

# Capítulo 3

## Proceso Experimental

El proceso experimental para la fabricación de capas superconductoras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  mediante Descomposición Organometálica (*Metal-Organic Decomposition*, MOD) se basa en la homogeneidad inherente a una solución líquida de sales, donde el tamaño de las partículas del soluto es generalmente el de la molécula o menor. Al gelificar se *congela*<sup>a</sup> la situación de las partículas en el seno de la capa. Posteriormente, la descomposición de la materia orgánica a una temperatura de entre 300 y 400°C en una atmósfera oxidante, permite obtener partículas nanométricas del óxido de los metales procedentes de las sales anteriormente disueltas. A partir de aquí, nos encontramos en la misma situación que resultaría si los óxidos de los diferentes metales que forman el compuesto que se quiere obtener, se hubieran adquirido por separado, mezclado y molturado hasta niveles nanométricos de una forma muy íntima, proceso éste dificultoso y de necesaria aplicación de costosos molinos.

### 3.1. Síntesis de capas superconductoras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ por Sol-Gel

Para la fabricación de una capa de un óxido convencional mediante una vía húmeda como es el método Sol-Gel, se necesita un dispositivo experimental bastante sencillo. Sin embargo, éste se complica cuando se pretende obtener una lámina de superconductor de buena calidad, debido a que es necesaria una textura biaxial, ya que desgraciadamente la superconductividad en el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  es una propiedad con una sensibilidad extrema a cualquier defecto de orientación estructural, estequiométrico, impurezas, etc. Para ello el máximo control sobre todas las condiciones de trabajo es fundamental.

---

<sup>a</sup>Nota del Autor: Hablamos de congelar en sentido metafórico al referirnos a que el gel refleja el estado de la mezcla en su estado líquido, y por lo tanto homogéneo.

### 3.1. Síntesis de capas superconductoras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ por Sol-Gel

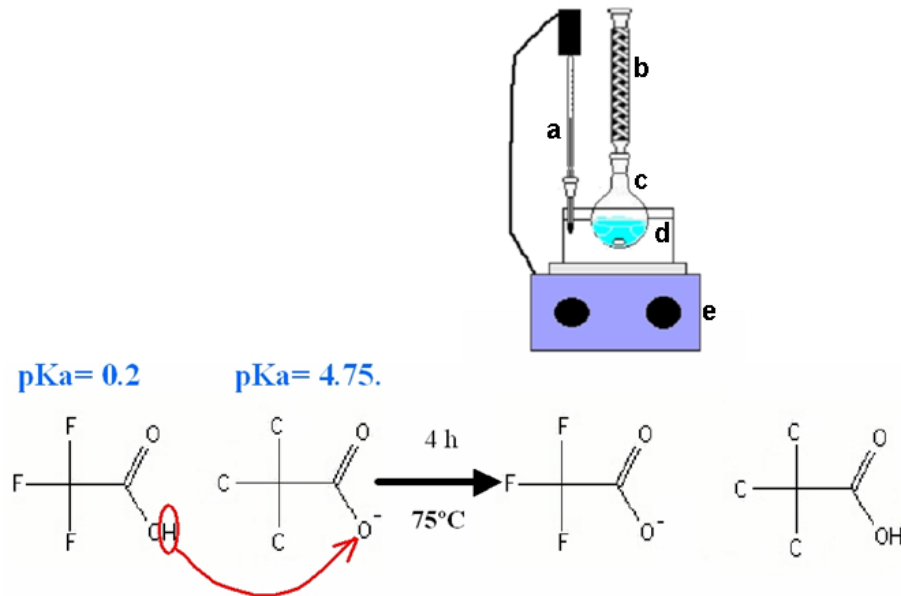


Figura 3.1: Esquema de la reacción ácido-base para la formación de los trifluoroacetatos de Y, Ba y Cu. a-Termostato, b-Refrigerante, c-Balón de 250 ml, d-Baño de polietilenglicol 200, e-Agitador magnético con control de la temperatura.

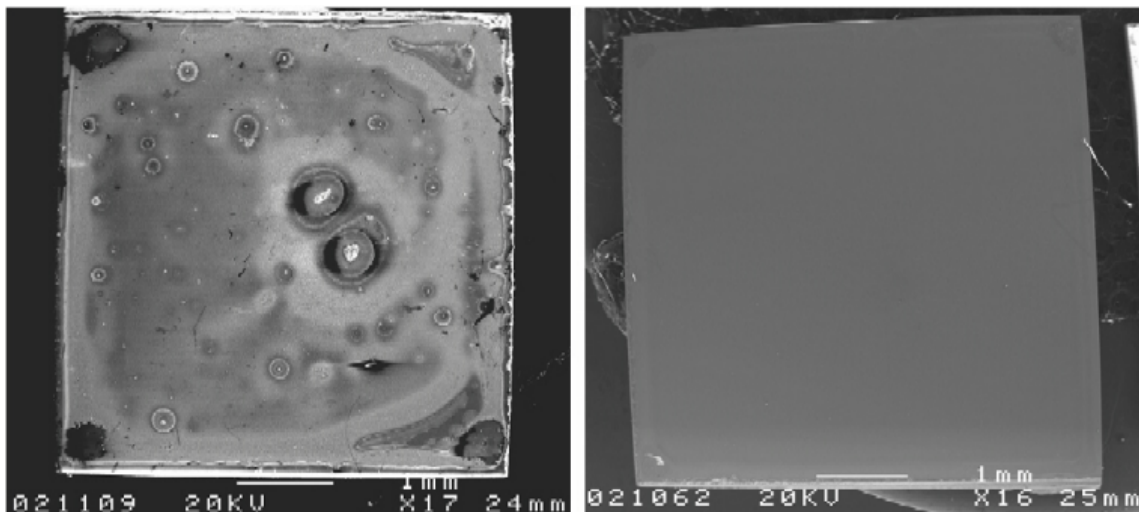


Figura 3.2: Micrografías obtenidas por SEM de: a) una muestra sin previo filtrado de la solución precursora y b) una muestra fabricada con una solución filtrada.

El proceso se divide en varias etapas:

- Síntesis de la solución precursora
- Depósito del gel

### 3. Proceso Experimental

- Pirólisis
- Tratamiento térmico a alta temperatura
- Oxigenación

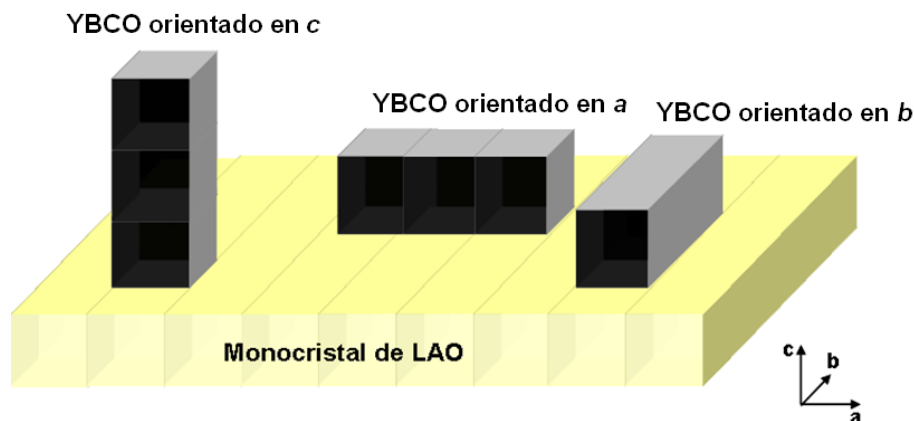
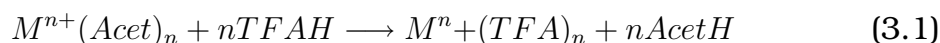


Figura 3.3: Esquema de tres orientaciones posibles de los granos de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sobre un monocristal de  $\text{LaAlO}_3$ . Mientras la primera orientado en  $c$  sería la deseada, las dos segundas se han de evitar.

#### 3.1.1. Síntesis de la solución precursora

##### Solución precursora vía acetatos de Y, Ba y Cu

Para la elaboración de una solución de trifluoroacetatos de itrio, bario y cobre, McIntyre et al. [?] desarrollaron un método de bajo coste, que consiste en disolver una cantidad estequiométrica de acetatos de dichos elementos en una solución acuosa con un 25% de ácido trifluoroacético. Para ello y para una mejor homogeneización de la solución, es útil aplicar un reflujo a  $75^\circ\text{C}$  durante 4 horas. Se consigue así un mejor rendimiento en la reacción ácido-base:



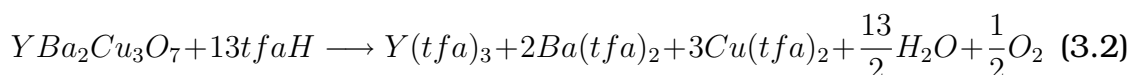
La alta temperatura activa térmicamente la reacción (figura 3.1). Ésta se efectúa a la temperatura de ebullición del ácido trifluoroacético ( $72^\circ\text{C}$  aproximadamente). Por otro lado, al usar un refrigerante se evita la evaporación y la pérdida de éste. Se trabaja en todo momento a volumen constante ya que hay retorno del solvente al balón donde se encuentra la solución precursora. Se obtiene al final una solución de color azul de

tonalidad variante en función de la concentración de metales. En particular, de la sal de cobre y de las moléculas a las cuales puede estar coordinado el itrio [?].

Esta solución es seguidamente sometida a un proceso de evaporación y secado a  $110^\circ\text{C}$  hasta obtener un gel azul de aspecto vítreo, con el objetivo de lograr una solución adecuada para el depósito por centrifugado (*Spin-Coating*). Se redisuelve el gel en un volumen adecuado de metanol para obtener la concentración de metales deseada. En este trabajo se han obtenido los mejores resultados utilizando una concentración medida por ICP de  $1.45 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  en suma de metales, y una estequiometría Y:Ba:Cu de 1:2:3. Es recomendable para evitar la contaminación debido al polvo de la atmósfera del laboratorio, pasarla por un filtro de teflón con un tamaño de poro de  $0.45 \mu\text{m}$ . Consecuentemente, se obtiene una limpieza en la solución precursora, que se traduce en una mejora de las propiedades superconductoras, ya que se evitan inhomogeneidades en el crecimiento (figura 3.2).

#### **Solución precursora vía ataque de un $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ comercial.**

Otro método más directo, pero no por ello menos efectivo, para la fabricación de una solución precursora de trifluoroacetatos de itrio, bario y cobre, consiste en el ataque de un  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  comercial como el de *Solvay* con una pureza superior al 99.9%. Con ello se consigue una solución con una estequiometría (1:2:3) que contiene una cierta cantidad de agua en la solución debido a la reacción:



Con este proceso no es posible variar la estequiometría de los componentes a voluntad, ya que viene fijada por el óxido comercial. La aplicación industrial de este método vendría limitada por el precio del  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  en polvo. Es por lo tanto un buen método para desarrollar soluciones precursoras a escala de laboratorio.

Para la fabricación de una solución 1.5 M en suma de metales Y, Ba y Cu es necesario atacar en un balón de suficiente volumen el peso requerido de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  con un exceso de ácido trifluoroacético. Para ello es necesario una agitación vigorosa y calor ( $40^\circ\text{C}$ ). Una vez disuelto el polvo, la mezcla se somete a una evaporación hasta completa sequedad mediante una bomba de vacío. Se colocan un mínimo de 3 trampas de condensación con nitrógeno líquido para evitar el pase del ácido trifluoroacético a la bomba, debido a la alta volatilidad de éste. Seguidamente el sólido se redisuelve en metanol seco. La solución se traspasa a un matraz aforado

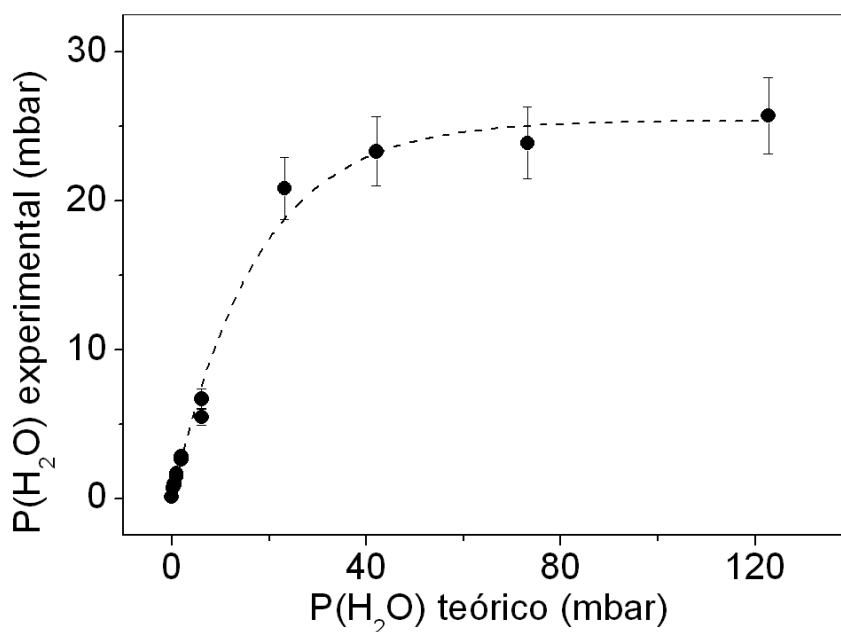


Figura 3.4: Calibración de la humedad experimental en el reactor respecto a la humedad teórica calculada usando la expresión empírica  $P(\text{H}_2\text{O}) = (1.0007 + 0.00000346P) \cdot 6.1121e^{\frac{17.502T_{dp}}{240.97+T_{dp}}}$  donde la  $P(\text{H}_2\text{O})$  se encuentra en mbar,  $P$  es la presión total del sistema en mbar y  $T_{dp}$  es la temperatura de rocío (100% RH.) [?].

y se enrasa con metanol seco hasta conseguir la concentración deseada. Para su correcta manipulación y almacenaje, la solución precursora se filtra con un filtro de teflon de poro no mayor a  $0.45\mu\text{m}$  y se almacena en viales con *septum* para poder utilizar una jeringa de vidrio, sin temor a que la humedad de la atmósfera estropee la solución. Análogamente, la solución de partida ha sido de  $1.5\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  en suma de metales, y una estequiometría Y:Ba:Cu de 1:2:3.

#### 3.1.2. Depósito del gel

El depósito se realiza mediante el centrifugado de  $14\mu\text{l}$  de solución precursora de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sobre un sustrato lo menos rugoso posible, usando una micro-jeringa de vidrio *pyrex* marca *Hamilton*, para inyección sobre columnas capilares con juntas de teflón. En este trabajo se ha utilizado una aceleración de  $2500\text{rpm} \cdot \text{s}^{-1}$  y una velocidad de 5000 rpm. Es muy importante tener controlada la humedad del laboratorio, debido a que una humedad absoluta superior a los 10 gramos de agua por metro cúbico ( $H_{\text{absoluta}} \sim 1\%$ ) resulta catastrófica en la formación de geles a partir

de TFA. A humedades superiores, la capa se ve afectada hasta tal punto que en un breve intervalo de tiempo es capaz de licuar.

Se ha estudiado el depósito del gel sobre sustratos cerámicos monocristalinos con el objetivo de optimizar el proceso. Se han seleccionado dos sustratos con un parámetro de celda similar al  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$  en su fase tetragonal ( $a= 3.85 \text{ \AA}$ ) como son el  $\text{LaAlO}_3$  (LAO) y el  $\text{SrTiO}_3$  (STO) que poseen un parámetro de celda de 3.79 y 3.91  $\text{ \AA}$ , respectivamente. Además su reactividad química con el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  es poca por lo que son los sustratos ideales para el estudio del método, antes de trasladar el proceso a las cintas metálicas texturadas. En la figura 3.3 se muestran las tres posibles orientaciones del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  de la que sólo la que muestra los granos orientados en el eje  $c$  es la deseada, siendo muy negativa la de los granos orientados en los ejes  $a$  y  $b$ . Los granos orientados en la dirección  $c$  son aquellos granos cuyo eje  $c$  se encuentra paralelo a la dirección [001] del sustrato o cuyos planos superconductores son paralelos al plano (001). Análogamente, los planos no deseados, orientados en  $a$  o  $b$  serían aquellos cuya dirección  $c$  es paralela a las direcciones [100] y [010] respectivamente, o cuyos planos superconductores son paralelos a los planos (100) y (010) respectivamente.

Cuadro 3.1: Calibración de la  $P(\text{H}_2\text{O})$  a partir de la temperatura del baño.

Temperatura del burbujeador ( $^{\circ} \text{C}$ )	0	10	20	30	40	50
$P(\text{H}_2\text{O})$ teórica(mbar)	6	12	23	42	74	124
$P(\text{H}_2\text{O})$ medida (mbar)	7	10	21	23	24	26

#### 3.1.3. Pirólisis

Una vez formado el gel precursor, se piroliza la capa en un horno preparado para este efecto. La capa es sometida a un régimen de temperaturas particular hasta  $400^{\circ}\text{C}$  (figura 3.5) en el cual, la rampa lenta se sitúa en el rango de temperaturas donde existe la pérdida de peso mayoritario [?, ?]. Dicha rampa debe ser gradual y sosegada para evitar pérdidas, debido a la descomposición de la materia orgánica en diferentes subproductos de reacción como  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CF}_3\text{CO-O-OCCF}_3$  y otros subproductos secundarios [?]. También es importante que durante el proceso de descomposición de la materia orgánica, la rampa de temperaturas no sea excesivamente brusca, ya que es posible formar grietas que fragmenten la capa [?, ?]. Se ha de tener en cuenta que en este tramo, la capa pierde aproximadamente un 85% de su masa [?].

Es de principal requerimiento el uso de una atmósfera controlada, ya que la cantidad de oxígeno del horno tiene una influencia directa en la

### 3. Proceso Experimental

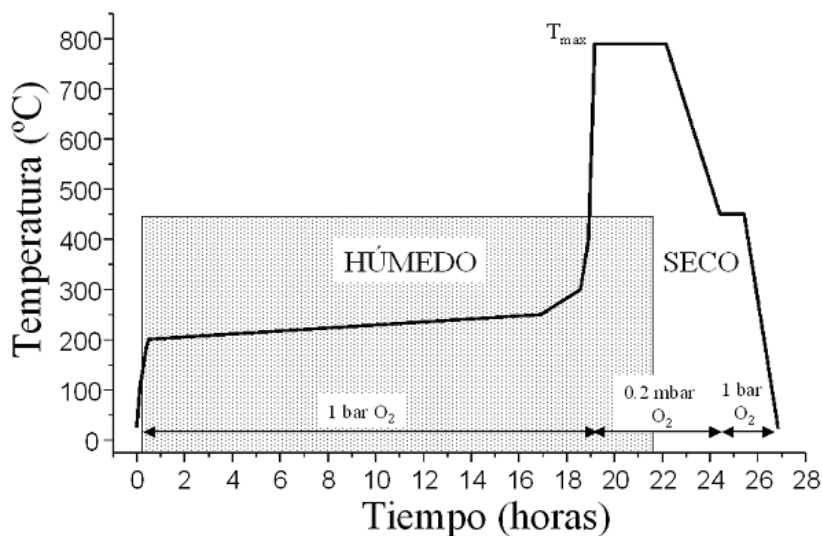


Figura 3.5: Perfil térmico del proceso de obtención de una capa de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  por MOD.

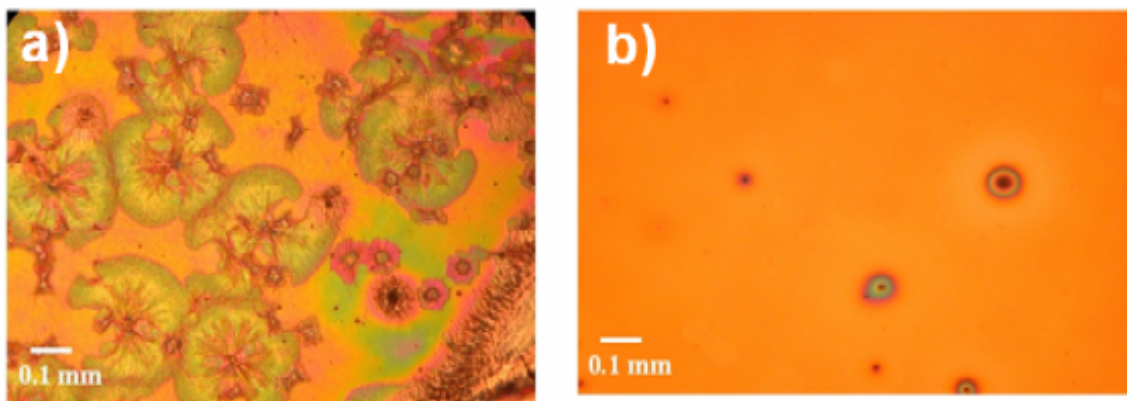


Figura 3.6: Fotografías realizadas mediante microscopía óptica, en la que se aprecia en a) una capa tratada a una velocidad de  $60^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$  de velocidad en  $\text{O}_2$  puro, mientras que en b) la capa está pirolizada con una rampa lenta de  $3^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$  igualmente en  $\text{O}_2$  puro.

calidad de la capa [?, ?]. En este trabajo se ha comprobado como una atmósfera de oxígeno puro, combinado con una rampa de temperaturas excesivamente rápida tiene efectos catastróficos en la capa, mientras que usando una rampa lo suficientemente lenta se consiguen resultados ópti-

### 3.1. Síntesis de capas superconductoras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ por Sol-Gel

mos. En la muestra a) de la figura 3.6 se pueden apreciar heterogeneidades con forma estrellada, debido a una descomposición excesivamente violenta. Este fenómeno está activado por el oxígeno y por consiguiente, se puede minimizar bajando la concentración de éste, opción que se encuentra todavía en estudio [?].

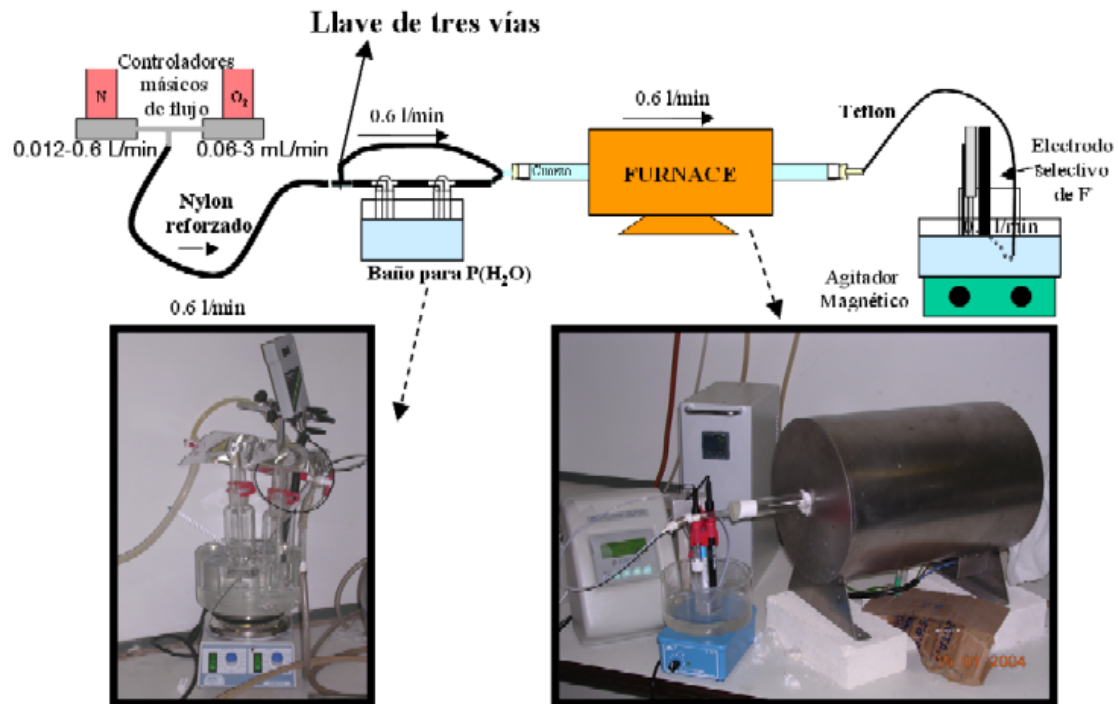


Figura 3.7: Esquema estándar del dispositivo experimental para la fabricación de una capa superconductora de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  por MOD. Nótese que para el proceso de pirólisis hay que cambiar el nitrógeno del controlador máscico de flujo de rango 0.012-06 L/min por oxígeno.

La pirólisis no es un proceso trivial. El conocimiento de las propiedades físico-químicas de los compuestos que se sintetizan son de gran importancia. McIntyre *et al.* [?] comprobaron que al realizar una pirólisis en  $\text{O}_2$  seco obtenían una pérdida total de cobre en la estequiometría del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  debido a la alta volatilidad del correspondiente trifluoroacetato. La solución fue añadir una cierta presión de vapor de agua. El vapor de agua actúa como componente hidrolizante y substituye uno de los ligandos TFA por uno hidroxilo. Se acaba obteniendo el hidroxotrifluoroacetato de cobre que descompone antes de sublimar.



En este trabajo se ha utilizado una  $P(O_2)$  de 1 bar y una  $P(H_2O)$  de 24 mbar (ver tabla 3.1). Dicha humedad se consigue haciendo pasar el gas por unos frascos lavadores dotados de una placa porosa en su parte inferior interna, para dividir el gas en pequeñas gotas, aumentando así la superficie de contacto con el agua y obtener una mayor efectividad en la saturación del gas (figura 3.7).

#### 3.1.4. Tratamiento térmico a alta temperatura

Una vez pirolizada la capa precursora, se somete a un tratamiento térmico para conseguir la formación de la fase  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ <sup>b</sup>. Este tratamiento consiste en una subida rápida hasta la temperatura máxima seguida de una isoterma. Finalmente, se realiza un enfriamiento lento para evitar grietas, inhomogeneidades y defectos no deseados.

La rampa de calentamiento y la isoterma se realizan con una  $P(H_2O)$  constante. Es conocido que el agua reacciona provocando la descomposición del  $BaF_2$  y junto con los correspondientes precursores es posible la obtención de  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$ .

Finalmente se procede a la interrupción de la atmósfera húmeda para dar paso a una de iguales características, pero totalmente seca durante 30 minutos, asegurando un proceso de deshidratación y sinterización de la superficie satisfactorio tal y como comprobaron Feenstra *et al* [?]. En este trabajo se ha utilizado 0.2 mbar de  $O_2$ , ya que con ello se consigue que a una temperatura de entre 700 y 800°C, las condiciones de oxidación son suficientemente bajas para posibilitar el proceso sobre ciertos metales texturados y aleaciones como el acero inoxidable, al mismo tiempo que sea factible la formación y crecimiento de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  epitaxial. Además, el flujo del gas ha sido el que permiten los controladores máscicos de flujo utilizados (*Bronkhorst High-Tech*) para realizar la mezcla con un rango de 0.012 a 0.6  $L \cdot min^{-1}$  para el  $N_2$  y de entre 0.006 y 0.03  $L \cdot min^{-1}$  para el  $O_2$ . Se ha utilizado como reactor un tubo de cuarzo de 23 mm de diámetro por lo que la superficie de la sección es:

$$A_{tubo} = \pi r^2 = \pi(11.5 \cdot 10^{-3})^2 m^2 = 4.15 \cdot 10^{-4} m^2 \quad (3.3)$$

Por lo tanto :

$$1L \cdot min^{-1} = 1dm^3 \cdot min^{-1} = 1.67 \cdot 10^{-5} m^3 \cdot s^{-1} \quad (3.4)$$

Así pues, se puede obtener fácilmente la velocidad del flujo lineal dividiendo el flujo volumétrico por la sección del tubo y por consiguiente,

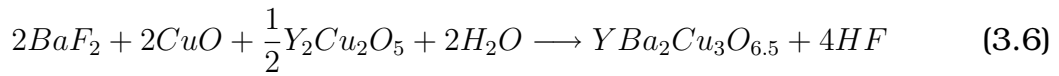
---

<sup>b</sup>El proceso de pirólisis y crecimiento del  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  se ha realizado en este trabajo por separado. Sin embargo es posible realizarlos en continuo con el mismo dispositivo experimental visto en la figura 3.7.

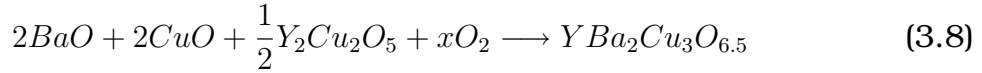
obtener el siguiente valor para un tubo de diámetro interno constante de 23 mm.

$$1L \cdot \text{min}^{-1} = \frac{1.67 \cdot 10^{-5} m^3 \cdot s^{-1}}{4.15 \cdot 10^{-4} m^2} = 0.04 m \cdot s^{-1} \quad (3.5)$$

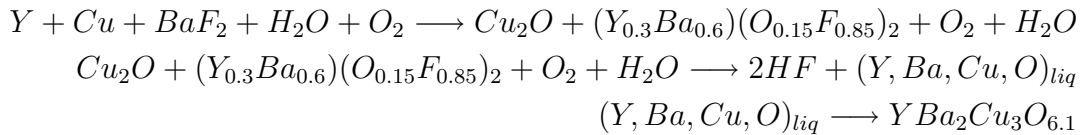
La reacción de descomposición del  $BaF_2$  ha creado una controversia ampliamente debatida. En la bibliografía existen dos mecanismos propuestos: El primero es el que defienden Smith *et al.* [?] el cual propone que una mezcla de precursores nanocrystalinos resultado de la pirólisis y formada por  $BaF_2$ ,  $CuO$  y una fase binaria de  $Y_2Cu_2O_5$ , reacciona con el vapor de agua formando la fase tetragonal  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$  y generando  $HF$  como subproducto según la siguiente reacción:



El segundo mecanismo es el propuesto por Araki *et al.* [?, ?], quienes proponen que esta reacción es la suma de dos etapas, de las cuales es la descomposición del  $BaF_2$  en  $BaO$  la etapa limitante de la velocidad.



Por otra parte Solovyov *et al.* [?, ?] propusieron otra vía, esta vez para el método de co-evaporación térmica, en la que se parte de una mezcla post-depósito formada por nanocrystalinos de  $Cu_2O$  rodeada de una matriz amorfa de  $(Y_{0.3}Ba_{0.6})(O_{0.15}F_{0.85})_2$ . Este oxifluoruro, descompone dando  $HF$  y un precursor amorfo que contiene Y, Ba, Cu y O que posteriormente cristaliza en la fase tetragonal  $YBa_2Cu_3O_{6.1}$  tal como orienta el siguiente mecanismo aproximado, sin igualar por los autores:



Posteriormente Araki *et al.* encontraron evidencias que les permitieron enfocar sus estudios hacia una ligera variación de su mecanismo. En este caso utilizando el método Sol-Gel por TFA, encontró que después de la pirólisis se obtenían nanocrystalinos de  $CuO$  a diferencia de los estudios de V.F. Solovyov *et al.* que obtenían  $Cu_2O$ . Estos nanocrystalinos de  $CuO$  se

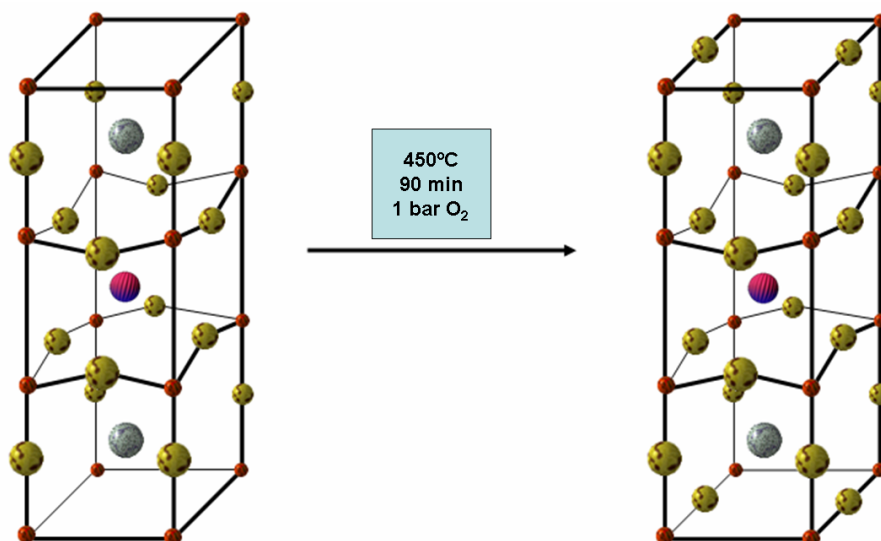
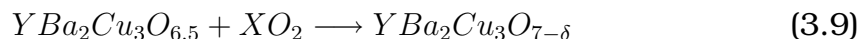


Figura 3.8: Transición oxidativa de la fase tetragonal del  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$  a la fase rómbica.

encontrarían rodeados de una matriz amorfa formada por Cu, Y, Ba, O y F, que con el tiempo reaccionarían paulatinamente con la matriz amorfa y con el  $H_2O$  para dar el  $YBa_2Cu_3O_{6.5}$  y HF [?].

#### 3.1.5. Oxigenación

Seguidamente y utilizando la misma atmósfera seca, se realiza una rampa de enfriamiento lento hasta los  $450^\circ C$  donde se cambia el gas portador por  $O_2$  seco a 1 bar de presión, para realizar la oxigenación del  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Durante este proceso, se produce una transformación de la fase tetragonal aislante hacia la fase rómbica superconductora (figura 3.8).



Como ya se vio en la sección 1.1.3 es imprescindible una buena oxigenación del  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Para ello no son necesarios prolongados tratamientos de oxigenación dada la alta difusión del oxígeno en el material  $D_{a,b} \sim 5 \cdot 10^{-9} - 6.2 \cdot 10^{-6} cm^2 \cdot s^{-1}$  y  $D_c \sim 6.7 \cdot 10^{-13} - 5.3 \cdot 10^{-11} cm^2 \cdot s^{-1}$  [?]. Es suficiente un tiempo aproximado de 30 minutos.

Por último, se enfría la muestra lentamente hasta temperatura ambiente con lo que se da por concluido el proceso experimental.

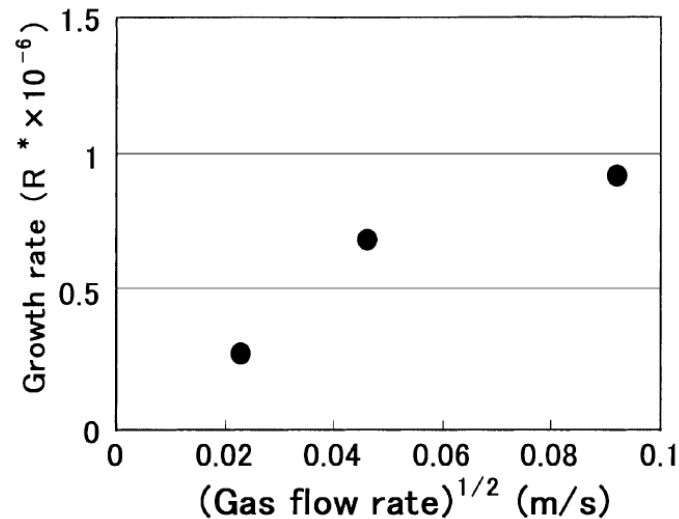


Figura 3.9: Representación de la velocidad de crecimiento del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  frente a  $\sqrt{J}$  donde  $J$  es el flujo total lineal [?].

## 3.2. Dependencia de la microestructura con las condiciones experimentales de crecimiento.

### 3.2.1. Dependencia de la microestructura con el flujo

La dependencia de la reacción de descomposición del  $\text{BaF}_2$  con el flujo ha sido poco estudiada hasta el momento. Teranishi *et al.* [?] mostraron una dependencia asintótica de la velocidad de crecimiento con  $\sqrt{J}$ <sup>c</sup>, donde a partir de valores de  $J \sim 0.09 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , se llegaba a una velocidad constante (ver figura 3.9). La microestructura en cambio les variaba enormemente, dependiendo de la velocidad y especularon en la idea de que el crecimiento en el eje  $c$  estaba favorecido por una velocidad de crecimiento lenta, a la cual se puede llegar bajando una variable como es  $J$ . Sin embargo, como se demuestra en este trabajo (ver capítulo 4) el rango de  $J$  explorado contiene pocas medidas para determinar si el control de la reacción es químico o difusivo.

<sup>c</sup>Dependiendo de la fuente se suele simplificar el flujo lineal con la letra  $J$  o  $V$ .

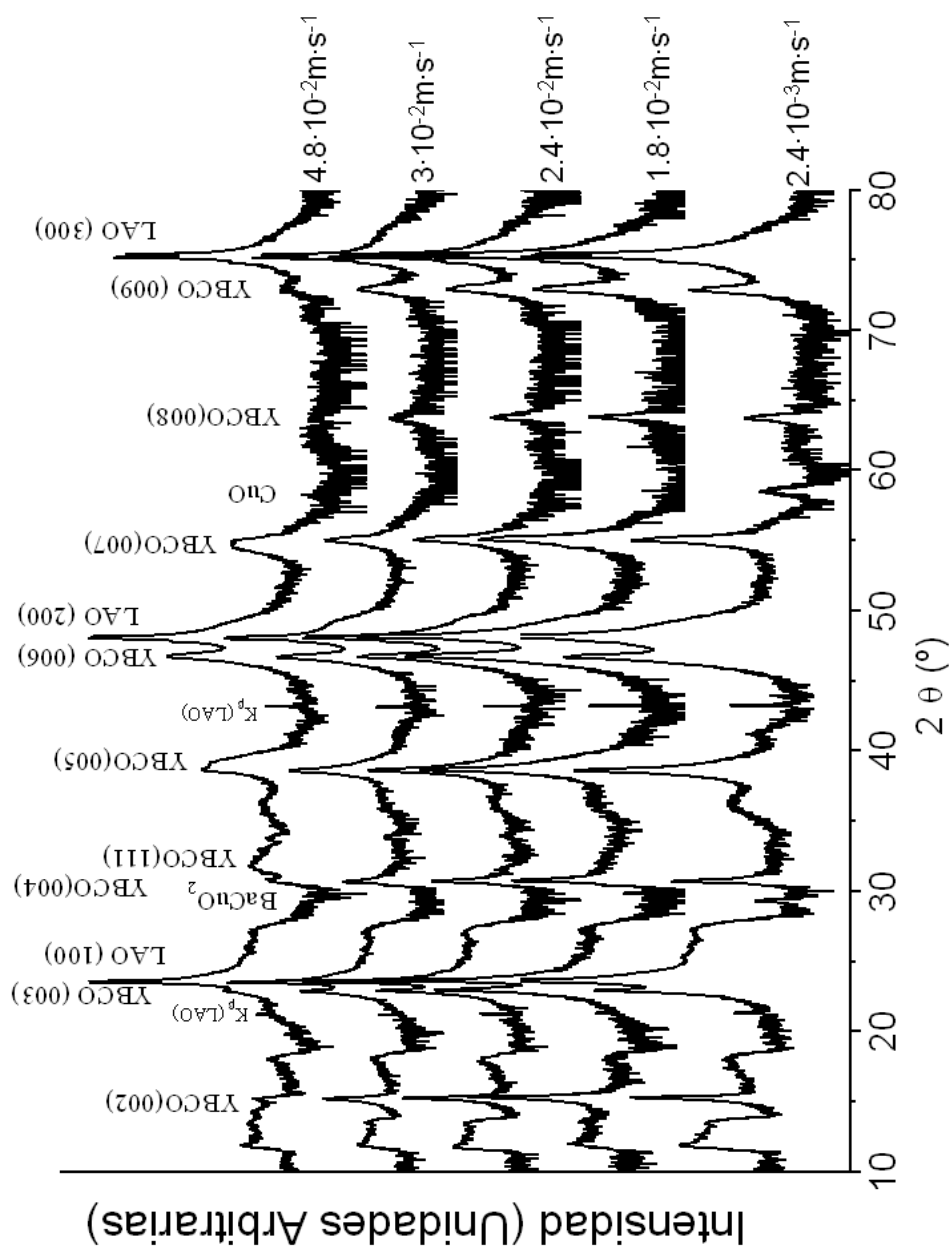


Figura 3.10: Espectros de difracción de Rayos X ( $\theta/2\theta$ ) a diferentes flujos lineales. Apréciase la existencia de impurezas de  $\text{BaCuO}_2$  y  $\text{CuO}$  a  $2.4 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  y como la señal de las diferentes reflexiones (00l) del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  bajan en intensidad y se vuelve más anchas a un flujo de  $4.8 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Ninguna otra referencia se ha encontrado que se refiera a la influencia del flujo en la cinética de la reacción.

En reacciones heterogéneas como la que aquí se trata, es de vital importancia controlar los parámetros del gas dentro del horno ya que éste actúa como:

- Generador de una atmósfera controlada
- Agitación
- Portador de reactivos
- Refrigerante

Sin embargo, es importante que el flujo del gas sea lo más laminar posible para que no genere inhomogeneidades en la muestra y la capa crezca de igual forma en toda su extensión. El hecho de tener la capa pirolizada sobre un sustrato grueso encima de un crisol, sumado a un flujo excesivo, podría ser un factor desencadenante de turbulencias, que provocarían un crecimiento irregular e irreproductible.

Para averiguar el grado de influencia del flujo portador, se hicieron una serie de experimentos a diferentes flujos totales entre  $0.06 L \cdot \text{min}^{-1}$  ( $2.4 \cdot 10^{-3} m \cdot s^{-1}$ ) y  $1.2 L \cdot \text{min}^{-1}$  ( $4.8 \cdot 10^{-2} m \cdot s^{-1}$ ).

El resto de variables tanto durante la pirólisis, como en el crecimiento y la oxigenación se mantuvieron constantes, y estas fueron:

- Temperatura =  $795^{\circ}\text{C}$
- $P(\text{H}_2\text{O})=7$  mbar
- $P(\text{O}_2)=200$ ppm
- Tiempo : 150 min mojado + 30 min seco
- Oxigenación y pirólisis estándares

En la figura 3.10 se observa como a flujos bajos el difractograma no acaba de ser limpio de impurezas. Por ejemplo, a  $2.4 \cdot 10^{-3} m \cdot s^{-1}$  se observan todavía reflexiones procedentes del  $\text{BaCuO}_2$  y del  $\text{CuO}$  además de las reflexiones (001) del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Recientes estudios llevados a cabo junto con el Grupo de Propiedades Ópticas del ICMAB, sugieren que estos compuestos podrían estar involucrados en el mecanismo de formación del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  por MOD [?]. De confirmarse este aspecto, querría decir que a bajos flujos, la agitación en el horno es insuficiente y el HF producido en la reacción, no puede ser eliminado totalmente por el flujo, formando una capa adsorbida en la interfase de crecimiento, denominada capa de

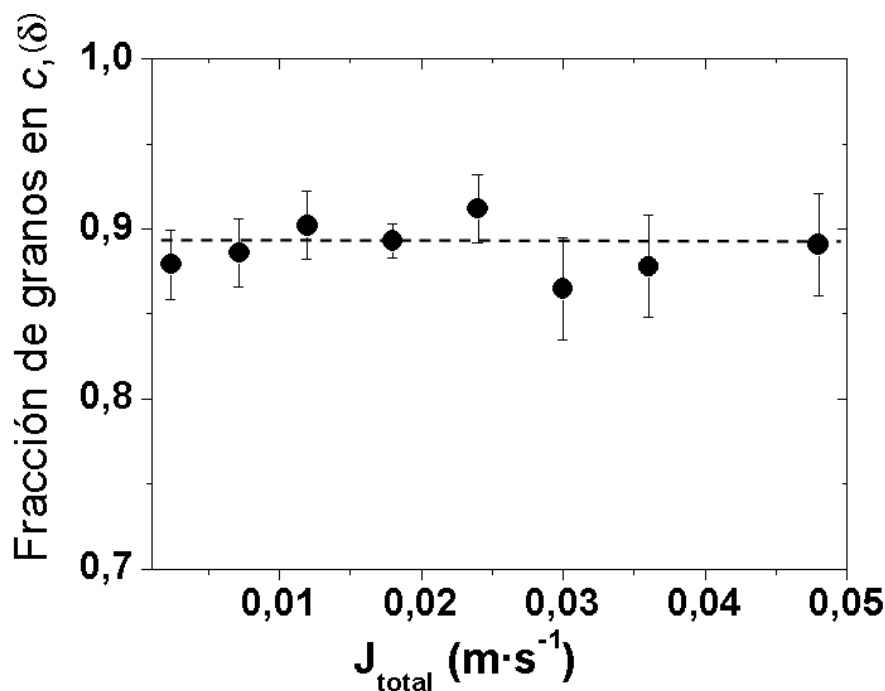


Figura 3.11: Fracción de granos orientados en  $c$  frente a los granos orientados en  $a/b$  para diferentes flujos lineales. Apréciase como la señal se mantiene aproximadamente constante en todas la muestras consideradas.

Nernst (capa límite). Este HF puede quedar parcialmente atrapado por el avance de la superficie de reacción formando poros o cavidades. Diversos estudios realizados en los laboratorios del ICMAB han demostrado que a un flujo de  $2.4 \cdot 10^{-3} m \cdot s^{-1}$ , entre el 20 y el 40% de la señal de fluor era detectada por el electrodo selectivo de fluoruros, el 15% del fluor era retenido por el tubo de cuarzo y el fluoruro restante quedaba en la capa.

A muy altos flujos en cambio, se observa un ensanche de los picos de las reflexiones (001) del  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  a pesar de que no se encuentran impurezas. Esto podría ser debido a las turbulencias producidas al aumentar la velocidad del gas portador. Lo cual puede generar irregularidades en el crecimiento no del todo aclaradas.

En la figura 3.11 se representa la fracción de granos orientados en la dirección  $c$  frente a los granos orientados en las direcciones  $a$  y  $b$  [?, ?] según:

$$\delta = \frac{\text{Granos orientados en el eje } c}{\text{Granos orientados en los ejes } a \text{ y } b} \quad (3.10)$$

En dicha figura no se aprecia una diferencia significativa. Ello evidencia que el flujo no ha tenido una influencia directa en el parámetro  $\delta$  pero sí en la calidad de la capa superconductora.

Análogamente, en las imágenes de SEM de diferentes muestras realizadas a diferentes flujos (figura 3.12) tampoco se observa una diferencia clara en las imágenes de la superficie.

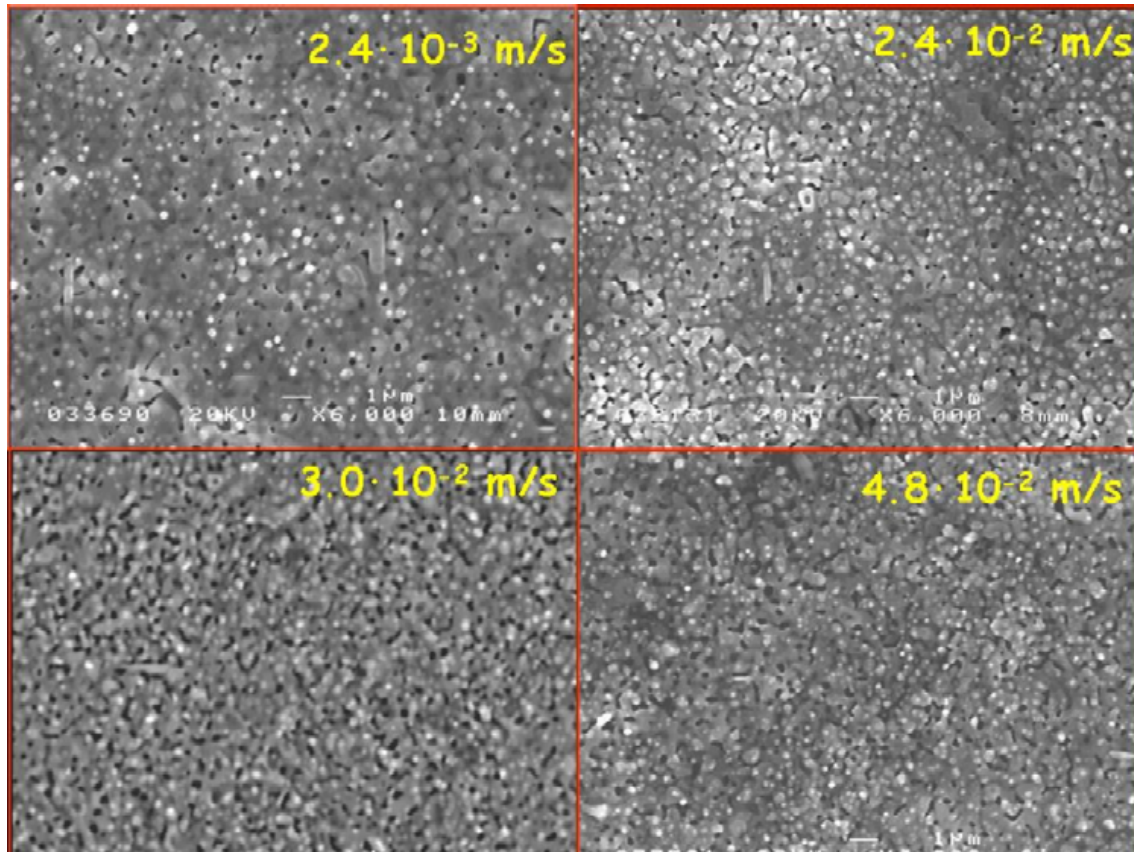


Figura 3.12: Micrografías SEM de varias muestras a diferentes flujos lineales. Tanto la morfología como la superficie parecen mantenerse en el rango de flujos tratados.

Sin embargo, se perciben importantes diferencias al medir la resistividad a temperatura ambiente (figura 3.13). Se observa un mínimo de resistividad a un flujo lineal de  $2.4 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ . Este resultado sugiere que existe alguna diferencia en las muestras llevadas a cabo y que también se debería reflejar en la medida de la corriente crítica (figura 3.14). En dicha figura, se correlacionan los datos y se vuelve a observar, también un máximo, a  $2.4 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Una variación de más de un orden de magnitud no puede ser atribuida exclusivamente a la porosidad, sino que implica defectos en la estructura o la presencia de impurezas en las zonas intergranulares.



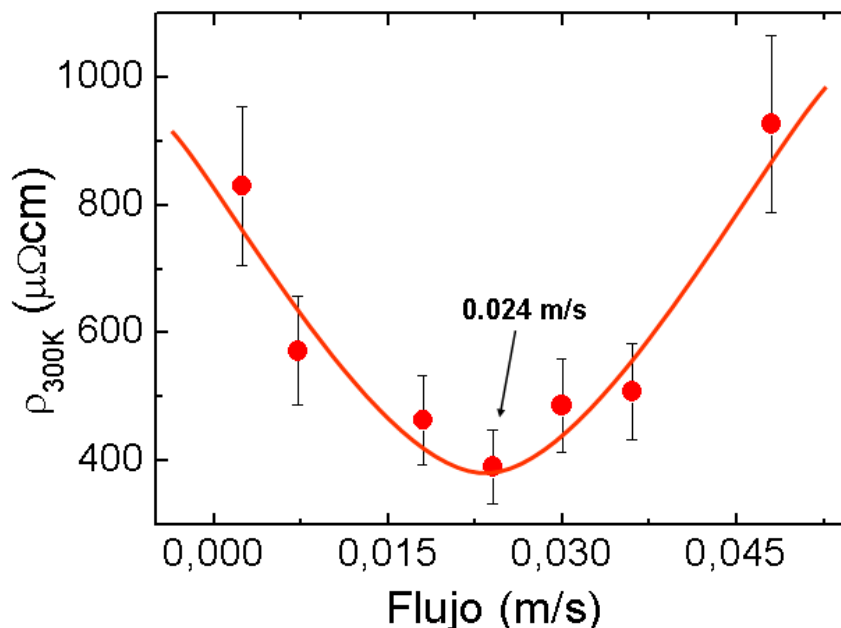


Figura 3.13: Representación de las medidas de resistencia a temperatura ambiente frente al flujo lineal encontrándose un mínimo a  $2,4 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

#### 3.2.2. Dependencia de la microestructura con la temperatura

Fueron P. McIntyre et al. [?] los primeros en realizar sistemáticamente estudios sobre la dependencia de la reacción con la temperatura de síntesis. En sus trabajos se muestra un máximo de  $J_c$  a  $780^\circ\text{C}$  para un grosor de  $70 \text{ nm}$  y entre  $0,25$  y  $1 \text{ bar}$  de  $\text{O}_2$ . Sin embargo, encontraron que a medida que el grosor de la capa aumentaba este máximo iba decreciendo. Posteriormente Jee *et al.* [?] estudiaron las condiciones óptimas para trabajar con argón puro y mostraron un máximo acentuado a  $750^\circ\text{C}$ . Una pequeña variación de esta temperatura implicaba una caída radical en la  $J_c$ . Las medidas por  $\mu$ -Raman que realizaron mostraron señal de impurezas debido a la presencia de  $\text{BaCuO}_2$  excepto a  $750^\circ\text{C}$  y  $760^\circ\text{C}$ .

Debido a que no está clara la dependencia de la microestructura con la temperatura, se ha hecho un estudio sistemático para optimizar dicho parámetro experimental, a fin de poder conocer qué propiedades se ven más influenciadas. Se realizaron una serie de experimentos en los que únicamente se varió la temperatura máxima del proceso y el tiempo necesario para la finalización de la reacción, para dos métodos de preparación de la solución precursora diferentes (a partir de acetatos de Y, Ba y Cu y a partir de un óxido comercial). Los depósitos del precursor

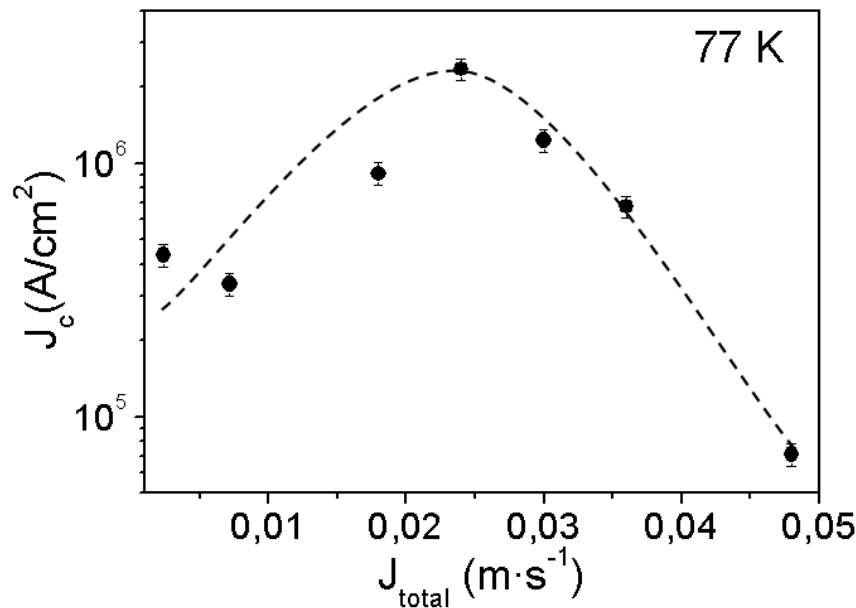


Figura 3.14: Representación de medidas de  $J_c$  a 77 K frente al flujo lineal encontrándose un máximo a  $2,4 \cdot 10^{-2} m \cdot s^{-1}$ .

se realizaron sobre monocristales de  $LaAlO_3$  para obtener un grosor final de superconductor de entre 250 nm y 450 nm.

### Microestructura del $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ en las capas crecidas mediante solución precursora sintetizada vía acetatos de Y, Ba y Cu.

Para calibrar la eficacia del método de preparación de la solución precursora vía acetatos de Y, Ba y Cu, se pensó primero en realizar una sistemática con una  $P(H_2O) = 24$  mbar, la cual se obtiene al termostatar el burbujeador a  $40^\circ C$  (ver tabla 3.1). El rango de temperaturas experimentado fue entre  $700$  y  $830^\circ C$ . Las condiciones experimentales fueron las siguientes:

- Solución precursora preparada a partir de acetatos de Y, Ba y Cu
- Concentración de la solución precursora de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ : 1.5 M (300 nm)
- Temperatura =  $700-830^\circ C$
- Flujo total =  $2,4 \cdot 10^{-2} m \cdot s^{-1}$
- $P(H_2O) = 7$  mbar