homogéneo, ya que las propiedades finales del material dependerán en gran medida de estos factores.

Para la metodología CSD existe un gran número de técnicas de deposición, algunas de las cuales se muestran en la Figura 1.2:

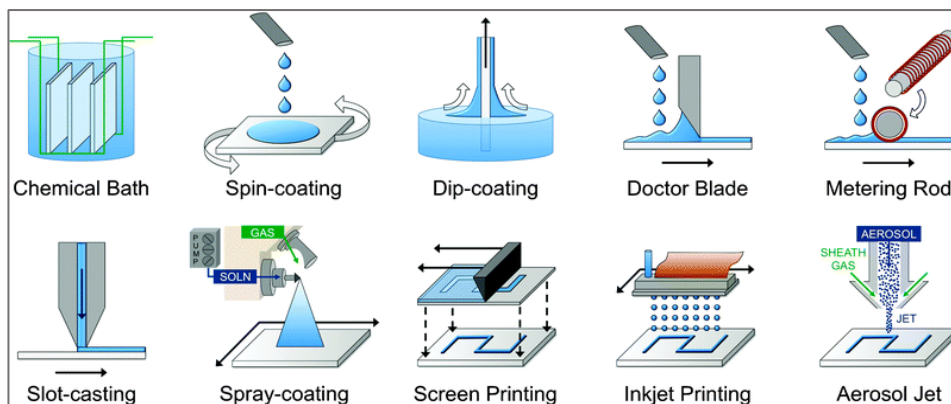


Figura 1.2 - Técnicas de deposición de disoluciones químicas[27]

Para el desarrollo de esta investigación hemos utilizado principalmente 3 tipos:

1. Plato rotatorio (***Spin Coating***): Centrada en la obtención de capas delgadas.
2. Impresión por inyección de tinta (***Inkjet Printing***): Otorga un mayor control sobre la deposición, permitiendo obtener tanto capas como dibujos y patrones.
3. Electrohilado (***Electrospinning***): Técnica orientada a la fabricación de hilos y fibras.



### 1.1.3.1 Spin Coating

La técnica de plato rotatorio o *spin coating* es una de las más comunes y utilizadas para la obtención de capas delgadas[14]. Se trata de un método rápido y sencillo para depositar disoluciones sobre superficies planas y de tamaño finito.

El fundamento de la técnica es extender uniformemente un exceso de disolución situado en el centro de un sustrato, mediante rotación de un disco giratorio situado debajo, tal como se muestra en la Figura 1.3.

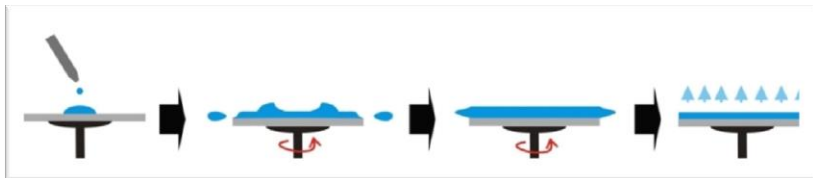


Figura 1.3 - Esquema de deposición mediante *spin coating*

En general, existe una relación entre la velocidad de giro y el grosor final de la capa depositada mediante *spin coating*, que viene dado por la Ecuación 1.1:

$$t \propto \frac{1}{\sqrt{\omega}}$$

Ec.1.1 – Relación general entre el grosor y la velocidad de giro

Donde  $t$  representa el grosor y  $\omega$  es la velocidad angular, por lo que en un caso donde aumentáramos cuatro veces la velocidad el grosor de la muestra se reduciría la mitad. Sin embargo, el grosor exacto de una capa vendrá determinado junto a la velocidad angular y el tiempo de giro, por la concentración de material y la velocidad de evaporación del disolvente, que a su vez depende de la viscosidad, presión de vapor, temperatura y humedad local[14, 28]. Los parámetros de deposición (tiempo, aceleración y velocidad) del equipo de *spin coating*, junto a la metodología utilizada para la preparación de las muestras, se describe en el Anexo II.

### 1.1.3.2 Inkjet Printing

La técnica de impresión por inyección de tinta (*Inkjet printing*) se ha revelado como una versátil alternativa para la deposición de disoluciones químicas[15]. A diferencia del *spin coating*, necesita de equipos más complejos, pero a cambio se obtiene un mayor control sobre el material depositado y permite una gran escalabilidad para procesos industriales. También permite un control de la disolución al encontrarse en un recipiente cerrado y de sus valores reológicos en el momento de la deposición por control de la temperatura.

Se fundamenta en la eyección controlada de pequeños volúmenes de disolución, desde picolitros a centenas de nanolitros según el tipo de cabezal de impresión utilizado, el cual puede tener un inyector o varias series de ellos, permitiendo no solo recubrimientos homogéneos si no también patrones de líneas o diseños complicados con gran precisión y reproductibilidad.

Los cabezales más comunes son los denominados “*drop on demand*” (gota según demanda), basados en efectos de tipo térmico, piezoeléctrico, y electromagnético, desarrollados a continuación. Existen otros dos tipos de cabezal, donde la eyección del líquido se produce por métodos acústicos o electrostáticos, pero son sistemas menos utilizados que no se describirán en este trabajo.

- **Térmicos.** Utilizan un elemento resistor dentro de cada eyector que al calentarse produce una burbuja a partir de la tinta de su interior. El tiempo de formación de esa burbuja es de unos 2 ms a una temperatura de 300 °C. El incremento de presión producido en la formación de la burbuja produce la expulsión de una gota a través del eyector, mientras casi simultáneamente la burbuja colapsa, decreciendo la presión y rellenando el eyector de tinta de nuevo. Este sistema permite obtener gotas muy pequeñas, con una gran densidad de eyectores, permitiendo cabezales más compactos y menores costes.

Sin embargo, es un sistema que limita la cantidad de disoluciones que pueden ser utilizadas.

- **Piezoeléctricos.** Estos cabezales utilizan un cristal piezoeléctrico en el eyector, el cual modifica su tamaño permitiendo la eyección de tinta por la boquilla a partir de variaciones de potencial que pueden ser perfectamente controladas por el usuario. Al no requerir de elevadas temperaturas es un sistema mucho más versátil para diferentes tipos de tintas, además de permitir una mayor vida del cabezal. Por otro lado, es más costoso que el anterior tipo.
- **Electromagnéticos.** En este caso, un actuador magnético actúa sobre una válvula donde está situada la punta del eyector, controlando el tiempo de apertura de la válvula mediante un voltaje de apertura. La tinta en este caso se impulsa por un gas a presión, por lo que también es necesario controlar la presión de la tinta en el cabezal.

El equipo utilizado en el ICMAB con el que se desarrollaron los experimentos mostrados más adelante utiliza un cabezal de tipo piezoeléctrico de único eyector, basado en el esquema de la Figura 1.4.

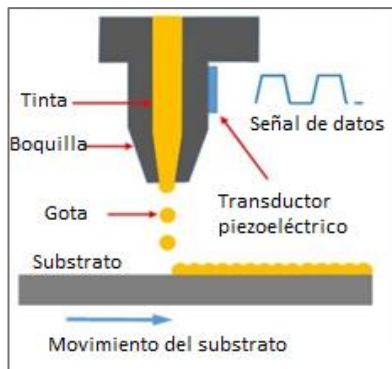


Figura 1.4 - Esquema de deposición mediante *inkjet printing*

Aparte de controlar la formación de las gotas mediante una onda de voltaje, es necesario controlar otros parámetros relacionados con la deposición, como son la distancia entre gotas en ambas direcciones y la frecuencia de impresión

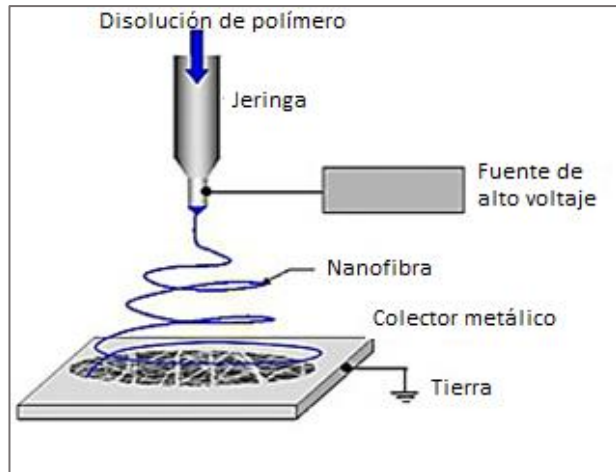
junto a la velocidad de desplazamiento del sustrato, que conjuntamente con la concentración de disolución depositada, determinará el grosor final del recubrimiento.

### 1.1.3.3 Electrospinning

La técnica de electrohilado (*electrospinning*) es una solución sencilla y económica para la producción de fibras con diámetros micro o nanométricos. Con uso habitual en el sector textil o en medicina, también es totalmente factible su utilización para la elaboración de materiales cerámicos combinando la técnica con la metodología de CSD. Su finalidad es la aplicación controlada de pequeños volúmenes de una disolución con alto contenido polimérico a través de un capilar, y sujeto a una fuerte diferencia de potencial.

Su funcionamiento se basa en el diseño esquematizado en la Figura 1.5. Una vez la disolución llega al capilar de salida -con un flujo controlado por una bomba difusora-, se inicia la aplicación del voltaje. Cuando este potencial eléctrico se aplica, las cargas se acumulan promoviendo la formación de una gota en la punta del capilar. A medida que la intensidad del campo eléctrico se incrementa, la gota se alarga para crear una forma cónica conocida como "cono de Taylor"[29].

Cuando la fuerza del campo electrostático supera las fuerzas de cohesión de la disolución, en la mayoría de los casos dominada por la tensión superficial, se forma un chorro de disolución entre la punta del capilar y el plato colector. En su viaje, el chorro de disolución es alargado, debido a las interacciones electrostáticas entre las cargas cercanas a segmentos del mismo chorro. Durante el proceso el disolvente se evapora, dejando las fibras solidificadas a su llegada al plato colector.



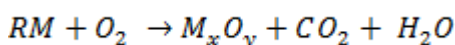
*Figura 1.5 - Esquema de la técnica de Electrohilado*

Existen una serie de parámetros que permiten controlar la deposición de fibras, que serán descritos en mayor profundidad en el capítulo 4.

## 1.2 Proceso de Descomposición Metalorgánica (MOD) y tratamientos térmicos

### 1.2.1 Descomposición de la materia orgánica (Pirólisis)

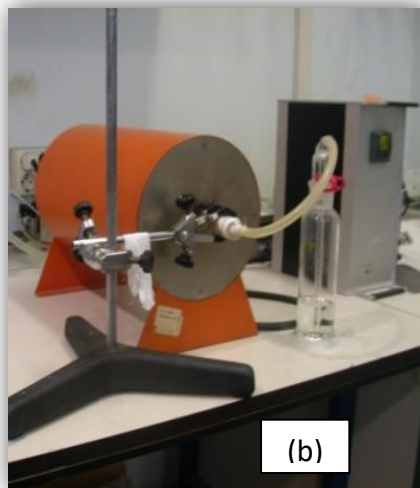
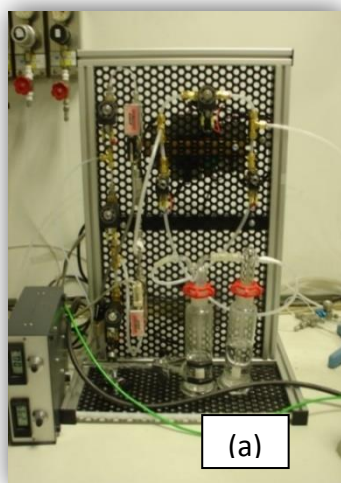
Complementando la etapa de deposición de disoluciones químicas, se sucede un tratamiento térmico a través del cual la materia orgánica se elimina y se forma una estructura de óxidos metálicos, generalmente siguiendo la fórmula:



*Ec. 1.2* - Ejemplo de reacción de combustión, donde M es el metal y R es un radical orgánico

Esta etapa se denomina de pirólisis y requiere de la utilización de hornos o muflas para alcanzar temperaturas en el rango de 300-500°C en presencia de flujo de gas (aire, nitrógeno y/u oxígeno), como los utilizados en la figura 1.6. Al finalizar este proceso se suele obtener una distribución nanométrica de óxidos metálicos. Ensayos termogravimétricos (TGA) o calorimétricos (DSC), entre otros, son necesarios para obtener las condiciones óptimas para descomponer el material y obtener recubrimientos libres de defectos.

Los equipos utilizados para este proceso disponen de un sistema de circulación de gases a través del horno que permite las condiciones óptimas para la formación de los óxidos, además de la capacidad de arrastrar y eliminar los compuestos volátiles formados durante el proceso, reteniéndolos en una trampa de gases o dirigiéndolos a sistemas de filtrado de gases.



*Figura 1.6* - Sistema de horno con circulación de gases, compuesto de: (a) Sistema de control de flujo de gases y (b) Horno tubular con tubo de cuarzo conectado a trampa de gases

### 1.2.2 Estructuración y crecimiento cristalino.

Para poder estructurar estos óxidos en forma de cristales funcionales, se sucede una segunda etapa térmica a temperaturas superiores a las del apartado anterior, en el rango de 700-900°C.

De forma similar al proceso de pirólisis, se utilizan hornos adecuados para alcanzar estas elevadas temperaturas, junto a un sistema que permita un control preciso del flujo y tipo de gas (puede ser necesario tanto una mezcla de gases como cambios de atmósfera durante el proceso) que circulará en contacto con las muestras.

Es necesario un control preciso de las temperaturas, así como de las rampas térmicas, para lograr un óptimo crecimiento de los granos cristalinos, incluido el control de la densidad, porosidad, granulado, etc. del recubrimiento final, con tal de obtener una estructura biaxial.

Un material con textura biaxial es aquél cuyos granos se encuentran orientados tanto en el plano (sin existir una desalineación de un grano con sus vecinos), como fuera del plano (donde no existe una alineación del grano fuera del plano cristalográfico definido por los otros granos), como se muestra en la Figura 1.7. Cuando estos ángulos de alineación son diferentes de cero es cuando tenemos un material orientado aleatoriamente (o según los valores de estos ángulos, se puede hablar de materiales fuertemente texturados o poco texturados).

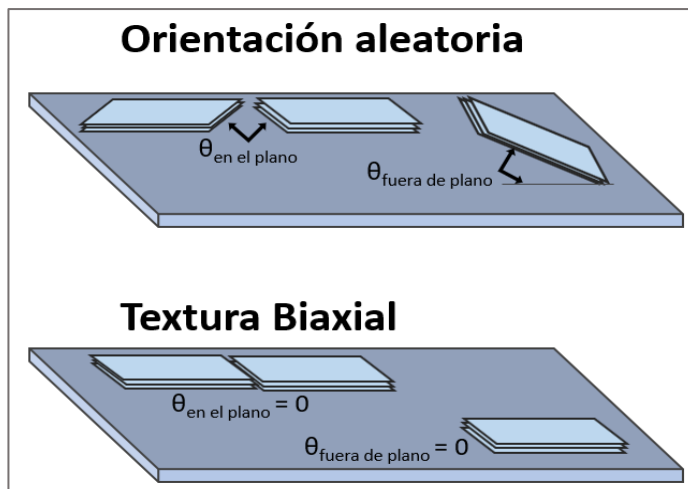


Figura 1.7 – Orientación de los granos cristalinos en un material con textura aleatoria y textura biaxial

Para obtener el material texturado biaxialmente es necesario realizar un crecimiento epitaxial sobre un sustrato totalmente orientado. Se habla entonces de una heteroepitaxia, donde se transmite el patrón cristalográfico del material usado como sustrato al material crecido encima. Existen diversos tipos de sustrato para realizar este crecimiento epitaxial, como se verá a continuación.



## 1.3 El sustrato

A la hora de obtener recubrimientos cerámicos no es apta cualquier superficie[30]. El uso de sustratos específicos, no utilizados simplemente como soporte de los recubrimientos, sino como plantilla cristalina que permita transmitir la epitaxia, es también un punto crítico para obtener un óxido funcional con buenas propiedades. A parte de las características deseadas en el producto final (como flexibilidad, dureza, etc.), existen una serie de requisitos que deben cumplir estos sustratos para conseguir las estructuras deseadas:

- No deben interactuar químicamente con la disolución ni con las estructuras que crecerán encima.
- Tienen que soportar las elevadas temperaturas de formación de los óxidos cerámicos, además de presentar un coeficiente de dilatación térmica que evite fracturar la capa formada.

En el presente trabajo se han utilizado dos tipos de sustratos distintos:

### *1. Monocristales*

A escala de laboratorio es común trabajar con sustratos monocristalinos debido a su coste asequible, pureza y facilidad de manipulación para elaborar muestras. Al tener una estructura cristalina definida, también permite transmitir su epitaxia al óxido cerámico que queremos crecer encima.

En nuestro caso, donde el material de estudio es el YBCO, cuyas propiedades dependen en gran medida de un correcto crecimiento epitaxial, existen diversos monocristales viables como sustratos, tal como muestra la Tabla 1.1. Por similitud con los parámetros de red del YBCO, el más utilizado es el  $\text{LaAlO}_3$  (LAO), al tener un valor de disparidad en sus parámetros cristalinos con el YBCO muy bajo, además de un coste económico inferior a otros sustratos. Otro monocristal usado frecuentemente es el  $\text{SrTiO}_3$  (STO), el cual presenta

parámetros de red ligeramente mejores a los del LAO y con un valor de disparidad entre redes cristalinas con valor positivo, lo que significa que la celda de YBCO crecida encima no sufrirá tensiones por compresión. Sin embargo, el coste de este material es sensiblemente superior al del LAO por lo que su uso es más reducido. Otros monocristales como el MgO o el óxido de zirconio estabilizado con óxido de itrio (YSZ) son también viables, pero presentan parámetros de red más alejados de los del YBCO.

Material	Estructura Cristalina	Parámetro de red (nm)	Desajuste respecto el YBCO (%)	Constante Dieléctrica $\epsilon$	$\alpha$ ( $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,88}$	Ortorrómbica	a=0,3817 b=0,3883 c=1,1633	0		7,9 (11) 16 (33)
$\text{Zr}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{1,9}$	Cúbica	0,5147	-5,45	27	10,3
$\text{Zr}_{0,85}\text{Y}_{0,15}\text{O}_{1,93}$	Cúbica	0,5139	-5,56		
$\text{CeO}_2$	Cúbica ( $\text{CaF}_2$ )	0,5411	-0,62	15	9,9-13,2
$\text{SrTiO}_3$	c.p.	0,3905	1,43	300	10,4
$\text{LaAlO}_3$	r.p.	0,3792	-1,51	25,4	9,2
$\text{BaZrO}_3$	c.p.	0,4193	8,91	22	10
$\text{BaCeO}_3$	c.p.	0,4377	13,70	22	10
$\text{Y}_2\text{O}_3$	Cúbica ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ )	1.055	-3,30	13	8,5
<b>MgO</b>	Cúbica ( $\text{Al}_2\text{MgO}_4$ )	0,4216	9,35	9,8	8,0-12,8

*Tabla 1.1* - Propiedades cristalinas a temperatura ambiente de diversos materiales utilizados comúnmente como sustratos y capas tampón del YBCO.  $\alpha$ : coeficiente de expansión térmica; c.p.: perovskita cúbica; r.p.: perovskita romboédrica[31]

## ***II. Cintas metálicas nanoestructuradas***

La utilización de sustratos monocristalinos es útil a escala de laboratorio, pero inviable para su escalado y aplicaciones industriales.

En el caso de los óxidos superconductores, una solución a este problema es su deposición sobre largas cintas nanoestructuradas, cuya base es una cinta metálica. Estas cintas son flexibles hasta cierto punto, en general limitado por la deformación que puede soportar el material depositado encima, con lo cual es posible enrollarlas formando cables o bobinas.

La estructura de estas cintas nanoestructuradas suele ser la siguiente:

- Substrato metálico (actuando como portador).
- Capas tampón, donde se forma una base texturada.
- Capa superconductora.

Si existen demasiadas diferencias entre los parámetros cristalográficos del sustrato y de la capa que queremos crecer encima, aparecerán tensiones en la interfase de ambas que den lugar a defectos y a una mala formación del cristal. En casos donde esto pueda suceder, se pueden utilizar capas tampón intermedias para reducir esas tensiones. Estas capas tampón están formadas por un tercer material compatible con los otros dos, y cuyo crecimiento sobre el sustrato forme una estructura compatible con las celdas del material cerámico.

La obtención de una superficie texturada antes de depositar el recubrimiento superconductor es fundamental para un crecimiento cristalino epitaxial de éste. Esto ha dado lugar a dos métodos comúnmente usados para la obtención de estas texturas (Figura 1.8)[32]:

- RABiTS (*Rolling Assisted Biaxially Textured Substrate*), donde la textura dentro y fuera del plano se genera sobre la superficie del sustrato metálico (formado por una aleación Ni-W) por métodos mecánicos. Sobre éste se depositan epitaxialmente sucesivas capas de  $Y_2O_3$ , YSZ y

CeO<sub>2</sub> para proveer compatibilidad química y estructural con la deposición de YBCO.

- IBAD (*Ion Beam Assisted Deposition*). En este proceso, la cinta metálica utilizada es una aleación policristalina de Hastelloy o de Acero Inoxidable. La textura se desarrolla en una película intermedia de MgO o de YSZ depositada mediante IBAD y se transfiere al YBCO a través de una capa de LaMnO<sub>3</sub>. Las capas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> situadas debajo sirven como barrera de difusión entre los óxidos y el metal.

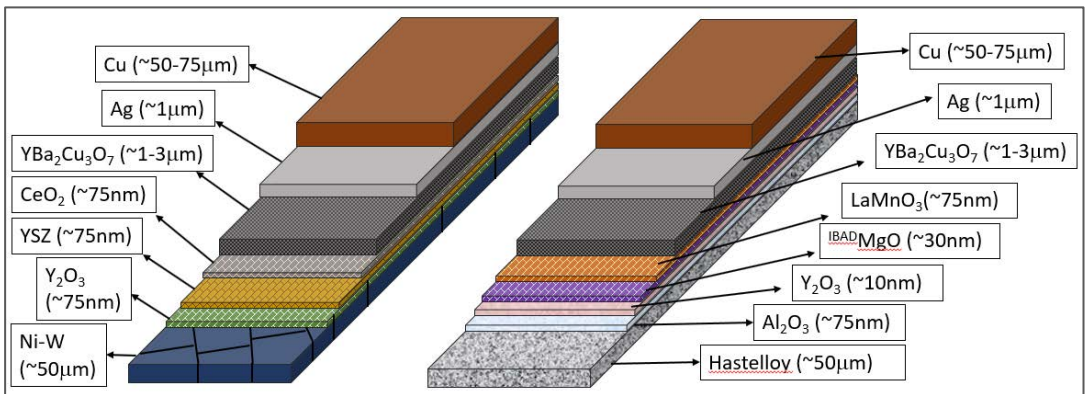


Figura 1.8 – Esquema de las cintas metálicas nanoestructuradas fabricadas mediante RABiTS (izquierda) e IBAD (derecha)

## **2 CAPAS SUPERCONDUCTORAS DE YBCO**

La obtención de recubrimientos superconductores es uno de los principales objetivos de esta Tesis; para comprender mejor su importancia, a continuación, se presentarán brevemente tanto sus orígenes como sus propiedades. Dentro de los diversos materiales que presentan superconductividad, nos centraremos en el caso del YBCO, el cual será estudiado más en detalle.

### **2.1 La Superconductividad**

La superconductividad es un fenómeno físico descrito por vez primera por K. Onnes y G. Holst en 1911, al observar que la resistencia eléctrica del mercurio desaparecía bruscamente al enfriarse a 4 grados Kelvin (-269 °C). Más tarde, en 1933, W. Meissner y R. Ochsenfeld descubrieron que los superconductores expulsan el campo magnético de su interior (efecto Meissner), actuando así como materiales diamagnéticos perfectos. Estas dos propiedades, conductor perfecto y diamagnético perfecto son las que definen un material superconductor.

El estudio de este fenómeno ha centrado gran parte de la investigación en física a lo largo del siglo XX, encontrando numerosos materiales y compuestos que presentan propiedades superconductoras a temperaturas extremadamente bajas. En 1987, G. Bednorz y K. Müller descubrieron que una familia de materiales cerámicos, ciertos óxidos de cobre con estructura de perovskita, presentaban superconductividad a temperaturas críticas superiores a 90 K. Estos materiales, conocidos como superconductores de alta temperatura (HTS), provocaron un renovado interés en la investigación de la superconductividad, dado que el estado superconductor persistía a temperaturas superiores a la de ebullición del nitrógeno líquido, causando, así, que muchas aplicaciones comerciales pasaran a ser viables, como por ejemplo

la fabricación de cables de transmisión de energía o de dispositivos que requieran de elevados campos magnéticos.

De esta forma, la investigación en el campo de la superconductividad se ha centrado en diversos aspectos como son:

- Mejorar las propiedades de transporte eléctrico.
- Generación de mayores campos magnéticos.
- Desarrollo de nuevos materiales con mayor temperatura crítica.
- Reducción de costes y optimización en su fabricación.

Siendo este último punto el desarrollado principalmente en el presente trabajo.

### 2.1.1 Superconductores: Fundamentos y clasificación

Las propiedades que definen la superconductividad son las siguientes:

#### a) *Resistencia eléctrica nula*

En un conductor normal, la corriente eléctrica puede describirse como un fluido de electrones atravesando una red. Estos electrones estarían continuamente colisionando con los átomos de la red y, con cada impacto, parte de la energía transportada por la corriente sería absorbida por la red y transformada en calor. Como resultado, una fracción de la energía transportada es disipada, siendo éste el fenómeno de la resistencia eléctrica.

En cambio, en un superconductor, el fluido de electrones consiste en pares de electrones conocidos como *pares de Cooper*, los cuales fluyen coherentemente sin disipación de energía. Un par de Cooper son dos electrones débilmente ligados ya que su interacción con la red de iones (interacción electrón – fonón) permite superar su repulsión electromagnética.

## b) Efecto Meissner

Cuando un superconductor es situado frente a un débil campo magnético externo  $H$ , el campo penetra solo una corta distancia  $\lambda_L$ , llamada *longitud de penetración*, más allá de la cual el campo decae a cero debido a la inducción de corrientes de apantallamiento. Esto es el denominado *efecto Meissner*.

El efecto Meissner fue explicado por London y London, quien mostró que la energía libre electromagnética en un superconductor es

$$\nabla^2 \vec{B} = \frac{1}{\lambda_L^2} \vec{B}$$

Ec. 2.1- Ecuación de London

donde  $B$  es el campo magnético y  $\lambda_L$  es la longitud de penetración. Esta ecuación, que es conocida como la *ecuación de London*, predice que el campo magnético en un superconductor decrece exponencialmente desde cualquier valor que posea en la superficie. El efecto Meissner se rompe cuando el campo aplicado es demasiado grande.

Se ha observado que es posible dividir los superconductores en dos clases según como se dé esta rotura:

- **Superconductores de tipo I**

La superconductividad se destruye abruptamente cuando la fuerza del campo aplicado supera la de un valor crítico  $H_c$ . En estos superconductores, la densidad de corriente crítica es un límite. Si se supera su valor, el estado superconductor desaparece.

- **Superconductores de tipo II**

Superando un valor  $H_{c1}$  de campo magnético aplicado se llega a un estado mixto donde parte del flujo magnético penetra el material, pero

permite seguir teniendo una resistencia nula al flujo de corriente eléctrica siempre que ésta no sea demasiado elevada.

A partir de un segundo punto de campo crítico  $H_{c2}$ , la superconductividad desaparece. Este estado mixto intermedio está causado por la formación de unos vórtices en el superfluido electrónico, donde el flujo transportado por estos vórtices está cuantizado. Coexisten dentro del material vórtices de flujo en zonas de estado normal y corriente en zonas en estado superconductor.

Puesto que en los límites de los vórtices superconductores hay un decaimiento exponencial del flujo, parte del mismo penetra en la zona por donde pasa corriente eléctrica, produciéndose fuerzas que tienden a mover los vórtices. Se genera, entonces, una variación de campo magnético que provoca un campo eléctrico. Éste actúa sobre los electrones que están en la zona normal del material, es decir, con resistencia no cero, produciendo disipación de energía.

Para evitar este efecto, se pueden introducir centros de anclaje que impiden la migración de los vórtices. Se puede decir que la corriente crítica de un material tipo II depende de la capacidad de introducir defectos en la red, que permitan un fuerte anclaje de los vórtices de flujo.

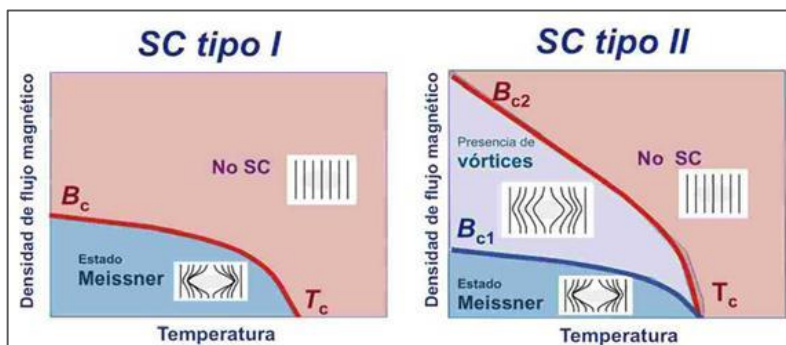


Figura 2.1 - Densidad de flujo magnético en función de la temperatura para superconductores de tipo I y tipo II[33]



Así pues, hay tres factores que limitan el estado superconductor:

- La temperatura  $T_C$
- El campo magnético  $H_C$
- La densidad de corriente que circula por él  $J_C$ .

Estas tres magnitudes están interrelacionadas y hay una clara dependencia entre ellas (Figura 2.2).

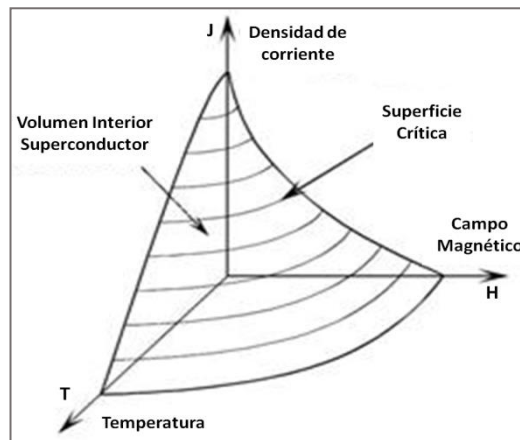


Figura 2.2 - Superficie crítica de un superconductor en función de sus 3 magnitudes fundamentales

En este tipo de superconductores se origina una irreversibilidad magnética a partir del movimiento de vórtices, los cuales consecuentemente superan las fuerzas de anclaje. En la región magnéticamente reversible, los vórtices tienen una energía suficiente para poder moverse libremente, mientras que a temperaturas debajo de la llamada temperatura de irreversibilidad,  $T_{irr}$ , la movilidad es restringida y los vórtices permanecen aprisionados en los centros de anclaje. De este modo, por debajo de la línea de irreversibilidad existe densidad de corriente crítica, mientras que por encima de ella hay difusión de energía y la densidad de corriente tiende a cero.

En la Figura 2.3 se muestran las líneas de irreversibilidad para diferentes materiales superconductores, donde se observa que el YBCO es uno de los

materiales con la línea más elevada, lo cual es uno de los factores que lo hacen más interesante.

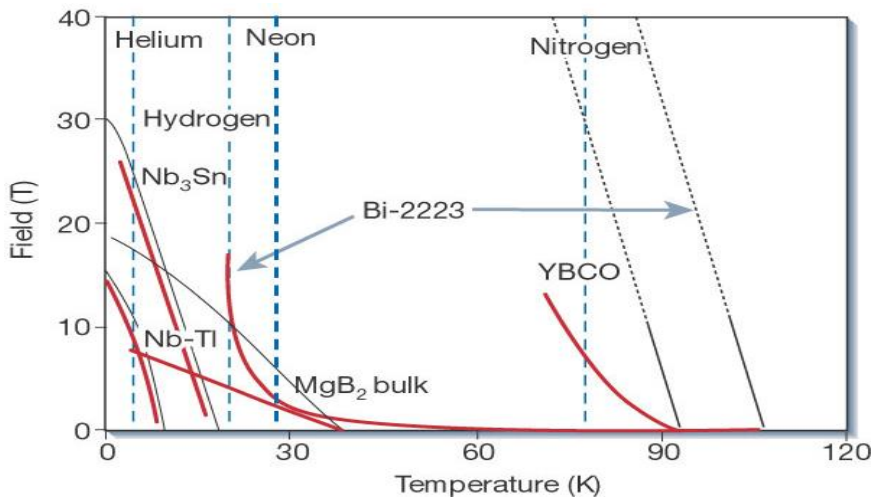


Figura 2.3. Líneas de irreversibilidad para diversos materiales superconductores[34]

### 2.1.2 El $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO)

En 1986, G. Bednorz y K. Müller descubrieron que ciertos óxidos semiconductores se volvían superconductores a una temperatura relativamente alta. En particular, el óxido de lantano bario y cobre transicionaba a 35K. Este compuesto es una perovskita con deficiencia de oxígeno. Ese mismo año, sobre la base trabajada por Bednorz y Müller, M.K. Wu y P. Chu descubrieron que el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  mostraba una  $T_c$  de 93K, abriendo el camino para el descubrimiento de nuevos materiales superconductores de alta temperatura. Esto situaba al YBCO como el primer material que presentaba superconductividad por encima de 77K, la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido, provocando que el descubrimiento del YBCO supusiera un paso muy importante para el desarrollo de la superconductividad de forma más accesible.

### 2.1.2.1 Estructura del YBCO

La estructura cristalina del YBCO se define como una triple perovskita[35]  $\text{YBa}_2\text{Cu}^{2+}_2\text{Cu}^{3+}\text{O}_{7-x}$ . La frontera de cada capa se define por planos cuadro-planares de  $\text{CuO}_2$  compartiendo 4 vértices, que pueden estar en ocasiones levemente plegados. Perpendicular a estos planos de  $\text{CuO}_2$  están las bandas de  $\text{CuO}_4$  compartiendo 2 vértices. Los átomos de itrio se encuentran entre los planos de  $\text{CuO}_2$ , mientras los de bario se encuentran entre las bandas de  $\text{CuO}_4$  y los planos de  $\text{CuO}_2$ . Esta estructura se ilustra en la Figura 2.4.

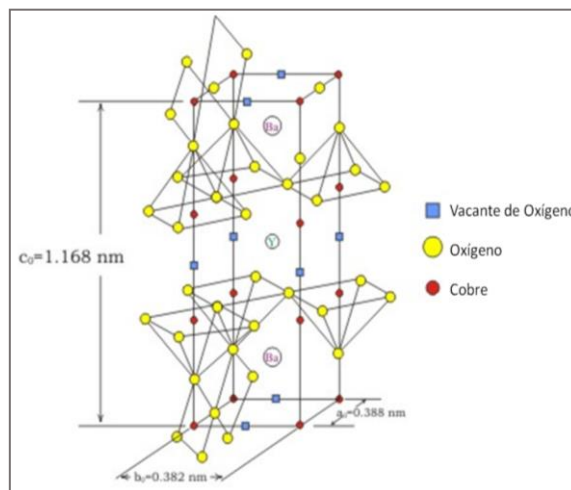


Figura 2.4 - Celda de YBCO donde se indican las vacantes de oxígeno y se pueden apreciar los planos de cobre y las cadenas de cobre

Aunque el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  es un compuesto químico con una estructura y estequiometría bien definida, sus propiedades dependen del contenido de oxígeno en su estructura. En este caso, la fórmula química se define como  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . Cuando  $x=1$  la estructura es tetragonal. Esta estructura es aislante y no presenta superconductividad. Para  $x < 0.65$  la elongación del eje  $\vec{b}$  cambia la estructura a ortorrómbica superconductora, con parámetros de red de  $\vec{a}=3.82$ ,  $\vec{b}= 3.89$  y  $\vec{c} = 11.68 \text{ \AA}$ . Las propiedades óptimas ocurren cuando  $x \sim 0.07$ .

### 2.1.3 Nucleación y crecimiento cristalino del YBCO

Las propiedades superconductoras dependen en gran medida de la pureza y la estructura del material resultante, por tanto, un aspecto crucial en su obtención es la etapa de ordenamiento cristalino.

En el caso del YBCO, la superconductividad se produce a través de los planos de óxido de cobre, por lo que las celdas cristalinas se han de formar orientadas en toda la extensión del material para minimizar pérdidas en la transmisión de corriente superconductor. Así, el objetivo es fabricar una capa epitaxial, donde los granos de YBCO se encuentren perfectamente orientados dentro y fuera del plano cristalográfico, dando lugar a una textura biaxial.

Para poder obtener este tipo de estructuras es necesario controlar el crecimiento del cristal. Nuestros materiales siguen un proceso de nucleación y crecimiento llamado *mecanismo Volmer-Webber* [36].



Figura 2.5. Ejemplo de nucleación por el mecanismo Volmer-Weber

Mediante este mecanismo tenemos un proceso de nucleación donde se obtienen islas tridimensionales, seguido de una coalescencia de los granos cristalinos, hasta obtener una capa continua. En este caso, los átomos de la película formada están más fuertemente enlazados entre ellos que con el sustrato.

Este proceso está controlado por las diversas energías superficiales del sistema como se muestran en la Figura 2.6:

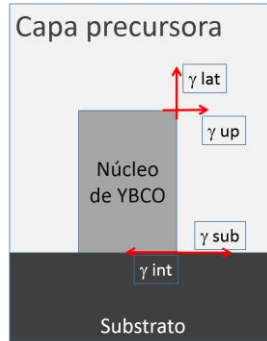


Figura 2.6. Crecimiento de un núcleo de YBCO

Mediante la siguiente ecuación se puede obtener la energía de barrera necesaria para formar un núcleo estable

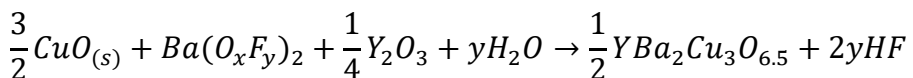
$$\Delta G^* = \frac{\pi(h\gamma_{\text{lat}})^2}{-\left(\frac{h}{v}\right)\Delta\mu - (\gamma_{\text{up}} + \gamma_{\text{int}} - \gamma_{\text{sub}})}$$

donde  $\gamma_i$  es la energía libre superficial por unidad de área,  $\gamma_{\text{lat}}$  es la energía de la cara,  $\gamma_{\text{up}}$  de la superficie superior,  $\gamma_{\text{int}}$  de la interfase y  $\gamma_{\text{sub}}$  del substrato.

A partir de  $\Delta\mu$  obtenemos el cambio en el potencial químico para formar el YBCO, que para un proceso de crecimiento *in situ* donde la nucleación no depende de componentes externos, dependiendo únicamente de la temperatura, la función es la siguiente:

$$\Delta\mu_o = \Delta h_o - T\Delta s_o$$

Pero para un crecimiento *ex situ*, donde tenemos formación de  $\text{BaF}_2$ , cuya evolución tiene lugar mediante la introducción de un agente externo, en este caso de presión de vapor de agua en el medio, siguiendo la reacción de formación de YBCO descrita como [37]



esta ecuación pasa a ser:

$$\Delta\mu = \Delta\mu_0 + ykT \ln\left(P_{\text{HF}}^2 / P_{\text{H}_2\text{O}}\right)$$

donde el valor de presión de vapor para la formación del ácido fluorhídrico (HF) nos permite controlar la velocidad de crecimiento. [38]

## 2.2 Referencias

1. ten Elshof, J.E., 4 - *Chemical solution deposition techniques for epitaxial growth of complex oxides*, in *Epitaxial Growth of Complex Metal Oxides*, Koster G., Huijben M., and Rijnders G., Editors. 2015, Woodhead Publishing. p. 69-93.
2. Kato, K., Torii Y., and Majumdar G., *Functional Ceramics through Novel Chemical Approaches* ☆, in *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. 2017, Elsevier.
3. Neacșu, I.A., et al., *Chapter 9 - Inorganic micro- and nanostructured implants for tissue engineering*, in *Nanobiomaterials in Hard Tissue Engineering*, Grumezescu A.M., Editor. 2016, William Andrew Publishing. p. 271-295.
4. Fei, L., et al., *Chemical Solution Deposition of Epitaxial Metal-Oxide Nanocomposite Thin Films*. *The Chemical Record*, 2013. **13**(1): p. 85-101.
5. Obradors X. and Puig T., *Coated conductors for power applications: materials challenges*. *Superconductor Science and Technology*, 2014. **27**(4): p. 044003.
6. Sathyamurthy, S. and Salama K., *Application of metal–organic decomposition techniques for the deposition of buffer layers and Y123 for coated-conductor fabrication*. *Physica C: Superconductivity*, 2000. **329**(1): p. 58-68.
7. Dahrul, M., Alatas H., and Irzaman, *Preparation and Optical Properties Study of CuO thin Film as Applied Solar Cell on LAPAN-IPB Satellite*. *Procedia Environmental Sciences*, 2016. **33**: p. 661-667.
8. Iskandar, J., et al., *Characterizations of Electrical and Optical Properties on Ferroelectric Photodiode of Barium Strontium Titanate (Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>TiO<sub>3</sub>) Films Based on the Annealing Time Differences and its Development as Light Sensor on Satellite Technology*. *Procedia Environmental Sciences*, 2015. **24**: p. 324-328.
9. Naganuma, H., Inoue Y., and Okamura S.. *Temperature dependence of ferroelectric and magnetic properties in polycrystalline BiFeO<sub>3</sub> films*. in *2007 Sixteenth IEEE International Symposium on the Applications of Ferroelectrics*. 2007.

10. Obradors, X., et al., *Chemical solution deposition: a path towards low cost coated conductors*. Superconductor Science and Technology, 2004. **17**(8): p. 1055.
11. Yoshio, M., et al., *Preparation of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (YBCO) Superconductive Film Using Sol-Gel Method*. Japanese Journal of Applied Physics, 1991. **30**(7R): p. 1390.
12. Roma, N., et al., *Acid anhydrides: a simple route to highly pure organometallic solutions for superconducting films*. Superconductor Science and Technology, 2006. **19**(6): p. 521.
13. *Spin Coating: A Guide to Theory and Techniques*. Available from: <https://www.ossila.com/pages/spin-coating>.
14. Sahu, N., Parija B., and Panigrahi S., *Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review*. Indian Journal of Physics, 2009. **83**(4): p. 493-502.
15. Vilardell Navarro, M., et al., *Inkjet printing: a exible manufacturing of functional ceramic coatings by Chemical Solution Deposition*. 2014.
16. Ahrens, M. and Maier J., *Thermodynamic properties of BaCeO<sub>3</sub> and BaZrO<sub>3</sub> at low temperatures*. Thermochemica Acta, 2006. **443**(2): p. 189-196.
17. Parida, S., et al., *Structural refinement, optical and microwave dielectric properties of BaZrO<sub>3</sub>*. Ceramics International, 2012. **38**(3): p. 2129-2138.
18. Yamanaka, S., et al., *Thermophysical properties of BaZrO<sub>3</sub> and BaCeO<sub>3</sub>*. Journal of Alloys and Compounds, 2003. **359**(1–2): p. 109-113.
19. Huang, Z.-M., et al., *A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites*. Composites Science and Technology, 2003. **63**(15): p. 2223-2253.
20. Shi, X., et al., *Electrospinning of Nanofibers and Their Applications for Energy Devices*. Journal of Nanomaterials, 2015. **2015**: p. 20.
21. Kern, W. and Schuegraf, K.K. *1 - Deposition Technologies and Applications: Introduction and Overview A2 - Seshan, K.*, in *Handbook of Thin Film Deposition Processes and Techniques (Second Edition)*. 2001, William Andrew Publishing: Norwich, NY. p. 11-43.
22. Arthur, J.R., *Physical and Chemical Methods for Thin-Film Deposition and Epitaxial Growth*, in *Specimen Handling, Preparation, and Treatments in Surface Characterization*, A.W. Czanderna, et al., Editors. 1998, Springer US: Boston, MA. p. 239-293.



23. Kanani, N., *Chapter 1 - Metal Finishing — A Key Technology?*, in *Electroplating*. 2004, Elsevier: Oxford. p. 1-19.
24. Schneller, T., Waser, R., Kosec, M., Payne, D., ed. *Chemical Solution Deposition of Functional Oxide Thin Films*. 2013, Springer-Verlag Wien. XVII, 796.
25. Livage, J., Henry M., and Sanchez C., *Sol-gel chemistry of transition metal oxides*. Progress in Solid State Chemistry, 1988. **18**(4): p. 259-341.
26. Reina, B.V., *Synthesis of defect free YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> films over 1 $\mu$ m by CSD using Inkjet Printing*. 2018, UAB.
27. Pasquarelli, R.M., Ginley D.S., and O'Hayre R., *Solution processing of transparent conductors: from flask to film*. Chem Soc Rev, 2011. **40**(11): p. 5406-41.
28. Akihiro, K., Eiji H., and Masatsugu Y., *Asymptotic analysis of the formation of thin liquid film in spin coating*. Fluid Dynamics Research, 2002. **30**(2): p. 107.
29. Taylor, G., *Electrically Driven Jets*. Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences, 1969. **313**(1515): p. 453-475.
30. Pizem, H., et al., *Effects of Substrate Surface Functionality on Solution-Deposited Titania Films*. Chemistry of Materials, 2002. **14**(6): p. 2476-2485.
31. Xu, Y. and Shi D., *A Review of Coated Conductor Development*. Vol. 8. 2003.
32. Cantoni, C.e.a., *Thin Film Metal-Oxides*, ed. S. Ramanathan. 2010: Springer US. XVI, 337.
33. Homogénea, I.d.S.Q.y.C. *Densidad de Flujo*. Available from: <http://www.isqch.unizar-csic.es/ISQCHportal/levitacionConSuperconductores.do>.
34. Gurevich, A., *To use or not to use cool superconductors?* Nature Materials, 2011. **10**: p. 255.
35. Smyth., D.M., M.F.Y., 1988., *Ceramic superconductors II*. Ed. The American Ceramic Society, 1988: p. PP.1-10.
36. Oura, K., Lifshits, V.G., Saranin, A., Zotov, A.V., Katayama, M, *Surface Science An Introduction*. 2003: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
37. Llordés, A., et al., *Evolution of Metal-Trifluoroacetate Precursors in the Thermal Decomposition toward High-Performance YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>*

- Superconducting Films*. Chemistry of Materials, 2010. **22**(5): p. 1686-1694.
38. Obradors, X., et al., *Growth, nanostructure and vortex pinning in superconducting YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> thin films based on trifluoroacetate solutions*. Superconductor Science and Technology, 2012. **25**(12): p. 123001.



## PARTE I

### OBTENCIÓN DE CAPAS SUPERCONDUCTORAS A PARTIR DE DISOLUCIONES PRECURSORAS DE YBCO CON MENOR CONTENIDO EN FLUOR

El trabajo desarrollado en este capítulo ha dado lugar a las siguientes publicaciones:

- X Palmer, C Pop, H Eloussifi, B Villarejo, P Roura, J Farjas, A Calleja, A Palau, X Obradors, T Puig, and S Ricart, **Solution design for low-fluorine trifluoroacetate route to YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> films** Supercond. Sci. Technol. 29 (2016) 024002 (11pp)
- Patente titulada "METHOD FOR OBTAINING SUPERCONDUCTING TAPES FROM METAL-ORGANIC SOLUTIONS HAVING LOW FLUORINE CONTENT" – Número de Publicación: 20130053249



## **3 FABRICACIÓN DE CAPAS SUPERCONDUCTORAS DE YBCO MEDIANTE CSD**

### **3.1 Introducción**

La metodología CSD-MOD permite obtener recubrimientos superconductores de YBCO de forma económica, escalable y con elevadas prestaciones[1-5]. Este proceso implica la preparación de disoluciones precursoras que contengan las sales metalorgánicas de itrio, bario y cobre con una estequiometría adecuada. Aunque inicialmente se utilizaron disoluciones basadas en acetatos debido a su estabilidad y fácil obtención, la formación de carbonato de bario como intermedio del proceso exigía alcanzar temperaturas muy elevadas para su eliminación. El desarrollo de una nueva ruta de síntesis a partir de trifluoroacetatos (TFA-YBCO)[2, 6] ha sido durante un largo periodo de tiempo el principal proceso utilizado para la preparación de estas capas, el cual incluye la formación del fluoruro de bario como producto intermedio en lugar del carbonato de bario, el cual además permite un control de la formación del YBCO por reacción con el vapor de agua durante el crecimiento y nucleación de la celda de YBCO[7].

#### **3.1.1 Estado del arte**

La progresiva utilización de la técnica de CSD para la obtención del YBCO hizo evidente la necesidad de un estudio de nuevas disoluciones más estables y reproducibles, mientras, a su vez, se perfeccionaba el método CSD-MOD para mejorar las propiedades superconductoras[8].

Las primeras disoluciones utilizadas carecían de flúor en su formulación, como en esta versión de Hussain et al [9] donde la disolución de partida consistía en la mezcla de los acetatos de los tres metales, en presencia de ácido salicílico o

láctico y utilizando etilenglicol como disolvente. En este caso eran necesarias temperaturas superiores a 900°C durante la etapa de crecimiento y cristalización del YBCO para poder descomponer el BaCO<sub>3</sub>. Actualmente continúan existiendo investigaciones que trata de conseguir una eliminación completa del flúor mientras se trata de evitar la formación de BaCO<sub>3</sub> [10, 11], pero esta ruta de desarrollo no será tratada en este trabajo por los motivos anteriormente descritos – menor temperatura de cristalización y control del crecimiento de los granos de YBCO a través de la formación de BaF<sub>2</sub>, tratando de alterar lo mínimo posible el método actual-.

Una vez puesta a punto la ruta de los trifluoroacetatos para evitar la formación del BaCO<sub>3</sub>, se inició la investigación de disoluciones precursoras con un menor contenido de flúor, como solución intermedia a procesos que conserven las ventajas de la ruta de los trifluoroacetatos, pero que eviten la formación de una elevada cantidad de productos de reacción fluorados. En la literatura se pueden encontrar numerosos ejemplos de estas disoluciones mixtas de precursores fluorados y no fluorados [12, 13].

En estudios previos a los desarrollados durante esta Tesis [14] ya se realizó una investigación preliminar de disoluciones con menor cantidad de flúor. El trabajo llevado a cabo en esa etapa inicial ha ayudado al progreso de la presente investigación.

### 3.1.2 Objetivos

Aunque actualmente este proceso se aplica de forma industrial , con grandes empresas como American Superconductor, Bruker, Theva, Southwire, Sumitomo Electric Industries, SuperPower o Deutsche Nanoschicht GMBH, entre otras, se continúa investigando con el fin de mejorar las prestaciones del material final, centrándose entre otros objetivos, en la deposición, evaporación, los procesos de contracción y descomposición -especialmente para capas gruesas[15]-, así como su correlación con el uso de disoluciones precursoras modificadas[16, 17].

La utilización de estas disoluciones modificadas requiere de un estudio de la evolución de las fases intermedias y los mecanismos de nucleación y crecimiento, lo cual se ha realizado mediante análisis térmicos. La modificación de disoluciones se utiliza para desarrollar procesos más amigables con el entorno, aumento de grosor, recubrimientos con mejor planaridad y generación de centros de anclaje artificiales mediante el crecimiento de nanocompuestos. Debido a estas razones, se ha requerido la utilización de diferentes aditivos en las disoluciones precursoras en forma de moléculas orgánicas (monómeros o polímeros) o sales inorgánicas.

En esta primera parte del trabajo se estudiarán nuevas disoluciones modificadas, las cuales se centrarán en la obtención de procesos menos tóxicos y más amigables con el medio ambiente. Sin embargo, no será el único objetivo de este capítulo; se realizará un estudio inicial de la viabilidad de estas nuevas disoluciones para la obtención de capas superconductoras de YBCO de mayor grosor.

A continuación, se describen estos dos objetivos.

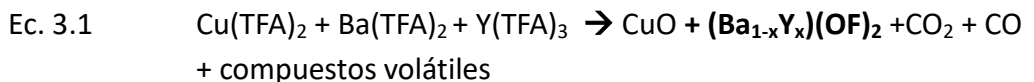


### 3.1.2.1 Obtención de disoluciones con menor contenido en flúor

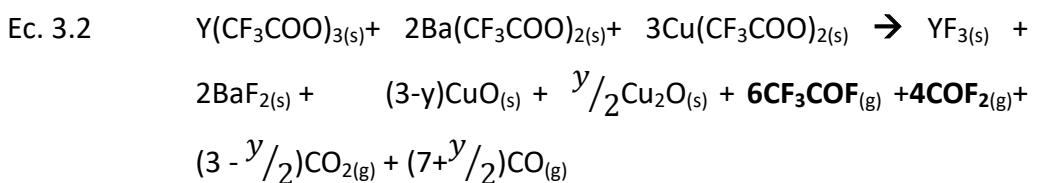
El uso de flúor en la aproximación TFA-YBCO para producir capas de YBCO está justificado principalmente por dos razones:

- La eliminación del carbonato de bario por la formación de fluoruro de bario[18].
- El control del proceso de crecimiento por la evolución de la formación de HF, tal como se ha descrito en el anterior capítulo[6].

Sin embargo, es necesario tener en cuenta los procesos de descomposición que tienen lugar durante la etapa de pirólisis; en el caso de la disolución YBCO-TFA la reacción de combustión que tiene lugar se puede describir como:



Un estudio más profundo de los componentes formados en el proceso [19] nos ha mostrado que se producen la siguiente reacción:



donde se puede apreciar que los compuestos volátiles formados, detectados mediante análisis termogravimétricos y de masas, se tratan en su mayoría de compuestos fluorocarbonados, como  $\text{CF}_3\text{COF}$  y  $\text{COF}_2$ .

Pese a que estos productos no son tan tóxicos como el HF a nivel fisiológico, su hidrólisis puede producir HF, el cual puede tener lugar en contacto con la atmósfera [20].



Con las disoluciones que se pretenden desarrollar con reducción de flúor, nuestro objetivo es alcanzar un término medio entre los motivos que justifican el uso de una determinada cantidad de flúor y, a su vez, una mejora medioambiental al eliminar una fracción importante de los componentes tóxicos generados en el proceso de combustión.

Estas nuevas disoluciones, además, han de permitir la obtención de capas superconductoras de YBCO con prestaciones similares a las producidas mediante las disoluciones de trifluoroacetatos (TFA-YBCO) (véase *Anexo II*).

### 3.1.2.2 Incremento de grosor de las capas

Existen una serie de condiciones para que los dispositivos superconductores puedan ser viables comercialmente, generalmente dirigidas a reducir su coste de fabricación. Otro requisito se encuentra en el factor forma del producto. En algunas aplicaciones, como la del transporte de corriente eléctrica -el cual es uno de los objetivos del grupo de Materiales Superconductores del ICMAB- es necesario obtener este material superconductor de alta temperatura (HTS) en forma de largas cintas.

Estas cintas tienen que permitir el transporte de una elevada cantidad de corriente eléctrica[21], idealmente con valores de 400-1000 A/(cm-w) a 77K, por lo que será necesario un elevado grosor del recubrimiento superconductor.

Las capas estándar de YBCO preparadas en laboratorio -con grosores alrededor de 300 nm- alcanzaban, en el momento de iniciar esta Tesis, intensidades de corriente crítica en torno a 200 A/(cm-w), por lo que un incremento del grosor aumentaría estos valores. Uno de los objetivos de este trabajo consistió pues en estudiar nuevas disoluciones utilizando distintas sales y aditivos, y evaluar su aptitud para fabricar capas más gruesas (en torno a 1  $\mu\text{m}$ ), ya sea por una simple deposición o por múltiples recubrimientos.

Para alcanzar este objetivo se necesita optimizar asimismo tanto el sistema de deposición para una mayor cantidad de material, como los procesos térmicos de descomposición y crecimiento cristalino. En esta parte del trabajo se realizó un estudio preliminar centrado en la deposición y en el primer estadio de la descomposición térmica (pirolisis) utilizando las disoluciones desarrolladas durante la investigación.

## 3.2 Reducción de flúor

El principal objetivo es la reducción – no eliminación - del contenido de flúor en la disolución precursora, llegando a una formulación que permita, simultáneamente, minimizar un exceso de este elemento y mantener el necesario para la formación del intermedio  $BaF_2$ , el cual permite reducir la temperatura de cristalización y controlar el proceso de nucleación del YBCO[22].

El flúor se introduce en estas disoluciones a partir de compuestos organofluorados (trifluoroacetatos en el caso de la disolución estándar). Durante el proceso térmico de pirolisis, el enlace C-F se rompe produciendo aniones o radicales  $F^-$  que reaccionan con el bario presente en la mezcla (Figura 3.1).

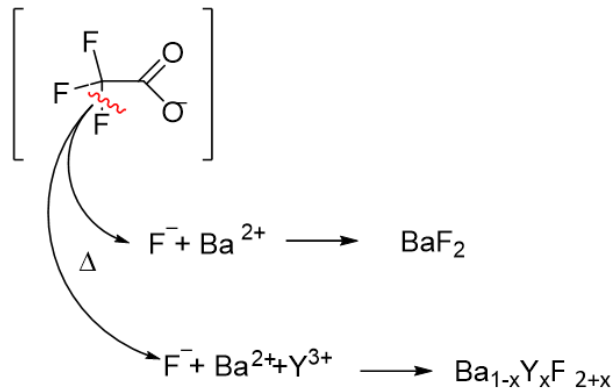


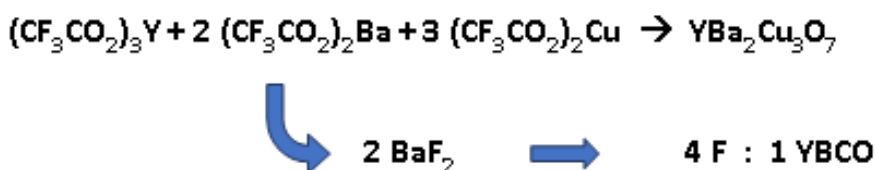
Figura 3.1 - Ejemplos de descomposición térmica del enlace C-F para producir fluoruro de bario.

La necesidad de reducir el contenido de este elemento se debe a que el flúor es el elemento más electronegativo de la tabla periódica, lo que implica una elevada reactividad, la posibilidad de formar compuestos tóxicos, o producir sustancias muy estables que perduren en el entorno durante largos periodos de tiempo (como, por ejemplo, los compuestos fluorocarbonados causantes del agujero de la capa de ozono)[20, 23].

En nuestro caso, uno de los productos característicos en la obtención de las capas de YBCO es el ácido fluorhídrico, un ácido irritante y de elevada toxicidad[24]. La emisión de este producto durante el proceso de crecimiento del YBCO es perfectamente controlable utilizando trampas de gases. Sin embargo, actualmente, la elaboración de las disoluciones precursoras requiere de un exceso de diversos reactivos fluorados (como el anhídrido trifluoroacético o el ácido trifluoroacético), que, sumado a los producidos durante el proceso inicial de descomposición orgánica, implica una elevada cantidad de compuestos que pueden ser tóxicos, tal como ha sido descrito en el apartado 3.1.2.1.

El primer paso en el desarrollo de la investigación es determinar el contenido mínimo de flúor que necesitamos para que tenga lugar el proceso de formación de fluoruro de bario  $BaF_2$ . Este valor se deduce de la reacción de formación de YBCO a partir de trifluoroacetatos (Figura 3.2).

Teniendo en cuenta la estequiometría del producto final, son necesarios 2 moles de la sal de Bario para la formación de un mol de YBCO. Siendo el intermedio del proceso la formación de  $BaF_2$ , necesitaremos 2 átomos de flúor por cada Bario presente en el proceso



*Figura 3.2 - Formación de YBCO a partir de los precursores trifluoroacetatos formando únicamente el intermedio de  $BaF_2$*

Por otra parte, también hay que considerar la formación del intermedio mixto de bario, itrio y flúor  $Ba_{1-x}Y_xF_{2+x}$  ( $x \leq 0.5$ ) BYF. En el caso extremo en que  $x = 0.5$ , la cantidad mínima necesaria es de 2.5 átomos de flúor para formar la solución sólida  $Ba_{1-x}Y_x$ .

Para mantener la estequiometría global de la reacción, la cantidad máxima de este intermedio mixto sería de 2 moles por uno de YBCO, por lo que el bario restante se encontrará en forma de BaF<sub>2</sub>. Por tanto, para este caso extremo, la cantidad necesaria para formar una molécula de YBCO sería de 7 átomos de flúor (Figura 3.3).

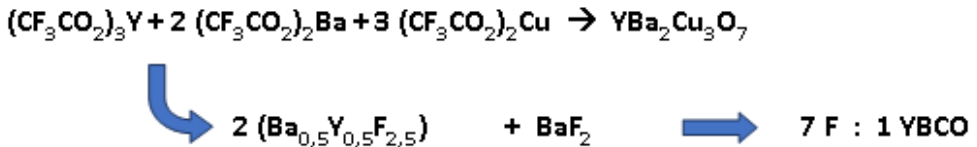


Figura 3.3 - Formación de YBCO a partir de los precursores trifluoroacetilacetanados teniendo en cuenta el compuesto intermedio con Ba e Y (BYF)

Con el objetivo de visualizar más fácilmente las cantidades de flúor con las que trabajaremos a lo largo de la investigación, hemos considerado la disolución estándar de TFA como el 100% en contenido de flúor, como muestra la Figura 3.4:

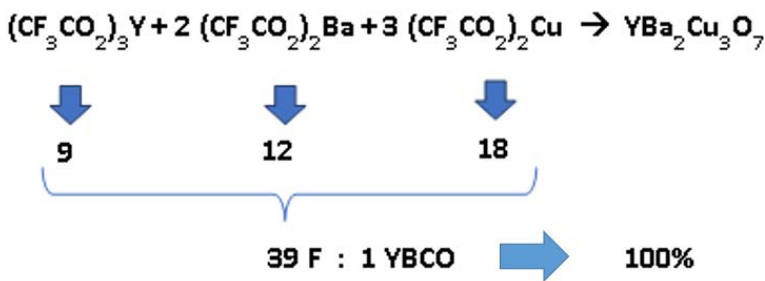


Figura 3.4 - Cantidad de flúor existente en la disolución estándar (YBCO-TFA)

Así, el mínimo necesario de este elemento se situaría entre el 10% (4/39 en el caso de formarse únicamente BaF<sub>2</sub>) y el 18% (7/39 si se formase el intermedio mixto en su caso más extremo, antes indicado).

Se puede observar que manteniendo únicamente el  $Y(TFA)_3$  como reactivo fluorado en la disolución, obtendríamos un contenido de flúor del 23% (9/39). Esto es suficiente para una reducción significativa a la vez que permite la formación de los intermedios deseados; por tanto, formular disoluciones con esta cifra será nuestro principal objetivo.

### 3.2.1 Nuevas soluciones con reducción de flúor

La meta es desarrollar estas nuevas soluciones con características equivalentes a la disolución estándar de trifluoroacetatos. Para lograr esa reducción en los reactivos fluorados de partida, serán necesarias modificaciones en los componentes de la disolución (sales metalorgánicas, disolvente), añadir nuevos compuestos para su estabilización (aditivos) y desarrollar un nuevo proceso de síntesis de las soluciones.

#### 3.2.1.1 Sales metalorgánicas

La manera óptima de introducir y controlar la cantidad de flúor en el medio es a partir de la combinación de sales metalorgánicas fluoradas y no fluoradas.

Ya fueran de origen comercial o sintetizadas en el laboratorio, tenían que permitir la elaboración de una disolución estable. Para ello, se diseñaron una serie de experimentos cuyo fin era evaluar la viabilidad de diversas combinaciones de dichas sales que cumplieran nuestros requerimientos de estabilidad, reología y de reducción de componentes fluorados.

Para la elección de las sales a utilizar se valoraron las diferentes opciones disponibles en el mercado. No se utilizaron cloruros y nitratos debido a la baja solubilidad de ambos en medio alcohólico, junto a la potencial contaminación en el caso de los cloruros y a la posible descomposición violenta en el caso de los nitratos, que haría difícil de controlar el tratamiento térmico necesario para la preparación de las capas.

Como sales de partida se pensó en compuestos metalorgánicos, siendo las alternativas más asequibles los alcóxidos, carboxilatos o los β-dicetonatos (Figura 3.5).

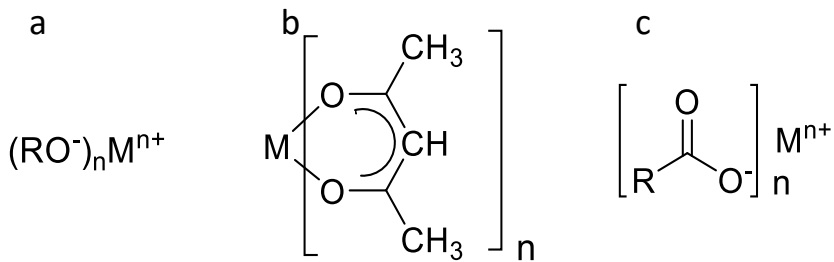


Figura 3.5 - Estructuras de posibles sales metalorgánicas precursoras. a) Alcóxido, b) acetilacetonato, c) carboxilato.

Nos hemos centrado preferentemente en el uso de carboxilatos, debido a criterios de estabilidad, disponibilidad comercial y facilidad de manipulación - al no ser tan higroscópicos como los alcóxidos, o presentar, en algunos casos, un menor contenido en átomos de carbono que los acetilacetonatos[25]-. En la Tabla 3.1 se muestran las principales sales con las que se ha trabajado, clasificadas por metales y por la presencia o ausencia de flúor.



	Sal de Itrio	Sal de Bario	Sal de Cobre
Fluorada	$(CF_3CO_2)_3Y$	$(CF_3CO_2)_2Ba$ $(CF_3COCHCOCF_3)_2Ba$	$(CF_3CO_2)_2Cu$
No fluorada	$(CH_3COCHCOCH_3)_3Y$ $(CH_3CO_2)_3Y$ $(CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CO_2)_3Y$	$(CH_3CO_2)_2Ba$ $(CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CO_2)_2Ba$	$(CH_3CO_2)_2Cu$

Tabla 3.1 Diferentes sales metalorgánicas utilizadas en la investigación

A partir de esta selección de sales se realizó un estudio de disoluciones con diversas proporciones de flúor mediante la combinación de las sales mostradas en la Tabla 3.1, manteniendo uno de los tres metales como compuesto fluorado y sustituyendo los otros dos por alternativas no fluoradas. En la Tabla 3.2 se presentan las pruebas realizadas, utilizando metanol como disolvente y añadiendo trietanolamina (TEA) como aditivo estabilizante cuando era necesario [14].

Inicialmente nos planteamos minimizar en lo posible las diferencias reológicas de estas disoluciones respecto a la disolución estándar, por lo que se mantuvo el metanol como disolvente de trabajo. Esta decisión hizo necesaria la formulación de disoluciones con aditivos para garantizar la total disolución de los carboxilatos no fluorados en el medio empleado.

	Mezcla de sales	Contenido en F
Sal de cobre fluorada	$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Y} + 2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Ba} + 3(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{Cu}$	46%
	$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Y} + 2(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2)_2\text{Ba} + 3(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{Cu}$	46%
Sal de bario fluorada	$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Y} + 2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{Ba} + 3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Cu}$	30.8%
	$(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2)_3\text{Y} + 2(\text{CF}_3\text{CO}_2)_2\text{Ba} + 3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Cu}$	30.8%
	$(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3\text{Y} + 2(\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3)_2\text{Ba} + 3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Cu}$	61.5%
	$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Y} + 2(\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3)_2\text{Ba} + 3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Cu}$	61.5%
Sal fluorada de itrio	$(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3\text{Y} + 2(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2)_2\text{Ba} + 3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Cu}$	23%
Combinación de sales fluoradas	$[x(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Y} + (1-x)(\text{CF}_3\text{CO}_2)_3\text{Y}] + 2(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2)_2\text{Ba} + 3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Cu}$	10% <sup>1</sup>
	$(\text{CH}_3\text{CO}_2)_3\text{Y} + [x(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CO}_2)_2\text{Ba} + (2-x)(\text{CF}_3\text{COCHCOCF}_3)_2\text{Ba}] + 3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Cu}$	10%

Tabla 3.2 Diferentes disoluciones preparadas y su respectivo contenido en flúor en relación a la disolución estándar

Para la formación del YBCO se parte de diversas concentraciones de cada metal, por lo que al plantear la reducción en flúor se tuvo en cuenta estas diferencias a la hora de escoger la sal fluorada en cada disolución.

<sup>1</sup> Se calculó para una reducción del 90%, pero el valor es adaptable.

- **Sal fluorada de cobre:**

En la disolución estándar el trifluoroacetato de cobre aporta aproximadamente un 50% de flúor al total. Así, al realizar nuevas disoluciones manteniendo únicamente ésta sal como fluorada, el contenido en flúor alcanzado fue del 46%.

- **Sal fluorada de bario:**

Para los experimentos con una sal de bario fluorada se valoraron dos alternativas.

En un caso se utilizó el hexafluoroacetilacetato de bario, una sal comercial y fácilmente soluble en metanol, pero debido a su elevado contenido en átomos de flúor la disolución resultante presentaba un contenido de flúor del 61.5%.

La alternativa fue la utilización de trifluoroacetato de bario. Esta sal no tiene origen comercial, pero es fácilmente sintetizada en laboratorio a partir del carbonato de bario. Utilizando esta sal el contenido en flúor presente se redujo hasta un 30.8%.

- **Sal fluorada de itrio:**

Con el trifluoroacetato de itrio como única sal fluorada, el contenido en flúor alcanza una relación del 20%, cifra próxima a nuestro objetivo. Se preparó una disolución utilizando esa sal junto al 2-etilhexanoato de bario[26] y el acetato de cobre, de forma que el contenido en flúor era concretamente del 23%. Se escogió esa sal de bario y no el acetato de bario debido a la baja solubilidad de esta última en metanol.

- **Combinación de sales fluoradas y no fluoradas del mismo metal:**

Finalmente se desarrollaron dos disoluciones que pretendían introducir la cantidad mínima calculada de flúor para que tuviera lugar el proceso; combinando sales fluoradas y no fluoradas para el itrio en un caso y el bario en otro, se fijó el contenido en flúor en un 10%.

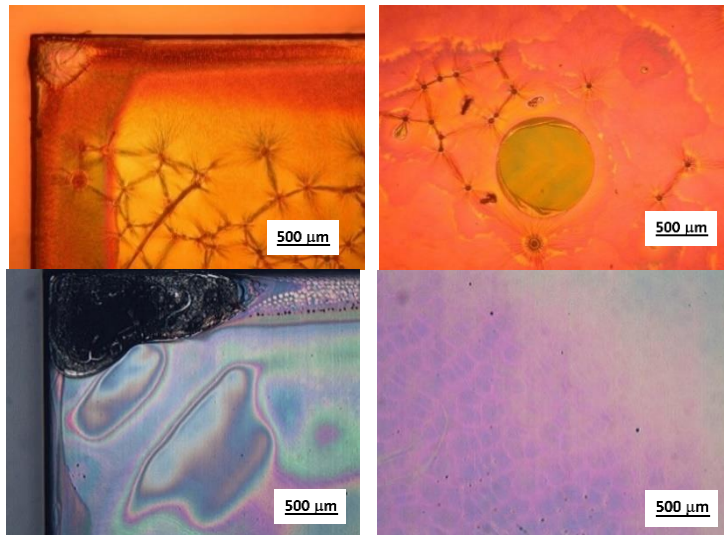
El tiempo de vida de estas disoluciones (medido hasta el momento en que aparece precipitación, segregación de fases u otras variaciones visibles en el vial de disolución) se estableció en 2-3 meses, similar a la disolución estándar, siendo algo inferior en el caso de las disoluciones con un contenido en flúor del 10%, donde la disolución era estable en torno a 1 mes.

Una vez realizado el muestreo de posibles disoluciones, fue el momento de seleccionar aquella o aquellas con las que continuar la investigación. Para ello sería necesario probar su eficacia en los distintos procesos de formación de capas superconductoras.

El criterio de elección se basó en la estabilidad de las disoluciones obtenidas, la reducción de flúor alcanzada y la calidad de las capas obtenidas en los ensayos preliminares.

La calidad de las capas era rápidamente evaluada en esta etapa simplemente por su aspecto visual después de pirolisis. Al realizarse el tratamiento térmico de descomposición, se pueden producir distintos tipos de defectos e inhomogeneidades, cuyo origen puede estar relacionado con diversos factores, como mala mojabilidad de la disolución, contenido en agua de la misma, movimiento del gel a elevada temperatura, fenómenos de dilatación y contracción de la capa de óxidos, presencia de precipitados no observados anteriormente o formados durante la descomposición, o una incorrecta descomposición de la materia orgánica.

Estos defectos que provocaban irreproducibilidad en las capas pirolizadas se pusieron de manifiesto principalmente en las muestras obtenidas a partir de las disoluciones con menor contenido en flúor (10%). A continuación, se muestran algunos de los defectos comunes encontrados en la obtención de capas con estas disoluciones (Figura 3.6).



*Figura 3.6* – Imágenes obtenidas por microscopio óptico de capas pirolizadas a partir de algunas de las disoluciones anteriores

La aparición de estos defectos suele atribuirse a fenómenos no controlados durante el proceso de pirólisis, o en el momento de la deposición y secado de la capa inicial.

### 3.2.1.2

### Disolvente

Se ha comentado la elección del metanol como disolvente para la elaboración de estas disoluciones preliminares. Su uso responde a una serie de requisitos que se tuvieron en cuenta al desarrollar la disolución estándar y que siguen siendo válidos en nuestro caso.

Por un lado, el disolvente idóneo suele tener unas características químicas y estructurales similares a las del compuesto a disolver. La polaridad, y consecuentemente la solubilidad de los compuestos orgánicos en disolventes polares, aumenta con la disminución de la longitud de la cadena hidrocarbonada, la presencia de grupos funcionales polares y la capacidad de formación de puentes de hidrógeno con el disolvente[27].

La elección del disolvente también ha de tener en cuenta la compatibilidad con el sustrato, de forma que permita una correcta mojabilidad de las disoluciones durante la deposición.

Entre los disolventes estudiados para este trabajo, los mejores resultados han sido obtenidos con solventes polares como alcoholes (metanol, pero también se han conseguido disoluciones estables con etanol y butanol) o ácidos carboxílicos de cadena carbonada corta (ácido propiónico)[28].

### 3.2.1.3 Aditivos

El uso de aditivos en las disoluciones pretende, por un lado, mejorar la estabilidad de las mismas a mayores concentraciones si es posible y por otra parte, modificar la reología con el objetivo de optimizar tanto la deposición como el grosor de la capa final

Los aditivos más comúnmente utilizados son moléculas orgánicas de bajo peso molecular o en algunos casos polímeros[29].

La preparación de disoluciones con bajo contenido en flúor no es una excepción, y está descrito en la literatura el uso de diversos aditivos que actúan como ligando para incrementar la solubilidad de las sales en medio alcohólico, especialmente para el acetato de cobre, utilizado comúnmente al elaborar estas disoluciones[30]. En trabajos previos a esta Tesis [14] ya se observó la necesidad de añadir aditivos para poder obtener disoluciones estables en el disolvente elegido (metanol), en concreto, la trietanolamina (TEA).

Para este trabajo se realizó un estudio con un amplio abanico de compuestos para estudiar otras posibilidades que nos pudieran dar resultados iguales o mejores que la TEA. Se seleccionaron principalmente alcoholes, aminas y aminoalcoholes, debido a su capacidad de interaccionar con los cationes metálicos y, en algunos casos, de actuar como ligandos quelantes.

La tabla 4 muestra los aditivos estudiados, donde se encuentran marcados en rojo aquellos que dieron lugar a disoluciones estables en metanol con la mezcla de sales seleccionada – **trifluoroacetato de itrio, 2-etilhexanoato de bario y acetato de cobre**-.

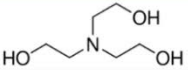
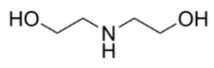
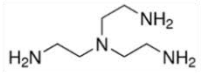
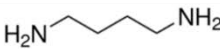
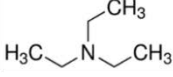
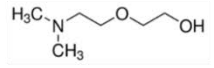
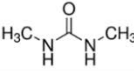
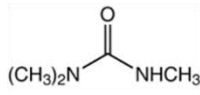

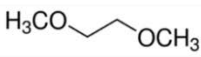

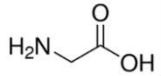
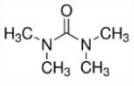
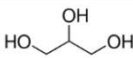

 Trietanolamina	 Dietanolamina	 Tris (2-aminoethyl) amina
 Tetrametilendiamina	 Trietilamina	 2[2 (Dimethylamino) ethoxy] ethanol
 1,3 - Dimetilurea	 Trimetilurea	 1(2-methoxyethyl) piperazina
 Ethylenglycol dimethyl eter	 2-Methoxyethanol	 Glicina
 Tetrametilurea	 Glicerol	 Tris(hydroxymethyl) aminomethane

Tabla 3.3. Aditivos estudiados

Los restantes aditivos daban lugar a la formación de precipitados o suspensiones. En algunos casos, como las disoluciones con tetrametilendiamina, etilenglicol dimetil eter y tetrametilurea, la mezcla resultante era estable por un periodo de tiempo demasiado corto (2-3 días).

Las disoluciones se prepararon para una concentración final de 1.5M en la suma de metales, similar a la solución estándar de trifluoroacetatos (TFA).

Con las disoluciones que mostraban estabilidad en esas condiciones se realizó la deposición y posterior tratamiento térmico utilizando el proceso estándar de YBCO-TFA descrito en el Anexo II. En la Figura 3.7 se muestran distintas fotos tomadas mediante microscopio óptico de capas pirolizadas utilizando estos aditivos. Se observan superficies rugosas o con inhomogeneidades, de aspecto muy diferente al obtenido por una capa pirolizada de la disolución estándar de YBCO-TFA.



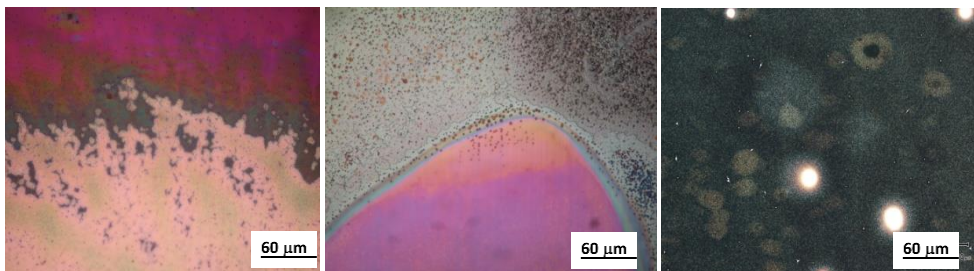


Figura 3.7 - Capas pirolizadas utilizando diferentes aditivos

Después de valorar los resultados obtenidos, tanto respecto a la estabilidad de las disoluciones como a las capas obtenidas, se decidió seguir utilizando la trietanolamina como aditivo para continuar con la investigación, ya que las alternativas valoradas no ofrecieron ninguna mejora significativa.

#### 3.2.1.3.1 Trietanolamina (TEA)

La trietanolamina (TEA) pertenece a la familia de las etanolaminas, compuestos orgánicos formados por grupos amina y un alcohol. En concreto, la TEA es una amina terciaria unida a tres cadenas de etanol. Como el resto de la familia (etanolamina y dietanolamina), se trata de una base débil, con un pH de 10.5[31, 32].

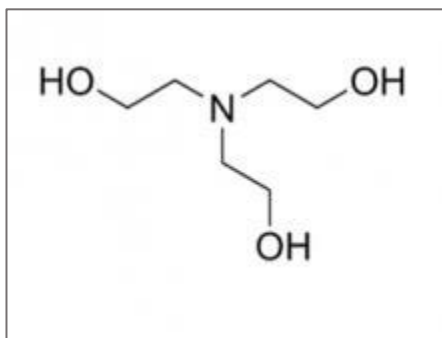


Figura 3.8 - Trietanolamina (2,2',2''-nitritrietanol ó trihidroxietilamina)

Propiedades físicas de la Trietanolamina	
Peso molecular (g/mol)	149.19
Densidad (g/ml)	1.120
Tensión superficial (mN/m) a 25°C	51.5
Viscosidad (mPa·s) a 25°C	609
Presión de vapor (mm Hg) a 20°C	<0.001

Tabla 3.4 - Propiedades físicas de la Trietanolamina[33, 34]

La TEA es un líquido viscoso transparente y perfectamente miscible en metanol. Su baja presión de vapor es una característica óptima a la hora de preparar las disoluciones. Su elevada tensión superficial y viscosidad son propiedades que pueden influir en la reología de las disoluciones formadas (Tabla 3.4).

En cuanto a su función como ligando, se encuentra en la literatura la reacción de la TEA en una proporción 1:1 con el acetato de cobre[35], actuando como quelante con hasta 4 átomos dativos, formando un complejo más estable que en el caso de otros aditivos monodentados, con la posibilidad de formar tetrámeros[30] (Figura 3.9).

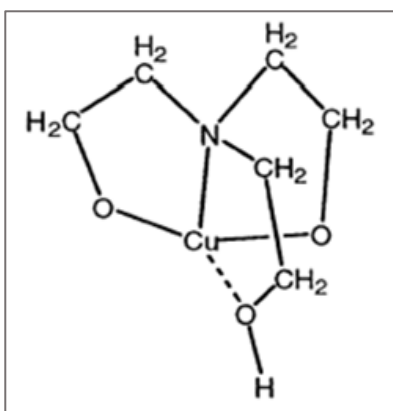
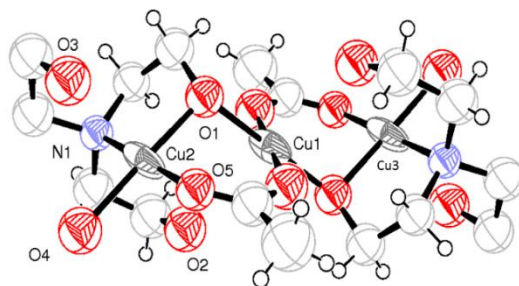
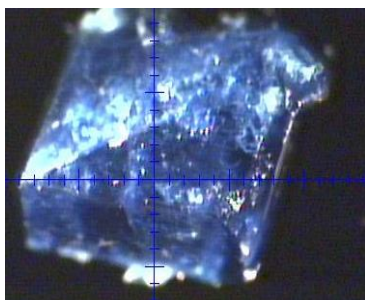


Figura 3.9 - Coordinación del cobre con una molécula de TEA[30]

En nuestros experimentos de laboratorio, se observó que la cantidad de TEA necesaria para estabilizar nuestras disoluciones era de 2:1 (TEA: Acetato de cobre) por lo que la cantidad necesaria era el doble de la teórica. Analizando la literatura, en casos similares [36, 37] se ha descrito la formación de diversos complejos mixtos entre los aminoalcoholes y las sales de Ba y Cu. Utilizando los aminoalcoholes como puente, se producen interacciones entre cationes de Ba y Cu. Esto explicaría la necesidad de una cantidad superior a la teórica para la estabilización del acetato de cobre.

En nuestro grupo se obtuvo un cristal a partir de una disolución de las sales de acetato de itrio, trifluoroacetato de bario y acetato de cobre en presencia de TEA, mediante la lenta evaporación del solvente. Este cristal mostraba un patrón de difracción de rayos X correspondiente al de un trímero del cobre, en consonancia con sistemas previamente descritos en la bibliografía, con la estructura que se presenta en la Figura 3.10:



*Figura 3.10* – Izquierda: imagen del cristal obtenido por evaporación de la disolución; derecha: estructura cristalina correspondiente a un trímero de cobre coordinado con TEA y acetatos

En ningún caso se puede aislar un cristal correspondiente a un complejo de coordinación heterometálico (Cu/Y o Cu/Ba). Está descrito en la bibliografía que la formación y caracterización de estos sistemas heterometálicos es compleja[38, 39] y trasciende los objetivos del presente trabajo.

### 3.2.2.4

### Metodología experimental

En el *Anexo I* se describe la metodología utilizada para la síntesis de la disolución estándar de trifluoroacetatos. Dado que para el desarrollo de las nuevas disoluciones partimos de sales metalorgánicas individuales, el proceso de síntesis es sensiblemente diferente y será descrito a continuación.

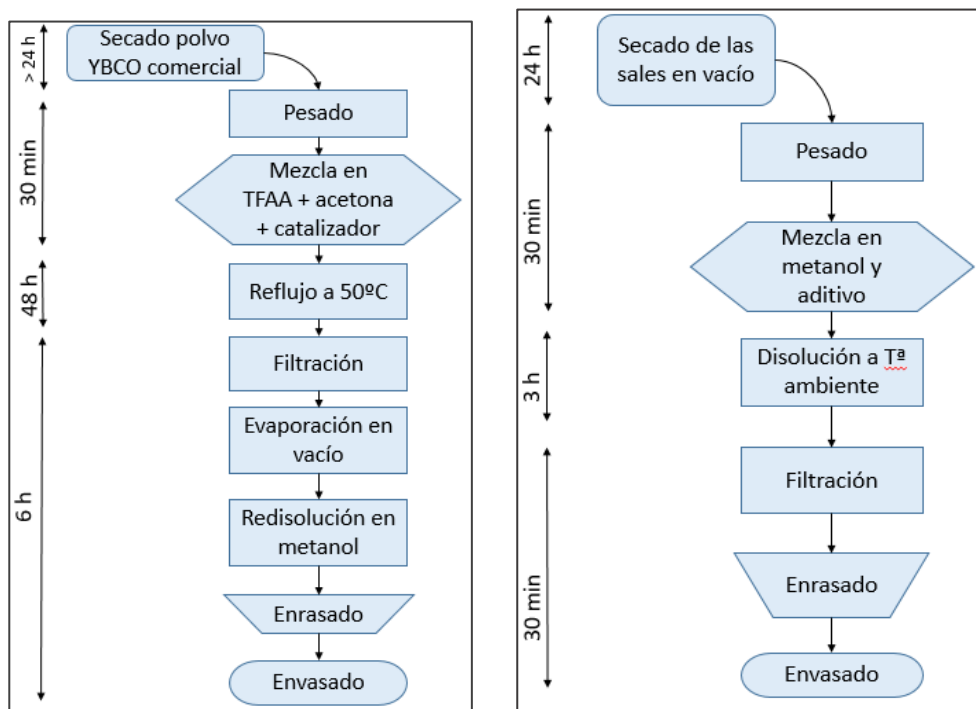
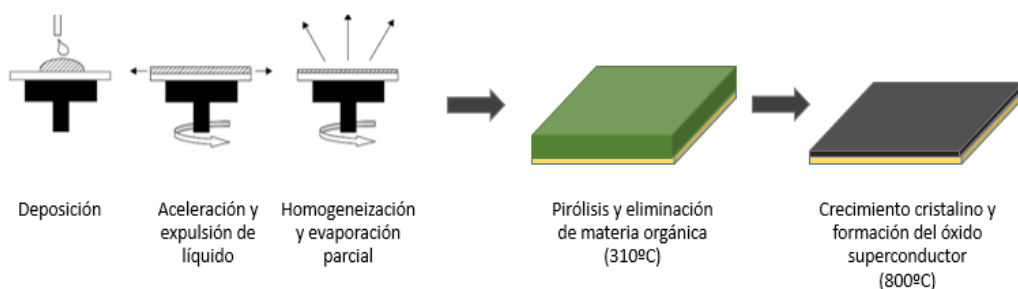


Figura 3.11 - Esquema de preparación de la Disolución estándar (izquierda) y las disoluciones modificadas (derecha).

De manera similar al caso estándar (ver Anexo I), los reactivos utilizados son muy higroscópicos por lo que su manipulación es igualmente delicada. En todos los casos las sales fueron previamente secadas a 60°C en una estufa en condiciones de vacío antes de trabajar con ellas. El proceso de pesaje de las sales, sensible a la humedad, se realizó en un balón de reacción bajo atmósfera de argón. De la misma forma, todo el proceso de disolución y enrasado de las disoluciones se desarrolló bajo atmósfera inerte.

Los reactivos introducidos en el balón de reacción se agitaron a temperatura ambiente durante varias horas hasta la total disolución de los componentes. Se filtró el contenido del balón a un matraz aforado utilizando un filtro de jeringa con tamaño de poro de  $0,45\mu\text{m}$ . Finalmente se enrasó el matraz con metanol anhidro y se guardó la muestra en viales sellados bajo argón.

Las posteriores etapas de deposición y procesos térmicos involucrados se muestran en la Figura 3.12 y se detallan en el Anexo II; para esos casos la metodología seguida es equivalente en todas las disoluciones, salvo modificaciones que serán descritas en su momento.



*Figura 3.12* – Esquema estándar de deposición y tratamientos térmicos

En el Anexo III se presentan las diversas técnicas experimentales utilizadas para la caracterización de nuestras muestras, tanto las correspondientes a las disoluciones precursoras como a las capas de óxidos crecidos.

## 4 DISOLUCIONES ESTUDIADAS

### 4.1 Solución 1

Una vez examinadas las diferentes combinaciones de sales y aditivos desarrollados en la etapa preliminar, y siguiendo el criterio marcado de estabilidad y reducción de flúor, se escogió continuar la investigación con la disolución que se denominó **Solución 1**, presentada en la tabla 4.1. Con solo un 23% de flúor respecto a la disolución de TFA estándar y contando únicamente con la sal de itrio fluorada, se procedió a su estudio para la producción de capas de YBCO.

Sal metalorgánica	Concentración [M]
$Y(CF_3CO_2)_3$	0.25
$Ba[CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CO_2]_2$	0.50
$Cu(CH_3CO_2)_2$	0.75

Tabla 4.1 – Formulación de la Solución 1

Se empleó metanol anhidro como disolvente y un 20% en volumen de trietanolamina (en una relación molar 1:1 con la suma de metales) como estabilizante.

Visualmente muestra una coloración distinta a la de la disolución estándar, de color verde oscuro, siendo ésta de una tonalidad azul turquesa, que podría asociarse a la coordinación del cobre con la amina.

### 4.1.1 Caracterización de la disolución

A continuación, se muestran diversos parámetros correspondientes a la caracterización de la Solución 1, junto a los de la disolución estándar de trifluoroacetatos, por propósitos comparativos. Los análisis se han realizado con las técnicas y metodologías descritas en el Anexo III.

	YBCO-TFA	Solución 1
Viscosidad (mPa·s)	2-5	12-14
Ángulo de Contacto	20°	35°
Karl – Fischer (%H <sub>2</sub> O)	< 1	0,7

Tabla 4.2 - Propiedades de la Solución 1 respecto la solución estándar

La principal diferencia se aprecia en el aumento de los parámetros reológicos, atribuido principalmente al uso de la TEA, presente en una proporción del 20% respecto al volumen final de la disolución.

El análisis elemental de los tres cationes se desarrolló de manera análoga a la disolución estándar (valoraciones redox y iodometría para el cobre y el itrio respectivamente, gravimetría para la sal de bario, según muestran los protocolos descritos en el Anexo III).

El último parámetro caracterizado es el contenido en agua, realizado mediante la técnica de Karl-Fischer, que se situó en torno al 0.7% en peso. Esto demuestra que la metodología usada y la atención en la manipulación conduce a una correcta estanqueidad durante el proceso de preparación. Este resultado es reproducible en los distintos lotes de la Solución 1 preparados durante este estudio.

Estos análisis de contenido en agua nos permiten validar la metodología de preparación de la disolución. Existe, sin embargo, otro fenómeno a tener en cuenta, que es la capacidad de la disolución de absorber humedad ambiental y su influencia durante el proceso de deposición de las capas. Esta característica se estudiará más adelante.

#### 4.1.2 Deposición de la disolución

En respuesta a los valores de reología observados en el anterior apartado, se realizó un estudio de deposición mediante *spin coating* para comprobar los posibles efectos derivados del incremento en viscosidad.

La mojabilidad de la disolución es suficientemente buena para recubrir totalmente la capa. En las siguientes imágenes tomadas mediante microscopía óptica, en una deposición en condiciones estándar de la Solución 1 sobre un sustrato de LAO, aparece un cierto efecto “borde” o “corona”, debido a la acumulación de líquido en los bordes del sustrato después de la etapa de centrifugación de la muestra depositada (Figura 4.1).

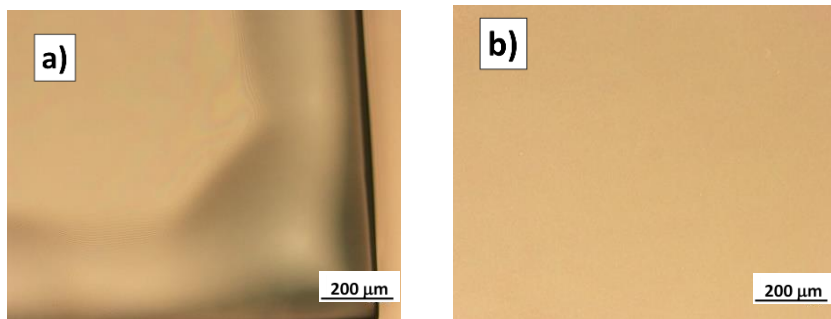


Figura 4.1 - Imágenes obtenidas por microscopía óptica de capas recién depositadas, de un lateral (a) y del centro de la capa (b)

Este efecto, sin embargo, afecta únicamente al perímetro de la capa, dejando el centro de la muestra (Figura 4.1, derecha) homogéneo como en una capa



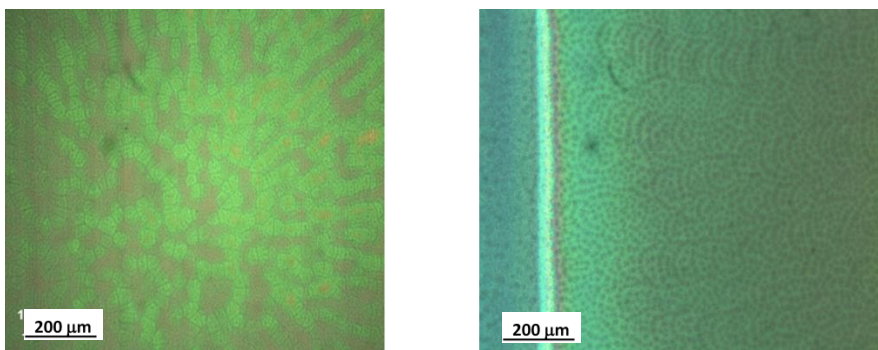
estándar. El efecto borde también se puede presentar en las capas estándar, pero en este caso es más pronunciado. Las muestras observadas presentan un borde de unas 400-500  $\mu\text{m}$ , siendo lo habitual para las muestras estándar unas 150-200  $\mu\text{m}$ .

Por lo general, un incremento en la viscosidad de la disolución aumenta la cantidad de materia retenida durante la deposición, y por tanto influye en el grosor final de las capas. El estudio del grosor de las capas se realizará en los siguientes apartados, sobre recubrimientos ya tratados térmicamente.

### 4.1.3 Pirólisis y caracterización de las capas

Para las primeras pruebas realizadas utilizando la **Solución 1** se utilizaron prácticamente las mismas condiciones de tratamiento térmico de la disolución estándar. La etapa de pirólisis utilizó el mismo perfil de rampas y flujos de gas, únicamente elevando la temperatura de dwell de los 310°C estándar hasta 350°C, ya que se supuso la necesidad de una temperatura ligeramente superior para una correcta descomposición de la TEA.

Las capas obtenidas tras la pirólisis no mostraban grietas ni defectos superficiales importantes, pero sin embargo presentaban un patrón de manchas como se observa en la Figura 4.2.



*Figura 4.2* - Imagen de microscopía óptica después de pirólisis

Atribuimos esa trama de estrías y manchas a inhomogeneidades, probablemente producidas durante la deposición o el tratamiento térmico, causadas por el posible movimiento del gel depositado y distribuido de forma heterogénea sobre la superficie del sustrato.

Exceptuando ese factor, la capa era brillante y mostraba un buen aspecto, por lo que se procedió a su cristalización a elevada temperatura para la obtención del óxido cristalino. Esa segunda etapa térmica se realizó en idénticas condiciones que para el caso estándar, manteniendo las temperaturas y flujos de gas. La muestra extraída del horno era brillante y oscura, y se procedió a su caracterización.

El análisis efectuado mediante SEM presentaba diversas heterogeneidades en la superficie, además de una elevada porosidad. En algunas zonas se observan segregaciones, probablemente correspondientes a las zonas que presentaban los diversos patrones de manchas observados en la pirolisis. Sin embargo, el análisis estructural a través de DRX nos mostraba un crecimiento epitaxial con picos bien definidos y orientados.

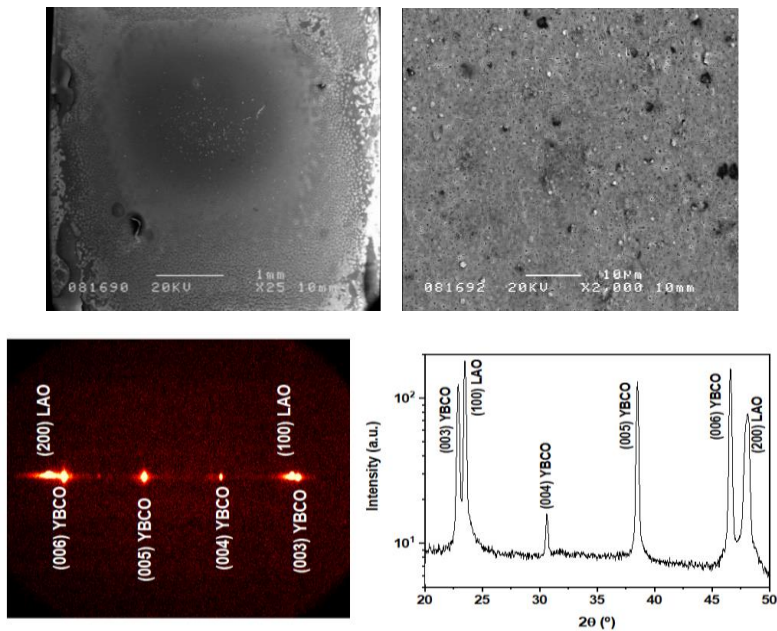


Figura 4.3 - Caracterización de la muestra mediante SEM (fila superior) y DRX (fila inferior)

La caracterización magnética demostró que la muestra crecida era superconductora, con una corriente crítica  $J_c$  en auto campo de  $1.5 \text{ MA/cm}^2$  suponiendo un grosor similar al obtenidos con la solución estándar. En este caso el valor alcanzado en esa primera muestra era aproximadamente la mitad del obtenido en muestras estándar, pero era un buen resultado y daba margen para su posible optimización.

Uno de los primeros factores observados era la porosidad de las muestras crecidas, que en ocasiones se puede relacionar con la atmósfera utilizada durante los tratamientos térmicos. Controlando mejor esa etapa permitiría obtener una capa más densa, homogénea y con mejores propiedades superconductoras. Con ese objetivo, se realizó un análisis térmico del proceso de descomposición.

#### 4.1.4 Análisis térmico

El estudio de la evolución térmica de las disoluciones a elevada temperatura es básico para conseguir capas finales homogéneas y con buenas prestaciones. Una incorrecta descomposición puede producir demasiada porosidad, segregaciones de fases, una incompleta descomposición orgánica o incluso fractura de la capa. El tratamiento térmico válido para las disoluciones de trifluoroacetatos estándar no parecía ser del todo adecuado para las soluciones con menos flúor, por lo que fue necesario un estudio más profundo.

El primer ensayo realizado sobre la **Solución 1** fue un Análisis Termogravimétrico (TGA) acoplado a un sistema de análisis de gases desprendidos (Evolved Gas Analysis, EGA), con un espectrómetro de masas (MS) como detector.

El estudio del comportamiento de la disolución a elevadas temperaturas se llevó a cabo en los equipos del *Grup de Recerca en Materials i Termodinàmica* de la Universitat de Girona.

Para los primeros experimentos realizados se utilizó una cierta cantidad de disolución que se evaporó a sequedad y peso constante, lo cual implica que se estudió el comportamiento en cantidades elevadas de precursores del orden de miligramos. Esto permitió hacer un análisis elemental del residuo final, observándose la ausencia de cantidades notables de carbono que serían asociadas a la formación de carbonato de bario durante el proceso y a su posterior eliminación a altas temperaturas.

El experimento se realizó utilizando un crisol de alúmina como soporte de la muestra, usando N<sub>2</sub> húmedo (40 mL/min) con una velocidad de calentamiento de 10K/min dio lugar al gráfico de la Figura 4.4.

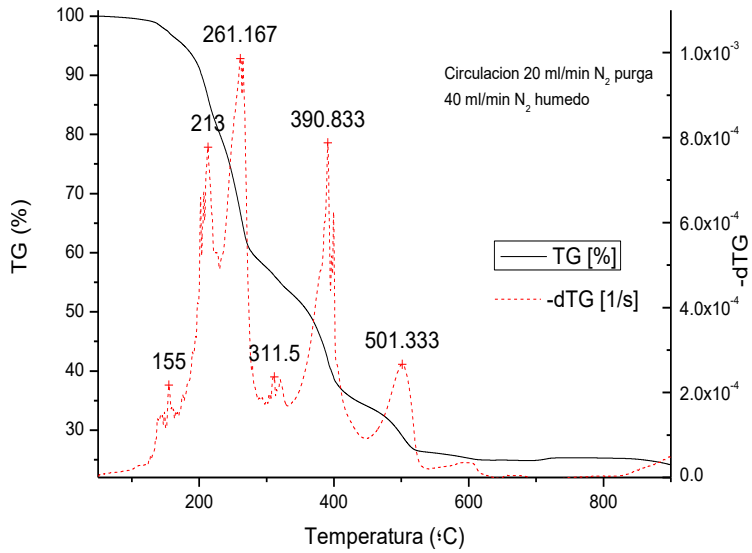


Figura 4.4 – Análisis termogravimétrico para la Solución 1

La masa inicial de disolución era 130.097 mg, y la resultante al final del análisis fue de 31.533 mg, con lo que el cambio total de masa es del 75,8 %, que puede corresponder con la formación del YBCO.

Reactivo	Mw (gr)	Proporción molar	Relación final g/mol
$Y(CF_3COO)_3$	427,95	x1	427,95
Ba(etilhex.) <sub>2</sub>	423,7	x2	847,4
$Cu(CH_3COO)_2$	181,6	x3	544,8
TEA	149,188	x6	895
Total			2715,15

Tabla 4.3 - Relaciones molares para cada componente

- Masa molar YBCO: 666.2 g/mol
- Masa molar YBCO respecto la masa inicial de muestra:  $(666.2 / 2715.15) * 100 = 24.54\%$
- Relación experimental:  $(0,031533 / 0,131 \text{ mg}) * 100 = 24.07\%$

La señal obtenida es bastante compleja, con 4 procesos principales entre las temperaturas de 150 y 600°C. Un análisis similar realizado sobre la disolución de YBCO-TFA estándar (Figura 4.5) muestra un comportamiento distinto.

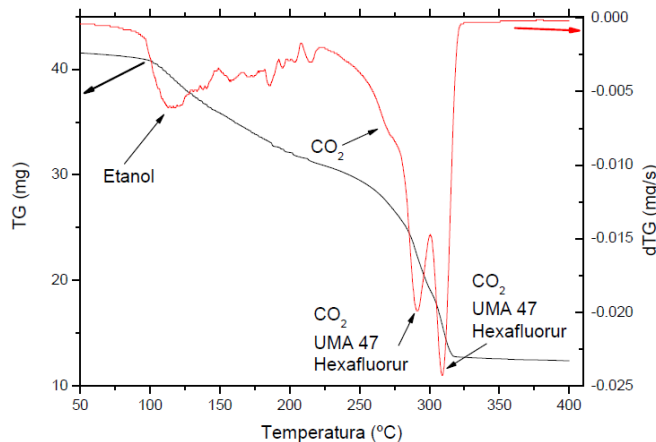


Figura 4.5 – Análisis termogravimétrico para la Solución YBCO-TFA

En ese caso se observan cuatro procesos principales entre 150 y 310°C, temperatura a la cual se ha producido la descomposición de toda la fase orgánica de la disolución. Es en estas dos zonas (100-150°C y 250-310°C) donde se produce la principal pérdida de masa en la solución YBCO-TFA, mientras que la descomposición de la **Solución 1** se produce de forma más repartida en diferentes rangos de temperatura a lo largo del perfil térmico, hasta finalizar en torno a los 500°C.

## Análisis TG-EGA

Estos análisis nos ofrecen información sobre los productos de descomposición en función de la temperatura, ya que los gases que se desprenden son identificados a través de un espectrómetro de masas.

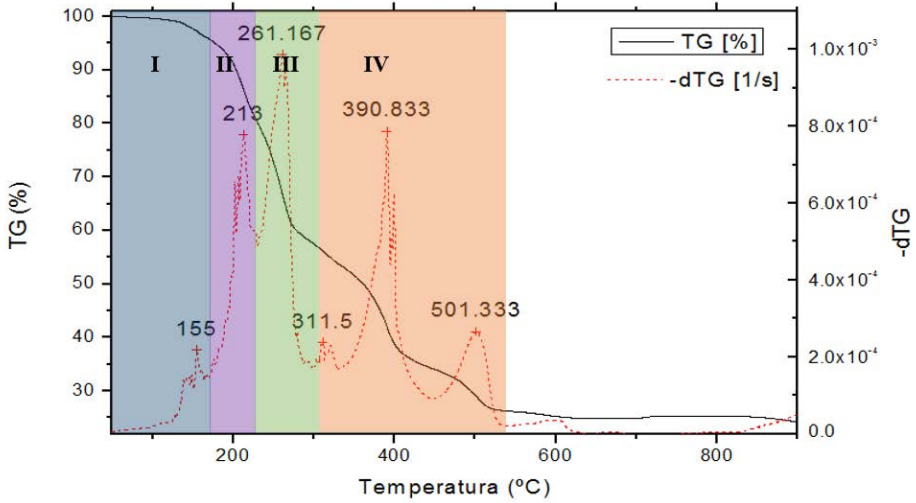


Figura 4.6 - Etapas de descomposición para la Solución 1

Etapa	T(°C)	Fase volátil detectada
I	t.amb. - 160	CH <sub>3</sub> OH CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
II	160 - 220	CH <sub>3</sub> OH N(CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub>
III	220 - 310	CF <sub>3</sub> COOH CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup> CO <sub>2</sub>
IV	310 - 540	CH <sub>3</sub> COO <sup>-</sup> CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>

Tabla 4.4 - Etapas de descomposición y fases detectadas

Debido a que los ensayos se realizaron en atmósfera húmeda, la señal del H<sub>2</sub>O no pudo ser analizada. Seguidamente se analizan más detalladamente las diversas etapas:

- I. En la primera etapa se da principalmente la evaporación del solvente no coordinado, en este caso metanol. Sin embargo, también aparecen señales correspondientes al acetato, el cual se detecta prácticamente en todo el espectro del análisis. Una posible explicación de su aparición a temperatura tan baja es que la trietanolamina haya desplazado al acetato como coordinante del cobre y por tanto éste quede libre en el medio.
- II. Eliminación del solvente coordinado, así como de un exceso de trietanolamina, pues en esta zona (213°C) es donde se registra la mayor intensidad de señal asociada a la TEA.
- III. El pico más intenso del dTG (261°C) se corresponde con la descomposición del TFA de itrio. A esta misma temperatura se produce la máxima formación de CO<sub>2</sub>, lo que sería consistente con el hecho de que la presencia de flúor evita que se pueda adsorber CO<sub>2</sub> el cual pueda acabar formando carbonatos.
- IV. Las siguientes etapas implican mayoritariamente la descomposición del 2-etilhexanoato, así como nuevas señales de menor intensidad del acetato.

Por encima de 600°C la descomposición y eliminación de productos volátiles viene controlada por procesos de difusión a través de la muestra. Al utilizar una gran cantidad de disolución inicial (y almacenada en un crisol, a diferencia de las capas depositadas mediante spin coating sobre sustrato, mucho más finas), quedó retenida una pequeña parte de carbono en el residuo. Se ha demostrado en ensayos con menor masa inicial que a partir de 600°C la eliminación de ese carbono se produce a menor temperatura.



En las siguientes gráficas de la Figura 4.7, comparando diferentes masas iniciales, se puede observar que hasta 450°C la pérdida de masa es prácticamente idéntica en todos los casos, pero en cambio, el pico de 500°C se ha adelantado (unos 30°C), efecto asociado a la reducción de masa – en esta etapa del proceso la atmósfera es la misma, nitrógeno húmedo -.

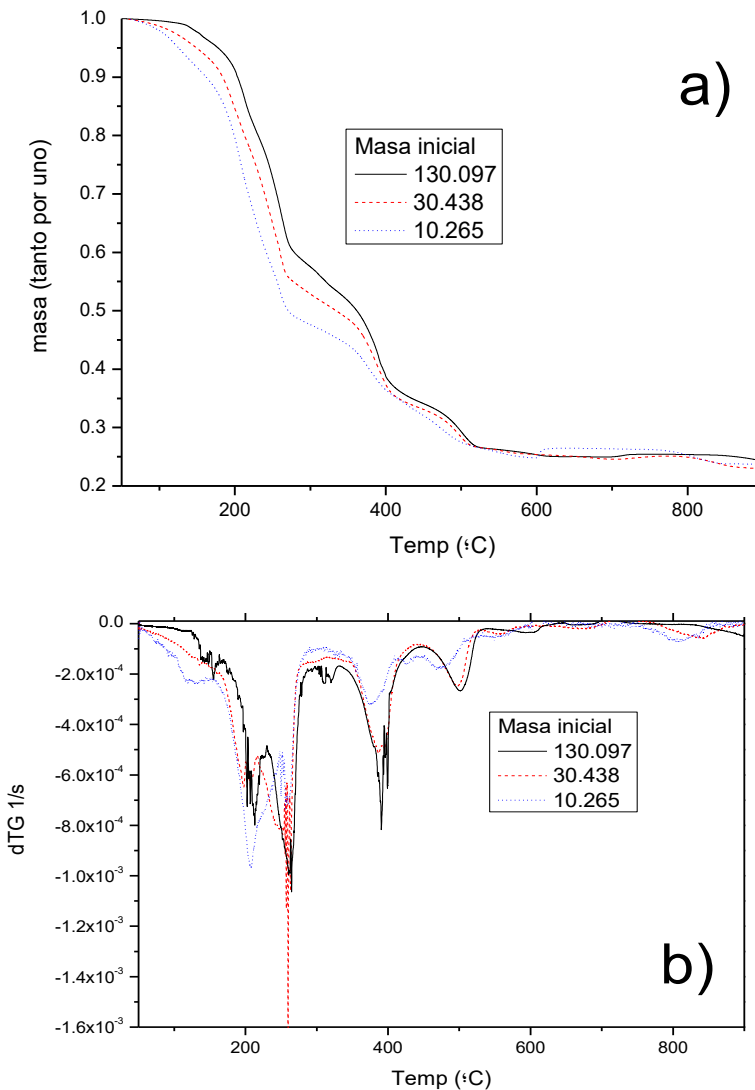
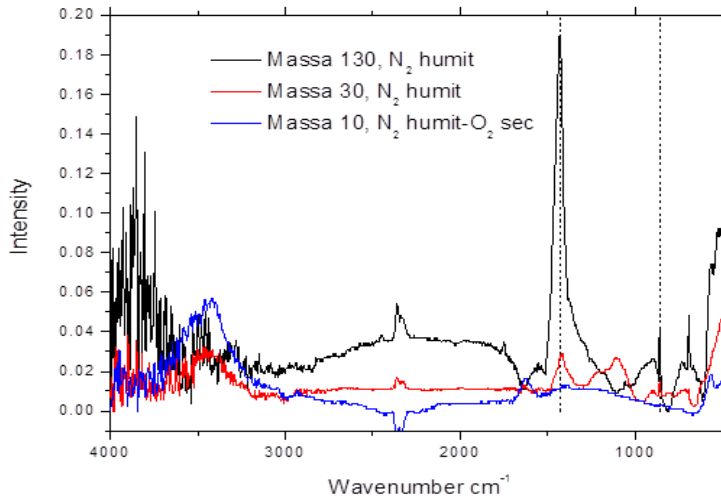


Figura 4.7 - a) Descomposición térmica para 3 muestras con diferente masa. b) Derivada de las curvas de la gráfica anterior

Para acabar de demostrar esta ausencia de carbonatos en el residuo final, se realizó un FTIR sobre ese residuo (Figura 4.8).



*Figura 4.8* - Espectros realizados mediante FTIR de los residuos de las muestras anteriores

El YBCO prácticamente no presenta absorciones entre  $4000$  y  $400\text{ cm}^{-1}$ . En el caso de la muestra de mayor masa, se observan las bandas del carbonato a  $1430$  y  $860\text{ cm}^{-1}$ . A masa inicial menor, se observa la eliminación de esas bandas de los carbonatos, quedando únicamente una señal asignada a trazas de agua, debido al uso de atmósfera húmeda durante el ensayo.

Es necesario indicar que el usar cantidades elevadas da lugar a resultados no totalmente coincidentes con el comportamiento térmico de una capa depositada, con un grosor máximo después del tratamiento inicial de descomposición (pirolisis) del orden de  $600\text{-}800\text{ nm}$ . En consecuencia, los resultados del análisis térmico aquí descritos nos pueden dar una aproximación, pero pueden no ser totalmente exactos respecto al comportamiento de las capas depositadas.

#### 4.1.5 Muestras obtenidas bajo el nuevo proceso térmico

Una vez realizados estos ensayos, se introdujeron diversas modificaciones en el tratamiento térmico respecto al tratamiento convencional estándar.

En primer lugar, los análisis demostraron la viabilidad de utilizar flujo de  $N_2$  húmedo como atmósfera de reacción, con la que además se esperaba reducir la porosidad de las capas. Por tanto, se cambió al tipo de atmósfera mixta usada típicamente en la etapa de crecimiento, combinando un elevado flujo de  $N_2$  (0,6 l/min) con 200 ppm de  $O_2$ .

Se realizaron ensayos de tratamiento térmico a distintas velocidades, comprobándose la capacidad de la Solución 1 de resistir rampas de calentamiento más elevadas sin formación de grietas, por lo que se incrementó la velocidad de calentamiento de  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  a  $25\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

Como resultado de ambos cambios, se eliminó la primera etapa de pirólisis a baja temperatura, de forma que esta fase de descomposición orgánica queda relegada a la primera rampa térmica en el proceso estándar de crecimiento y cristalización del YBCO a  $810^\circ\text{C}$ .

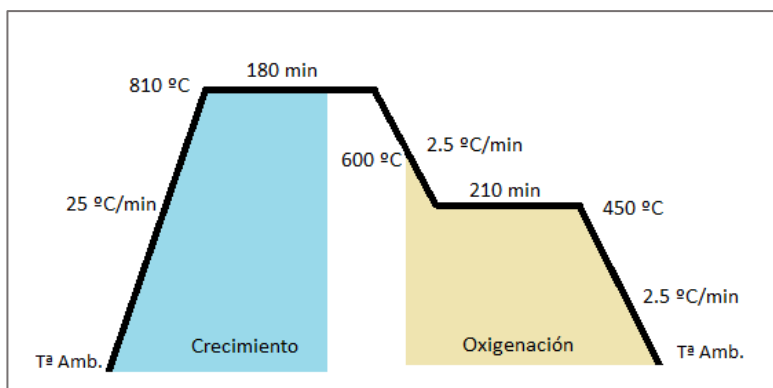


Figura 4.9 - Perfil del tratamiento térmico utilizado para la Solución 1. La fase de pirólisis y crecimiento se realizó con atmósfera húmeda de  $N_2$  (0.6 l/min) +  $O_2$  (200 ppm)

Esta simplificación en el proceso térmico implicaba que en un mismo tratamiento pasaríamos de la disolución depositada a una capa de YBCO, reduciendo significativamente el tiempo y el coste de producción de un recubrimiento superconductor.

Para poder obtener información de la calidad de la capa una vez finalizada la pirolisis, se realizó un *quench* a 400°C de una muestra durante el proceso de calentamiento a 25°C/min para observar su estructura. Este proceso implica detener bruscamente el calentamiento de la muestra a la temperatura indicada, lo cual se realizó extrayendo cuidadosamente el tubo de cuarzo con la muestra dentro.

La capa obtenida mediante este proceso se analizó por SEM para obtener una mejor información sobre su calidad morfológica.

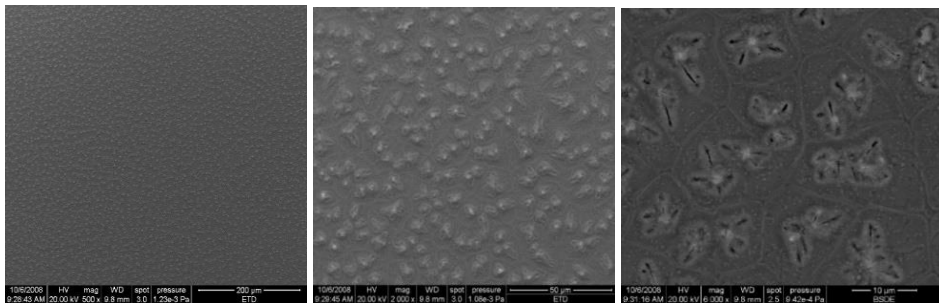


Figura 4.10 - Micrografías obtenidas por SEM a distintas magnificaciones (500x, 2000x y 6000x) de un *quench* a 400°C

La superficie es homogénea, libre de grietas ni defectos importantes. No se aprecia porosidad, siendo la capa bastante densa, mientras a su vez parecen verse las fronteras de grano en lo que sería el proceso de coalescencia de los granos de material.

Se analizó la estructura cristalina de la capa mediante XRD-GADDS (Figura 4.11). El análisis se hizo inclinando la muestra para que la difracción de RX se produzca sobre el material, evitando en lo posible la reflexión del sustrato para que las fases se vean más claramente.

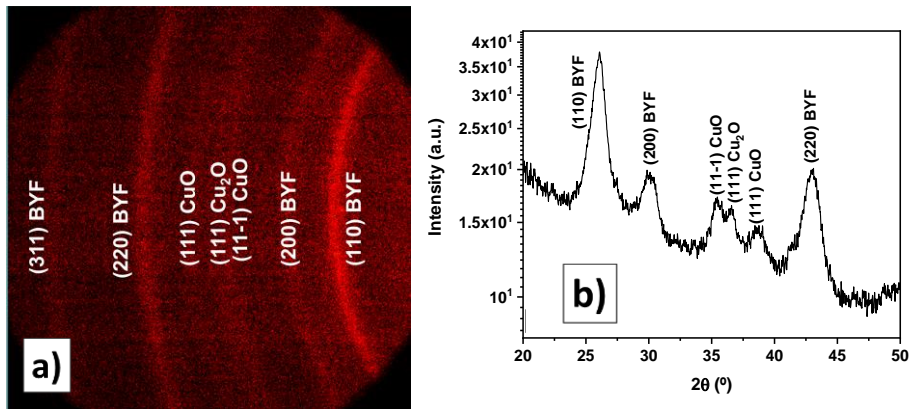


Figura 4.11 - Espectro de XRD bidimensional (a) y la integración en chi del mismo (b) de la muestra de *quench* a 400°C

Se observan las diversas fases intermedias con crecimiento aleatorio que se podrían encontrar en una capa pirolizada estándar. Destacan claramente los picos del fluoruro mixto de Y y Ba así como del óxido de cobre. La aparición de un pico de Cu<sub>2</sub>O podría atribuirse al uso de una atmósfera no oxidante, como la utilizada en la primera parte del proceso de cristalización.

La muestra obtenida después de pirolisis parecía validar los cambios realizados después de los análisis térmicos, por lo que se procedió a obtener nuevas capas siguiendo el proceso completo anteriormente indicado.

Las capas obtenidas tenían visualmente un color oscuro y brillante, más similar a las estándar que las muestras realizadas en experimentos previos en este trabajo. La principal diferencia es que se podía apreciar un mayor efecto borde que en las estándar, como también sucedía anteriormente.

El análisis superficial de estas capas se realizó de nuevo mediante microscopía electrónica de barrido (Figura 4.12).

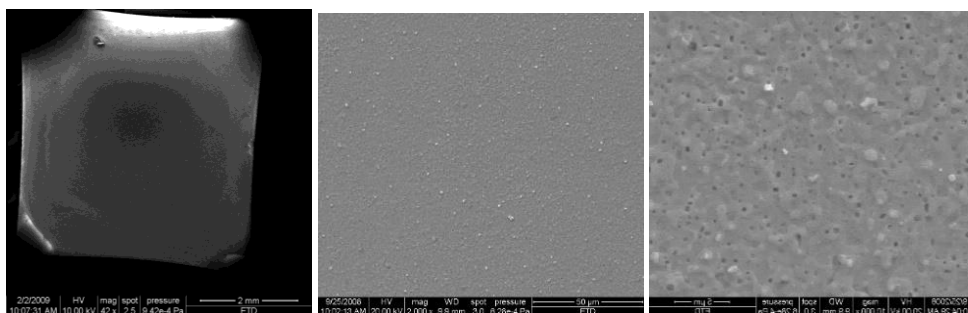


Figura 4.12 - Imágenes de SEM de la muestra crecida, a diferentes magnificaciones (42x, 2000x y 10000x)

En estas nuevas capas se puede observar mejor una zona central nítida y homogénea, con un buen crecimiento granular sin presencia de granos a/b o aleatorios, así como una menor porosidad que en los casos anteriores de pirólisis bajo oxígeno. Se aprecia también una buena coalescencia de los granos cristalinos.

Alrededor de la zona central se observa la presencia de una corona de un color más grisáceo, debido al efecto de borde observado durante la deposición del material. En la Figura 4.13 se observa en mayor detalle la corona presente alrededor de la muestra.

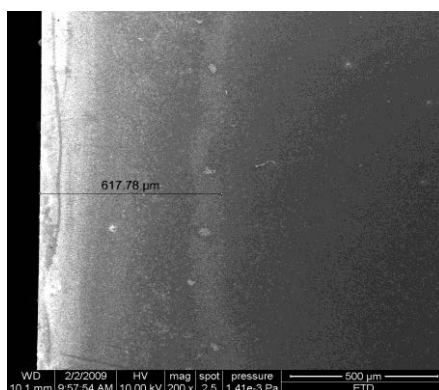


Figura 4.13 - Lateral de la muestra (Imagen obtenida mediante microscopia electrónica)

Este efecto corona tiene un alcance de aproximadamente 0,5 mm desde el borde de la capa, lo cual en un sustrato cuadrado de 25 mm<sup>2</sup> nos supone unos 9 mm<sup>2</sup>, es decir, un 36% de la superficie. Análisis superficiales realizados sobre esa zona no muestran diferencias significativas, por lo que se atribuye esa variación en color a un ligero incremento del grosor, debido a una mayor cantidad de material acumulado en esa zona durante la deposición.

En otra muestra se realizó una imagen utilizando electrones secundarios y retrodispersados (Figura 4.14), donde éstos últimos pueden dar información sobre la composición del material. En nuestro caso demostrando que no existe ninguna variación en composición entre el centro y los bordes de la capa.

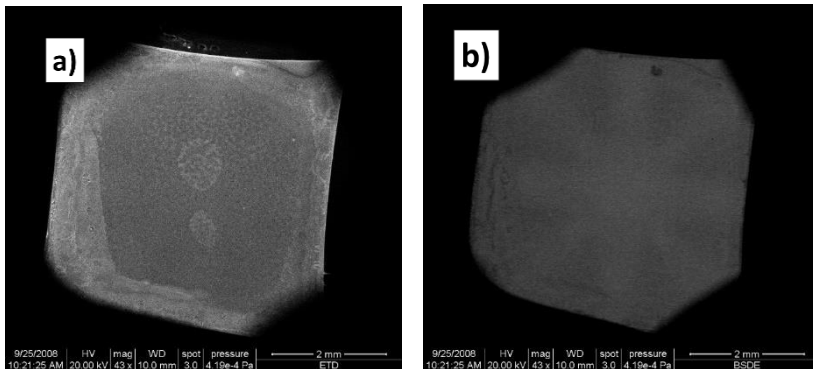


Figura 4.14 – a) Análisis mediante SEM utilizando electrones secundarios. b) Mismo análisis utilizando electrones retrodispersados

Al centrarnos en esa zona del borde, se observa un paulatino aumento en la porosidad y en la formación de fases desorientadas, probablemente debido al aumento de grosor (Figura 4.15).

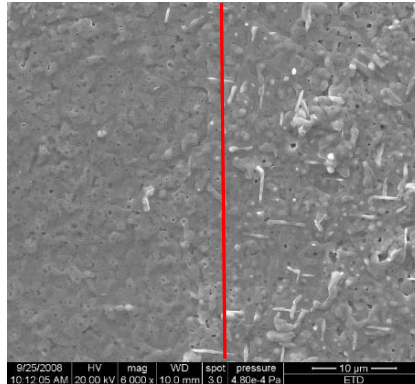


Figura 4.15 - SEM de la parte del borde de la muestra donde se registra una mayor porosidad y presencia de granos desorientados de YBCO

Se realizó un análisis estructural de la muestra mediante difracción de rayos X y GADDS, presentado en la Figura 4.16. Este análisis nos muestra una estructura interna de la capa perfectamente epitaxial, con un crecimiento cristalino del YBCO de calidad comparable a capas obtenidas con la disolución estándar, con picos bien definidos y la ausencia de anillos debidos a crecimiento aleatorio de los granos.

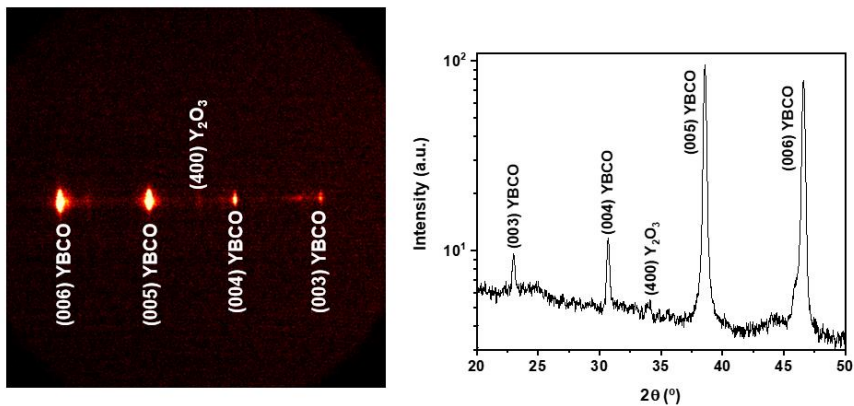
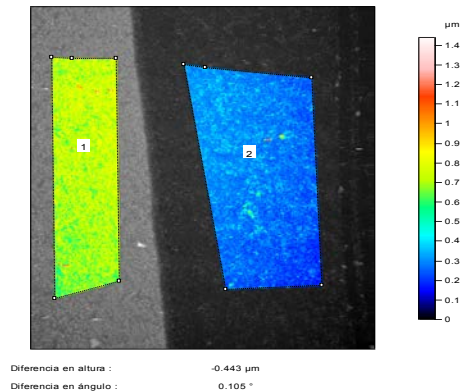


Figura 4.16 - Análisis de rayos X de la muestra

Se observa la presencia de algunos picos correspondientes a fases secundarias como la del óxido de itrio, probablemente debido a una formación incompleta del YBCO debido al grosor de la capa.



La medida de grosor de la capa, realizada mediante perfilometría siguiendo el procedimiento descrito en el Anexo III, confirma nuestras suposiciones respecto a un aumento del grosor comparado con las muestras estándar, observándose un incremento de un 44% en este parámetro al aumentar el grosor de 250 nm a 450 nm.



*Figura 4.17* - Grosor en el escalón entre la capa de YBCO y el substrato, medido por AFM

Este incremento se atribuye a las propiedades reológicas de la nueva disolución, de mayor viscosidad, que provoca una menor fluidez durante el proceso de deposición y una mayor retención del líquido sobre el substrato, comparado al caso estándar.

Al realizar diversas muestras con la **Solución 1** se pudo destacar especialmente su robustez para obtener capas con ausencia de grietas y *buckling*, defectos que en ocasiones se observan en la disolución estándar, especialmente cuando las condiciones de trabajo no son óptimas (humedades ambientales superiores al 50%), siendo la Solución 1 una disolución mucho más estable ante variaciones ambientales.

La caracterización magnética mediante SQUID nos confirma los buenos resultados obtenidos, mostrando una densidad de corriente a 77K en autocampo (*self field*) de 2.5-3 MA·cm<sup>-2</sup> para un grosor (como se observará a continuación) de unos 400 nm. Se han efectuado medidas AC para investigar la homogeneidad de la capa superconductora. En la Figura 4.18 se presenta la dependencia de la componente real e imaginaria de la susceptibilidad AC con la temperatura, manteniendo una frecuencia constante  $f = 1111$  Hz y variando el campo AC de 0.1 Oe hasta 15 Oe. La apariencia de un solo pico y de una transición aguda en la gráfica demuestra que la capa es homogénea.

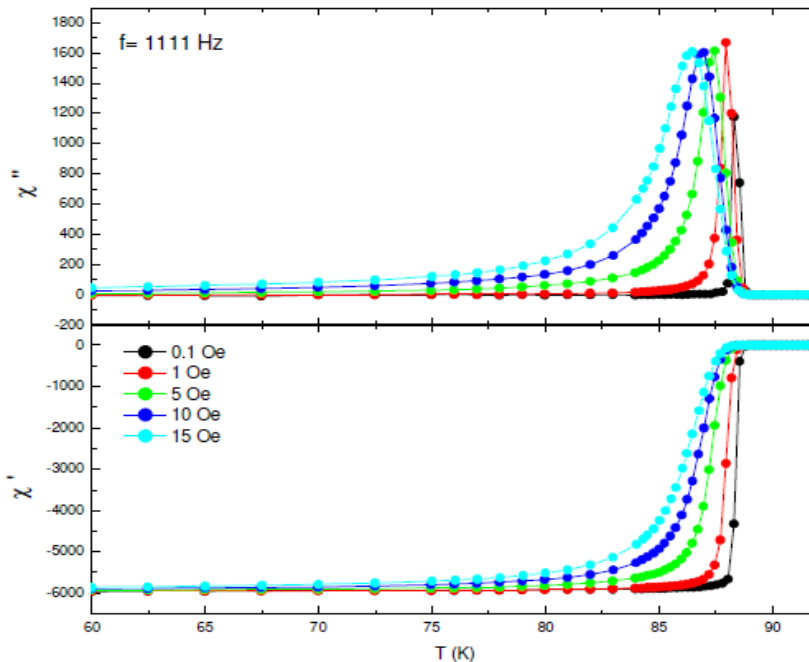


Figura 4.18 - Medidas de susceptibilidad AC en función de la temperatura a una frecuencia constante de 1111 Hz variando el campo magnético de 0.1 Oe a 15 Oe

La dependencia de la  $J_c$  con la temperatura medida tanto en campo AC como por SQUID muestra la misma tendencia y se puede observar en la Figura 4.19. De la gráfica se ha extraído la  $T_c$ , obteniendo un valor de 88.8 K, con una  $\Delta T = 0.74$  K (medido a  $H_{ac} = 0.1$  Oe,  $f = 1111$  Hz).

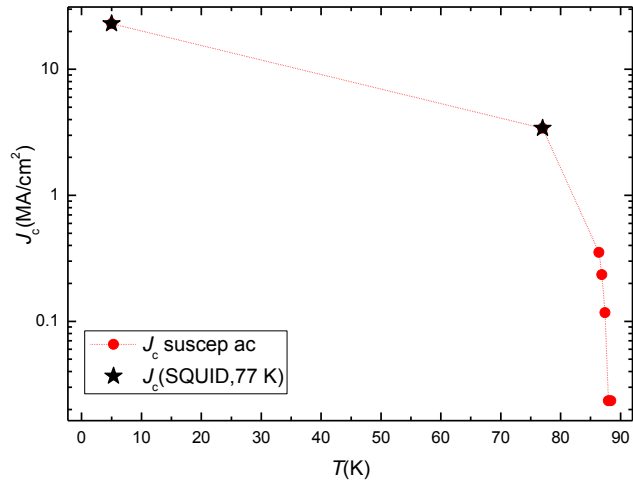


Figura 4.19 - Dependencia de la Jc con la temperatura

La Tc es inferior a la de las muestras estándar - con valores generalmente en los 90 K - pero es un valor homogéneo a lo largo de la muestra. Se realizaron otros ensayos, como un análisis de la magnetización en función del campo (Figura 4. 20), donde se observa un desplazamiento de la curva M(H) a valores positivos de campo, lo cual se asocia a la presencia de porosidad en la muestra[40].

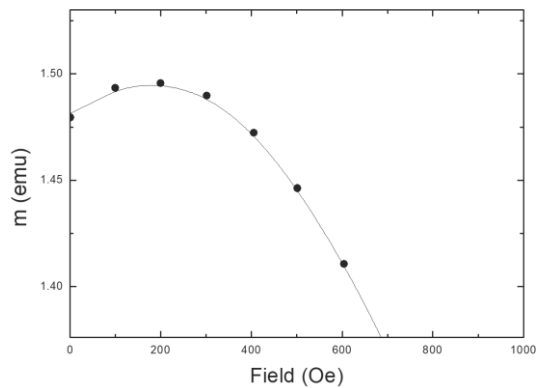


Figura 4.20 - Curva M(H)

#### 4.1.6 Incremento del grosor utilizando la Solución 1

Aunque la técnica de *spin coating* permite realizar deposiciones de forma sencilla y reproducible, se trata de una técnica limitada al intentar obtener capas simples de mayor grosor. Así, para alcanzar el objetivo propuesto, nos hemos centrado en dos vías alternativas de deposición de disoluciones:

- La multideposición, utilizando la técnica de *spin coating*.
- La deposición mediante la técnica de *inkjet printing*.

En el primer método se deposita y piroliza una capa de grosor estándar, para seguidamente realizar nuevas etapas de deposición y pirolisis sobre la misma muestra hasta alcanzar una capa del grosor deseado.

Con el segundo método, utilizando una técnica de impresión de tintas, podemos imprimir de forma controlada y homogénea sobre una superficie una cantidad establecida de disolución, pudiendo cambiar el grosor debido al control de la cantidad de material depositado.

La dificultad de obtención de estas capas de mayor grosor está asociada a una degradación de la capa superconductora. Sin un control adecuado del proceso de crecimiento y nucleación cristalina, la transmisión de la epitaxia va decayendo con el aumento de grosor, provocando la pérdida de cristalinidad y la aparición de defectos. Numerosos estudios muestran la degradación de las propiedades superconductoras con el aumento del grosor, independientemente del método de deposición escogido[41-43]. En nuestro caso, al tratarse de un estudio preliminar sobre el incremento de grosor utilizando nuevas disoluciones, nos centraremos principalmente en los procesos de deposición y de la primera etapa de descomposición orgánica.

La Solución 1 -compuesta por trifluoroacetato de itrio, etilhexanoato de bario y acetato de cobre junto a un 20% en volumen de TEA-, permite obtener

muestras utilizando unas rampas de pirólisis más rápidas que con la disolución TFA estándar (hasta 25 °C/min), con resultados reproducibles y grosores de ~400 nm, sin presencia de grietas ni otros defectos graves.

Teniendo en cuenta esas características, se planteó la posibilidad de utilizar dicha disolución para realizar una capa más gruesa a partir de la **multideposición**.

El proceso realizado fue el siguiente:

1. Deposición de una primera capa sobre un substrato de LAO (001) de 5x5mm mediante *spin coating* y seguidamente introducido en un horno tubular (precalentado a 400°C) bajo flujo de N<sub>2</sub> (1.2 l/min) + O<sub>2</sub> (200 ppm).
2. Después de 5 minutos a esa temperatura, se extrae cuidadosamente la muestra, se enfría dentro de una caja protegida de la contaminación ambiental y se vuelve a introducir en el *spinner*.
3. Se deposita una segunda capa de disolución sobre la superficie pirolizada de la anterior y se repite el paso 1.

El proceso se repite tantas veces como capas se quieran depositar. En la siguiente figura se describe el esquema de multideposición:

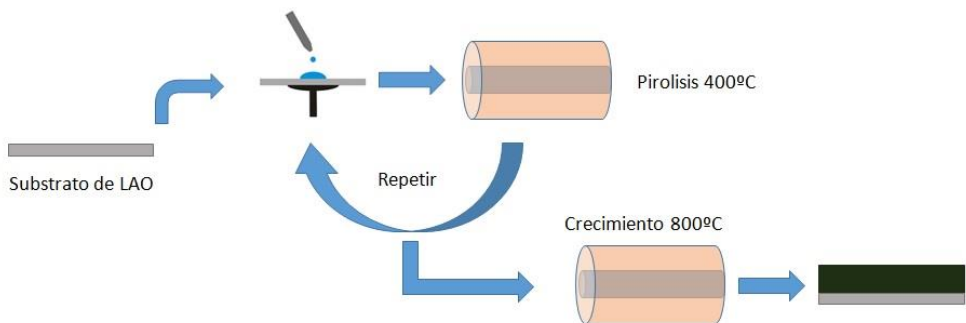


Figura 4.21 - Esquema del ciclo de multideposición

Una vez se ha depositado la última capa, después de la etapa isoterma de 5 minutos a 400°C se continúa con el tratamiento térmico estándar (hasta 810 °C a 25°C/min seguido de la etapa de oxigenación a partir de 600°C).

Teniendo en cuenta el grosor inicial producido se inició un estudio preparando muestras con doble y triple deposición. En consecuencia, se podría aumentar el grosor de la capa final hasta llegar a valores superiores a 1  $\mu\text{m}$ .

#### 4.1.6.1 Muestra con doble deposición

Siguiendo el esquema indicado en la Figura 4.21 se realizó la doble deposición y posterior crecimiento de una muestra, cuyos resultados se mostrarán a continuación. Como se intentó en todo momento minimizar su manipulación para evitar la contaminación ambiental, en paralelo se preparó otra muestra para su análisis por microscopía óptica. El aspecto de la capa pirolizada para una primera y una segunda deposición son los siguientes:

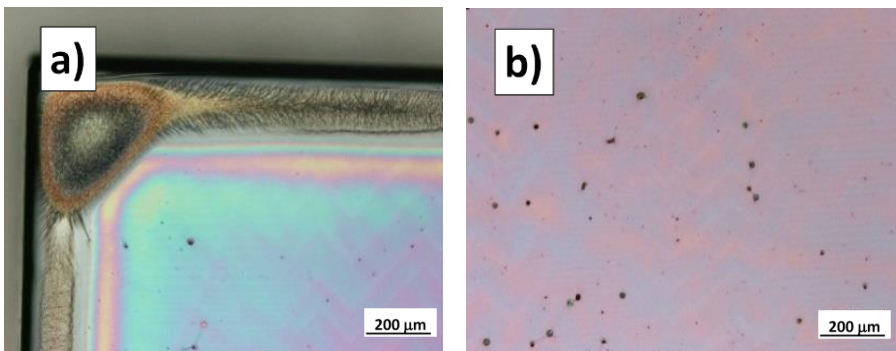
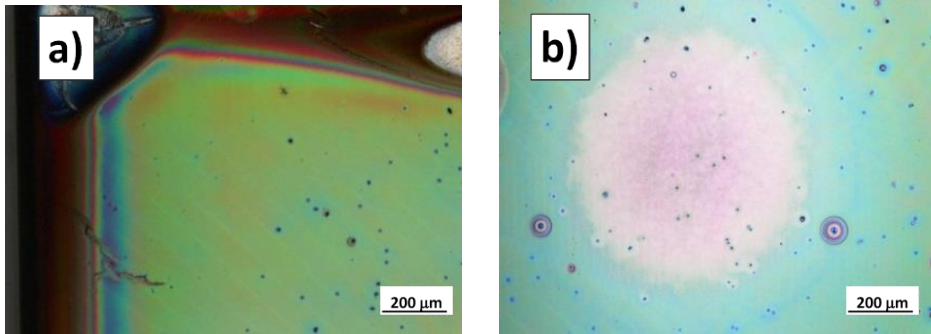


Figura 4.22 - Imagen tomada por microscopía óptica de una capa simple pirolizada. a) esquina, b) centro

En la primera deposición se observa la formación de una capa bastante homogénea, donde solo destaca la presencia de pequeños precipitados.

La segunda deposición, realizada sobre esta misma muestra, tenía un aspecto similar tal como se observa a continuación:



*Figura 4.23* - Imagen obtenida por microscopía óptica de una capa pirolizada con doble deposición. a) esquina, b) centro

En este caso tampoco se observa la presencia de grietas, aunque se aprecia una mayor cantidad de precipitados y defectos puntuales, así como una zona menos homogénea en el centro de la capa.

En paralelo se preparó una muestra directamente para su crecimiento a elevada temperatura.

El análisis estructural -realizado mediante DRX-GADDS- nos muestra un buen crecimiento de las fases epitaxiales de YBCO (001). Se observa también que una cierta cantidad del material se encuentra desorientada dentro del plano, como demuestran los arcos formados en la Figura 4.24. En el diagrama de difracción aparecen fases secundarias no deseadas como la (103) del YBCO y la (400) de óxido de itrio.

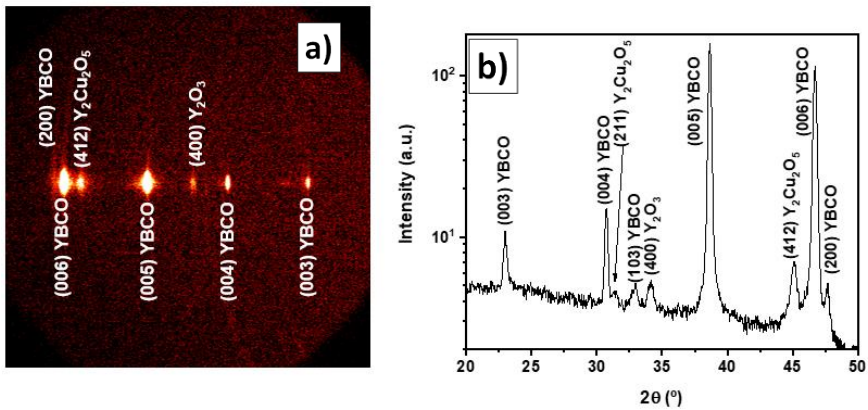


Figura 4.24 - Espectro de rayos X tomado con un detector bidimensional (a), junto a la integración en chi del mismo (b)

Estas fases se podrán comprobar a continuación en el análisis a través de SEM. El análisis superficial -realizado mediante microscopía electrónica de barrido- sobre esta muestra presenta una superficie heterogénea, donde se distinguen dos tipos de zonas, una de aspecto claro con abundante porosidad y una más oscura ligeramente más densa y con buena conexión granular. De forma aleatoria se observa la presencia de granos a/b. En el resto de la superficie destaca la ausencia de otros defectos más importantes como grietas.

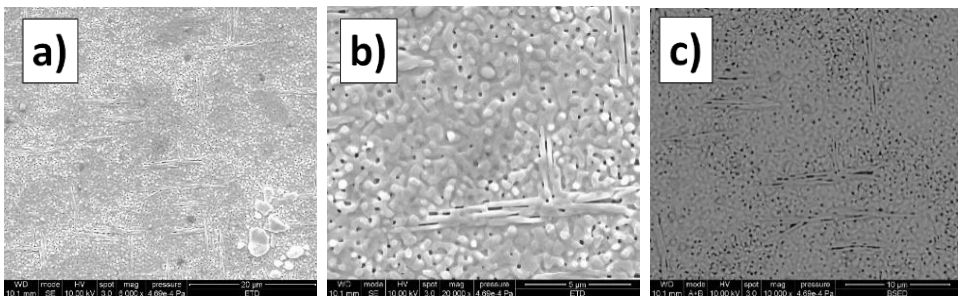
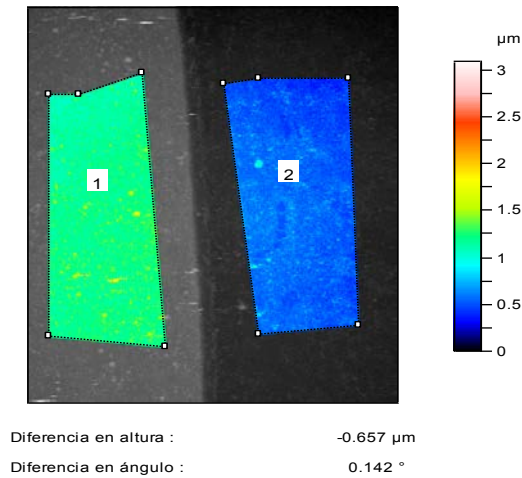


Figura 4.25 - Imágenes de SEM tomadas a distintas magnificaciones: a)6000x, b)20000X, c) Electrones secundarios 10000X



Las medidas de perfilometría de la muestra (Figura 4.26) muestran un grosor para estas capas cercano a 650 nm. El grosor típico para esta disolución se encontraba en unos 400 nm, por lo que la doble deposición no parece duplicar exactamente el grosor de la capa final. Esto puede ser debido a que la segunda deposición de la Solución 1 sobre una capa previa de ésta misma disolución, en vez de sobre el sustrato de LAO, signifique la pérdida de una parte de material en el momento de la centrifugación debido a una menor adherencia entre las dos fases.



*Figura 4.26 - Medida del grosor de la capa por perfilometría*

Finalmente, las medidas de densidad de corriente magnética utilizando este grosor de 650 nm nos dan valores de  $J_c$  a 77K de  $2\text{MAcm}^{-2}$ .

Estos primeros ensayos de multideposición utilizando una disolución con bajo contenido en flúor mostraron unos resultados prometedores, consiguiendo muestras superconductoras que mantenían unos valores de densidad de corriente crítica similares a los de las capas simples, para un mayor grosor y sin haber alterado el proceso de crecimiento cristalino a elevada temperatura.

#### 4.1.6.2

#### Muestra con triple deposición

La muestra con doble deposición mostró resultados interesantes, pero estaba lejos de nuestro objetivo de llegar a un grosor cercano a 1  $\mu\text{m}$ . Por lo tanto, se repitió la metodología de deposición y pirolisis del caso anterior, pero añadiendo una tercera capa.

En este caso no se preparó una segunda muestra para su caracterización óptica después de pirolisis, ya que su manipulación probablemente degradaría aún más la muestra y no nos daría información significativa. Así, se realizó el proceso de triple deposición y crecimiento, de nuevo sin alterar el perfil de temperaturas.

El aspecto visual de la capa finalizada era más opaco y menos brillante que en los casos anteriores, pudiéndose observar su rugosidad a simple vista.

El análisis de la estructura cristalina muestra la formación de fases de YBCO (00l) pero se observa la ausencia de una buena epitaxia, con una elevada presencia de fases desorientadas y fases secundarias como resultado de una pobre cristalización del material (Figura 4.27).

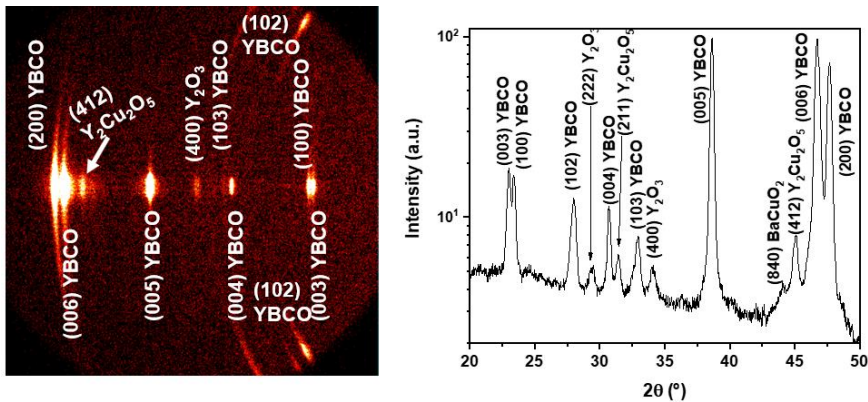


Figura 4.27 - Rayos X mostrando las fases que aparecen después de la cristalización de una triple capa a alta temperatura

Por otro lado, el grosor de la muestra sí que alcanza nuestro objetivo de 1  $\mu\text{m}$ , en concreto 1.2  $\mu\text{m}$ .

Se realizaron medidas magnéticas con unos resultados de  $J_c$  a 77K de  $2.48E^5$   $A \cdot cm^{-2}$ , corroborando la degradación de la muestra respecto a la simple y doble deposición.

Evaluando estos resultados se mostraba evidente la dificultad de obtener capas con buenas propiedades superconductoras con más de dos deposiciones. Y es que tal como muestran los análisis superficiales y de estructura cristalina, donde se aprecia una degradación en las propiedades de la muestra, es necesario encontrar un tratamiento térmico adecuado para este tipo de procesos. Actualmente, en nuestro laboratorio se está progresando en esta investigación y se han podido obtener capas por multideposición con buenas propiedades para grosores de hasta 1000 nm[15]. En este punto nos planteamos explorar alternativas a los ensayos realizados hasta el momento, por lo que se optó por estudiar la viabilidad en las deposiciones mediante la técnica de impresión de tintas, que permite obtener capas simples de mayor grosor ajustando parámetros como la distancia entre gotas y las frecuencias de eyección.

## 4.2 Impresión de tintas (Inkjet Printing)

Como se ha comentado, uno de los objetivos de este trabajo es el incremento de grosor de las cintas superconductoras de YBCO para facilitar su uso a nivel industrial. Para ello es necesaria la utilización de una metodología que permita la deposición de disoluciones en modo continuo para producir grandes longitudes de cintas superconductoras.

Como alternativa a la multideposición presentada en la sección 4.1.6, se valoró la viabilidad de la misma disolución para su uso mediante la deposición por inyección de tinta (*inkjet printing*).

De esta manera, es posible depositar en una única etapa, y sin límite de superficie, una capa más gruesa que las producidas mediante *spin coating*, seguida de una sola etapa de pirólisis.

La técnica de *inkjet printing* se presentó en el capítulo introductorio como un sistema versátil y económico para la deposición de disoluciones químicas, debido fundamentalmente a dos factores:

- El control del volumen de disolución utilizada.
- La capacidad de depositar no solo en capas si no en cualquier patrón que dictamine el usuario.

Sin embargo, a su vez es una técnica que exige unos requisitos de compatibilidad entre el equipo y la disolución igual de importantes que los que hay entre disolución y sustrato.

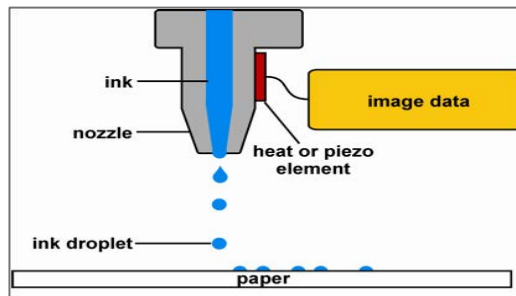


Figura 4.28 - Esquema de impresión por chorro de tinta (inkjet printing)

Se realizaron ensayos tratando de obtener una impresión homogénea utilizando la Solución 1, pero en el transcurso de esta investigación no se logró obtener una muestra aceptable, debido tanto a la dificultad de obtener la formación de una gota estable, como por problemas de movimiento del gel depositado, dando lugar a capas poco homogéneas.

La reología de la disolución es uno de los parámetros críticos para la obtención de capas homogéneas mediante inkjet. Así, al comparar los parámetros de viscosidad y tensión superficial de la Solución 1 con la disolución estándar, donde la técnica de impresión de tintas se había optimizado, se vio que estos parámetros eran demasiado elevados y por tanto era necesario reformular la disolución para hacerla compatible con nuestro sistema de inkjet[44].

La reducción de viscosidad hacía necesaria la disminución de la cantidad de aditivo utilizado hasta el momento (TEA) pero ello hacía, tal como se ha comentado en el apartado 3.2.1.3.1, que la disolución resultante no fuera estable. Para conseguir este objetivo, se planteó entonces la utilización como aditivo de un ácido carboxílico, en concreto el ácido propiónico, el cual facilita la disolución de las sales de partida y parecía ser compatible con todos los sistemas de deposición usados[45].

#### 4.2.1 Ácido propiónico

El ácido propiónico es un ácido carboxílico monoprótico, de cadena corta, siguiente al ácido acético en número de carbonos, y de acidez ligeramente más débil que éste (pKa de 4.88 respecto a 4.77 del ácido acético).

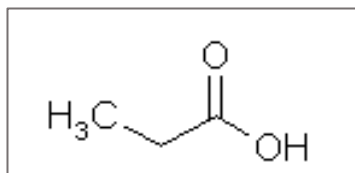


Figura 4.29 - Ácido propiónico (también Ác. propanoico)

<b>Propiedades físicas del ácido propiónico</b>	
Peso molecular (g/mol)	74.08
Densidad (g/ml)	0.993
Tensión superficial (mN/m) a 15°C	27.21
Viscosidad (mPa·s) a 25°C	1.020
Presión de vapor (mm Hg) a 20°C	3.53

*Tabla 4.5 - Propiedades físicas del ácido propiónico*

En la tabla 4.5 se presentan las propiedades fisicoquímicas de este ácido. Es fácilmente miscible en metanol, y al presentar una viscosidad tan baja produce un efecto contrario al del TEA, reduciendo ligeramente la viscosidad de nuestras disoluciones, lo que facilitaría su deposición mediante inkjet[46].

## 4.2.2 Solución 2

Se desarrolló una nueva disolución partiendo de la base de la **Solución 1**, pero realizando las modificaciones necesarias para que sus parámetros reológicos fueran los adecuados para la deposición mediante *inkjet printing*.

Con este objetivo se desarrolló la **Solución 2**, que presentaba la siguiente formulación:

Sal metalorgánica	Concentración [M]
$Y(CF_3CO_2)_3$	0.25
$Ba(CH_3CO_2)_2$	0.50
$Cu(CH_3CO_2)_2$	0.75

Tabla 4.6 – Formulación de la Solución 2

Manteniendo la reducción del 77% en la cantidad de flúor, la principal diferencia es la sustitución del 2-etilhexanoato de bario por acetato de bario. Este es un cambio importante ya que ésta última presenta una solubilidad muy baja en metanol, incluso en presencia de TEA. Por otro lado, se trata de un reactivo más económico, más fácilmente manipulable (no es tan higroscópico como el 2-etilhexanoato de bario) y que contiene una menor cantidad de carbonos.

De esta manera, para poder desarrollar una disolución estable, se utilizó ácido propiónico como aditivo. Como ocurría en el caso de la TEA en la Solución 1, se observó que era necesario utilizar una proporción parecida de ácido propiónico para lograr la estabilización de las sales, en concreto un 25% del volumen final de la disolución.

Se realizaron dos variantes de la Solución 2. La primera, que se nombró como **Solución 2A**, se corresponde a la formulación antes indicada, utilizando

únicamente ácido propiónico junto al metanol. La segunda variante, la **Solución 2B**, incorpora en la formulación una pequeña cantidad de TEA de un 5% en volumen. El objetivo de esta segunda disolución es aumentar ligeramente los valores reológicos de la Solución 2A los cuales son ahora inferiores a los de la disolución estándar.

	YBCO estándar	Solución 1	Solución 2A	Solución 2B
<b>Viscosidad (mPa·s)</b>	2-5	12-14	3-4	9
<b>Ángulo de Contacto</b>	20°	35°	<10°	25°
<b>%wH<sub>2</sub>O</b>	< 1	0,7	1.1	0.8

*Tabla 4.7 - Comparativa en las características químicas de las diversas disoluciones*

Se observa que la Solución 2A presenta unos parámetros más similares a la disolución estándar que la Solución 1, pero ligeramente inferiores en viscosidad y especialmente en ángulo de contacto.

La Solución 2B, por otra parte, cumple nuestro objetivo de alcanzar unos valores intermedios entre la disolución estándar y la Solución 1. Como se verá a continuación, las capas depositadas serán más reproducibles y con menor efecto borde, de un aspecto similar a las muestras estándar. De esta manera comprobamos que es posible utilizar la combinación de ácido propiónico y TEA para ajustar a voluntad los parámetros reológicos, además de estabilizar las sales como ligando.



La proporción de ácido propiónico utilizada es aproximadamente la que se obtendría al realizar la sustitución de los acetatos y el trifluoroacetato por propionatos (serían necesarios 3.2 moles de ácido propiónico por litro de disolución), por lo que se podría deducir que la cantidad añadida no solo actúa como estabilizante coordinado de los metales, si no que probablemente también desplace los ligandos para formar, como mínimo, propionatos de Ba y Cu, sales que sí son solubles en metanol.

Así, el ácido carboxílico presente en la disolución puede actuar de dos formas:

- 1) Formando carboxilatos de los metales presentes en la solución por intercambio con los acetatos, dando lugar a sales orgánicas de cadena más larga mejorando su solubilidad en metanol.
- 2) Actuando como ligando en las posiciones libres de la estructura impidiendo la coordinación con agua en estas posiciones.

Con el objeto de comprobar esta hipótesis se realizó un experimento donde se preparó una disolución que contenía solo la mezcla binaria de sales de bario e itrio en la misma combinación de metanol, ácido propiónico y TEA usados para preparar la Solución 2.

Después de evaporar el disolvente hasta peso constante, se realizó un espectro de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  sobre el residuo. En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN se observa la transformación de acetato a propionato en una proporción superior al 80%.

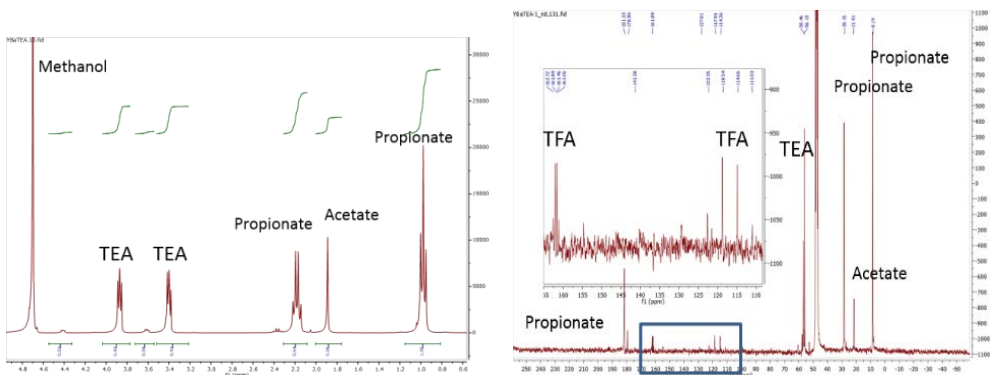


Figura 4.30 - Espectros de  $^1\text{H}$ -RMN (izquierda) y  $^{13}\text{C}$ -RMN (derecha)

Tal como puede observarse en el gráfico, aunque existe intercambio de carboxilatos, se observa en el espectro de  $^{13}\text{C}$  los cuádrupletes a 162 ppm (CF<sub>3</sub>) y 115-120 ppm (C-CF<sub>3</sub>) correspondientes a los acoplamientos con el flúor de los carbonos de la cadena carboxílica, es decir, se sigue manteniendo el trifluoroacetato en disolución, con lo que ésta continúa siendo de bajo flúor de forma equivalente a la Solución 1.

### 4.2.3 Análisis térmico Solución 2

Partiendo de los análisis realizados sobre la Solución 1, donde se descubrió la importancia de la cantidad y preparación (en forma de polvos o capas) de la muestra inicial a la hora de obtener resultados, se optimizó el proceso de preparación de los ensayos para la Solución 2 utilizando una termobalanza que permite trabajar con menores cantidades de muestra. Además, en este caso se depositó la Solución 2 mediante *spin coating* sobre un monocristal de LAO (10x10mm). De este modo, el análisis sería similar a las condiciones experimentales usadas en el laboratorio durante la obtención de las capas. El ensayo se realizó concretamente utilizando la Solución 2B.

El análisis de TG resultante fue el siguiente:

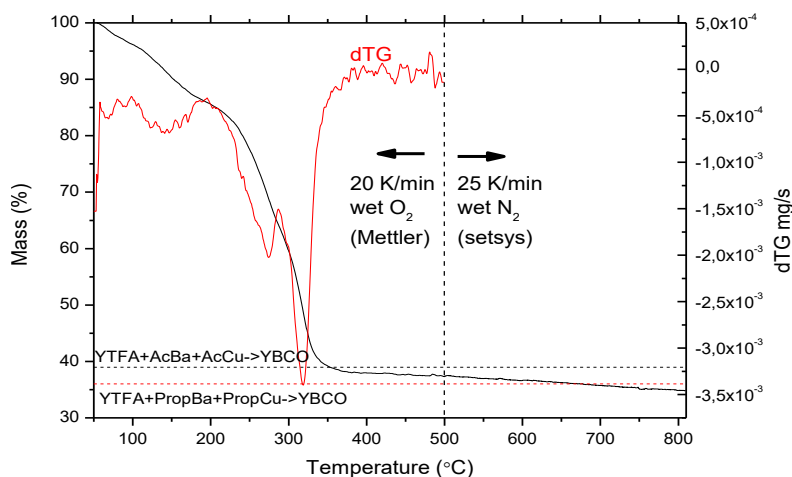


Figura 4.31 - ATG de una capa depositada sobre LAO 10x10. Masa inicial 1.371mg; masa final 0,501mg.

Se observa que la fase de descomposición principal tiene lugar alrededor de 300 °C, siendo la masa resultante al final de la descomposición del 35%. Teniendo en cuenta que los productos de partida son ambos acetatos de Ba y Cu y el trifluoroacetato de Y, la masa final tendría que estar en torno al 39%. Sin embargo, debido a la presencia de un 20% en volumen de ácido propiónico, es factible que haya podido haber intercambio para formar los propionatos de Ba y Cu. En ese supuesto, la masa resultante sería de un 36%. La masa descompuesta no coincide exactamente con ninguno de los casos, en concordancia con los experimentos realizados por RMN donde se observa una pequeña cantidad de acetato.

Como en el caso de la Solución 1, se realizaron análisis simultáneos TGA a presión atmosférica, bajo atmósfera húmeda de oxígeno y con una rampa de temperatura de 25 K/min. En este caso, debido a una mejora de los sistemas de detección se usaron capas delgadas. con un grosor nominal equivalente a 4 μm.

En este ensayo se detectan 5 picos principales, siendo el pico IV una doble estructura que se puede relacionar a dos etapas de descomposición. Se analizó cada una de estas etapas.

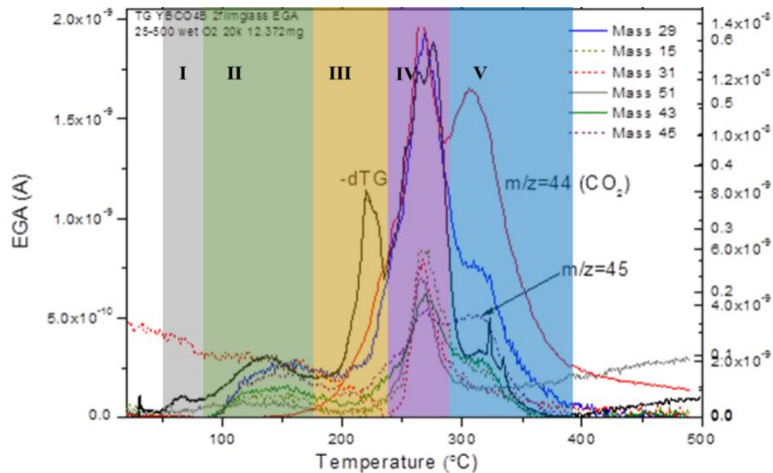


Figura 4.32 - Análisis TG-EGA de la capa con las distintas zonas de descomposición marcadas

Etapa	T(°C)	Fase volátil detectada
I	Tª amb. – 50	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
II	50 - 170	[CF] <sup>+</sup> o [CH <sub>3</sub> O] <sup>+</sup> CH <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
III	170 - 240	[CF] <sup>+</sup> o [CH <sub>3</sub> O] <sup>+</sup> CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
IV	240 - 290	[CF] <sup>+</sup> o [CH <sub>3</sub> O] <sup>+</sup> CH <sub>4</sub> , CO <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>
V	290 - 390	CO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> COOH, CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> <sup>-</sup>

*Tabla 4.8* - Etapas térmicas detectadas y las fases volátiles que aparecen en el análisis TG-EGA

La señal de dióxido de carbono nos indica que la descomposición comienza muy pronto, en la etapa I, donde a 50°C no se produce deshidratación, como es habitual, si no descomposición.

Por otro lado, se observa la presencia de propionatos en todas las etapas, siendo el fragmento más abundante después del CO<sub>2</sub>. Esto confirmaría que el ácido propiónico reacciona con los acetatos para dar lugar a propionatos.

La ausencia de señal correspondiente al agua en las dos primeras etapas sigue demostrando que esas primeras etapas son de descomposición y no de deshidratación. Por otro lado, existe un elevado consumo de agua en las etapas III y IV, correspondientes a las principales etapas de descomposición, por lo que el agua juega un papel importante en esas etapas, igual que el O<sub>2</sub>, el cual también presenta un elevado consumo en esas fases. La descomposición del YTFA tiene lugar alrededor de los 280°C.

La etapa V se caracteriza por una mayor presencia de señales asignadas al ácido acético, volátil formado usualmente por reacción de los acetatos en atmósfera húmeda. Este resultado confirma la presencia de compuestos fluorados en las disoluciones, en concordancia con el experimento de RMN.

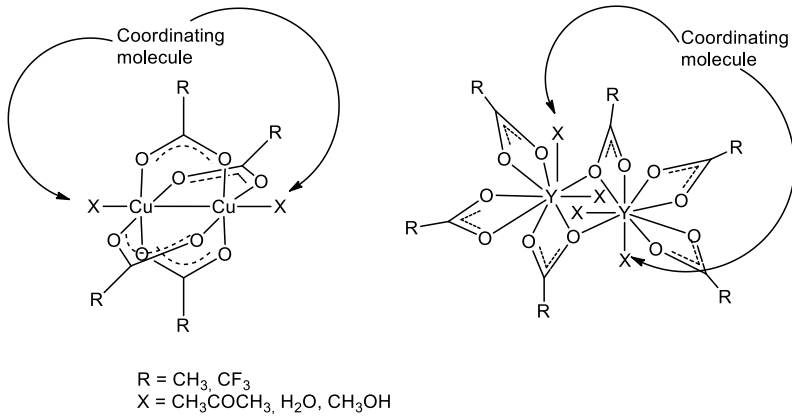
#### 4.2.3.1 Higroscopicidad de las disoluciones

Uno de los inconvenientes de las disoluciones de TFA-YBCO es su elevada higroscopia, lo cual requiere un delicado tratamiento de los precursores, así como de su manipulación -tanto en la preparación como en el almacenamiento- para evitar contaminación ambiental.

Por otra parte, se ha observado que en los casos en que la humedad absoluta atmosférica supera los  $15 \text{ g/m}^3$ , se obtienen capas inhomogéneas. Se generan entonces problemas en la deposición debido a la absorción del agua presente en el ambiente que pueden llegar a redissolver las sales ya depositadas o originar grietas y *buckling* durante el proceso térmico de descomposición.

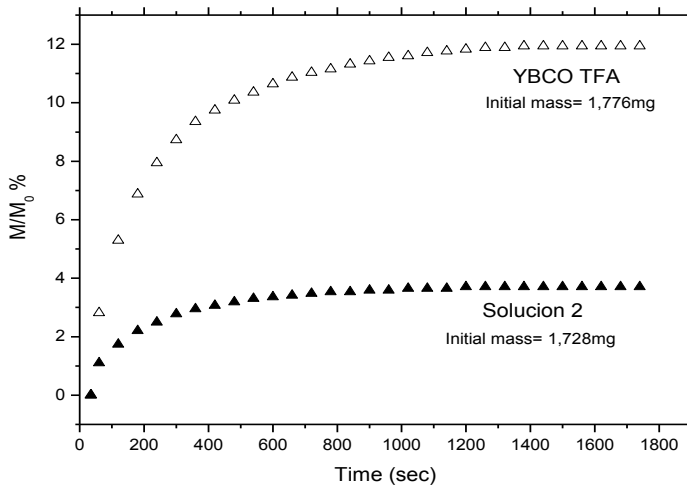
Este problema se ha solventado mediante el diseño de las dos disoluciones estudiadas, las cuales presentan más estabilidad frente a las condiciones del entorno.

Esto es debido a la presencia de aditivos como el TEA o el ácido propiónico, que actúan como quelantes ocupando las posiciones de coordinación libres de las sales presentes en la disolución, como se observa en la figura 4.33.



*Figura 4.33* - Ejemplo de moléculas quelantes ocupando las posiciones de coordinación del metal

Este hecho viene confirmado por los estudios realizados sobre absorción de agua para las disoluciones que contienen ácido propiónico o TEA, tal como se muestra en el siguiente gráfico.



*Figura 4.34* - Gráfico de absorción de agua entre disoluciones depositadas en capas

La mayor parte de la absorción de agua se produce dentro de los primeros 5 minutos, después de la deposición de la capa, pero mientras en la disolución estándar (con un 100% en flúor) esta absorción se eleva a un 12% en peso, en el caso de la Solución 2 se estabiliza en torno al 3%. Este factor es muy importante ya que el tiempo de manipulación de las muestras entre la deposición en capas y la entrada en los hornos de pirólisis se suele producir de forma muy rápida, en rangos de tiempo de pocos minutos.

La formación de complejos con los aditivos añadidos reduce la absorción de agua coordinante. Así, podemos considerar que la presencia de aditivos ocupa las posibles posiciones de coordinación de las sales, disminuyendo su higroscopía.

#### 4.2.4 Deposición y Pirolisis de las capas

Previamente al objetivo de comprobar la viabilidad de las disoluciones preparadas para su uso como tintas en inkjet printing, se realizó la deposición de las mismas mediante *spin coating* en las mismas condiciones que en todos los casos anteriores, usando substratos de LAO de 5x5 mm.

En cuanto al tratamiento térmico utilizado, para la Solución 2, ensayos de tratamiento térmico a distintas velocidades mostraron la necesidad de reducción de la rampa de temperatura para la pirólisis. Además, nos planteamos la necesidad de volver a comprobar la calidad de las pirólisis para asegurarnos la reproducibilidad de las capas.

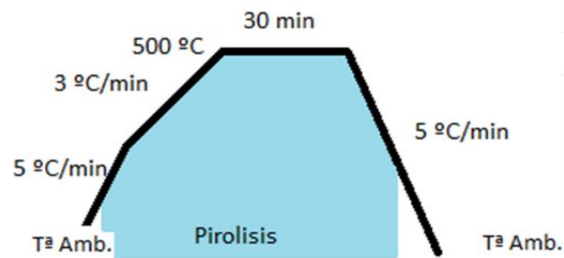
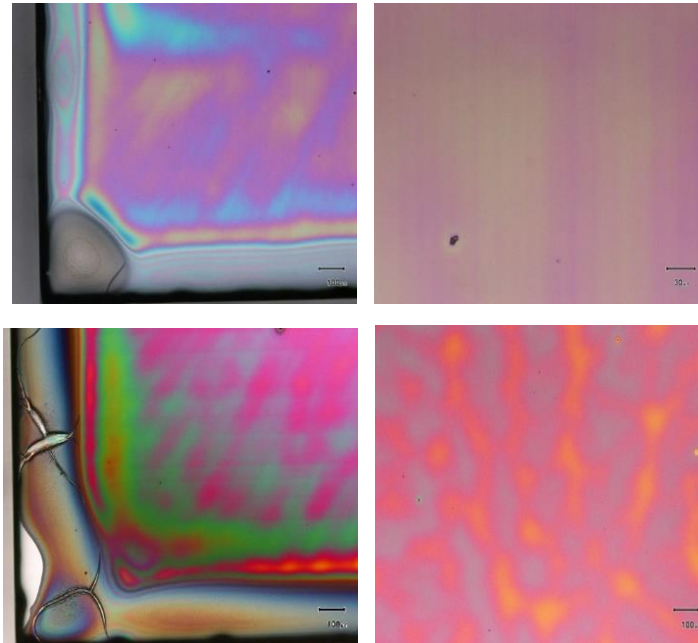


Figura 4.35 - Perfil térmico de pirólisis para la Solución 2. En azul se muestra el rango donde se introduce atmósfera húmeda en el flujo de gas. El flujo de oxígeno es constante en todo el proceso y es de 0,12 l/min

La etapa de pirólisis se realiza en un proceso térmico hasta 500 °C en atmósfera de oxígeno, con unas rampas de calentamiento de 5 °C/min hasta 240 °C y una segunda rampa de 3 °C/min hasta 500°C, bajo un flujo de gas de 0,12 l/min de O<sub>2</sub>, con entrada de vapor de agua a 110 °C. Una vez a 500 °C, se mantiene una isoterma de 30 minutos para posteriormente proceder al enfriamiento. Con este sistema se adaptaba el perfil utilizado en la disolución estándar pero a la mayor temperatura de descomposición que necesitan estas disoluciones.

Las muestras pirolizadas con este proceso se muestran en la figura 4.36:





*Figura 4.36* - Imágenes obtenidas por Microscopía óptica. Fila superior: Solución 2A.  
Fila inferior: Solución 2B

Ambas presentan una apariencia muy similar a las obtenidas en la disolución estándar, con una zona central muy homogénea y libre de defectos críticos.

Los efectos de borde para la Solución 2B están en el rango típico para muestras estándar, en torno a 100  $\mu\text{m}$ . Las variaciones de color en el centro de la muestra suelen ser los típicos presentes en las disoluciones depositadas mediante *spin coating*.

Se realizaron experimentos con diferentes temperaturas de pirólisis - 300, 400 y 500  $^{\circ}\text{C}$  - para observar la evolución de las fases cristalinas. A continuación, se muestran los análisis de DRX de estas capas que muestran la formación de las fases de óxido de cobre y de fluoruros de itrio y bario y como mejora su cristalinidad con el aumento de temperatura (Figura 4.37).

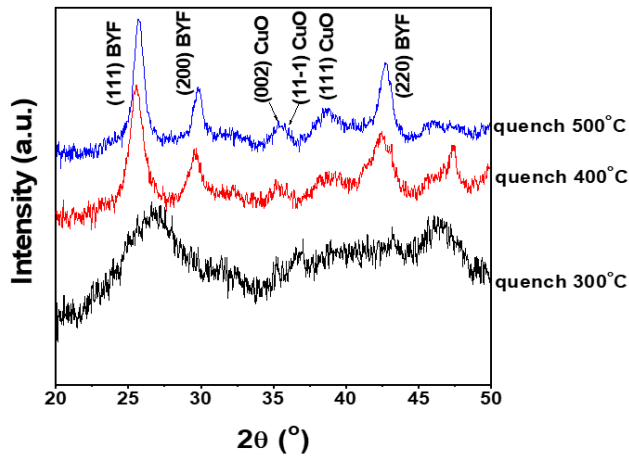
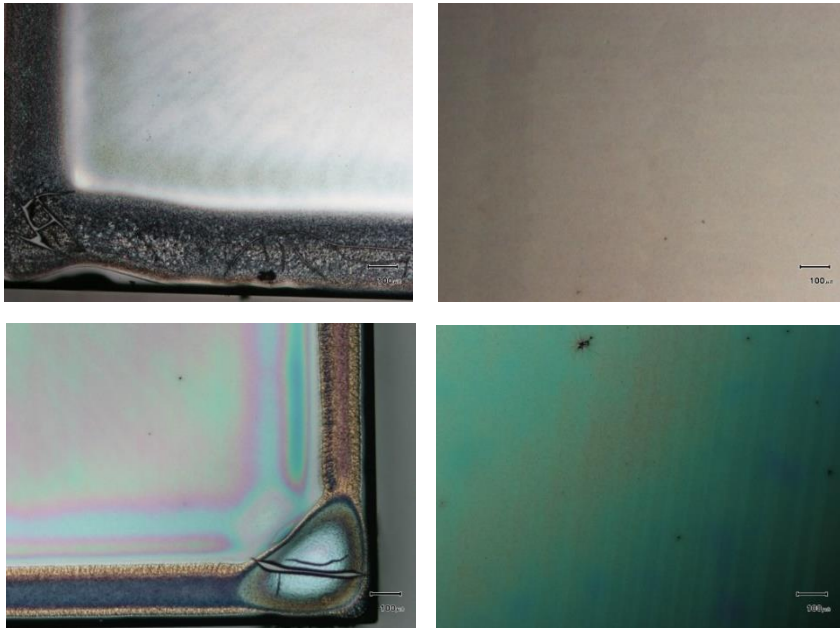


Figura 4.37 - DRX realizados sobre diversas muestras a diferentes temperaturas de pirolisis

Además de las pirolisis realizadas bajo atmósfera de oxígeno, se realizaron otros estudios utilizando distintas atmosferas, ya que parecía adecuado estudiar la influencia de éstas sobre el aspecto final de la muestra.

Se prepararon dos capas de disolución 2B depositadas sobre LAO (001) mediante *spin coating*. La primera capa se pirolizó en atmósfera de nitrógeno, con un perfil térmico equivalente al usado bajo atmosfera de oxígeno -rampa 5 °C/min a 240 °C, 3 °C/min hasta 500 °C con una isoterma de 30 minutos y un flujo de nitrógeno de 0.12 l/min-. La segunda capa se pirolizó en atmosfera de aire sintético en las mismas condiciones que la muestra anterior.

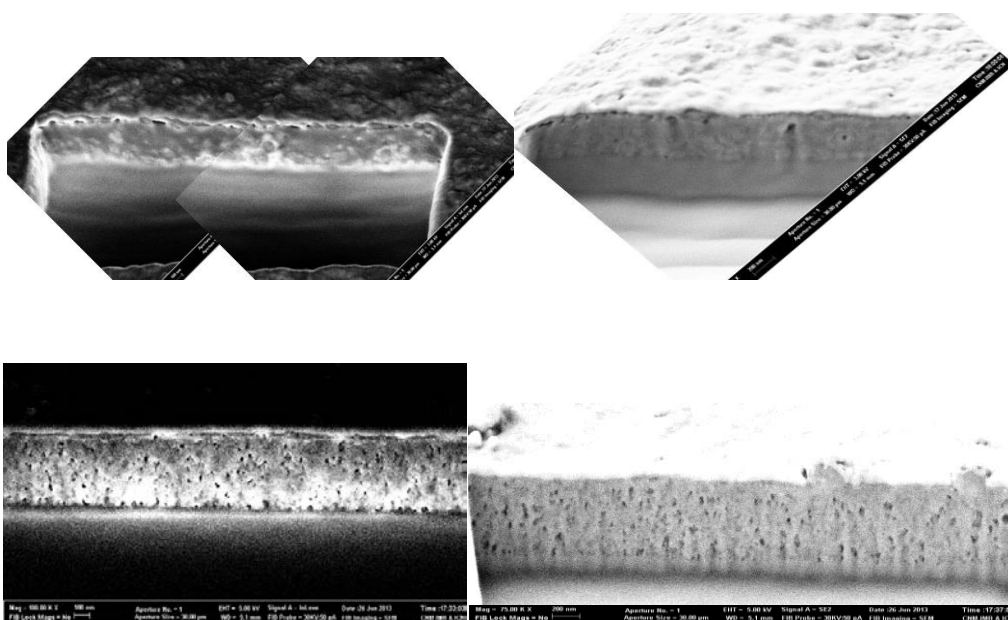
El aspecto de estas capas visualizado mediante microscopio óptico es el siguiente:



*Figura 4.38* - Imágenes de microscopía óptica de las capas pirolizadas en nitrógeno (fila superior) y aire sintético (fila inferior)

La capa pirolizada bajo atmosfera de nitrógeno mostraba un aspecto homogéneo, pero con cierta rugosidad y una coloración grisácea. La segunda capa, en la que se usó aire sintético, presentaba un aspecto mucho más similar a las capas estándar realizadas bajo atmosfera de oxígeno.

Se consideró interesante el poder observar las diferencias existentes entre ambas capas, por lo que la estructura interna de estas muestras se estudió por Focused Ion Beam (FIB), técnica que permite obtener una imagen transversal de la muestra, tanto del óxido cerámico como de su interfase con el sustrato.

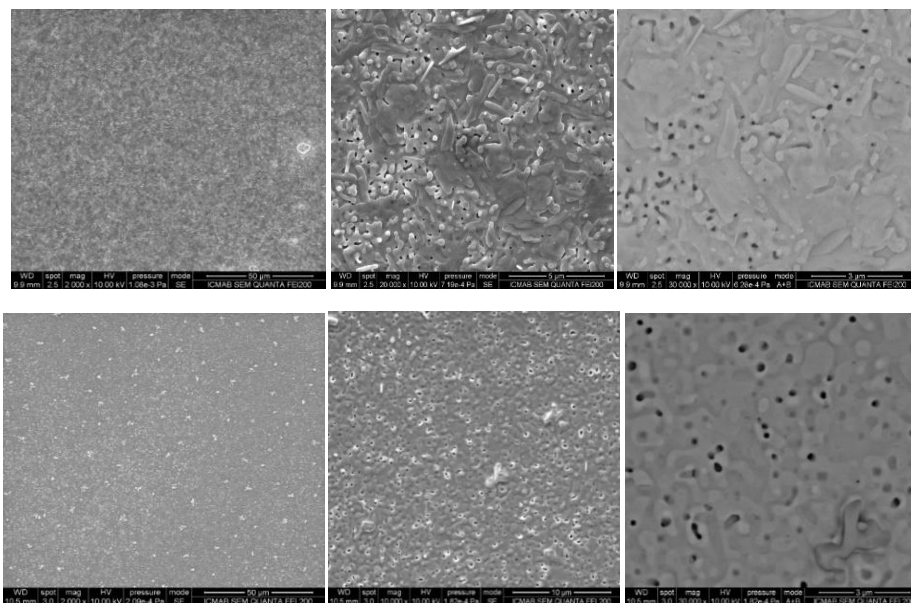


*Figura 4.39* - Fila superior: FIB de la capa pirolizada en nitrógeno. Fila inferior: FIB de la capa pirolizada en aire sintético.

En la capa pirolizada bajo nitrógeno la estructura interna era densa y poco porosa, muy diferente a las capas obtenidas en pirolisis hechas bajo condiciones estándar. La segunda capa presentaba un aspecto muy diferente; en este caso existe una mayor porosidad de la capa de YBCO, con un aspecto muy similar al de muestras de YBCO-TFA pirolizadas en atmósfera de oxígeno.

Con el objeto de validar la nueva disolución, se realizó el crecimiento de las muestras pirolizadas bajo atmósfera de oxígeno, en las mismas condiciones que para el caso estándar (Ver Anexo II).

Las muestras obtenidas eran a primera vista de aspecto negro y brillante, similares a las capas estándar. Un posterior análisis mediante microscopía electrónica nos muestra superficies homogéneas sin defectos destacables (Figura 4.40).



*Figura 4.40* - Imágenes mediante SEM de muestras crecidas de la Solución 2. Fila superior: Solución 2A. Fila inferior: Solución 2B.

Para la Solución 2A en algunos casos parece observarse la presencia de algunos granos orientados aleatoriamente, así como la presencia de zonas más densas con menor porosidad. En ese aspecto, es más similar a las capas realizadas con disolución estándar, las cuales acostumbran a mostrar una superficie más compacta que las realizadas con la Solución 1, las cuales presentan superficies más porosas.

La superficie de la Solución 2B muestra una buena coalescencia de los granos dando lugar a una capa densa y con menor porosidad que la observada a partir de la Solución 1, como se puede comprobar por el análisis por electrones secundarios.

En cuanto a la estructura cristalina de estas muestras, el análisis de difracción de rayos X muestra una correcta formación de las fases de YBCO, donde los picos [00l] se muestran claros e intensos (Figura 4.41).

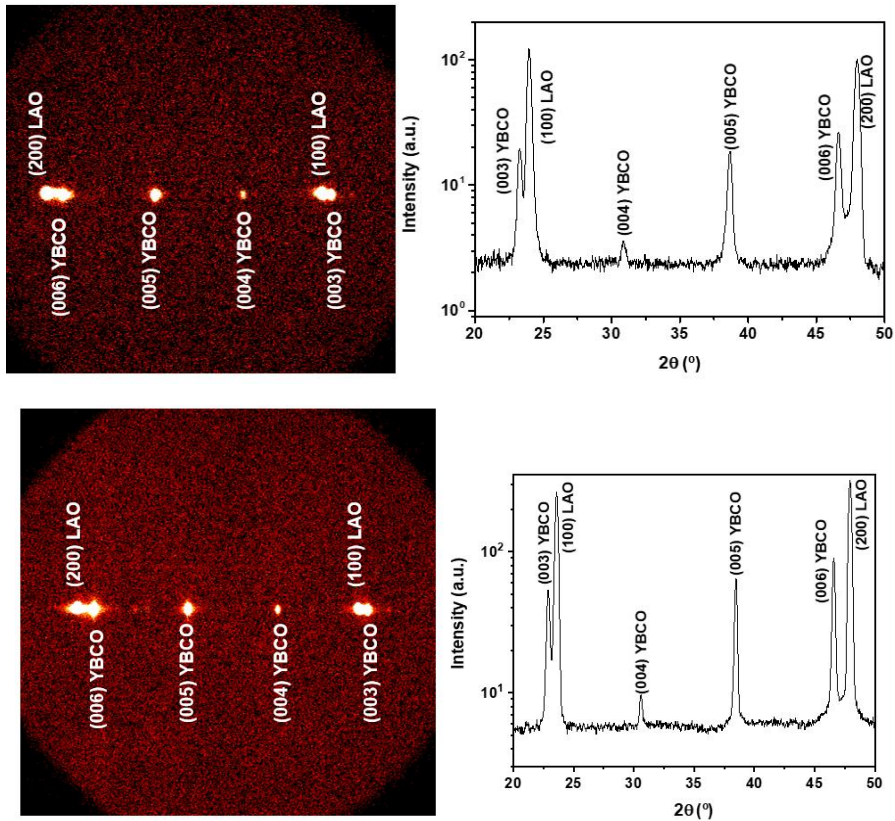


Figura 4.41 - Fila superior: DRX Solución 2A; Fila inferior: DRX Solución 2B

Las medidas de grosor realizadas mediante perfilometría para ambas capas nos muestran un valor para la Solución 2A de 200 nm, mientras que la Solución 2B presenta un grosor de 310 nm. La diferencia en valores reológicos entre ambas disoluciones afecta a la cantidad de material retenido sobre el substrato, provocando esta significativa diferencia. Los valores de la Solución 2B se sitúan en nuestro objetivo de rango cercano al obtenido para la disolución estándar y en unos 100 nm inferior a los valores de la Solución 1.

Finalmente, la caracterización magnética realizada mediante SQUID nos da una densidad de corriente a 77 K de 2.4 MA/cm<sup>2</sup> para la Solución 2A, con una temperatura crítica situada en 90,5 K, y un bajo valor de  $\Delta T_c$  de 3.9 K.

Los parámetros superconductores obtenidos en la Solución 2B son ligeramente mejores, con una densidad de corriente crítica de  $3.5 \text{ MA/cm}^2$ .

La temperatura crítica de estas muestras se sitúa en 90.3 K, similar a la Solución 2A, con una  $\Delta T_c$  inferior a ésta de 2.5 K.

Estos resultados demuestran la viabilidad de las Soluciones 2A y 2B haciéndolas aptas para iniciar el estudio de aumento de grosor mediante deposición por inyección de tinta.

#### 4.2.5 Incremento de grosor utilizando la Solución 2

Con unos valores reológicos adecuados, se procedió a realizar los experimentos de incremento de grosor utilizando inkjet printing. Por requisitos del sistema para la estabilización de la gota eyectada y evitar saturar el cabezal de impresión, en todos los casos las disoluciones se diluyeron hasta alcanzar una concentración de 0.5 M ( $\Sigma$  metales). Se escogió la Solución 2B para realizar estos experimentos.

La utilización del equipo de inkjet se realizó en colaboración con un estudiante para su trabajo de fin de grado[47]. Los parámetros de impresión (voltajes, frecuencias, distancia entre gotas y distancia entre líneas) se optimizaron para esta disolución concreta, de forma que se pudiera obtener una capa homogénea.

El cabezal usado para nuestros experimentos fue un cabezal piezoeléctrico Microfab de 60 micras de diámetro de aguja.

Se utilizaron dos tipos de sustratos distintos para realizar las pruebas con inkjet. En los primeros casos, se utilizaron monocristales de LAO (001), recubiertos de una capa delgada de  $\text{CeO}_2$  similar a la que cubre las cintas metálicas. Los siguientes experimentos se realizaron sobre cinta metálica nanoestructurada, cuya arquitectura se describirá más adelante.

#### 4.2.5.1 Deposición mediante inkjet sobre LAO.

Con la primera capa impresa se trató de obtener un grosor similar al conseguido por *spin coating* (300 nm después de crecimiento). El proceso de pirolisis realizado fue el estándar (5/3 hasta 500°C con un flujo de oxígeno de 0.12 l/min) descrito previamente. Los parámetros de impresión de inkjet fueron los siguientes:

- Distancia entre gotas (d.d.) = 30  $\mu\text{m}$
- $\Delta Y = 30 \mu\text{m}$  (correspondiente a la distancia entre líneas impresas)
- Frecuencia de impresión: 333 Hz

La muestra fue pre-calentada hasta 50°C y mantenida 5 minutos a esta temperatura antes de realizar la pirolisis.

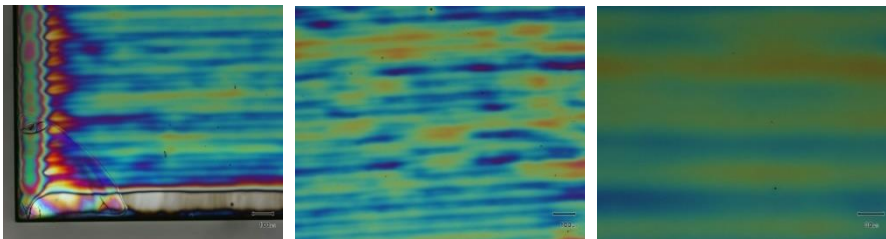


Figura 4.42 – Micrografías de microscopia óptica de la capa depositada por *inkjet printing*

El aspecto global de la capa es bastante limpio, destacando el patrón de colores en forma de líneas característico de las capas depositadas por este método.

Una vez demostrada la adecuación de la solución 2B para su impresión en condiciones estándar se procedió al estudio de su deposición por inyección de tinta sobre cinta metálica con el objeto de demostrar su posible aplicación industrial.



#### 4.2.5.2 Capa depositada mediante inkjet sobre cinta metálica

Los experimentos más interesantes para validar estas nuevas disoluciones en un escenario más práctico como es el de escalado, se realizan combinando una técnica de deposición que permite imprimir cualquier volumen de líquido sobre un tipo de sustrato preparado para largas longitudes, como son las cintas metálicas nanoestructuradas.

Las cintas utilizadas en nuestros experimentos están fabricadas usando una mejora del proceso IBAD; se trata del proceso ABAD (*Alternating Beam Assisted Deposition*), desarrollado por A. Usoskin et al.[48, 49], donde el haz molecular y el haz de iones se alternan, supuestamente mejorando la textura resultante.

La estructura de esta cinta es  $^{PLD}CeO_2/^{ABAD}YSZ/SS$ , donde la base es una cinta de acero inoxidable policristalina, recubierta por una capa de YSZ depositada por ABAD donde se implementa la textura y finalmente cubierta por otra capa tampón de  $CeO_2$  depositado mediante PLD.

Utilizando las mismas condiciones de impresión que en el caso anterior sobre LAO, para una capa objetivo de 300 nm después de crecimiento, con una rampa de 5 °C/min hasta 240 °C y 1 °C/min hasta 310 °C, se obtuvo una capa que presentaba el siguiente aspecto:

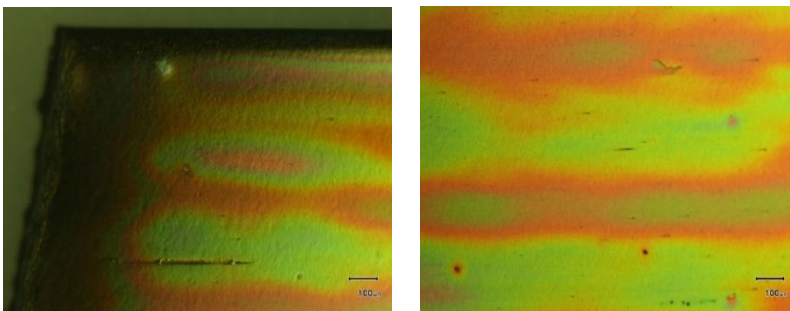


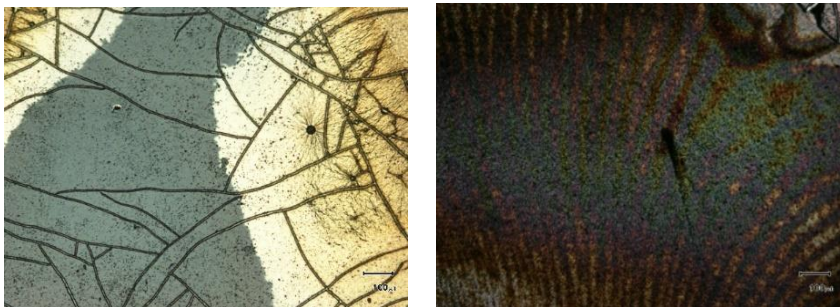
Figura 4.43 – Fotos de microscopía óptica de la capa de YBCO pirolizada sobre cinta metálica nanoestructurada

La superficie de la muestra era brillante y homogénea. El análisis por microscopía óptica revela mejor el tipo de marcas características al realizarse una deposición por inkjet. Se observan las líneas horizontales que se corresponden al trazado seguido por la serie de gotas de la deposición.

Una vez comprobada la deposición sobre cinta de la solución para una capa de grosor estándar se procedió a estudiar el incremento de grosor. Para ello, se barajaron diferentes condiciones de tratamiento térmico, incluyendo modificaciones en las rampas de calentamiento, tiempos de las isothermas, la atmosfera de reacción y el flujo de gas portador. Los parámetros de impresión también se modificaron para favorecer la deposición de una mayor cantidad de material:

- Distancia entre gotas (d.d.) = 17  $\mu\text{m}$
- $\Delta Y = 30 \mu\text{m}$
- Frecuencia de impresión: 400 Hz

Se realizaron numerosos ensayos utilizando esos parámetros, pero en la gran mayoría de los casos las muestras aparecían agrietadas o con multitud de defectos superficiales, como en las imágenes siguientes (Figura 4.44).



*Figura 4.44* – Capas gruesas depositadas por inkjet y analizadas por microscopía óptica

Con el objeto de estudiar el comportamiento de las capas gruesas con distintas atmósferas se realizaron distintos experimentos. A continuación, se presentarán algunas de las muestras correspondientes a los mejores resultados obtenidos, bajo tres tipos de atmosfera diferente.

- **Muestra pirolizada en atmósfera de Aire Sintético**

Esta muestra fue pirolizada bajo flujo de **aire sintético** (0.12 l/min) con una rampa de 5 °C/min hasta 240 °C y 10 °C/min hasta 500 °C, seguido de una isoterma de 30 min.

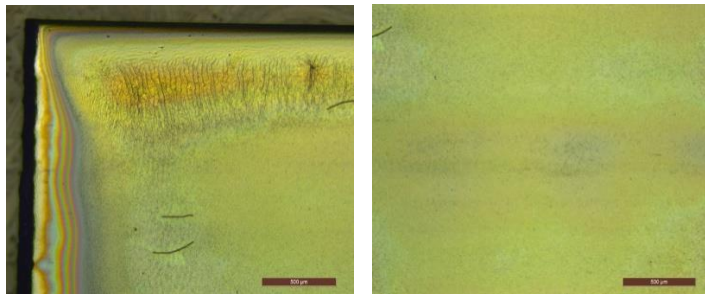


Figura 4.45 – Capa pirolizada en aire sintético

Esta muestra parecía bastante homogénea y sin grietas, pese a presentar zonas con cierta cantidad de *buckling* (Figura 4.45). De nuevo se realizó un análisis mediante FIB para comprobar su estructura interna.

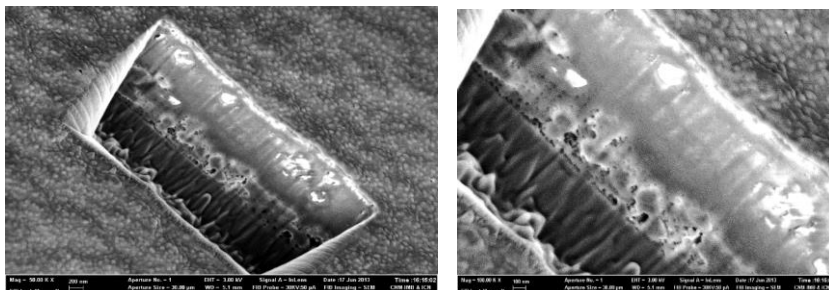
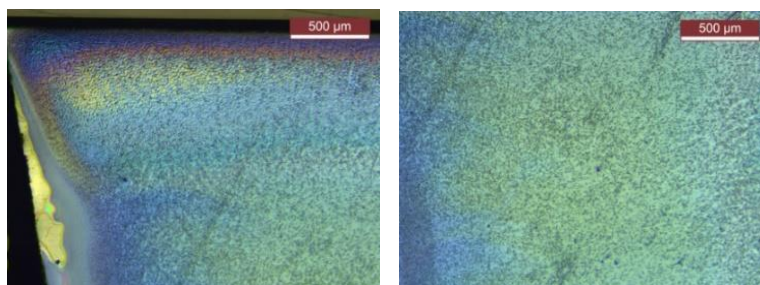


Figura 4.46 - Imágenes obtenidas mediante FIB de la muestra pirolizada en aire sintético donde se pueden observar cavidades y poros de gran tamaño

Observamos una gran formación de poros y cavidades en la parte inferior de la capa, en contacto con el substrato, mientras que la mitad superior presenta un aspecto muy denso (Figura 4.46). Es posible que, debido al elevado grosor de la capa (en torno a 1.5  $\mu\text{m}$ ), los productos volátiles formados en el proceso de pirolisis no hayan tenido tiempo de difundir a través del material antes de que éste compactara. Si esta acumulación de productos volátiles es muy elevada, podría fracturar la muestra y eso explicaría las grietas observadas en otras muestras.

#### - **Muestra Pirolizada en atmósfera de Nitrógeno**

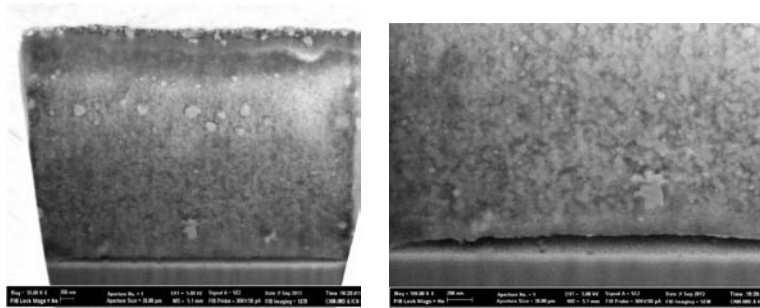
Se realizó otra serie de pruebas utilizando atmosfera de nitrógeno, esperando que la descomposición de gases fuese más lenta y no rompiera la capa. De entre los experimentos realizados, la muestra siguiente fue la que presentaba mejor aspecto. En esta muestra, se utilizó una rampa térmica estándar, y se obtuvo una capa bastante homogénea, sin fracturas, aunque de aspecto granuloso (Figura 4.47). Las condiciones del proceso fueron: pirolisis bajo flujo de **nitrogeno** (0.12 l/min) con una rampa de 5  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta 240  $^{\circ}\text{C}$  y 3  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta 300  $^{\circ}\text{C}$ , seguido de una isoterma de 30 min.



*Figura 4.47* – Imágenes obtenidas por microscopia óptica de la capa pirolizada en atmósfera de nitrógeno

La imagen obtenida por FIB (Figura 4.48) muestra una capa aún más densa que en el caso anterior, sin porosidad apreciable, pero con una gran cavidad

en la interfase entre la capa y el substrato. El grosor de esta capa es de aproximadamente 3.6  $\mu\text{m}$ .



*Figura 4.48* - Imágenes obtenidas mediante FIB de la muestra pirolizada en nitrógeno donde se puede observar una cavidad de gran tamaño

#### - **Muestra pirolizada en atmósfera de Nitrógeno y Oxígeno**

En esta muestra se combinaron dos atmósferas diferentes durante el proceso, comenzando con un flujo de **Nitrógeno** (0,12 l/min) en una primera rampa de 20  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta 300  $^{\circ}\text{C}$ , y una atmosfera de **Oxígeno** (0,12 l/min) con una rampa de 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta 500  $^{\circ}\text{C}$ , seguido de una isoterma de 60 min, con lo que se esperaba un inicio de la descomposición menos agresivo pero una segunda fase que favoreciera la descomposición de productos volátiles.

El aspecto global de la capa se puede ver en la Figura 4.49, donde se puede apreciar una zona central bastante homogénea.

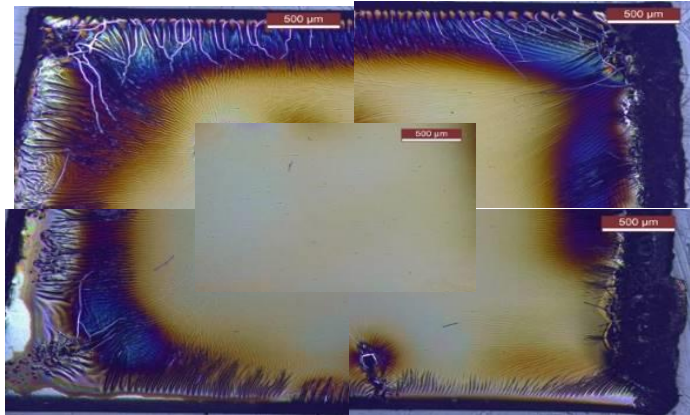


Figura 4.49 – Composición de imágenes de microscopía óptica de la capa pirolizada en dos atmósferas diferentes

El perfil de esta muestra obtenido mediante FIB (Figura 4.50) es muy similar al observado anteriormente para una capa delgada sobre LAO pirolizada bajo aire sintético, con una cierta porosidad en la estructura que aumenta ligeramente en la zona superior de la capa. El grosor estimado es de  $1.6 \mu\text{m}$ .

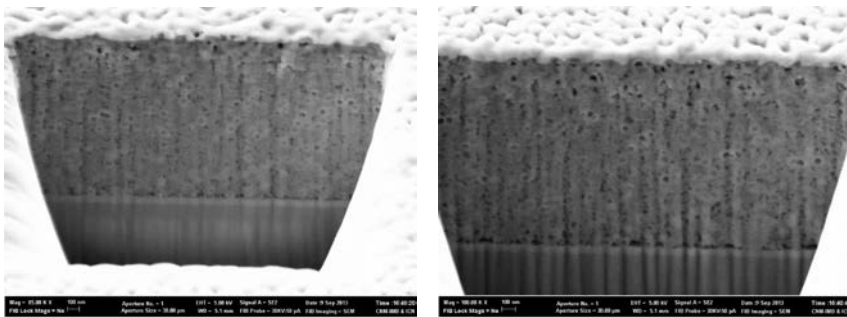


Figura 4.50 – Imágenes obtenidas mediante FIB de la muestra pirolizada bajo dos atmósferas distintas. Se observa una estructura porosa y homogénea

Como se comentaba al inicio del capítulo, todo parece indicar que las condiciones térmicas son determinantes a la hora de obtener capas con mayor grosor. Probablemente si la descomposición se inicia en la zona superior de la capa, una vez liberados los componentes orgánicos y formadas las fases

cristalinas de itrio, bario y cobre, se produce la densificación en esa área, la cual impide la correcta difusión de los gases producidos en la zona inferior de la muestra, los cuales se acumulan formando grandes cavidades, cuyas tensiones producidas en la estructura de la capa acaben desembocando en la fractura total de la muestra.

También parece ser determinante el tipo de atmósfera utilizada. En los casos donde se utiliza una atmósfera pura de nitrógeno o aire sintético (con un 78% de este elemento) las capas parecen tener mejor aspecto. En estos casos el proceso de descomposición suele ser más lento con lo que quizás permita una mayor liberación de los gases desde las zonas internas de la capa. Por otro lado, las capas suelen ser más densas, así que, si no existe un correcto equilibrio entre difusión y densificación de la muestra, la capa final puede acabar con formación de grietas.

#### 4.2.6 Situación actual

Posteriormente a la finalización de la presente Tesis han aparecido numerosos estudios en los cuales se presentan soluciones químicas con reducción de flúor. Cabe citar aquí los trabajos de Liu Z. *et al* [50], Pinto V. *et al* [51] o Weibai, B. *et al* [52] entre los más recientes.

Asimismo, actualmente la Solución 2 preparada en esta Tesis tiene continuidad en nuestro laboratorio. Los experimentos aquí presentados supusieron el inicio de una larga optimización, tomando como base dicha solución, del proceso térmico tanto de descomposición como de crecimiento de capas gruesas.

Actualmente, en nuestro laboratorio se han conseguido, tanto por multideposición como por inkjet, capas crecidas con grosores del orden de 1 micra con buenas prestaciones superconductoras, con intensidades de corriente de unos 300 A/(cm-w), en procesos reproducibles, tal como se presentan en una Tesis sobre optimización de *inkjet printing* para la obtención de capas gruesas, así como en un trabajo de reciente publicación donde se presenta el estudio de optimización del crecimiento de las mismas[15].

Esta Solución 2 también ha consistido en la base para la formulación de nuevas soluciones coloidales conteniendo nanopartículas de óxidos como BZO, que han dado lugar a capas nanoestructuradas con defectos nanométricos no conductores con una clara mejora tanto de propiedades magnéticas como mecánicas, tal como se refleja en un trabajo que está actualmente en proceso de redacción.



### 4.3 Conclusiones

En este estudio se han presentado dos tipos de Soluciones que cumplen el objetivo inicial de reducción en la cantidad de flúor.

Después de un estudio utilizando distintas sales metalorgánicas, disolventes y aditivos, se han escogido las llamadas Solución 1 y Solución 2 como aquellas que cumplen con las condiciones exigidas de reducción de flúor hasta alcanzar un contenido total cercano al 20%.

En el caso de la Solución 1, la utilización de un aditivo como la TEA permite realizar un tratamiento térmico distinto al convencionalmente utilizado, con rampas de 25 °C/min que equivalen a un aumento 5 veces superior a las rampas anteriormente utilizadas, junto al uso de una atmósfera primariamente de nitrógeno. Esta disolución demuestra ser altamente resistente a las condiciones ambientales y a su manipulación sin que en ningún caso se hayan observado grietas después del tratamiento térmico. Además, los grosores obtenidos para estas capas, aproximadamente un 40% superior al grosor de las capas estándar, también presenta un valor añadido para nuestros objetivos dirigidos a la obtención de capas superconductoras de grosor elevado. El principal inconveniente de esta disolución es su reología, que la ha hecho incompatible con la deposición mediante inkjet.

Con el desarrollo de la Solución 2 hemos podido corregir algunas de las limitaciones encontradas en la Solución 1, como la dificultad de obtener unas deposiciones mediante inkjet similares a las conseguidas con la disolución estándar, así como el poder comprobar la calidad de la muestra en la etapa inicial de pirólisis.

La Solución 2 demuestra ser compatible con la deposición por inkjet y, como se ha comentado en el apartado anterior, después de la optimización de sus condiciones de tratamiento térmico ha dado lugar, con posterioridad a esta Tesis, a capas superconductoras con altas prestaciones.

## 4.4 Referencias

1. Foltyn, S.R., et al., *Materials science challenges for high-temperature superconducting wire*. Nat Mater, 2007. **6**(9): p. 631-42.
2. Obradors, X., et al., *Progress towards all-chemical superconducting YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>-coated conductors*. Superconductor Science and Technology, 2006. **19**(3): p. S13.
3. Chen D-X, P.E., Sanchez A, Bartolomé E, Puig T and Obradors X, *Magnetic properties of a melt-textured YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> ring with a perpendicular crack*. Applied Physics Letters, 2007. **90**(7): p. 072501.
4. Yuh, S., T. Takahiro, and Y. Masateru, *Overview of Materials and Power Applications of Coated Conductors Project*. Japanese Journal of Applied Physics, 2012. **51**(1R): p. 010007.
5. Martin, W.R., et al., *Advances in second generation high temperature superconducting wire manufacturing and R&D at American Superconductor Corporation*. Superconductor Science and Technology, 2010. **23**(1): p. 014015.
6. Obradors, X., et al., *Growth, nanostructure and vortex pinning in superconducting YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> thin films based on trifluoroacetate solutions*. Superconductor Science and Technology, 2012. **25**(12): p. 123001.
7. Zalamova, K., et al., *Intermediate phase evolution in YBCO thin films grown by the TFA process*. Superconductor Science and Technology, 2010. **23**(1): p. 014012.
8. Lange, F.F., *Chemical Solution Routes to Single-Crystal Thin Films*. Science, 1996. **273**(5277): p. 903-9.
9. Hussain, A.A. and M. Sayer, *Chemical fabrication of superconducting Y-Ba-Cu oxide films*. Journal of Superconductivity, 1992. **5**(1): p. 11-18.
10. Chen, Y., et al., *Fluorine-free sol-gel preparation of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> superconducting films by a direct annealing process*. Vol. 505. 2010. 640-644.
11. Apetrii, C., et al., *YBCO thin films prepared by fluorine-free polymer-based chemical solution deposition*. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2005. **15**(2): p. 2642-2644.
12. Cui, X.M., et al., *YBCO thin films prepared by fluorine-reduced metal-organic deposition using trifluoroacetates*. Superconductor Science and Technology, 2006. **19**(4): p. L13.
13. Xu, Y., et al., *High performance YBCO films by the hybrid of non-fluorine yttrium and copper salts with Ba-TFA*. Physica C: Superconductivity, 2005. **421**(1-4): p. 67-72.
14. Palmer Paricio, X.G.G., Xavier; Ricart Miró, Susagna, *Deposició de capes superconductores de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> amb textura bidimensional a partir de*

- solucions metal·lorgàniques*, in *Projectes i treballs de final de carrera. Enginyeria de Materials*. 2008. p. 71.
15. C. Pop, B.V., F. Pino, B. Mundet, S. Ricart, M. de Palau, T. Puig, X. Obradors *Growth of all-chemical high critical current YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> thick films and coated conductors*. submitted.
  16. Li, M., et al., *Controlled-Growth of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-delta</sub> Film Using Modified Low-Fluorine Chemical Solution Deposition*. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2015. **25**(3): p. 1-4.
  17. Jaimoo, Y., et al., *Chemical Modification of Precursor Solution for Long Length YBCO Coated Conductor Fabrication*. Journal of Physics: Conference Series, 2006. **43**(1): p. 211.
  18. Roma, N., et al., *Acid anhydrides: a simple route to highly pure organometallic solutions for superconducting films*. Superconductor Science and Technology, 2006. **19**(6): p. 521.
  19. Llordés, A., et al., *Evolution of Metal-Trifluoroacetate Precursors in the Thermal Decomposition toward High-Performance YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> Superconducting Films*. Chemistry of Materials, 2010. **22**(5): p. 1686-1694.
  20. Semrau, K.T., *Emission of Fluorides From Industrial Processes—A Review*. Journal of the Air Pollution Control Association, 1957. **7**(2): p. 92-108.
  21. Larbalestier, D., et al., *High-Tc superconducting materials for electric power applications*. Nature, 2001. **414**(6861): p. 368-377.
  22. Chen, H., et al., *Growth rate control and solid–gas modeling of TFA-YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> thin film processing*. Superconductor Science and Technology, 2010. **23**(3): p. 034005.
  23. Lewalter, J., *Hydrogen fluoride and inorganic fluorine compounds (Fluorides) [BAT Value Documentation, 1994]*. The MAK-Collection for Occupational Health and Safety, 2012.
  24. Sadilova Ms Fau - Seliankina, K.P., O.K. Seliankina Kp Fau - Shturkina, and O.K. Shturkina, *[EFFECT OF HYDROGEN FLUORIDE ON THE CENTRAL NERVOUS SYSTEM IN EXPERIMENTAL STUDIES]*. (0016-9900 (Print)).
  25. Schwartz, R.W., *Chemical Solution Deposition of Perovskite Thin Films*. Chemistry of Materials, 1997. **9**(11): p. 2325-2340.
  26. Rufoloni, A., et al., *YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> films prepared by TFA-MOD method for coated conductor application*. Journal of Physics: Conference Series, 2006. **43**(1): p. 199.
  27. Carey, F.A. and R.J. Sundberg, *Advanced Organic Chemistry*. 2007. 1203.
  28. Baumgarten, H.E., *Mechanism and Theory in Organic Chemistry, Third Edition (Lowry, Thomas H.; Richardson, Kathleen Schuller)*. Journal of Chemical Education, 1989. **66**(4): p. A131.
  29. Hubert-Pfalzgraf, L.G., et al., *Stabilization of Metal Alkoxides (M = BA, CU) by Alkamolamines*. MRS Online Proceedings Library Archive, 1992. **271**: p. 135 (6 pages).

30. Whitmire, K.H., et al., *Triethanolamine complexes of copper*. Inorganica Chimica Acta, 1999. **294**(2): p. 153-162.
31. Frauenkron, M., et al., *Ethanolamines and Propanolamines*. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 2001.
32. Weissermel, K.A., Hans-Jürgen; Lindley, Charlet R.; Hawkins, Stephen, "*Chapter 7. Oxidation Products of Ethylene*". in *Industrial Organic Chemistry*. 2003, Wiley-VCH. p. 159–161.
33. Yaws, C.L., *Thermophysical properties of chemicals and hydrocarbons*. Second edition. ed. viii, 991 pages.
34. Lide, D.R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition*. 2004: Taylor & Francis.
35. Escovar, R.M., et al., *Synthesis and Characterization of New Mono-, Di-, and Trinuclear Copper(II) Triethanolamine-Carboxylate Complexes*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 2005. **631**(13-14): p. 2867-2876.
36. Zhang, J., L.G. Hubert-Pfalzgraf, and D. Luneau, *Interplay between aminoalcohols and trifluoroacetate ligands: Ba–Cu heterometallics or cocrystallization of homometallics?* Inorganic Chemistry Communications, 2004. **7**(8): p. 979-984.
37. Thuy, T., et al., *Sol–gel chemistry of an aqueous precursor solution for YBCO thin films*. Vol. 52. 2009. 124-133.
38. Mishra, S., et al., *The Interplay between Yttrium and Barium or Copper Trifluoroacetates and N-Methyldiethanolamine: Synthesis of a Heterometallic Y3Cu Trifluoroacetate Complex and a Homometallic Ba-TFA 1D Polymer*. European Journal of Inorganic Chemistry, 2006. **2007**(4): p. 602-608.
39. Hubert-Pfalzgraf, L.G., *Some trends in the design of homo- and heterometallic molecular precursors of high-tech oxides*. Inorganic Chemistry Communications, 2003. **6**(1): p. 102-120.
40. Bartolomé, E., et al., *Magnetic and structural characterization of inkjet-printed TFA YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> / MOD CZO/ ABAD YSZ/SS coated conductors*. Superconductor Science and Technology, 2013. **26**(12): p. 125004.
41. Shi, D.Q., et al., *Effects of deposition rate and thickness on the properties of YBCO films deposited by pulsed laser deposition*. Superconductor Science and Technology, 2004. **17**(2): p. S42.
42. Feldmann, D.M., et al., *Through-thickness superconducting and normal-state transport properties revealed by thinning of thick film ex situ YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> coated conductors*. Applied Physics Letters, 2003. **83**(19): p. 3951-3953.
43. Teruo, M., et al., *Dependence of critical current properties on the thickness of the superconducting layer in YBCO coated tapes*. Superconductor Science and Technology, 2005. **18**(12): p. S227.
44. Vilardell Navarro, M., et al., *Inkjet printing: a exible manufacturing of functional ceramic coatings by Chemical Solution Deposition*. 2014.

45. Reina, B.V., *Synthesis of defect free YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> films over 1 $\mu$ m by CSD using Inkjet Printing*. 2018, UAB.
46. Tai, J., et al. *Control of Droplet Formation in Inkjet Printing Using Ohnesorge Number Category: Materials and Processes*. in *2008 10th Electronics Packaging Technology Conference*. 2008.
47. López, R.O., *DEPOSICIÓ PER IMPRESSIÓ DE RAIG DE TINTA DE CAPES SUPERCONDUCTORES D'YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>*. 2014: p. 72.
48. Usoskin, A. and L. Kirchhoff, *In-Plane Texturing of Buffer Layers by Alternating Beam Assisted Deposition: Large Area and Small Area Applications*. MRS Proceedings, 2008. **1150**: p. 1150-RR05-02.
49. Usoskin, A., et al., *Processing of Long-Length YBCO Coated Conductors Based on Stainless Steel Tapes*. IEEE Transactions on Applied Superconductivity, 2007. **17**(2): p. 3235-3238.
50. Liu, Z. Y.; et al. , *Fabrication and Analysis of Tri-layer YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub> O 7- $\delta$  Thick Films by Low-Fluorine MOD Method*. Journal of superconductivity and novel magnetism. , 2018, Vol.31(6), p.1693-1699
51. Pinto, V. et al. *Solution Refining for MOD-YBCO Optimization: An NMR Study* IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY 2018, **28**(4) 750050.
52. Weibai; B et al. *Effect of F/Ba ratio of precursor solution on the properties of solution-processed YBCO superconducting films*. 2017CERAMICS INTERNATIONAL **43** (11) p: 8433-8439

## PARTE II – ELECTROHILADO DE FIBRAS CERÁMICAS

El trabajo desarrollado en este capítulo ha dado lugar a las siguientes publicaciones:

- Calleja, A.; Granados, X.; Ricart, S.; Arbiol, J.; Oró, J.; Carrillo, A.E.; Mestres, N.; Palmer, X.; Cano, F.; Tornero, J.; Puig, T.; Obradors, X. **High temperature transformation of electrospun BaZrO<sub>3</sub> nanotubes into nanoparticle chains** Crystengcomm Vol. 13, num. 24 (2011) p. 7224-7230
- Calleja, A.; Ricart, S.; Granados, X.; Palmer, X.; Solano, E.; Tornero, J.; Cano, F.; Puig, T.; Obradors, X. **Epitaxial BaZrO<sub>3</sub> tracks by electrospinning of metalorganic fibers on single crystals** Crystengcomm Vol. 14 (2012) p. 4686-4691



## 5 – ELABORACIÓN DE NANOCOMPUESTOS DE ÓXIDOS CERÁMICOS MEDIANTE LA COMBINACIÓN DE LAS TÉCNICAS DE ELECTROHILADO Y CSD - MOD

Uno de los retos actuales en el campo de la nanotecnología es la obtención de nuevos compuestos en la escala nanométrica, donde la suma de diversos constituyentes con propiedades diferentes permite en ocasiones crear nuevos y sorprendentes dispositivos.

En los anteriores capítulos se ha estudiado la obtención de nanomateriales mediante la Descomposición Metalorgánica. Esta técnica, considerada *bottom-up* (es decir, aquellas en las que la construcción de las estructuras se realiza átomo a átomo o molécula a molécula, desde abajo hacia arriba) nos ha permitido obtener películas delgadas de varios centenares de nanómetros con estructura epitaxial.

Para este último capítulo experimental combinaremos la Descomposición Metalorgánica junto a una técnica de obtención de materiales tipo *top-down* (la cual permite la fabricación de nanoestructuras partiendo de un gran volumen de material inicial), en concreto estudiaremos la técnica de Electrohilado (*electrospinning*). Mediante esta técnica es posible obtener fibras de grosores micro y nanométricos al someter una disolución viscoelástica a una diferencia de potencial. Controlando los parámetros de deposición, se pueden hilar sencillas fibras, sintetizar materiales de elevada porosidad (y por tanto con una gran área superficial por unidad de volumen) o en algunos casos incluso obtener capas delgadas, obteniendo así materiales con diversas morfologías y propiedades.

Estudiaremos el comportamiento de estas fibras utilizando como partida una disolución precursora de  $\text{BaZrO}_3$  depositada mediante electrohilado y posteriormente calcinada a elevada temperatura para obtener el óxido cerámico. Se realizarán las pruebas tanto en forma de fibras aisladas como depositadas sobre un substrato monocristalino con el objetivo de encontrar



diferencias en su estructura. Finalmente comprobaremos la capacidad de las fibras obtenidas mediante esta técnica para crear un nanocompuesto junto a nuestras disoluciones precursoras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ .

A continuación, describiremos el origen y características de la técnica del electrohilado y porqué es interesante para la obtención de nanomateriales.

## 5.1 Historia

La técnica del electrohilado tiene sus orígenes en el siglo XVII, cuando W. Gilbert[1] describió un fenómeno magnético y electrostático al acercar una pieza de ámbar cargado a una gota de agua, observando que parte de la gota salía despedida formando una especie de cono, siendo la primera observación del llamado Cono de Taylor. En 1900, después de tres siglos de avances y observaciones en la obtención de nanofibras, Cooley presentó la primera patente sobre electrohilado. Posteriormente fue estudiada en mayor detalle por Zeleny en 1914, a través del análisis del comportamiento de las gotas de disolución en el extremo de un capilar, lo cual inició el proceso de modelado matemático del comportamiento de los fluidos bajo fuerzas electroestáticas.

Entre 1964 y 1969 Sir G. I. Taylor desarrolló el modelado matemático de la forma de cono formada por las gotas bajo el efecto de un campo eléctrico. Más adelante investigadores como Reneker 1994 – 1995 profundizaron en la técnica, popularizando el nombre de electrohilado (*electrospinning*) mostrando nanofibras electrohiladas.

La técnica se ha ido desarrollando con el tiempo hasta llegar a años recientes donde la creciente demanda de nanomateriales permitieron a la técnica de electrohilado convertirse en un proceso más atractivo gracias a la habilidad de producir un amplio rango de materiales en forma de nanofibras a bajo coste y con relativa simplicidad.

Al tratarse de una técnica tan versátil, las formas y propiedades de las fibras se pueden modificar según las aplicaciones que se quieren obtener. Con un preciso control sobre diversos parámetros como voltaje aplicado, distancia entre la punta y el colector o el tiempo de deposición, es posible obtener diversos tipos de morfologías como tubos, fibras o incluso capas[2]. Aunque la distribución de fibras obtenidas presenta inicialmente una orientación aleatoria, existen métodos para orientar las fibras en una dirección determinada utilizando tambores rotativos o con variantes en el diseño de aplicación del campo eléctrico[3]. Actualmente el uso del electrohilado se centra en numerosos campos, como filtración, membranas, textiles, catálisis, refuerzos o biomedicina[4].

## **5.2 Fundamentos de la técnica**

El proceso de electrohilado está basado en aplicar a una disolución con un determinado contenido polimérico (suficiente para otorgar al medio una viscosidad adecuada) una elevada diferencia de potencial. Una vez superada la tensión superficial en la disolución de polímero cargado, a un voltaje determinado, se producen unos finos chorros que son expulsados desde el capilar hasta el plato colector. Esos chorros se mueven en la dirección del campo eléctrico, estirándose debido a la repulsión electrostática iniciada por pequeñas flexiones de la fibra. El disolvente se evapora durante el proceso y los segmentos de fibras son depositados sobre el plato colector[5].

El montaje característico de la técnica de electrohilado se asemeja al descrito en la Figura 5.1, el cual consta principalmente de un capilar a través del cual se expulsa la disolución polimérica (una punta de jeringa en nuestro caso), una fuente de alto voltaje que posee dos electrodos, los cuales se encuentran conectados al capilar de salida de la solución y al plato colector (lamina de metal conductor) donde se depositarán las fibras.

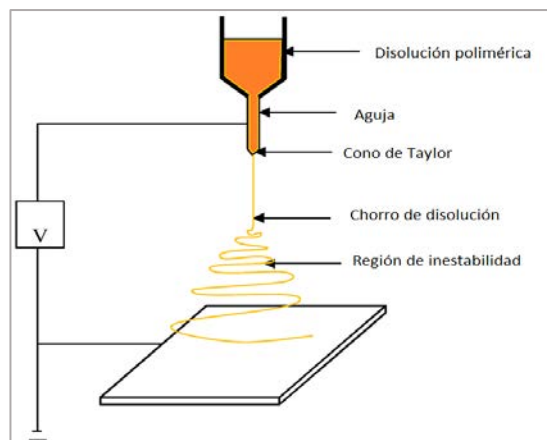


Figura 5.1- Esquema de electrohilado

Dado el reducido diámetro de salida del capilar, tanto el polímero como las sales presentes tienen que estar perfectamente diluidos en el solvente, o de lo contrario podría obturarse el capilar durante el proceso. Sin embargo, el conjunto tiene que mantener la suficiente consistencia y viscosidad para asegurar la obtención de fibras homogéneas.

Una vez la disolución llega al capilar de salida (con un flujo controlado por una bomba difusora) se inicia la aplicación del voltaje (valores en torno a 10 kV); cuando este potencial eléctrico se aplica, las cargas se acumulan promoviendo la formación de una gota en la punta del capilar, y a medida que la intensidad del campo eléctrico se incrementa, la gota se alarga para crear una forma cónica conocida como cono de *Taylor*[6].

Cuando la fuerza del campo electrostático supera las fuerzas de cohesión de la disolución, en la mayoría de los casos dominada por la tensión superficial, se forma un chorro de disolución entre la punta del capilar y el plato colector; en su viaje, el chorro de disolución es alargado debido a las interacciones electrostáticas entre las cargas cercanas a segmentos del mismo chorro. Durante el proceso, el disolvente se evapora, dejando las fibras solidificadas a su llegada al plato colector.

## 5.3 Parámetros de control

Existen diversos parámetros que permiten controlar el resultado de las deposiciones de fibras. Se pueden separar en dos tipos, los asociados a la disolución utilizada, y los relacionados con las condiciones del proceso.

### 5.3.1 Parámetros relacionados con la disolución

El primer parámetro a controlar es la concentración de la disolución, ya que influirá directamente en el tamaño y morfología de las fibras, siendo en nuestro caso cercana a 0.2 M en suma de cationes. La concentración del polímero junto a la naturaleza de éste tendrá un efecto directo en la viscosidad y tensión superficial de la disolución, siendo necesario en nuestro caso valores mínimos de 500 mPa·s para producir fibras estables. El diámetro de las fibras tiende a aumentar con la viscosidad y la concentración de las sales. Si la disolución está muy diluida las fibras se rompen en gotas antes de llegar al plato colector debido al efecto de la tensión superficial, de igual forma si la disolución está muy concentrada entonces las fibras no se podrán formar debido a la alta viscosidad, lo que dificulta el paso de la disolución a través del capilar, y en algunos casos la obstrucción de éste.

Como se ha comentado, la tensión superficial es otro parámetro importante el cual tiende a reducir el área superficial por unidad de masa, que se traduce en intentar cambiar los chorros de disolución por esferas (*beads*). Al aplicar un alto voltaje se contrarresta este efecto, con una tendencia a aumentar la superficie oponiéndose a la formación de estas esferas y favoreciendo la formación de chorros más delgados.

El último parámetro relacionado con la disolución es su conductividad; disoluciones con elevada conductividad tendrán una mayor capacidad de transportar las cargas que aquellas con baja conductividad. La adición de sales a la disolución ayuda a incrementar la conductividad y por consiguiente la fuerza eléctrica relacionada con el estiramiento del chorro, lo que promueve una reducción en el diámetro de las fibras.

### 5.3.2 Parámetros relacionados con el proceso

Una vez definidas unas características de la disolución, es hora de analizar los factores que influyen en el procesado de las fibras mediante electrohilado.

El primero y uno de los más importantes es el voltaje aplicado al sistema. Sólo un voltaje superior a un valor umbral (el cual dependerá de la disolución, pero se encuentra generalmente en unas pocas decenas de kV) permitirá la formación de chorros de disolución desde el cono de Taylor. Sin embargo, cómo afecta el voltaje al diámetro de las fibras es algo controvertido, con diversos autores mostrando resultados contradictorios[7].

<i>Parámetro</i>		<i>Característica que aporta</i>
Concentración de la solución de polímero	↑	Dificulta el paso de la solución a través del capilar.
	↓	Las fibras se rompen en gotas antes de llegar al plato colector.
Tensión Superficial	↑	Aparición de defectos (beads) en las fibras.
	↓	Obtención de fibras lisas, para disminuir la tensión superficial se pueden adicionar solventes con baja tensión como el etanol.
Conductividad de la solución	↑	Mayor transporte de cargas, mayor estiramiento de la solución, fibras más delgadas.
	↓	Menor transporte de cargas, menor estiramiento de la solución, fibras más gruesas.
Voltaje	↑↑	Fibras gruesas, distorsión del jet, aparición de beads.
	↓	Poco impulso para llegada de la solución al plato colector.
Flujo de Salida	↑	Fibras más gruesas, beads con mayores tamaños.
	↓	Mayor tiempo para evaporación del solvente, fibras sin defectos.
Distancia aguja-colector	↑	Las fibras pueden romperse debido a su propio peso. Mayor estiramiento de la solución, obtención de fibras delgadas
	↑↑	Aparición de defectos (beads) en las fibras al trabajar con muy altas o muy bajas distancias
	↓↓	Aparición de defectos (beads) en las fibras al trabajar con muy altas o muy bajas distancias
	↓	Poco tiempo para la evaporación del solvente por tanto, las fibras llegan húmedas al plato colector.
Humedad Relativa	↑	Aparición de poros en las nanofibras.

Tabla 5.1 - Parámetros de control en el proceso de electrohilado[5]

Así pues, la única conclusión evidente es que el voltaje afecta al diámetro de las fibras, pero el nivel de variación depende de la concentración de polímero en la disolución y de la distancia entre la punta y el colector en el sistema.

El flujo de salida determina la cantidad de disolución disponible para el proceso de electrohilado y por tanto es necesario un mínimo (varios ml/min) para formar el cono de Taylor. Un bajo flujo de salida sería favorable para evitar la formación de defectos, mientras flujos más elevados incrementarían el grosor de las fibras y la posibilidad de formar burbujas.

La distancia entre la punta de la aguja y el plato colector también puede influir en el diámetro de las fibras. Distancias cortas pueden provocar que el disolvente no se evapore durante el hilado, mientras que a distancias grandes pueden producir burbujas.

Parámetros ambientales como la humedad y la temperatura pueden afectar la morfología de las fibras. *Casper et al.* evaluaron la influencia de la humedad en las fibras obtenidas por medio de la técnica de electrohilado y demostraron la aparición de pequeños poros circulares en la superficie de las fibras debido al aumento en la humedad[8]. Por otro lado, temperaturas elevadas favorecerían la formación de fibras de menor diámetro.

Aunque en su diseño más sencillo los hilos producidos se depositan de forma totalmente aleatoria, es factible utilizar rodillos u otros sistemas para que la deposición de las fibras se pueda producir de forma ordenada.

## 5.4 Estudio de sistemas de fibras de BZO obtenidas mediante electrohilado

La técnica de electrohilado brinda oportunidades interesantes para desarrollar materiales nanocompuestos debido a su fácil implementación y rápida deposición de material. Combinando esta técnica junto a la metodología MOD vista en capítulos anteriores, es posible aprovechar las ventajas de ambos tipos y obtener fibras de óxidos funcionales mono-dimensionales y con elevada área superficial[9].

A continuación, estudiaremos tres tipos de sistemas obtenidos de la combinación de ambas técnicas. En el primero y más simple, se analizará la evolución a elevada temperatura de redes de nanotubos de BZO obtenidos mediante electrohilado. En el segundo sistema, se estudiará el efecto de restricción de movimiento de las fibras depositadas mediante la misma técnica sobre un sustrato monocristalino, sobre el cual se producirá el tratamiento térmico.

En el último caso, se utilizarán estas mismas fibras depositadas sobre el sustrato para formar un nanocompuesto junto a una matriz de YBCO.

El material utilizado para estos experimentos es el  $\text{BaZrO}_3$  (BZO), un óxido refractario con estructura de perovskita cúbica, el cual tiene una temperatura de fusión de  $2600^\circ\text{C}$  aproximadamente. Debido a sus propiedades, puede ser utilizado en diversas aplicaciones como refuerzo mecánico y aislante a elevada temperatura[10], sustrato para deposición de capas delgadas, etc[11]. En forma de nanopartículas, se ha demostrado su utilidad para incrementar las corrientes críticas en capas delgadas superconductoras de YBCO mediante su capacidad para anclar los vórtices superconductores[12].

Debido a este conocimiento de sus propiedades y su compatibilidad conocida con el YBCO hemos elegido este material para nuestros ensayos con la técnica del electrohilado.

Para poder hilar una trama de fibras de nuestro material necesitábamos obtener primero una disolución que contuviera los precursores metalorgánicos y a su vez un aditivo polimérico que aportara al medio la

viscosidad necesaria para poderse realizar el proceso. Este aditivo puede ser posteriormente eliminado mediante calcinación una vez las fibras estuviesen formadas.

#### 5.4.1 Obtención de cadenas de nanopartículas de BZO a partir de la descomposición metalorgánica de disoluciones precursoras depositadas mediante electrohilado

El primer experimento consistió en la elaboración y deposición mediante electrohilado de una disolución de sales metalorgánicas de bario y zirconio, la cual será la precursora de las fibras de óxido cerámico de BZO una vez sea realizado el tratamiento térmico adecuado.

Se escogieron como sales de partida el acetato de Bario anhidro (Fluka) y acetilacetato de zirconio (Alfa Aesar), ya que el uso de carboxilatos y dicetonatos ofrecen una menor reactividad frente al agua que los alcóxidos y permiten una mayor compatibilidad con una gran variedad de solventes[13]. El siguiente paso fue la elección de un polímero de alto peso molecular que asegurase una elevada viscosidad y que fuera compatible con un disolvente que permitiera obtener una disolución estable, que para las sales elegidas era el ácido acético glacial (Panreac).

Después de valorar diversos polímeros como el polivinil alcohol, aquel que nos permitió obtener una disolución con las condiciones deseadas fue la polivinilpirrolidona (Alfa Aesar) de  $M_w = 1.3 \cdot 10^6$  en una proporción de 10% w/v.

La concentración total de cationes metálicos buscada en esta disolución es de 0.25 M. Debido a la elevada viscosidad del medio, fue necesario que la mezcla se sometiese a agitación a temperatura ambiente durante 6 horas para obtener así una disolución transparente de un color amarillento. Dicha disolución se almacena en viales color ámbar para minimizar efectos de descomposición por reactividad con la luz solar. Se ha observado que la vida útil de estas disoluciones es aproximadamente de 12 horas, cuando se tornan de un color marrón oscuro y comienzan a precipitar.



Para caracterizar el valor de viscosidad, se realizó una medida dinámica en un reómetro Haake, dando un resultado para éste parámetro de 590 mPa·s, apto para permitir el electrohilado.

La disolución también fue analizada mediante un ensayo termogravimétrico en un equipo Perkin Elmer TGA7 utilizando flujo de oxígeno y una rampa de calentamiento de 10 °C/min, con el objetivo de estudiar su secado y descomposición a elevadas temperaturas. Con propósitos comparativos, se realizó un análisis en las mismas condiciones sobre polivinilpirrolidona pura, cuyos resultados se muestran en la Figura 5.2.

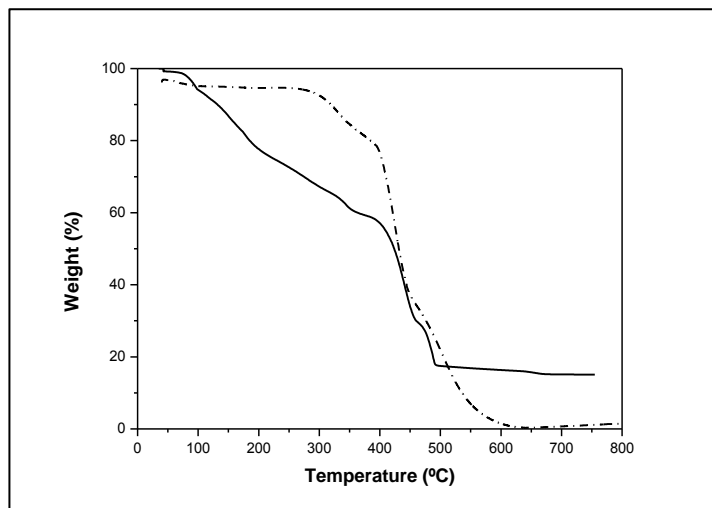


Figura 5.2 – ATG de la disolución metalorgánica precursora de BaZrO<sub>3</sub> (línea continua) y de polivinilpirrolidona (PVP) (línea discontinua)

Se observa la descomposición total del polímero a 610 °C, siendo el proceso global de descomposición similar al descrito por Bogatyrev *et al*[14]. La descomposición de la disolución precursora tiene lugar antes de los 480°C, observándose una menor reducción del peso entre esta temperatura y los 660°C. A 750°C, una vez finalizada la descomposición, el residuo sólido obtenido es del 16.2% respecto al peso inicial el cual concuerda con el peso esperado del BaZrO<sub>3</sub>.

Obtenida la mezcla, se procedió a su deposición por electrohilado en un equipo diseñado en el propio centro, el cual constaba de los elementos básicos (dosificador de líquido conectado a una punta de jeringa, una placa de cobre como base y una fuente de alimentación para aplicar una diferencia de potencial entre la punta y la placa).

Las condiciones seleccionadas para el proceso fueron un voltaje aplicado de 10 kV y una distancia entre la punta y el colector de 95 mm, valores optimizados a partir de experimentos previos. La disolución se introdujo en una jeringa de plástico acoplada a una punta metálica con diámetro interno de 0.4 mm y controlada por un dosificador automático para controlar una velocidad de flujo de 7 ml/min.

En el colector, formado por una gran placa rectangular de cobre, se situaron pequeñas placas cuadradas de cobre de 10x10 mm<sup>2</sup> como base para recoger las fibras depositadas.

En el primer experimento el tiempo de hilado fue de un par de minutos hasta que visualmente se observó un denso recubrimiento de color blanco sobre las pequeñas placas.

Seguidamente, cada placa de cobre fue introducida en una mufla a 105 °C para eliminar el disolvente. La película de fibras resultante fue removida manualmente de las placas.

Se realizó un análisis preliminar mediante SEM sobre las fibras recién hiladas (Figura 5.3) donde se puede observar tanto la orientación aleatoria de las fibras como la variedad en diámetros de las mismas. En la misma figura se muestra un histograma con la distribución de diámetros de dichas fibras, donde se aprecia que el rango de diámetros obtenidos para estas fibras aún con presencia de polímero se sitúa entre los 30 y los 500 nm, con la media en 230nm y con dos poblaciones principales en torno a 100 y 250 nm.

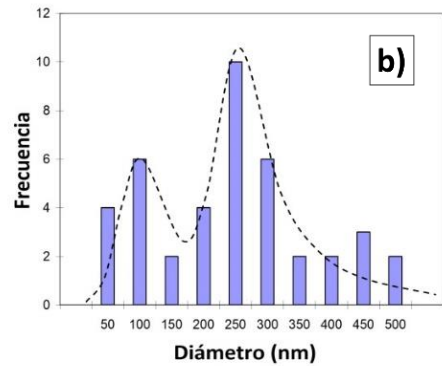
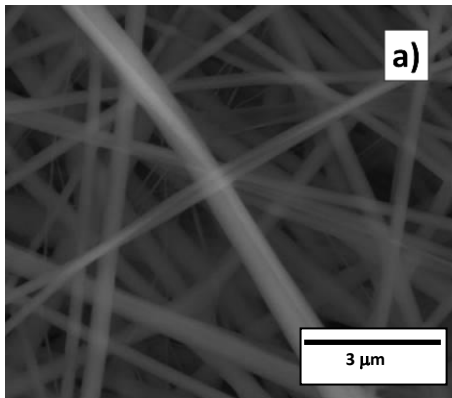


Figura 5.3 – Izquierda: imagen de SEM de las fibras recién hiladas; b) distribución de los diámetros correspondientes a las nanofibras poliméricas. La línea punteada señala las dos poblaciones principales.

Una posible explicación de esta división de poblaciones se puede atribuir a las ramificaciones producidas por la disolución polimérica durante el hilado, tal como se aprecia en la Figura 5.4, resultando en nuevas fibras de diámetro mucho menor.

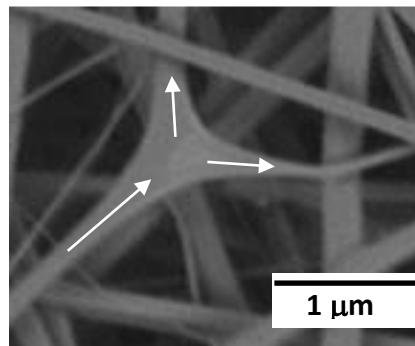


Figura 5.4 - Imagen de SEM del ramificado de una nanofibra

Una vez realizados estos análisis previos, se procedió a la calcinación de las fibras en un horno tubular utilizando flujo de oxígeno. Las rampas térmicas de calentamiento y enfriamiento fueron de 5 °C/min, y las isotermas de 1 hora.

Se realizaron diversas pruebas en un rango de temperaturas entre 600 °C y 1400 °C.

Para la temperatura de 600°C se realizó una difracción de rayos X en polvo (Figura 5.5), donde se pudo comprobar la formación de la fase perovskita del BaZrO<sub>3</sub>, demostrando la efectividad del proceso MOD para formar estructuras a una temperatura inferior a la de sinterizado del material.

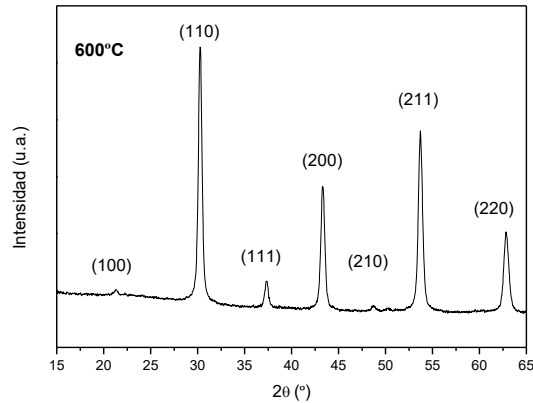


Figura 5.5 - Difracción de rayos X en polvo de las fibras de BZO tratadas a 600°C. Se muestran las reflexiones de Bragg para el BZO

A continuación, se muestran las micrográficas realizadas mediante SEM de las fibras calcinadas a distintas temperaturas (Figura 5.6)

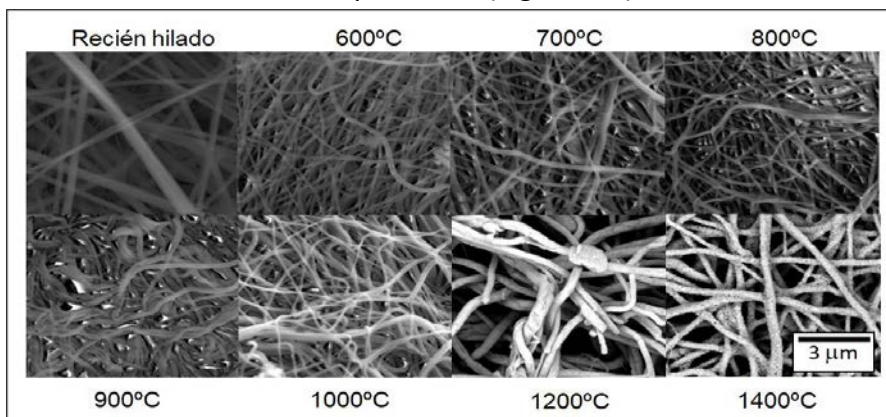
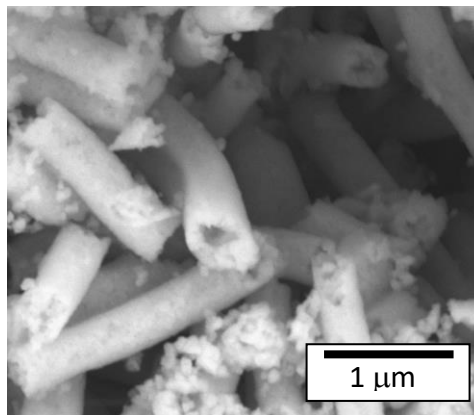


Figura 5.6 - Evolución térmica de las fibras de BZO a distintas temperaturas. La escala es la misma para todas las imágenes

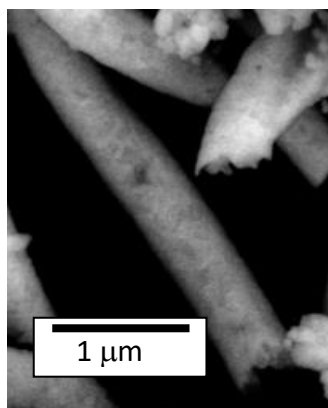
Se puede apreciar una disminución en el diámetro de las fibras una vez calcinadas, pasando de un diámetro medio de 230 nm en las fibras recién depositadas a 125 nm en las calcinadas a 600 °C. A mayores temperaturas no se observa un cambio significativo en el diámetro, hasta llegar a 1200°C donde las fibras se tornan algo más gruesas, con un diámetro de 190 nm, debido a un proceso de sinterización. A 1400°C se observa la formación de partículas creando una estructura coralina.

Si se observan algunas de las fibras rotas calcinadas a elevada temperatura, se puede comprobar que son huecas por dentro (Figura 5.7).



*Figura 5.7* - Imagen SEM tomada mediante electrones retrodispersados de fibras rotas de BZO calcinadas a 1200°C, mostrando la formación de nanotubos

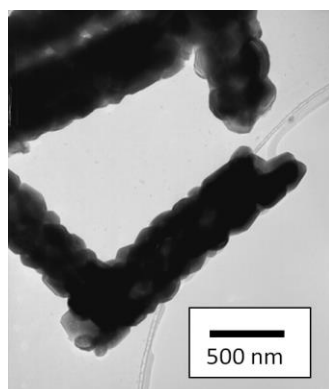
Esta formación de nanotubos en fibras electrohiladas se ha reportado como consecuencia del proceso de secado[15], debido a la formación de una corteza externa antes de que la mayor parte del disolvente se haya evaporado de la fibra. Este proceso también explica la aparición de pequeños orificios en las fibras (Figura 5.8) como consecuencia de la acumulación de gases en el interior del nanotubo durante la descomposición orgánica que buscan una difusión hacia el exterior.



*Figura 5.8* - Orificios en las paredes del nanotubo en una muestra calcinada a 600°C

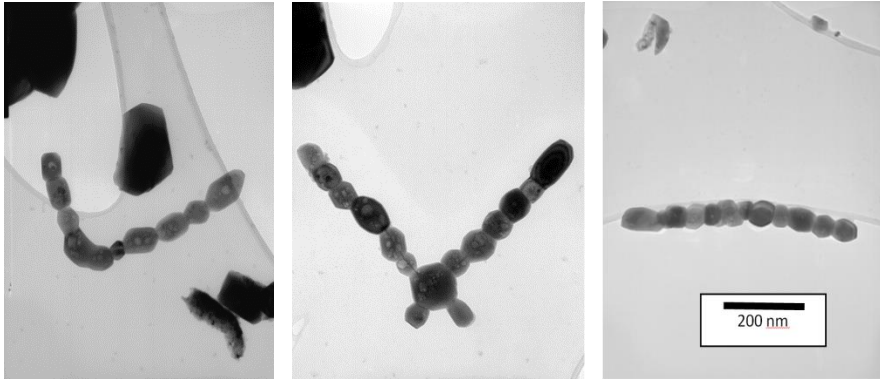
Se eligieron distintas muestras calcinadas a 1400°C para el análisis de TEM con el cual estudiar la formación de nanopartículas.

Se observó que aparecían dos tipos de situaciones dependiendo del diámetro de las fibras. Para las más gruesas, se obtenían nanotubos de hasta 200 nm de diámetro, donde la estructura del nanotubo se conserva con los granos de BZO ordenados en torno al espacio interior (Figura 5.9)



*Figura 5.9* - Imagen de TEM de una fibra gruesa de BZO calcinada a 1400°C

Por otro lado, las fibras más delgadas evolucionan hacia cadenas de nanopartículas, ensamblándose en formas tanto lineal como ramificadas. En estas cadenas, los granos presentan unas medidas entre 50 y 100 nm.



*Figura 5.10* - Diferentes tipos de cadenas de nanopartículas encontradas a 1400 °C observadas mediante TEM. La escala es la misma en todas las imágenes

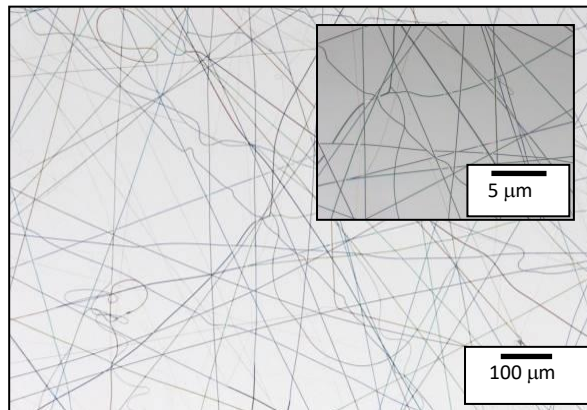
Estas nanoestructuras se podrían originar después del crecimiento de grano y la coalescencia de pequeñas partículas en las nanofibras delgadas, acompañado del colapso del espacio tubular interior. Aun así, parece ser que estas cadenas se mantienen en el eje inicial de la fibra, como se puede observar por las imágenes de las cadenas ramificadas o en cadenas dobladas.

## 5.4.2 Estudio de fibras de BZO electrohiladas sobre monocristales.

Una vez obtenidas las fibras de BZO y estudiado su comportamiento a elevada temperatura, a continuación estudiaremos el comportamiento de la misma disolución precursora y las fibras obtenidas cuando la deposición y la calcinación se realizan sobre sustratos monocristalinos.

Esta prueba es interesante de realizar ya que, a diferencia del caso anterior, esta vez existe un contacto directo con un sustrato y por tanto una restricción de movimiento en la formación de las estructuras.

Partiendo de la misma disolución preparada en el caso anterior, las condiciones utilizadas fueron similares, con un voltaje aplicado de 10 kV y distancia entre punta y colector de 95 mm. En este caso se situó un monocristal de  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  orientado en (100) de aluminato de lantano (LAO) (Crystec) en el centro de la placa colectora de cobre y en el eje de la punta de la jeringa. Para obtener una baja densidad de fibras, el tiempo de deposición fue de 5 segundos.



*Figura 5.11* - Imagen por microscopio óptico de las fibras electrohiladas sobre sustrato de LAO

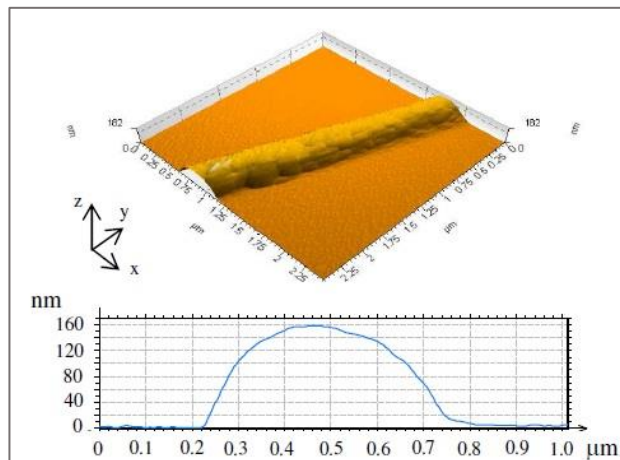
En la Figura 5.11 se muestra una imagen óptica de las fibras recién depositadas sobre el sustrato monocristalino. Se observa una distribución



aleatoria de las fibras y se puede apreciar una diversidad de diámetros, siempre por debajo de  $1\ \mu\text{m}$ . Como se vio en la sección anterior, es probable la aparición de ramificaciones debido a la eyección de fibras secundarias de menor diámetro.

Una vez depositado, el monocristal recubierto de fibras fue sometido a un tratamiento térmico en un horno tubular en un flujo de oxígeno de  $0.1\ \text{l/min}$ . Las rampas de calentado y enfriado fueron de  $10\ ^\circ\text{C/min}$ . Se realizaron tratamientos a  $600\ ^\circ\text{C}$  y a  $800\ ^\circ\text{C}$ , con isotermas de 2 horas.

A  $600\ ^\circ\text{C}$ , con los precursores orgánicos eliminados, se obtienen líneas continuas de zirconiato de bario nanocristalino. La morfología obtenida se puede apreciar mejor en la siguiente imagen de AFM (Figura 5.12).



*Figura 5.12* - Imagen 3D de AFM ( $2.5 \times 2.5\ \text{mm}^2$ ) de una pista de BZO sobre el sustrato monocristalino. Debajo se muestra el perfil a través de una línea perpendicular al eje de la fibra

El perfil de estas pistas de BZO es similar a las de un semicírculo aplastado, diferente a los nanotubos circulares que se vieron en la sección anterior. La causa de esta diferencia puede ser tanto la mojabilidad de las fibras una vez en contacto con el sustrato antes del secado, como una difusión por

deformación plástica durante el tratamiento térmico previa a la descomposición de la PVP.

En todo caso, un aspecto relevante de estas fibras es que los diámetros son suficientemente pequeños para permitir la relajación del estrés en la fibra debido a la descomposición térmica, lo que es común en dimensiones tan pequeñas[16]. Relacionado con esto, la PVP contenida en la disolución precursora presenta un fuerte efecto como aditivo relajante de estrés en películas de MOD[17]. A esta temperatura, la línea trazada debería consistir en un agregado nanocristalino de BZO aleatoriamente orientado y con elevada porosidad, como es el caso usual en capas de MOD pirolizadas[18].

Los siguientes experimentos fueron realizados calcinando las fibras a 800 °C. Como se puede ver en las siguientes imágenes de SEM (Figura 5.13), las fibras han sufrido un cambio sensible respecto al caso anterior.

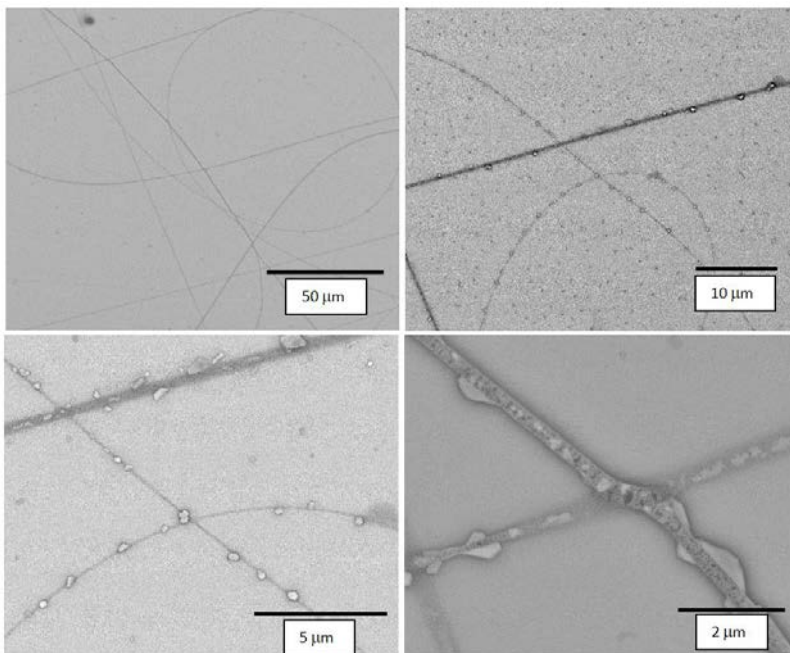


Figura 5.13 – Micrografías de SEM de fibras de BZO sobre LAO después de tratamiento térmico a 800°C

En la primera imagen, tomada a más distancia para una visión más global de la deposición, se pueden apreciar las líneas correspondientes al trazado inicial de las fibras sobre el monocristal. Es al incrementar los aumentos en las posteriores imágenes donde se aprecia que a lo largo de ese trazado se encuentran partículas aisladas de tamaños comprendidos entre los 100 y los 1000 nm aproximadamente.

La imagen inferior derecha muestra una fibra que parece retener mejor la forma inicial, aun con poros y grietas, pero sin haberse fragmentado en partículas más pequeñas y aisladas. Creemos que el origen de estas fibras más íntegras es el de fibras que inicialmente estaban parcialmente suspendidas sobre las previamente depositadas, las cuales están en contacto con la superficie del LAO. Esto es una consecuencia de la deposición de fibras durante el proceso de electrohilado, donde las fibras caen sobre el substrato, cubriéndolo progresivamente hasta llegar a cierta densidad. Entonces, las fibras se superponen con las fibras previamente depositadas y parcialmente cuelgan formando puentes sobre esas fibras. Nótese que la integridad mecánica de dichas fibras ha sido mejor conservada ya que la fricción con el substrato durante la disminución de tamaño debida a la descomposición metalorgánica es menor.

Con el suficiente tiempo, la fibra electrohilada eventualmente formaría una red tridimensional aleatoriamente orientada.

Un espectro de difracción de RX se muestra en la Figura 5.14, donde se observan claramente las reflexiones (001) del BZO, lo cual indica una orientación heteroepitaxial cubo sobre cubo del BZO respecto la plantilla de LAO, asignado al crecimiento epitaxial del BZO en la interfase con el substrato.

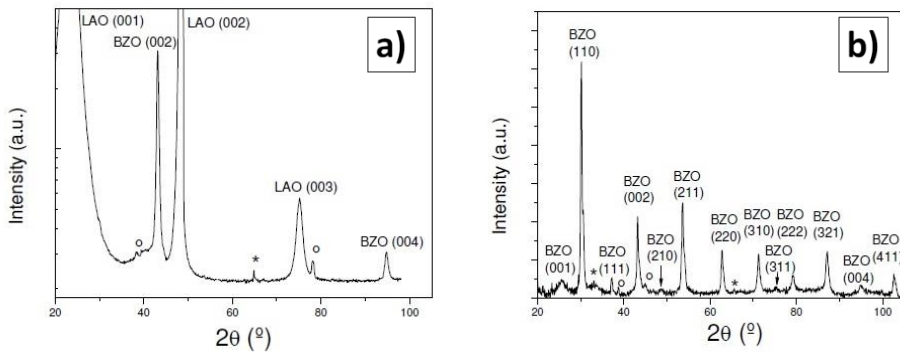


Figura 5.14 – DRX de las fibras de BZO formadas a 800°C. a)  $\theta$ -2 $\theta$ ; b) DRX de ángulo rasante. Los símbolos (o) y (\*) se corresponden a trazas de BaO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub> monoclinico, respectivamente

Sin embargo, en un segundo análisis de difracción, esta vez mediante ángulo rasante, aparecen picos de BZO policristalino. Esta fracción aleatoria, observada únicamente mediante GIXRD, el cual analiza solo la capa superficial de la muestra, puede tener dos orígenes:

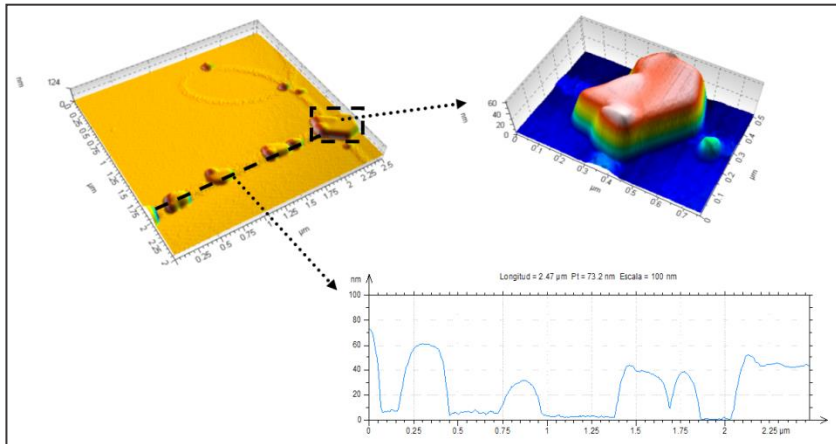
- Debido a las fibras inicialmente suspendidas que no estuvieron en contacto con el monocristal de LAO y que por tanto recrystalizaron aleatoriamente.
- El crecimiento epitaxial de las fibras podría perder su carácter monocristalino a medida que se aleje de la interfase, dando lugar a granos desorientados en la parte superior de las pistas.

En cuanto a la distribución linear de partículas, nos hemos centrado en las fibras de menor diámetro donde el alineamiento de partículas es observado y por tanto da pistas acerca del comportamiento del crecimiento de las partículas en este sistema altamente anisotrópico.

Se puede observar que las partículas de mayor tamaño muestran una tendencia a estar más aisladas que las pequeñas. Esto sugeriría que las grandes partículas se agregan por un efecto de difusión aumentado a través

de la dirección de la pista, dejando regiones menguadas a los lados de las correspondientes partículas.

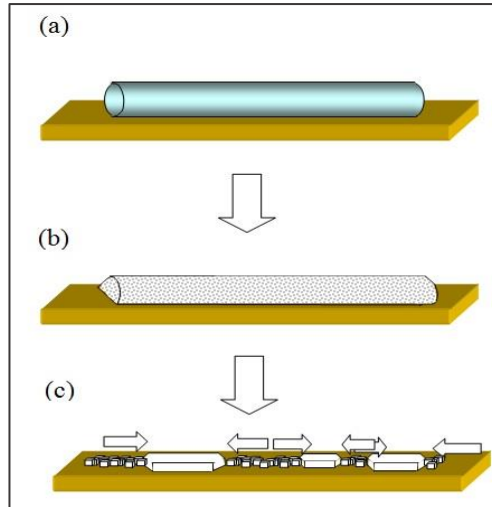
Por tal de obtener información en la morfología de las nanopartículas, se realizaron las siguientes medidas de AFM para esta muestra.



*Figura 5.15* - Sección de  $2.5 \times 2.5 \mu\text{m}^2$  donde se muestra una fibra fragmentada en pequeñas partículas. Se muestra un zoom de la partícula de mayor tamaño, y el perfil en el recorrido de la fibra inicial

El perfil realizado en el recorrido de la fibra muestra partículas de unos 60 nm de altura y varios cientos de ancho (la partícula más grande tiene una base de unos 400 nm)(Figura 5.15). Las partículas más pequeñas, situadas entre las más grandes, no alcanzan alturas mayores de 10 nm. Esta distribución parece concordar con un mecanismo donde la masa de la fibra inicial sufre un proceso de difusión para agregarse en partículas mayores.

Con estos datos de comportamiento a  $600^\circ\text{C}$  y  $800^\circ\text{C}$  podemos hacernos un esquema general de la evolución térmica de las fibras electrohiladas sobre el monocristal (Figura 5.16).



*Figura 5.16 – Esquema de la evolución de las fibras sobre monocristal*

Primero, las fibras depositadas sufren una descomposición orgánica a temperaturas inferiores a  $600^{\circ}\text{C}$ , produciéndose un encogimiento y resultando en una pista nanocristalina. Al aumentar la temperatura se produce una cristalización epitaxial y a través de una difusión atómica en el eje de las fibras, se produce un patrón auto organizado de grandes partículas.

### 5.4.3 Obtención de un nanocompuesto de una matriz de YBCO sobre un sustrato con fibras de BZO

En la última sección de este capítulo se describirá el procedimiento realizado para crear un nanocompuesto aprovechando los conocimientos adquiridos en el electrohilado de fibras de BZO y el conocimiento previo en la elaboración de capas delgadas de YBCO.

El objetivo principal en la elaboración de compuestos es aprovechar la sinergia entre las propiedades individuales de cada constituyente, que se pueden mantener o dar lugar a nuevas propiedades en el material final. En el caso de los nanocompuestos ambas propiedades intrínsecas de los materiales constituyentes (ej. Composición, tamaño de grano, etc) así como la morfología (partículas, nanohilos, capas, etc) juegan un rol clave en el comportamiento del material resultante.

Uno de los efectos habituales en la elaboración de estos compuestos, y que será uno de los que esperamos obtener en nuestro caso, es el refuerzo mecánico de capas realizadas por sol-gel obteniendo así capas gruesas libres de grietas de diferentes óxidos a partir de la dispersión de los ya de por sí polvos cristalizados en la capa precursora metalorgánica. El fuerte enlace entre la blanda matriz metalorgánica y las partículas de óxido conforman un compuesto rígido capaz de soportar tensiones mecánicas durante el encogimiento[19].

En cuanto nanocompuestos de capas delgadas, es común también aprovechar la formación de nanoinclusiones de fases secundarias de óxidos como  $Ba_2YTaO_6$  o  $BaZrO_3$  en matrices superconductoras de  $YBa_2Cu_3O_7$  con textura biaxial, donde tensiones en la interfase entre ambas fases producen defectos que provocan una fuerte fijación del flujo superconductor que se traduce en una mejora de las prestaciones del material[20].

En nuestro caso, presentamos la preparación y caracterización mecánica de una capa compuesta comprendida de una red de fibras de un óxido, preparada por electrohilado, embebida en otro óxido actuando como matriz. El BZO se seleccionó como el óxido que formará las fibras debido a su

reconocida inmiscibilidad con el óxido superconductor de alta temperatura YBCO, el cual actúa como matriz epitaxial[12].

La elaboración de las fibras de BZO y su deposición sobre el substrato monocristalino de LAO se ha estudiado en las dos secciones anteriores. En cuanto a la matriz de YBCO, se utilizó la disolución estándar de YBCO realizada por la ruta de los TFA[21].

Se utilizó la disolución estándar de TFA debido a que, en el momento de realizar los experimentos, las disoluciones con menor cantidad de flúor estudiadas en esta Tesis aún se encontraban en fase de estudio.

El esquema general planeado para este experimento fue el siguiente (Figura 5.17). Primero, la obtención del substrato con fibras precursoras de BZO electrohiladas en su superficie. Seguidamente, las fibras serán calcinadas a 800°C tal como se describió en la sección anterior. Una vez obtenido este substrato con fibras, se depositará mediante *spin coating* una capa de disolución precursora de YBCO, que será finalmente sometida a un tratamiento térmico a elevada temperatura para obtener el nanocompuesto final.

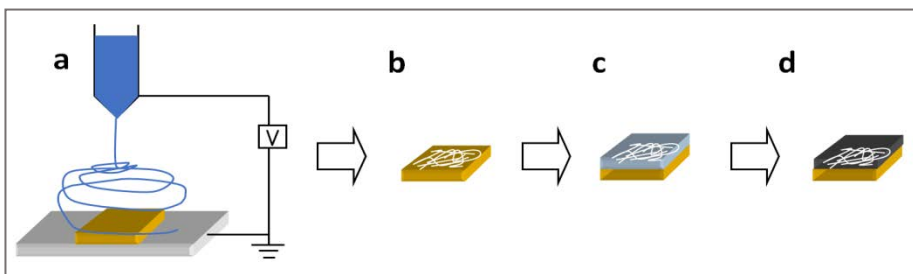
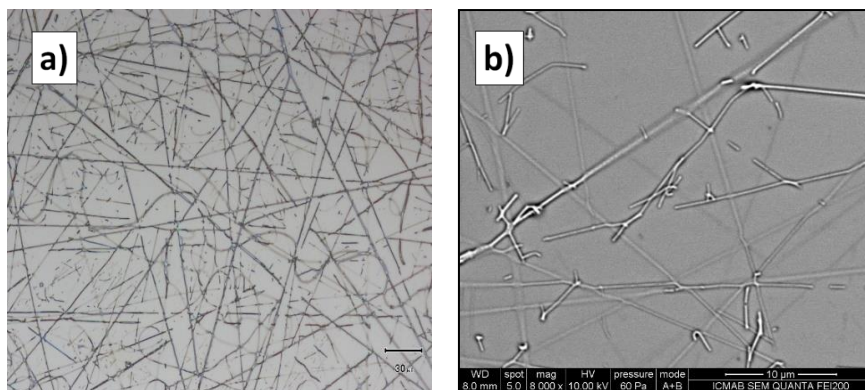


Figura 5.17 - a) Electrohilado de las fibras precursoras de BZO sobre monocristal de LAO; b) Red de fibras de BZO después del tratamiento térmico; c) Spin – coating de la disolución precursora de YBCO sobre la red de fibras de BZO; d) Capa epitaxial de YBCO cristalino crecido con la matriz de fibras embebidas.

En la siguiente imagen se muestra el substrato de LAO recubierto de fibras una vez calcinadas a elevada temperatura.

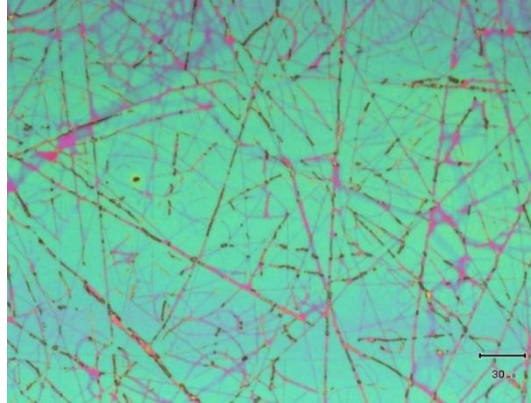




**Figura 5.18** - a) Imagen óptica de la red de fibras de BZO sobre el sustrato monocristalino de LAO una vez realizado el tratamiento térmico; b) Imagen por FESEM de la misma muestra

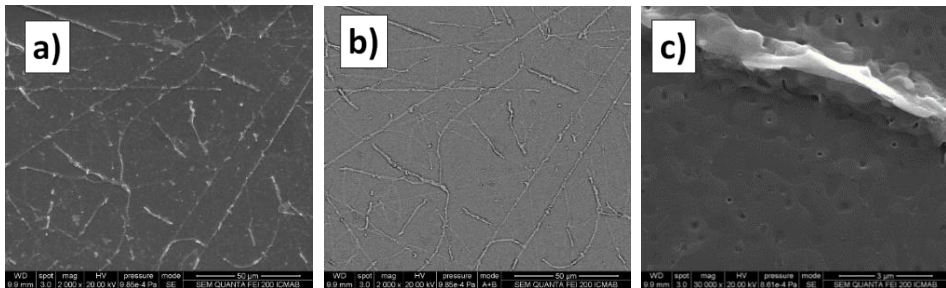
Se observa claramente la red de fibras orientadas aleatoriamente en el plano, con diámetros para las fibras comprendidos entre 200 y 500 nm y longitudes de decenas o centenares de micras. Se pueden encontrar fibras continuas en contacto directo con el sustrato además de otras cruzadas sobre éstas, siendo parcialmente rotas durante la descomposición térmica. Las fuerzas de tensión en la red durante el encogimiento probablemente conducen a la fragmentación de esas fibras. Por otro lado, las fibras adheridas al sustrato mantienen la estructura continua filamentosa. En este punto, las fibras están hechas de BZO nanocristalino, ya que los compuestos orgánicos han sido eliminados durante el proceso de calentado.

En un segundo paso, la disolución precursora de YBCO fue depositada mediante *spin coating* sobre el sustrato monocristalino que contiene la red de fibras de BZO y posteriormente se ha eliminado la parte orgánica (Figura 5.19) en una etapa de pirolisis estándar a 310 °C. Después de este paso, el precursor nanocristalino de YBCO es ópticamente transparente y permite la observación de la red de fibras, que permanece inalterada. La mayor parte de las fibras están embebidas en la matriz precursora mientras algunas partes parecen sobresalir, pero en general se puede observar una buena mojabilidad del gel de YBCO sobre las fibras. Hay que remarcar que no han aparecido grietas incluso en las esquinas y bordes donde el grosor se conoce que es mayor y con más tendencia a agrietarse.



*Figura 5.19* - Imagen óptica correspondiente a la capa de YBCO pirolizada sobre las fibras de BZO, las cuales se pueden observar claramente.

Finalmente, la capa compuesta se cristaliza a 810 °C siguiendo el proceso estándar. Una vez crecida, se vuelve de un color negro brillante lo que dificulta la observación visual de las fibras. Después de la cristalización de la matriz de YBCO a 810 °C, la morfología de la capa mediante FESEM se presenta en las siguientes figuras.



*Figura 5.20* - a) FESEM de electrones secundarios. Se sigue apreciando la red de fibras de BZO; b) La misma imagen mediante FESEM de electrones retrodispersados permite observar más claramente las fibras dentro de la matriz de YBCO; c) Imagen por FESEM más cercana donde se observa una elevada densidad de granos de YBCO orientados en el eje c próximos a una fibra de BZO

En la primera imagen de la figura 5.20 se observan fibras sobresaliendo de la matriz de YBCO, que, en la segunda imagen, realizada mediante electrones retrodispersados, muestra las diferencias de altura en la red de fibras.

La última imagen muestra cómo las zonas de YBCO presentan un aspecto denso y característico de las capas estándar, de forma que superficialmente no se observa un efecto crítico por la presencia de las fibras.

Se realizó un análisis de Rayos X mediante GADDS, cuyo resultado se muestra en la Figura 5.21. Únicamente se observan las reflexiones en (00l) del YBCO, indicando un crecimiento epitaxial de éste orientado en la dirección (001) del monocristal de LAO.

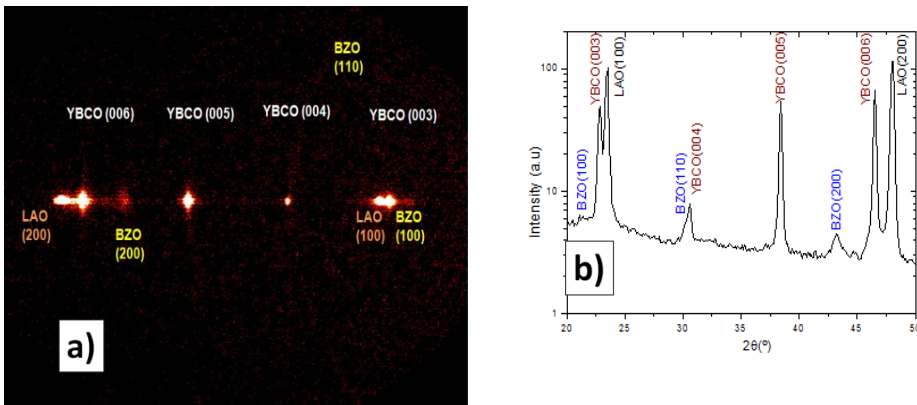


Figura 5.21 - a) Espectro de rayos X obtenido por GADDS de una fibra de YBCO/BZO y b) integración en chi del mismo espectro

También se observan las reflexiones (100) y (200) del BZO como unos pequeños puntos, lo que podría indicar una pequeña fracción epitaxial de las fibras de BZO crecidas sobre el sustrato. El resto de las fibras aparecen como una red orientada aleatoriamente, lo que se puede explicar por el anillo observado a  $2\theta \approx 30^\circ$  correspondiente al BZO (110) policristalino.

Podemos destacar en este punto que la red de fibras no parece dificultar el correcto crecimiento epitaxial del YBCO.

Las propiedades superconductoras de esta capa compuesta han sido también estudiadas. Asumiendo un grosor final de 250 nm, la densidad de corriente crítica  $J_c$  fue de 0.7 y 0.1 MA/cm<sup>2</sup> a 5K y 77K, respectivamente. En la Figura 5.22 se muestra la curva de susceptibilidad-DC enfriada en campo cero. Una  $T_{c,onset}$  de 89 K se obtiene junto a una amplia transición superconductoras, atribuible a la granularidad de las regiones de YBCO dentro de las fibras de BZO.

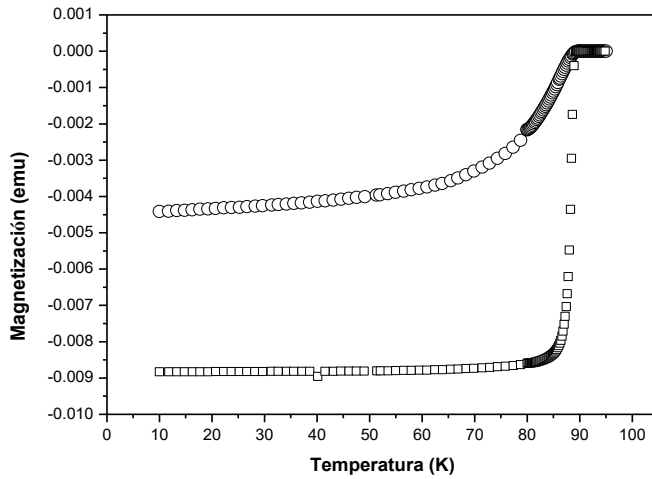


Figura 5.22 - Susceptibilidad - DC en enfriamiento a campo cero en función de la temperatura, mostrando una  $T_{c,onset} = 89$  K para el compuesto YBCO/BZO ( símbolo o) y YBCO estándar sin fibras (símbolo □) con propósitos comparativos.  $H= 2$  Oe

Así pues, las propiedades superconductoras se ven claramente reducidas con la presencia de estas fibras de BZO. Esto puede ser explicado porque las fibras permiten la penetración del flujo magnético y causan que el material se vuelva granular.

## 5.5 Conclusiones

Se plantearon diversos objetivos al inicio de este capítulo. El primero, explorar las posibilidades de la técnica del electrohilado para el desarrollo de materiales nanoestructurados, objetivo que se ha alcanzado combinando una técnica *top-down* como el electrohilado junto a técnicas *bottom-up* como la Descomposición Metal-Orgánica. De esta manera, se obtuvieron nanofibras de BaZrO<sub>3</sub> cristalinas, en dos configuraciones diferentes; por un lado, en forma de nanotubos cuando la calcinación se produce sobre fibras aisladas. Por otro lado, si las fibras han sido hiladas sobre un sustrato monocristalino, el movimiento de masa queda restringido y las fibras tienden a aglomerarse y formar nanopartículas a través de un mecanismo de difusión de masa.

El segundo objetivo principal de este capítulo fue el desarrollo de un material nanocompuesto. Partiendo de los resultados que acabamos de ver, se combinó el sistema de fibras electrohiladas sobre sustrato monocristalino junto a la descomposición metalorgánica de una matriz de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. De esta manera, se obtuvo una capa delgada de óxidos compuestos, aunque se produjo una degradación en las propiedades superconductoras típicas de las capas de YBCO. Siendo un resultado preliminar, abre interesantes propuestas para experimentos futuros donde combinar óxidos inmiscibles que puedan dar lugar a nuevos compuestos.

## 5.6 Bibliografía

1. Nurfaizey, A.H., et al. *Control of Spatial Deposition of Electrospun Fiber Using Electric Field Manipulation*. 2014.
2. Ramaseshan, R., et al., *Nanostructured ceramics by electrospinning*. Journal of Applied Physics, 2007. **102**(11): p. 111101.
3. Li, D., Y. Wang, and Y. Xia, *Electrospinning Nanofibers as Uniaxially Aligned Arrays and Layer-by-Layer Stacked Films*. Advanced Materials, 2004. **16**(4): p. 361-366.
4. Wu, J., et al., *Electrospinning of multilevel structured functional micro-/nanofibers and their applications*. Journal of Materials Chemistry A, 2013. **1**(25): p. 7290-7305.
5. Lina Marcela Duque Sánchez, L.R., Marcos López, *Electrospinning: la era de las nanofibras*. Revista Iberoamericana de Polímeros, 2013. **14**(1): p. 10-27.
6. Taylor, G., *Electrically Driven Jets*. Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences, 1969. **313**(1515): p. 453-475.
7. Li, Z. and C. Wang, *One-dimensional nanostructures electrospinning technique and unique nanofibers*. Springer Briefs in Materials. 2013: Springer. 141.
8. Casper, C.L., et al., *Controlling Surface Morphology of Electrospun Polystyrene Fibers: Effect of Humidity and Molecular Weight in the Electrospinning Process*. Macromolecules, 2004. **37**(2): p. 573-578.
9. Esfahani, H., R. Jose, and S. Ramakrishna, *Electrospun Ceramic Nanofiber Mats Today: Synthesis, Properties, and Applications*. Materials, 2017. **10**(11): p. 1238.
10. Vassen, R., et al., *Zirconates as New Materials for Thermal Barrier Coatings*. Journal of the American Ceramic Society, 2004. **83**(8): p. 2023-2028.
11. Kitano, Y., et al., *Thin film crystal growth of BaZrO<sub>3</sub> at low oxygen partial pressure*. Vol. 243. 2002. 164-169.
12. Gutierrez, J., et al., *Strong isotropic flux pinning in solution-derived YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> nanocomposite superconductor films*. Nat Mater, 2007. **6**(5): p. 367-73.
13. Schwartz, R.W., *Chemical Solution Deposition of Perovskite Thin Films*. Chemistry of Materials, 1997. **9**(11): p. 2325-2340.

14. Bogatyrev, V.M., N.V. Borisenko, and V.A. Pokrovskii, *Thermal Degradation of Polyvinylpyrrolidone on the Surface of Pyrogenic Silica*. Russian Journal of Applied Chemistry, 2001. **74**(5): p. 839-844.
15. Cui, Q., et al., *Direct fabrication of cerium oxide hollow nanofibers by electrospinning*. Journal of Rare Earths, 2008. **26**(5): p. 664-669.
16. Yang, Q., et al., *Influence of solvents on the formation of ultrathin uniform poly(vinyl pyrrolidone) nanofibers with electrospinning*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2004. **42**(20): p. 3721-3726.
17. Kozuka, H., et al., *PVP-assisted sol-gel deposition of single layer ferroelectric thin films over submicron or micron in thickness*. Journal of the European Ceramic Society, 2004. **24**(6): p. 1585-1588.
18. Obradors, X., et al., *Progress towards all-chemical superconducting YBa<sub>2</sub> Cu<sub>3</sub> O<sub>7</sub> -coated conductors*. Superconductor Science and Technology, 2006. **19**(3): p. S13.
19. Barrow, D.A., T.E. Petroff, and M. Sayer, *Thick ceramic coatings using a sol gel based ceramic-ceramic 0–3 composite*. Surface and Coatings Technology, 1995. **76-77**: p. 113-118.
20. Llordés, A. et al, *Nanoscale strain-induced pair suppression as a vortex pinning mechanism in high-temperature superconductors*. Nature Materials, 2012, **6**, 367-373..
21. Obradors, X., et al., *Chemical solution deposition: a path towards low cost coated conductors*. Superconductor Science and Technology, 2004. **17**(8): p. 1055.





## 6 CONCLUSIONES GENERALES

Cuando comenzó el desarrollo de esta Tesis se marcaron dos objetivos muy concretos. El primero, enmarcado en la filosofía del grupo de Materiales Superconductores y Nanoestructuración a Gran Escala, era la producción de capas delgadas superconductoras fabricadas mediante deposición de soluciones químicas, y en este caso en concreto, de la búsqueda de nuevas e innovadoras disoluciones que pudieran reducir la toxicidad de su fabricación a partir de la reducción en los componentes fluorados que, hasta ese momento, eran necesarios en su formulación.

Este objetivo ha sido el que más horas de dedicación ha requerido en esta investigación, y ha dado lugar con éxito a dos nuevas disoluciones cuyo contenido en flúor está reducido a un 20% respecto las previamente utilizadas. La primera de ellas, la Solución 1, permitió obtener capas superconductoras con prestaciones similares a las capas estándar, de mayor grosor, a través de un tratamiento térmico mucho más rápido que los anteriormente utilizados, y en todos los casos libre de grietas en su superficie.

Con esta disolución aprendimos a valorar el uso de aditivos no sólo para estabilizar las sales, sino también para bloquear puntos de coordinación de los cationes que permitieran obtener disoluciones menos higroscópicas y más estables frente a las condiciones ambientales.

La segunda disolución, la Solución 2, corregía los parámetros reológicos de la primera para permitir su deposición mediante *inkjet printing*, una técnica de deposición que permite un mayor control y escalabilidad en la fabricación de recubrimientos. Esta solución ha tenido continuidad una vez finalizado el periodo de desarrollo de ésta investigación, y ha permitido obtener capas superconductoras con elevados grosores y valores de corriente crítica.

Este punto, el aumento de grosor, es el segundo objetivo planteado al inicio de la investigación, ya que es un parámetro fundamental para poder desarrollar cintas superconductoras viables comercialmente. Durante el periodo

trabajado se valoraron dos sistemas para aumentar el grosor. Con la Solución 1 se exploró la multideposición, mientras que con la solución 2 se imprimieron mediante inkjet cintas nanoestructuradas con una capa gruesa de YBCO depositada en una única deposición. En ambos casos nos centramos principalmente tanto en el proceso de deposición como en la primera etapa térmica de descomposición (pirólisis), sin llegar a profundizar seriamente en la etapa de crecimiento cristalino, ya que se comprobó la necesidad de realizar estudios más profundos en la primera etapa de pirólisis, por la gran incidencia en los parámetros tanto de rampas térmicas como de atmósfera del proceso. Debido a esto, aunque no se consiguieron capas del grosor y propiedades deseadas, este trabajo ha servido de base para consiguientes investigaciones que sí han obtenido recubrimientos de una micra y elevados valores de corriente crítica.

Finalmente, durante el periodo de esta investigación surgió la oportunidad de trabajar con una técnica poco conocida fuera de sectores como el textil, y estudiar su viabilidad para obtener fibras cerámicas micro y nanométricas. Una vez formulada una nueva disolución que permitiera su deposición en forma de fibras, se realizaron interesantes estudios de la evolución térmica del material a elevadas temperaturas donde se comprobó cómo variaba su estructuración cuando estas fibras estaban soportadas por un monocristal o cuando no lo estaban. Además, se aprovechó ese comportamiento y compatibilidad del BZO para intentar fabricar un material compuesto a partir de la deposición sobre las fibras de una capa de YBCO, el cual puede servir como punto de partida para futuras investigaciones de este tipo de materiales compuestos.



## **ANEXOS**



## ANEXO I - ELABORACIÓN DE LA DISOLUCIÓN PRECURSORA ESTÁNDAR DE YBCO

La disolución precursora estándar utilizada durante años (y en el momento de elaboración de esta Tesis) en el Grupo de Superconductividad y Nanoestructuración a Gran Escala del Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB-CSIC) es la denominada YBCO-TFA<sup>2</sup>.

Esta disolución consiste en una mezcla de sales de  $Y(TFA)_3$ ,  $Ba(TFA)_2$  y  $Cu(TFA)_2$  disueltas en metanol anhidro con una relación estequiométrica 1:2:3 y una concentración en suma de cationes de 1.5 M. Este ha sido un proceso de síntesis desarrollado y optimizado durante años, con el fin de obtener una mezcla precursora con unas características fisicoquímicas y un contenido en agua óptimos para la obtención de capas superconductoras de YBCO, de forma reproducible y de elevadas prestaciones. Su elaboración consta de las siguientes etapas:

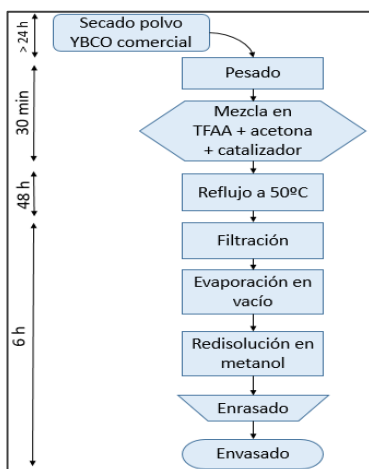
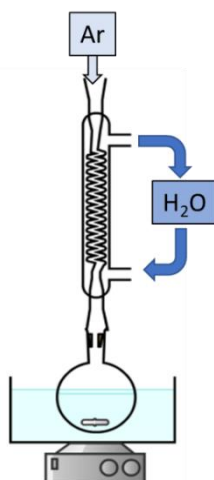


Figura A1.1 - Obtención de la mezcla de sales de trifluoroacetatos

<sup>2</sup> X. Obradors, 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. Piñol, D. Isfort, and J. Bock. *Supercond. Sci. Technol.* **19**,s1 (2006)

Como producto de partida se utiliza un polvo fino comercial (Solvay) formado por la mezcla de óxidos metálicos en la relación estequiométrica exacta del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Previamente a su utilización se seca en una mufla durante varios días a  $110^\circ\text{C}$  y en el momento de la síntesis es enfriado y cuidadosamente pesado en balanza de precisión dentro de un balón de reacción.

Una vez pesada la cantidad necesaria, se sitúa rápidamente en un montaje de reflujo (Figura A1) dentro de un baño de silicona, conectado a una línea de argón para mantener la estanqueidad del sistema debido a la elevada higroscopicidad de todos los reactivos.



*Figura A1.2* – Esquema del montaje de reflujo para la obtención de la disolución de trifluoroacetatos

Una vez preparado el sistema se añade acetona recién destilada como solvente, un exceso de anhídrido trifluoroacético (Aldrich) y una pequeña cantidad de ácido trifluoroacético (Aldrich) en cantidades que dependerán del volumen final de disolución deseada.

La mezcla se somete a agitación magnética y a una temperatura de  $50^\circ\text{C}$  durante 48 horas. El avance de la reacción se puede seguir por el cambio de aspecto en el balón al pasar de una dispersión oscura a una disolución verde oscuro.

## 1. Filtrado de la disolución

Posteriormente la disolución es enfriada hasta temperatura ambiente y filtrada. El filtrado se realiza utilizando un sistema de filtración con una membrana de PTFE y conectado a una línea de vacío. En la parte superior del embudo, donde se añade la disolución, se conecta además una campana bajo atmósfera de argón para intentar mantener el sistema en atmósfera inerte. Se utiliza más acetona recién destilada para limpiar y arrastrar los restos de disolución del balón.

## 2. Secado y redisolución en metanol

Una vez filtrada la disolución se traspa a un balón limpio y se procede a la evaporación en vacío mediante un rotavapor para eliminar acetona y el exceso de trifluoroacético. Finalmente, el residuo seco de color verdoso es redisolto en metanol anhidro (Aldrich) y enrasado en matraz aforado hasta volumen deseado para una concentración de 1.5 M. La disolución se distribuye y conserva en viales cerrados bajo atmósfera de argón y dentro de un desecador.



## **ANEXO II - PROCESO ESTÁNDAR PARA LA OBTENCIÓN DE CAPAS SUPERCONDUCTORAS**

La obtención de capas delgadas superconductoras a partir de disoluciones químicas precursoras utilizando el proceso desarrollado por el Grupo de Superconductividad y Nanoestructuración a Gran Escala en el ICMAB consta de 3 fases principales:

- Deposición de la disolución sobre un substrato.
- Pirólisis para descomponer la materia orgánica y obtener los óxidos metálicos intermedios.
- Cristalización y crecimiento heteroepitaxial de la película delgada, seguida de una etapa de oxigenación a elevada temperatura para convertir la fase tetragonal del YBCO en la ortorrómbica superconductora.

La metodología experimental de todo este proceso se describe a continuación.

### **A.II.1 Tratamiento de los substratos monocristalinos**

Previamente a la primera fase de deposición, se realiza un tratamiento térmico de los substratos comerciales (Crystec) para asegurar tanto una superficie limpia y libre de impurezas, como para obtener una estructura superficial adecuada para el crecimiento del YBCO.

Se realiza una primera limpieza en sucesivos baños ultrasónicos de acetona y metanol para eliminar impurezas superficiales. Seguidamente son secados utilizando  $N_2$ , para finalmente ser sometidos a un tratamiento a elevada

temperatura que pretende inducir una reorganización superficial que desvele la estructura de terrazas atómicas.

El proceso de recocido de los substratos tiene lugar en un horno tubular, sobre un soporte cerámico situado dentro de un tubo de cuarzo previamente limpiado y bajo un flujo de oxígeno constante de 0.5 l/min. Se alcanzan 900°C en una hora y se mantienen a esta temperatura durante 5h, para finalmente enfriarse hasta temperatura ambiente.

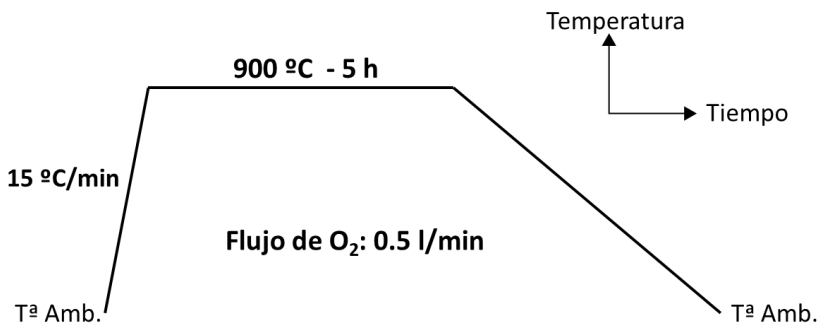


Figura AII.1 – Perfil tratamiento de substratos

A raíz de este tratamiento, la superficie del substrato se reordena, tanto por difusión como desorción de átomos, hasta alcanzar una estructura superficial energéticamente más favorable.

Para superficies adyacentes (001), la estructura de equilibrio muestra terrazas atómicas separadas por una altura de escalones de  $(n+1/2)a$ , donde  $a$  es el parámetro de red y  $n=1/2,1,3/2,2,\dots$ . La presencia de estos escalones se debe a una desalineación desde el plano (001) en el proceso de corte del monocristal, típicamente de ángulos  $\theta \sim 0.1^\circ - 0.2^\circ$ .

Como resultado, cuando la superficie (001) se reordena aparece esta morfología tipo escalera con estos escalones de altura de una celda unidad.

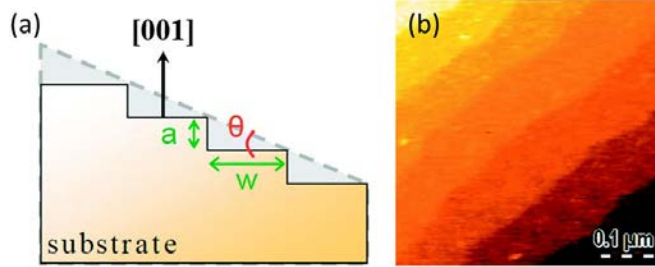


Figura AII.2: a) Esquema de la formación de escalones en superficies (001) como consecuencia de un ángulo de corte  $\theta$ . Los sustratos tratados (STO, LAO) muestran alturas de escalon superiores a una celda unidad y anchuras de escalon de  $\sim 100\text{-}150$  nm. Para una mejor visualización,  $\theta$  se ha exagerado. b) Imagen mediante AFM de la superficie de un sustrato de LAO donde se aprecian las terrazas cristalinas.

Estas terrazas cristalinas funcionan como zona de anclaje y nucleación cristalina del YBCO.

## A.II.2 Deposición de la disolución

El proceso de deposición se realiza en un *spin coater* situado dentro de una caja de guantes, la cual presenta una temperatura ( $\sim 20^\circ\text{C}$ ) y humedad ( $< 15\%$  h.r.) controladas. Se depositan  $14 \mu\text{l}$  de disolución utilizando microjeringa en el centro del sustrato previamente tratado y centrado en el plato rotatorio.

Las condiciones de deposición estándar son una velocidad angular de 6000 rpm, aceleración de  $6000 \text{ rpm}\cdot\text{s}^{-1}$  y un tiempo de giro de 2 minutos.

Con estas condiciones se espera obtener una capa depositada de un grosor aproximado de 1  $\mu\text{m}$ , que posteriormente dará lugar a una capa crecida de unos 250 nm (para el caso de la disolución estándar YBCO-TFA).

Una vez depositada la disolución, la muestra se seca durante 5-10 minutos en una placa calefactora a unos 60°C para evaporar parte del disolvente y minimizar la absorción de agua fuera de la caja de guantes. Después de este tiempo es rápidamente trasladada al horno de pirólisis.

### A.II.3 Pirólisis de la muestra

En esta etapa se elimina el exceso de disolvente que no se haya evaporado en la etapa anterior y se descompone la materia orgánica de la disolución precursora, dando lugar a una capa final de óxidos y oxifluoruros metálicos. Como consecuencia de esta eliminación de materia, se produce una importante reducción del volumen de la capa (aproximadamente un 60% del volumen inicial). Debido a las tensiones producidas en este punto es posible la aparición de grietas en las capas<sup>3</sup>.

Para la disolución estándar, el perfil térmico de pirólisis se describe en la Figura AII.3, para un flujo de oxígeno de 0,07 l/min.

La introducción de atmósfera húmeda se produce a la temperatura de 110°C con el objetivo de evitar la sublimación del  $\text{Cu}(\text{TFA})_2$ , altamente volátil. La entrada de atmósfera húmeda en el sistema tiene lugar mediante la inclusión de una rama paralela en el circuito de gases, utilizando dos burbujeadores como se aprecia en la Figura AII.4.

---

<sup>3</sup> Zalamova, K.; Roma, N.; Pomar, A.; Morlens, S.; Puig, T.; Gazquez, J.; Carrillo, A. E.; Sandiumenge, F.; Ricart, S.; Mestres, N.; Obradors, X. *Chemistry of Materials*. **2006**, *18*, 5897-5906

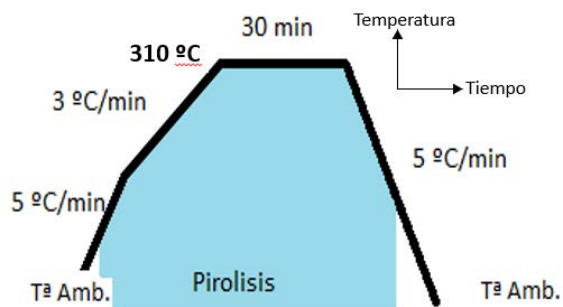


Figura All.3 – Perfil térmico para el proceso de pirólisis. En azul se indica la parte que transcurre bajo atmósfera húmeda

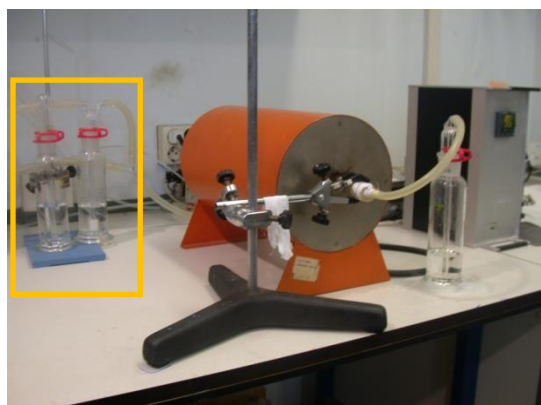
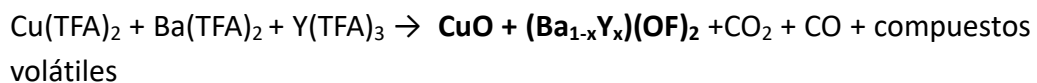


Figura All.4 – Imagen del horno tubular, sistema de circulación de gases y entrada de vapor de agua (en amarillo) para el proceso de pirólisis

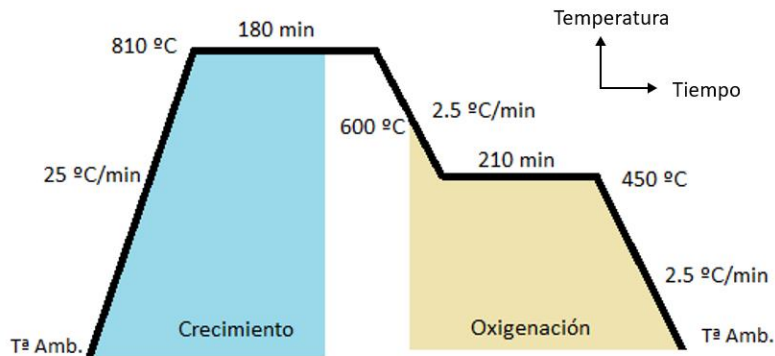
En esta etapa se produce la siguiente reacción de combustión:



## A.II.4 Etapa de nucleación y crecimiento cristalino

La capa de óxidos y oxifluoruros resultante del proceso anterior se somete a una segunda etapa a elevada temperatura para producir la estructura superconductor de YBCO.

El perfil térmico utilizado tanto en el proceso estándar como en gran parte de los experimentos de esta tesis es el mostrado en la Figura AII.5. Comprende una primera etapa correspondiente a la cristalización de la fase tetragonal del YBCO al alcanzar una temperatura de 810°C bajo una atmósfera mixta de N<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> (con flujos de 0.6 l/min y 1.2·10<sup>-4</sup> l/min respectivamente) y con un período de vapor de agua añadido.



*Figura AII.5* – Perfil térmico para la etapa de crecimiento cristalino del YBCO. En azul se indica la parte del proceso bajo atmósfera húmeda. En amarillo, la fase de oxigenación necesaria para obtener la estructura ortorrómbica superconductor

Una segunda etapa de oxigenación durante el descenso térmico es necesaria para obtener la estructura ortorrómbica del YBCO. Esta fase se produce bajo atmósfera seca de oxígeno en un flujo de 0.12 l/min, comenzando a 600°C y con una isoterma de 3.5 h a 450°C antes del descenso hasta temperatura ambiente.

## ANEXO III TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

### A.III.1 Caracterización de la disolución precursora

Las disoluciones químicas preparadas son sometidas a un análisis sistemático de diversos parámetros de control, los cuales son necesarios para garantizar su estabilidad y reproductibilidad. En la siguiente tabla (Tabla AIII.1) se muestran dichos parámetros junto a los valores promedio para el caso de la disolución estándar precursora de YBCO.

YBCO-TFA Estándar	
Parámetros	Valores promedio
Viscosidad dinámica (mPa·s)	3-5
Ángulo de contacto (°)	23
pH	2-3
Contenido en agua (%)	<1

*Tabla AIII.1* – Valores promedio para los diversos parámetros de control de las disoluciones precursoras. La concentración de metales es la suma de los tres cationes, y el análisis se realiza individualmente para cada uno. El ángulo de contacto se realiza sobre substratos de LAO (001)

Añadido a estos parámetros, las disoluciones precursoras también pueden ser caracterizadas mediante análisis termogravimétrico (ATG) para examinar su comportamiento de descomposición a elevada temperatura.

A continuación se describirán las diversas técnicas de análisis utilizadas para estas caracterizaciones.

En el caso de la disolución estándar, obtenida a partir de la mezcla de óxidos, la concentración final de metales puede variar sensiblemente respecto la esperada, produciéndose así alteraciones en la estequiometría de la disolución que puede afectar gravemente al aspecto de las capas crecidas. Para poder controlar estas variaciones o incluso verificar la pureza de las sales comerciales cuando sea necesario utilizarlas (como veremos más adelante) se utilizan una serie de métodos de titración clásicos.

- 1) La determinación del  $Y^{3+}$  se realiza mediante una complexometría, a partir de una titración utilizando una disolución estandarizada de EDTA 0.1 N en un medio de  $pH = 5$  (alcanzado usando una disolución tampón). Previamente es necesario el enmascaramiento del ion  $Cu^{2+}$  por complejación con tiourea, ya que a este  $pH$  puede complejar con el EDTA.

El valor de la titración viene marcado por un cambio de color de violeta a amarillo-anaranjado, utilizando naranja de xilenol como indicador.

- 2) La determinación del  $Ba^{2+}$  se consigue por un análisis gravimétrico del  $BaCrO_4$ , a partir de la precipitación de esta sal al reaccionar los iones de bario con una disolución de cromato potásico ( $K_2Cr_2O_7$ ) 0.025 M a  $pH = 5$ . El sólido amarillo precipitado es filtrado y secado en estufa hasta peso constante.
- 3) El análisis del  $Cu^{2+}$  se efectúa por una yodometría. Primero es necesaria la reducción del  $Cu^{2+}$  a  $Cu^+$  utilizando yoduro potásico en medio ácido (usando HCl 35%). Esta reacción redox produce la formación de  $I_2$ , el cual es titrado en una segunda fase utilizando una disolución estandarizada de tiosulfato sódico ( $Na_2S_2O_3$ ) 0.05 N. Cerca del punto de viraje, se añade almidón soluble al 0.5% hasta observar un cambio de color de violeta-pardo a blanco-amarillento.



Estos análisis se realizan por triplicado para asegurar un buen nivel de confianza y por tanto el volumen de muestra necesario para esta caracterización es de unos 20 ml de disolución.

#### A.III.1.2 Medidas de viscosidad dinámica

La viscosidad se describe como la resistencia a la deformación de un fluido, y se calcula como la relación existente entre el esfuerzo de cizalla y el gradiente de velocidad, siendo sus unidades  $[\eta] = [\text{Pa}\cdot\text{s}] = [\text{kg}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}]$ .

El equipo utilizado para realizar las medidas es un reómetro Haake RheoStress 600, de la marca Thermo Electron Corporation.

Se necesita 1 ml de muestra, la cual se deposita en el plato del instrumento y se le aplica una fuerza de torque con un disco giratorio durante 30 segundos, a una temperatura fijada en 20°C. Se registra la fuerza de torque necesaria para mantener la velocidad rotacional, obteniendo así el valor de esfuerzo de cizalla y el de viscosidad a través del software del propio equipo.

#### A.III.1.3 Medidas de ángulo de contacto

Las medidas de ángulo de contacto nos dan una idea de la capacidad de mojar de la disolución sobre nuestros sustratos. Una buena mojabilidad (ángulos de contacto bajos) nos dará capas más homogéneas y lisas, mientras que una mala mojabilidad (ángulos de contacto elevados) significará que la disolución no se extenderá correctamente sobre el sustrato o incluso no lo recubrirá completamente.

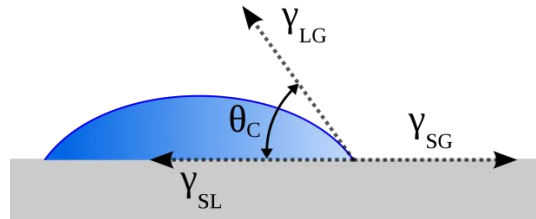


Figura AIII.1 – Esquema de una gota sobre una superficie plana y los diversos parámetros de tensión superficial ( $\gamma$ ) y el del ángulo de contacto ( $\theta_c$ )

El valor de ángulo de contacto viene dado por la Ecuación de Young, tal como se extrae de la imagen de la Figura AIII.1:

$$\gamma^{LG} \cdot \cos\theta_c = \gamma^{SG} - \gamma^{SL}$$

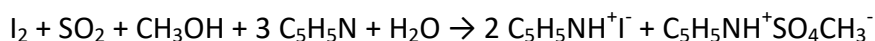
Las medidas han sido realizadas con un equipo KRÜSS Contact Angle Measuring System DSA 100, depositando de manera controlada 5 microlitros de disolución sobre un substrato tratado de LAO. Utilizando el software del equipo, es posible extraer el valor de ángulo de contacto a partir de una imagen adquirida justo al caer la gota sobre el substrato.

#### A.III.1.4 Valoración de la cantidad de agua por el método de Karl Fischer

El análisis de la cantidad de agua ha sido realizado por el método de Karl Fischer, utilizando un equipo Titrador Karl Fischer TitroMatic KF 1S, marca CRISON.

El equipo consta de un compartimento principal con la celda de valoración que contiene el ánodo de platino, el valorante (reactivo de Karl Fischer) y donde se añade el analito. El reactivo de Karl Fischer es un tipo de disolución estándar de yodo para la determinación de agua. Este reactivo está constituido por  $I_2$ , piridina y  $SO_2$  en proporción 1:3:10, disueltos en metanol anhidro.

El ánodo de platino genera I<sub>2</sub> cuando se proporciona corriente eléctrica al circuito. La reacción neta, como se muestra a continuación, es la oxidación de un mol de SO<sub>2</sub> por cada mol de I<sub>2</sub> consumido. Un mol de I<sub>2</sub> se consume por cada mol de H<sub>2</sub>O. En otras palabras, se consumen 2 moles de electrones por cada mol de agua.



El yodo se reduce a ion yoduro y el dióxido de azufre se oxida al complejo de ion sulfato. Para que tenga lugar la reacción es imprescindible la presencia de agua.

Se parte de una alícuota de 0.5 ml de disolución pesada en una jeringa, la cual se añade al medio de reacción, previamente acondicionado para eliminar el agua residual. Seguidamente se produce la titración hasta que el sistema elimina toda el agua que contiene la muestra.

En nuestro caso se observó que la presencia de cobre alteraba las medidas. Por ello, en nuestro grupo desarrollamos un proceso para poder realizar medidas de Karl Fischer teniendo en cuenta nuestra concentración de cobre. Así, para una concentración típica de este metal en nuestras disoluciones de 0.75M, era necesario aplicar un factor de corrección de 0.62% sobre el resultado final<sup>4</sup>.

---

<sup>4</sup> Calleja A., Ricart S, Palmer X, Luccas R F, Puig T and Obradors X 2009 *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **53** 347–52

### A.III.1.5 Análisis termogravimétricos

Estas técnicas permiten seguir la evolución de los gases liberados durante la descomposición, así como variaciones en peso en el material pirolizado. Estos estudios se realizaron mediante termogravimetría (TGA) y análisis térmicos diferenciales (DTA). Los equipos usados fueron dos: Termobalanza Mettler Toledo, modelo TGA 851 LF, con horno con resistencia de platino-rodio, con un peso máximo de 1 g y una resolución de 1  $\mu\text{g}$ . El segundo equipo es una termobalanza marca Netzch, modelo STA 449 F1 Jupiter, basado en horno de platino-rodio, con peso máximo de 5 g y con resolución de 0.025  $\mu\text{g}$ .

#### A.III.1.5.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)

Esta técnica instrumental mide la evolución en peso de una muestra sometida a un programa térmico bajo una atmósfera específica (tipo de gas y caudal).

Esta técnica permite detectar una gran variedad de procesos como una descomposición, sublimación, absorción, etc., pero no para otro tipo como transiciones de fase o fusión.

Suele constar de una microbalanza electrónica, horno con sensores de temperatura y controladores de atmósfera.

Los productos volátiles generados en esta técnica pueden ser analizados al instante mediante EGA (Evolved Gas Analysis). Se pueden aplicar diferentes métodos para esta detección, como Espectroscopia de Masas, Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), o Cromatografía de Gases.

#### A.III.1.5.2 Análisis Térmico Diferencial (DTA)

Esta técnica, a diferencia de la anterior, mide la evolución en la diferencia de temperatura entre una muestra y un material de referencia, ambos sometidos al mismo programa térmico. En este caso se puede detectar procesos como fusión o oxidación, al poder detectar procesos endotérmicos ( $\Delta H$  positivo) cuando la temperatura de la muestra sufre un retraso respecto la referencia,

o exotérmicos ( $\Delta H$  negativo) cuando aumenta la temperatura respecto la referencia.

### A.III.2 Caracterización de las capas

Una vez realizada la descomposición metalorgánica de las disoluciones precursoras sobre un substrato obtenemos una capa de óxidos, que será caracterizada superficial, estructural y magnéticamente con las técnicas siguientes.

#### A.III.2.1 Análisis superficial mediante microscopia óptica

Las capas pirolizadas son caracterizadas superficialmente mediante un análisis por microscopía óptica.

La microscopia óptica permite observar zonas concretas de una muestra magnificadas a través de lentes, utilizando una fuente de luz visible (longitud de onda de 400-700 nm), con lo que el límite de resolución de esta técnica se encuentra en los 200 nm.

El equipo usado fue un microscopio digital Leica DMC 100, con objetivos entre 2.5X y 100X.

#### A.III.2.2 Análisis superficial mediante microscopia electrónica de barrido (SEM)

Cuando es necesario caracterizar superficialmente una muestra con un detalle mucho mayor que el de un microscopio óptico, se recurre a la microscopia electrónica de barrido (SEM).

Mediante SEM es posible analizar la superficie de las capas con magnificaciones entre 10 y 100000 aumentos, pudiendo extraer información

interesante como el tamaño de grano, porosidad, inhomogeneidades en la distribución de partículas, etc.

El fundamento de esta técnica es el siguiente: Un haz de electrones con alta energía (electrones primarios) se centra sobre una muestra situada en una cámara de vacío. Como resultado de este bombardeo, los electrones impactados son desplazados, dando lugar a dos tipos de electrones producidos como consecuencia de la interacción del haz primario y la muestra: electrones retrodispersados (BSE) y electrones secundarios (SE). Los primeros presentan una energía similar a la del haz primario ( $\sim 50$  eV) y aportan información sobre la composición química de la muestra, ya que su energía depende del número atómico del espécimen. Por otro lado, los electrones secundarios tienen menor energía ( $\sim 20$  eV) y aportan información sobre la topografía superficial. Ambos tipos de electrones son recogidos en un detector y convertidos en una señal. Para obtener la imagen de SEM, el haz de electrones atraviesa la superficie de la muestra. Este haz puede llegar a centrarse en zonas de diámetros cercanos a 10 nm. Este sistema tiene un límite de resolución de 0.2 nm aproximadamente.

### Volumen de interacción

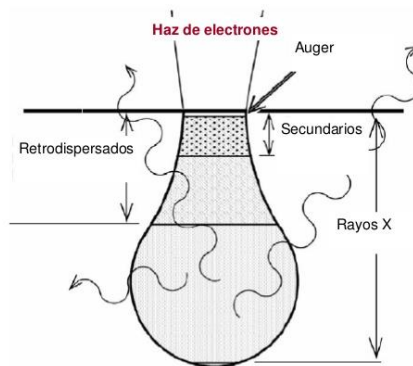


Figura AIII.2 - Interacción entre el haz de electrones y la materia, donde se pueden apreciar los diferentes tipos de partículas que se pueden generar

Pese a la gran profundidad de penetración del haz primario incidente, los electrones re-emitidos (BSE y SE) provienen de una profundidad en torno a 50 nm - 0.5  $\mu\text{m}$  según la densidad del material. Las propiedades superficiales que son posibles de analizar en este rango incluyen separación de fases, morfología de los cristales, precipitados y poros.

A parte de estos electrones, se emiten rayos X característicos de la muestra que aportan información composicional al analizarse en un espectrómetro.

El equipo utilizado en el ICMA B es un SEM QUANTA FEI, modelo 200 FEG-ESEM, el cual permite análisis de electrones retrodispersados, secundarios, y análisis elemental mediante espectroscopia de energías dispersadas de rayos X (EDAX, *energy dispersive X-ray diffraction*). Hemos trabajado generalmente en alto vacío, con un voltaje de 20 kV. Un requisito para realizar análisis mediante SEM es que la muestra sea conductora; cuando no es el caso, se recubre la muestra con una fina capa de plata u otro metal conductor o se usa un método de bajo vacío.

### A.III.2.3 Análisis estructural mediante difracción de rayos X (DRX y GADDS)

La Difracción de Rayos X nos da una importante información de la estructura cristalina de las muestras, identificación de fases o la orientación de los granos cristalinos, entre otros aspectos.

Su fundamento se basa en el uso de rayos X donde la longitud de onda de los haces es del mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas en el sólido (en una escala de Armstrongs).

Cuando estos haces monocromáticos de rayos X inciden sobre una muestra cristalina, se dispersarán con la misma longitud de onda que el haz incidente (dispersión coherente). Un haz difractado puede ser definido como un haz compuesto por una multitud de rayos dispersado mutuamente reforzados (interferencia constructiva). Para ello necesitan estar en fase. Dos rayos dispersados están en fase si la diferencia entre sus recorridos es igual a la

integral de un número  $n$  de longitudes de onda, desde donde se deriva la Ley de Bragg.

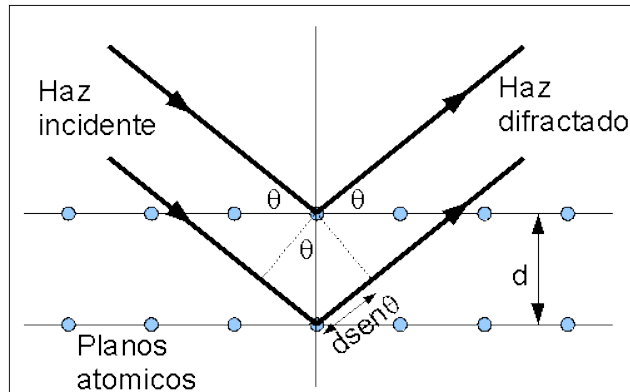


Figura AIII.3 - Difracción de haces en un cristal

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin 2\theta$$

Ecuación correspondiente a la Ley de Bragg

donde  $d_{hkl}$  es la distancia entre planos atómicos en el cristal,  $\theta$  es el ángulo entre el haz incidente y la superficie del plano y  $n$  es llamado el orden de reflexión.

La difracción solo tendrá lugar si la normal respecto los planos atómicos está bisectando el ángulo entre el haz incidente y el dispersado.

El número, disposición e intensidad de los picos de Bragg (o reflexiones) en un patrón de difracción dependen principalmente de la simetría y tamaño de la celda unidad, la ordenación de átomos en su interior y de la naturaleza y longitud de onda de la radiación utilizada. Además, la intensidad puede verse afectada por la distribución de orientaciones de los dominios de difracción coherente dentro de la muestra. Variando el ángulo de incidencia se obtiene un patrón de difracción que es característico de cada especie cristalina.



En el caso de polvo, la orientación aleatoria de los cristales asegura que cualquiera que sea el ángulo del haz incidente, se tendrá siempre la misma fracción de volumen de cristales cumpliendo así la condición de Bragg.

Además, para muestras en polvo, la difracción de diferentes conjuntos de planos siempre ocurrirá mostrando los picos de difracción claramente en un patrón  $\theta/2\theta$ . Los efectos de textura se reconocen en ese patrón de  $\theta/2\theta$  por el aumento de ciertos picos de Bragg ( $I_{hkl}$ ) y la reducción o ausencia de otros al compararse con un patrón de polvo.

En particular, en muestras altamente orientadas como monocristales o capas delgadas epitaxiales, solo ciertos planos hkl presentan condiciones de difracción y por tanto el patrón de difracción exhibe solo una familia de planos.

#### - Difracción de Rayos X Bidimensional (XRD<sup>2</sup>)

Para poder tener una mejor información de la textura de las muestras (la orientación de los planos cristalinos) no basta con un análisis simple  $\theta/2\theta$ . Es necesario tener en cuenta todos los posibles planos de difracción (a parte de aquellos paralelos a la superficie de la capa), en especial para la orientación fuera del plano. Esto se consigue rotando la muestra en un goniómetro GADDS (General Area Detector Diffraction System)(Figura AIII.4). La orientación de cada grano cristalino individual se define por un set de ejes ortogonales fijados en ese grano cristalino y referenciado respecto a un sistema de coordenadas externo. En capas delgadas, el sistema externo se toma como las direcciones cristalográficas del plano del sustrato.

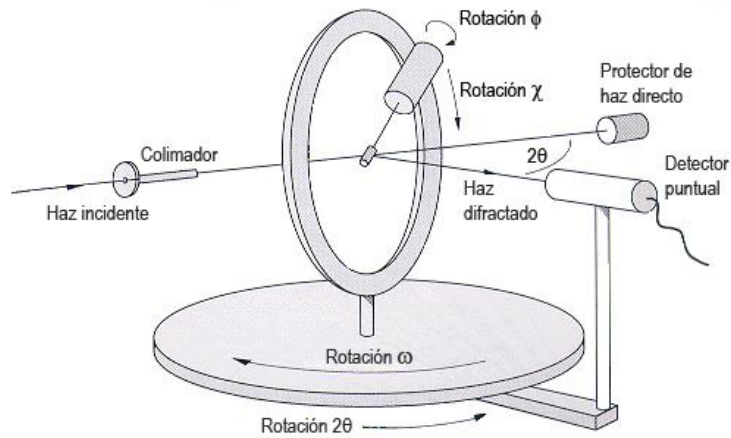


Figura AIII.4 - Goniómetro para análisis de texturas mediante DRX

Se han utilizado dos Difractómetros para los análisis de DRX:

- uno marca Rigaku, modelo Rotaflex RU-200B, donde el tubo de RX es un ánodo rotatorio de Cu ( $\lambda(\text{CuK}\alpha_1) = 1.540598 \text{ \AA}$ ) ( $\lambda(\text{CuK}\alpha_2) = 1.544418 \text{ \AA}$ ).
- Un SIEMENS, modelo D-5000 donde el tubo de RX es un tubo cerámico, con ánodo de Cu ( $\lambda(\text{CuK}\alpha_1) = 1.540560 \text{ \AA}$ ) ( $\lambda(\text{CuK}\alpha_2) = 1.544390 \text{ \AA}$ ).

Para los análisis de GADDS se ha utilizado un Difractómetro Bruker-AXS, modelo D8 Advance, donde el tubo de RX es un KFL Cu 2K ( $\lambda(\text{CuK}\alpha) = 1.54180 \text{ \AA}$ ).

#### A.III.2.4 Medida de grosor mediante Perfilometría

La perfilometría permite escanear la superficie de una muestra y obtener información como la topografía, rugosidad o incluso el grosor (si se ha realizado previamente un escalón).

Existen múltiples tipos de técnicas de perfilometría, generalmente divididas en dos tipos, las de modo contacto y las de no contacto.

Entre los perfilómetros basados en modo contacto se encuentran los que utilizan microscopía de fuerzas atómicas, los microscopios de efecto túnel y los perfilómetros de punta (perfilómetros mecánicos). Estos últimos son los utilizados en esta Tesis, donde una punta de diamante se mueve verticalmente sobre la muestra mientras recorre su superficie. Se aplica una fuerza constante entre 5 y 20 mN entre la superficie de la muestra y la propia sonda, y el movimiento vertical detectado, el cual se encuentra entre los 10 nm y 1 mm, genera una señal analógica que es posteriormente digitalizada.

Los perfilómetros basados en técnicas de no contacto suelen estar basados en métodos ópticos, como interferometría, proyección de patrones o detección de foco.

En nuestro caso, la medida de grosores mediante esta técnica resulta en una medida destructiva de la muestra, ya que previamente es necesario atacar la muestra para poder realizar un escalón, es decir, mantener en una zona de la muestra la capa intacta, mientras en otra zona la capa se destruye quedando solo el substrato descubierto.

Este proceso es muy delicado y se hace recubriendo la zona que queremos preservar con una resina epoxi, la cual se deja secar durante una noche. Posteriormente, se sumergirá la muestra en ácido ortofosfórico diluido 1:20 en agua destilada durante varios minutos, hasta que se observa la total desaparición de la capa de material en la zona no protegida. Seguidamente la muestra se lava en agua para eliminar restos de ácido y se sumerge en

acetona para eliminar la resina, descubriendo así la zona protegida. Finalmente se lava en metanol anhidro, y se seca la capa utilizando nitrógeno a presión.

El grosor de las capas se ha medido mediante el uso de un perfilómetro Nanopics 2100.

### A.III.2.5 Medidas magnéticas y de propiedades superconductoras

La caracterización de las propiedades superconductoras de las capas se ha realizado en los servicios técnicos del ICMAB mediante el uso de un magnetómetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*) marca Quantum Design, modelo MPMS XL-7T.

Estos instrumentos permiten realizar medidas no invasivas y de elevada sensibilidad del momento magnético de una muestra, a partir de las cuales extraer la información de magnetización y susceptibilidad magnética.

Un magnetómetro SQUID consiste en un detector y un control de temperatura. El sistema detector está formado por una serie de bobinas superconductoras que generan elevados campos magnéticos. La muestra se sitúa dentro de la bobina y es sometida a campos magnéticos uniformes paralelos a su eje *c*.

Durante la medida, la muestra se mueve a lo largo de la bobina. Como resultado, una corriente proporcional a la variación de flujo magnético es inducida en ella. Esta señal es amplificada por el sensor del SQUID, que actúa como un conversor corriente-voltaje muy sensible y que permite detectar variaciones de voltaje proporcionales a la magnetización de la muestra.

Este sensor permite detectar momentos magnéticos de la escala de  $10^{-9} \text{ A}\cdot\text{m}^2$  ( $10^{-6} \text{ emu}$ ).

Todo el sistema está situado dentro de un criostato de helio, que permite refrigerar la bobina superconductora y realizar las medidas entre 4K y temperatura ambiente.

La densidad de corriente magnética se calcula a partir del modelo de Bean<sup>5</sup>, siendo necesario conocer el grosor de la muestra para un correcto cálculo de este parámetro.

#### A.III.2.6 Análisis mediante FIB

Se han realizados diversos análisis mediante la técnica de Focused Ion Beam (FIB), la cual permite obtener imágenes en una sección de la muestra, con lo que se adquiere información sobre la estructura de las capas, nucleación sobre el sustrato, reactividad entre distintas capas, defectos internos, porosidad, grosor, etc.

El FIB utiliza un haz de iones de galio (Ga<sup>+</sup>) para formar una imagen superficial de la muestra de manera similar al haz de electrones de un SEM. A diferencia de éste, cuando el haz primario de iones de galio choca con la superficie de la muestra, salpican átomos neutros o iones secundarios, además de producir electrones secundarios. El haz primario de iones de Ga<sup>+</sup> escanea la superficie a estudiar, mientras los iones salpicados o los electrones secundarios producidos son recolectados para formar una imagen de la superficie. Cuanto mayor sea la corriente del haz primario, más material es salpicado desde la superficie. Por tanto, para obtener imágenes se utilizan haces de corrientes mas bajas, mientras que las corrientes más elevadas se usan para remover material de la superficie de la muestra (por ejemplo, para obtener una sección transversal de una zona concreta). El FIB se ha utilizado en este trabajo para obtener estas secciones transversales de las capas internas de las muestras, que posteriormente se han analizado con SEM o TEM.

El equipo utilizado ha sido un FIB de haz dual Zeiss 1560XB situado en el Centro Nacional de Microelectrónica (CNM).

---

<sup>5</sup> C. P. Bean, Rev. Mod. Phys. **36**, 31 (1964).

