

Capítulo 5

Síntesis de capas tampón mediante MOD

El motivo de la necesidad de preparar capas tampón, para el depósito epitáxico del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ radica en el hecho de compatibilizar un sustrato con unas características determinadas, con una capa de superconductor. En las cintas superconductoras (*coated conductors*) se utiliza un metal como sustrato debido a su ductilidad y fácil conformación. No obstante, excepto la plata, los sustratos metálicos descritos en la bibliografía no pueden unirse directamente al $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ debido a su alta reactividad con el superconductor o con el entorno oxidante de su síntesis. Es por ello que en este capítulo, se describe la síntesis de varias capas tampón y se estudia una posible compatibilidad con el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ para poder llegar a preparar cintas superconductoras de altas corrientes críticas.

En la tabla 5.1 se muestran las capas tampón más estudiadas así como su desajuste con el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, el Ni y el NiO.

Cuadro 5. 1: Desajustes de diferentes sustratos con el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ y con otras capas tampón estratégicas.

| Compuesto | Estructura | T. fusión (°C) | a_0 (298 K) (Å) | L_m (Å) | YBCO% | YSZ% | Ni% |
|--|------------------------|----------------|-------------------|-----------|-------|-------|-------|
| Ni | FCC | 1455 | 3.52 | 3.52 | -9.38 | -3.13 | 0.00 |
| NiO | cúbica/NaCl | 1984 | 4.17 | 4.17 | 7.67 | 12.95 | 15.59 |
| Ag | FCC | 961 | 4.09 | 4.09 | 5.87 | 11.25 | 13.94 |
| Pd | FCC | 1555 | 3.89 | 3.89 | 1.03 | 6.68 | 9.51 |
| YSZ | cúbica/fluorita | 2680 | 5.13 | 3.63 | -6.06 | 0.00 | 3.03 |
| $Gd_2Zr_2O_7$ | cúbica/pirocloro | | 10.52 | 3.72 | -3.49 | 2.42 | 5.38 |
| Y_2O_3 | cúbica/ Mn_2O_3 | >2400 | 10.6 | 3.75 | -2.67 | 3.20 | 6.13 |
| $LaAlO_3$ | romboédrica/perovskita | 2100 | 5.36 | 3.79 | -1.58 | 4.22 | 7.12 |
| $La_2Zr_2O_7$ | cúbica/pirocloro | 2300 | 10.8 | 3.81 | -1.05 | 4.72 | 7.61 |
| CeO_2 | cúbica/fluorita | 2600 | 5.41 | 3.83 | -0.52 | 5.22 | 8.09 |
| $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ | rómbica/perovskita | 1015 | 3.83x3.88 | 3.85 | 0.00 | 5.71 | 8.57 |
| SrTiO_3 | cúbica/perovskita | 2080 | 3.91 | 3.91 | 1.53 | 7.16 | 9.97 |
| $BaZrO_3$ | cúbica/perovskita | 2690 | 4.19 | 4.19 | 8.11 | 13.37 | 15.99 |
| $BaTiO_3$ | tetragonal/perovskita | 1650 | 3.99 | 3.99 | 3.51 | 9.02 | 11.78 |
| MgO | cúbica/NaCl | 3100 | 4.21 | 4.21 | 8.55 | 13.78 | 16.39 |

5.1. Crecimiento de capas tampón de BaZrO_3 sobre monocristales de SrTiO_3 (100)

De todas las capas tampón estudiadas en este trabajo, el BaZrO_3 es quizás la más desconocida. El BaZrO_3 es un compuesto con una estructura cúbica que presenta un parámetro de celda de 4.19 Å. La diferencia de desajuste con el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (ver tabla 5.1) es del 8.11 %. Éste valor no es precisamente prometedor para depositar directamente una capa de superconductor (figura 5.1). Sin embargo, su estabilidad química y su estructura perovskítica hacen del BaZrO_3 una capa tampón muy interesante para considerar.

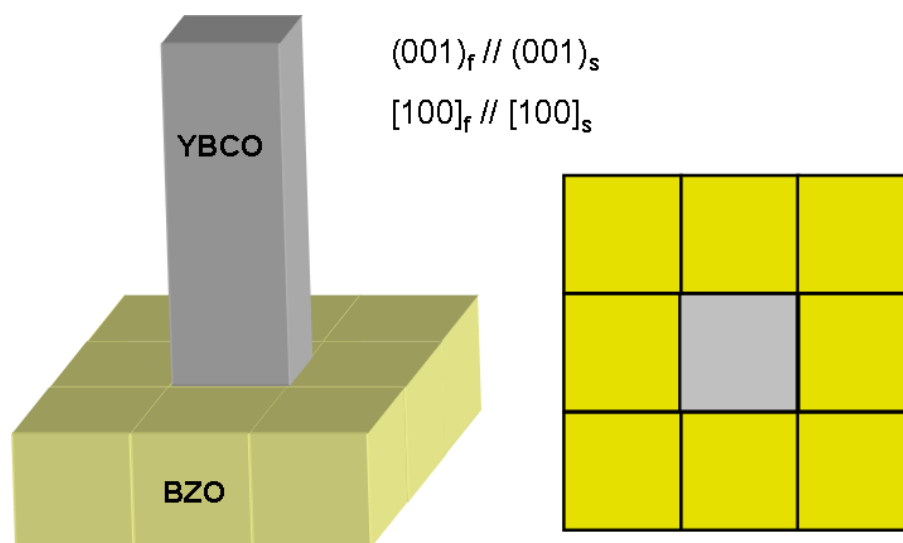


Figura 5.1: Esquema de en qué dirección crece el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en la superficie del BaZrO_3 .

El BaZrO_3 fue encontrado en trabajos donde el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ era depositado directamente sobre capas tampón de YSZ, observándose una difusión de bario y de zirconio hacia la interfase, formando un nuevo compuesto.

La síntesis de capas finas de BaZrO_3 mediante MOD (figura 5.2) se ha llevado a cabo mediante el depósito de una sencilla mezcla de 2,4-pentadionato de circonio (IV) y acetato de bario en ácido acético glacial. La mezcla se disuelve con la ayuda de un ligero calor y vigorosa agitación. Es una solución delicada y su duración no es prolongada (unos 3 días). Ergo, es recomendable depositarla fresca. Una vez depositada, se introduce la película en el horno y se le aplica un tratamiento térmico en una atmósfera de argón-hidrógeno 5 % (ver figura 5.3). Es conveniente

5.1. Crecimiento de capas tampón de BaZrO₃ sobre monocristales de SrTiO₃ (100)

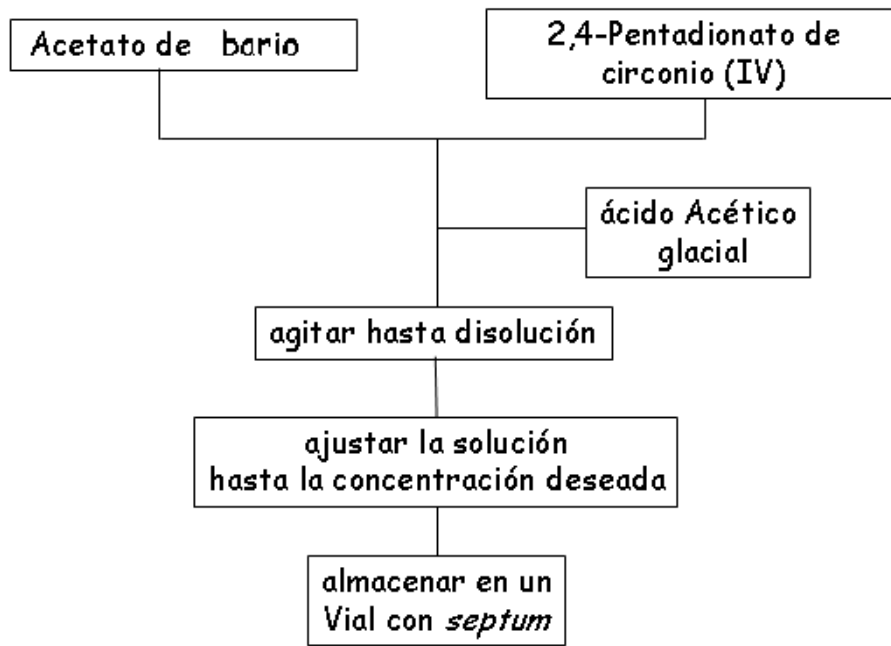


Figura 5.2: Diagrama de flujos para el proceso experimental de la preparación de BaZrO₃ por MOD.

realizar un primer plató 30 minutos a 250°C, para evitar la aparición de grietas debido a una rápida descomposición de la materia orgánica. Se ha utilizado una atmósfera reductora de Ar/H₂(5%) porque así puede ser también empleada en sustratos metálicos convencionales (Ni, acero inoxidable, etc).

Para la optimización de las condiciones experimentales se realizaron una serie de experimentos donde se modificaron los siguientes parámetros experimentales:

- Número de gotas depositadas
- Temperatura de síntesis
- Tiempo de síntesis
- Concentración de la solución precursora

El resto de condiciones se mantuvo constante en todas las pruebas. El tratamiento térmico que se hizo servir fue el representado en la figura 5.3.

Para la determinación del espesor de las capas tampón de BaZrO₃ se realizaron medidas de difracción de RX- $\theta/2\theta$. Se tuvo en cuenta la relación entre la reflexión (200) del BaZrO₃ y la (200) del sustrato, teniendo así una

5. Síntesis de capas tampón mediante MOD

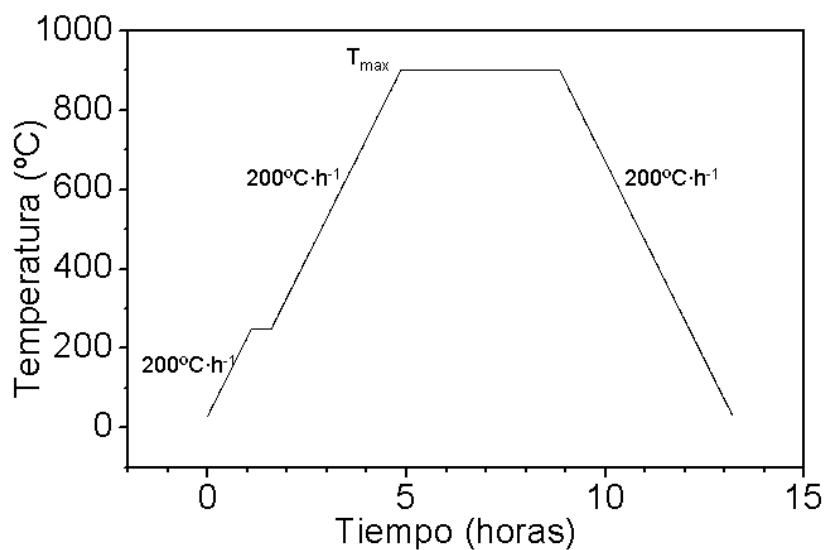


Figura 5.3: Esquema del tratamiento térmico aplicado a capas de BaZrO₃ por MOD.

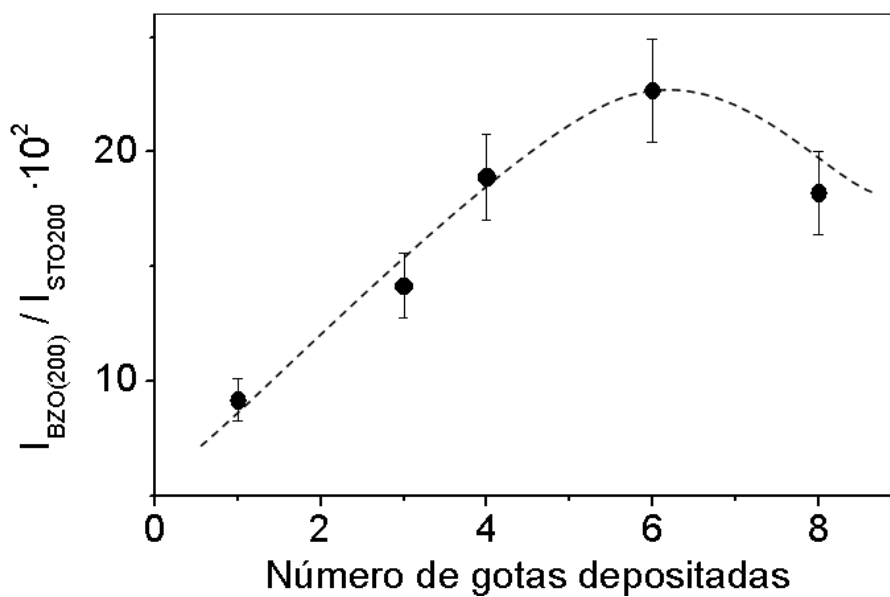


Figura 5.4: Representación de la intensidad relativa de la reflexión (200) del BaZrO₃ respecto a la reflexión (200) del SrTiO₃ en diferentes espectros $\theta/2\theta$ de capas preparadas utilizando un número distinto de gotas de solución precursora.

5.1. Crecimiento de capas tampón de BaZrO₃ sobre monocristales de SrTiO₃ (100)

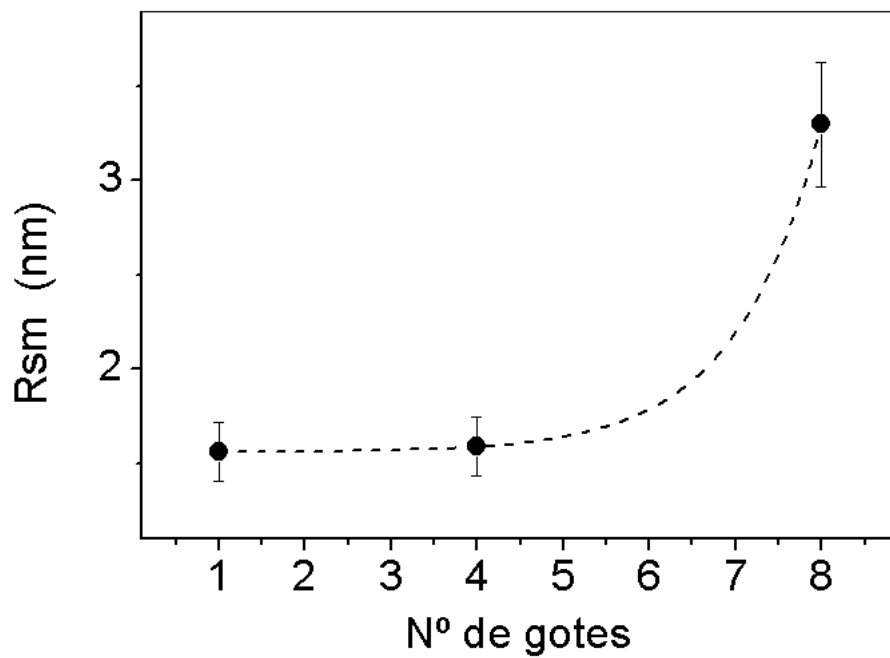


Figura 5.5: Representación de la rugosidad rms medida mediante AFM frente al número de gotas depositadas de solución precursora de BaZrO₃.

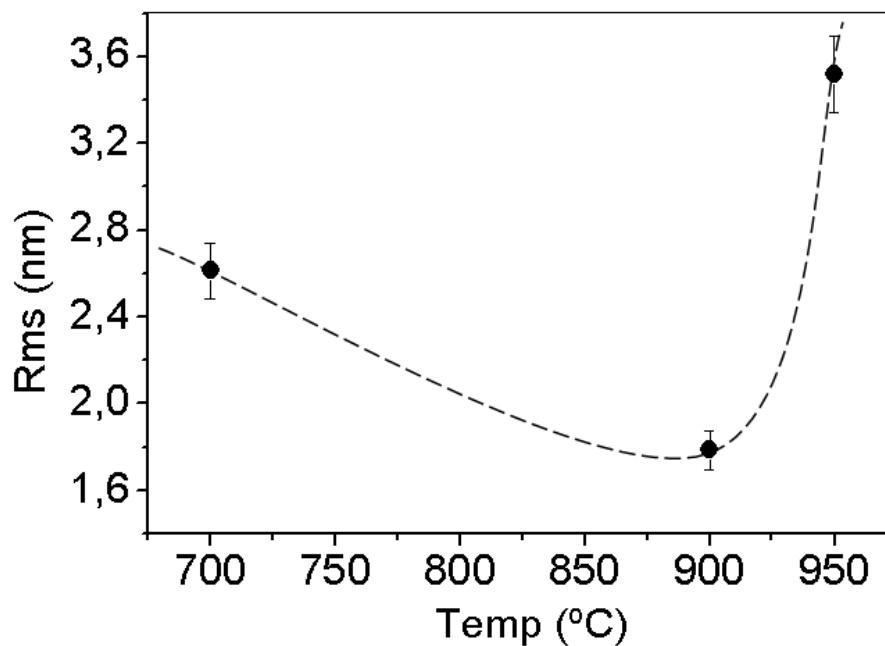


Figura 5.6: Representación de la rugosidad rms medida mediante AFM frente a la temperatura de crecimiento de capas de BaZrO₃ sobre SrTiO₃.

5. Síntesis de capas tampón mediante MOD

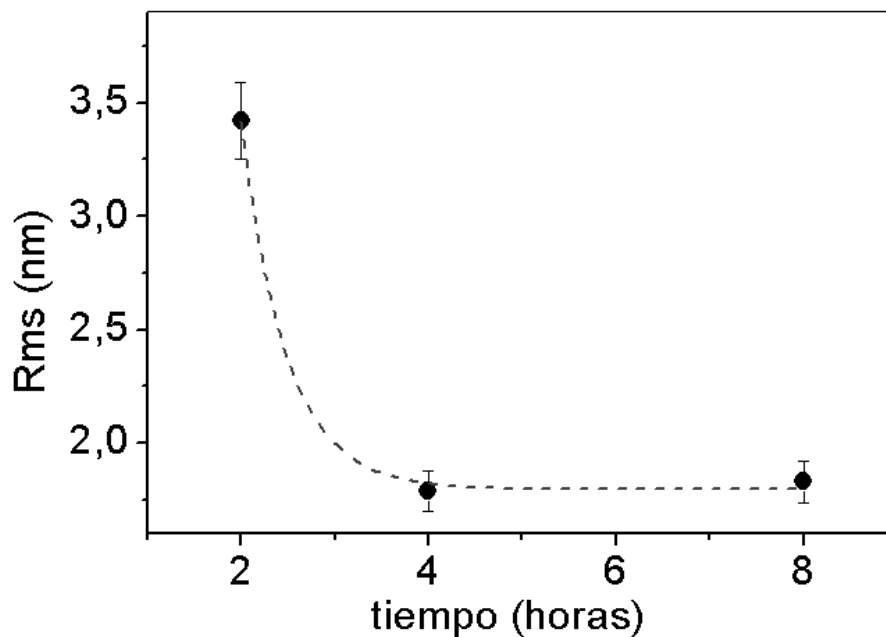


Figura 5.7: Representación de la rugosidad rms medida mediante AFM frente al tiempo al que han estado sometidas las capas de BaZrO₃ a 900°C.

impresión relativa del grosor de la capa. También se realizaron barridos en el ángulo ω para observar el montaje entre los granos, se efectuaron barridos en el ángulo ϕ para cuantificar el nivel de textura en el plano y por último se hicieron medidas de la rugosidad *rms* mediante AFM, para ver el estado de la superficie.

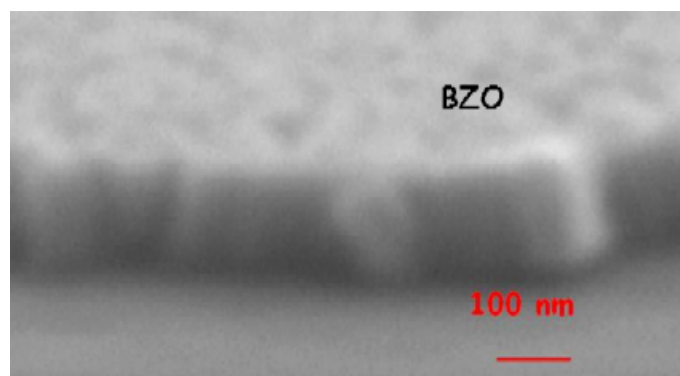


Figura 5.8: Detalle de una micrografía SEM de una capa de BaZrO₃ sobre un monocristal de SrTiO₃, clivada para tener una aproximación de su grosor.

5.1.1. Dependencia con el número de gotas depositadas

El aumento del número de gotas ($\sim 12\mu\text{l}$ cada una) depositadas mediante *spin-coating* a 3500 rpm y $1750\text{ rpm}\cdot\text{s}^{-1}$ incrementa el grosor tal como se puede observar en la figura 5.4 donde se representa la intensidad de la reflexión (200) del BaZrO₃ ponderada con la (200) del SrTiO₃. Se puede observar como se alcanza un máximo de grosor a 6 gotas. Sin embargo, en la figura 5.5 se observa como la rugosidad aumenta exponencialmente con la cantidad de gotas depositadas. Consecuentemente se consideró adecuado utilizar 4 gotas, cuyo grosor corresponde a 100 nm como se puede observar en la figura 5.8.

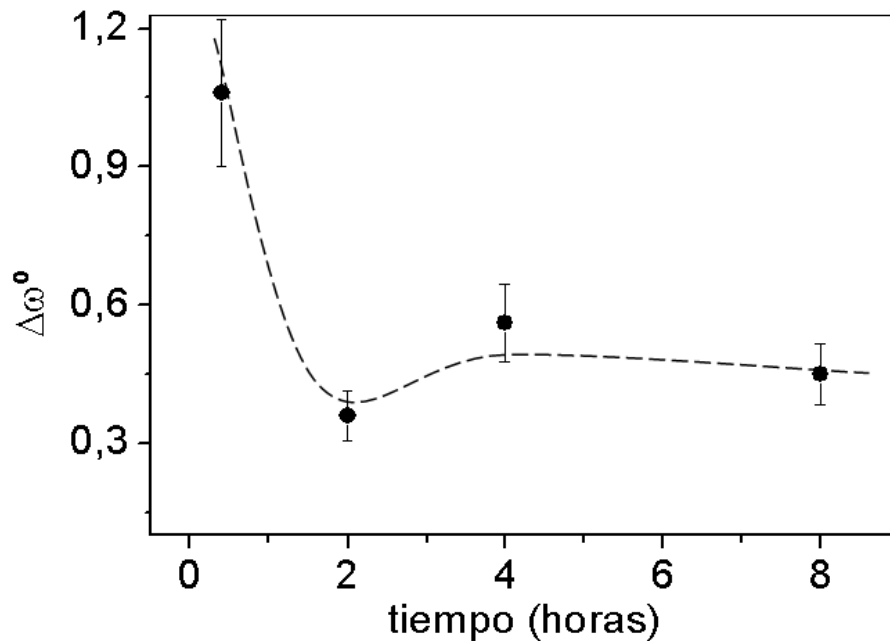


Figura 5.9: Representación de la medida de la anchura a media altura de diferentes barridos en el ángulo ω frente al tiempo al que han estado sometidas las capas de BaZrO₃ a 900°C.

5.1.2. Dependencia con la temperatura máxima de síntesis

El estudio de la dependencia de la microestructura con la temperatura, permite elucidar la aparición de un mínimo de rugosidad a 900°C (figura 5.6 y 5.14) debido a la disminución de la porosidad al aumentar la difusión atómica, análogamente a lo que sucede con el YBa₂Cu₃O_{7- δ} tal como se ha comentado en la sección 3.2.2. No obstante, un aumento

en exceso de la temperatura provoca una recristalización secundaria, es decir una competencia entre granos donde sólo los más favorecidos energéticamente crecen a costa de los que se encuentran en su camino. Es por ello que a partir de 900°C la rugosidad aumenta radicalmente.

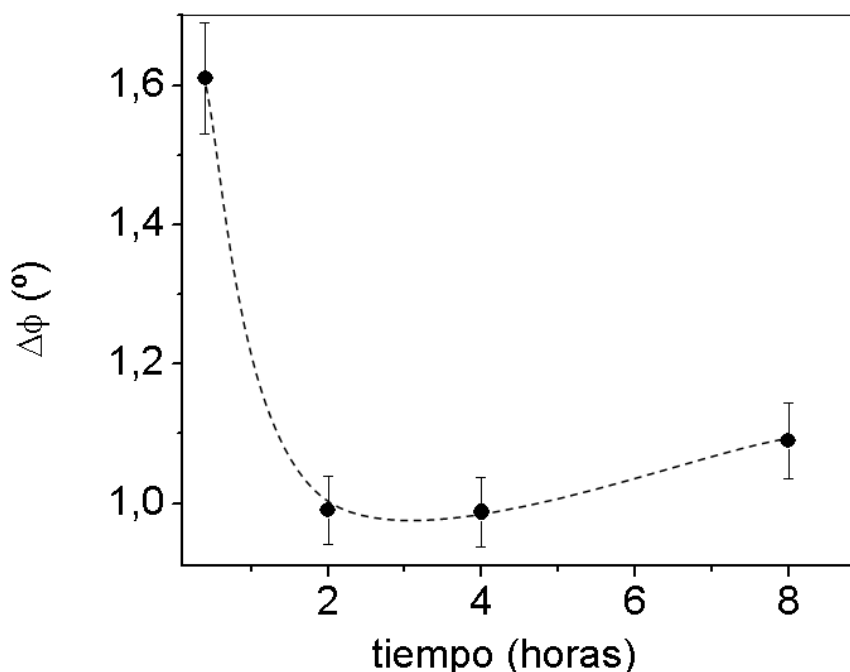


Figura 5.10: Representación de la medida de la anchura a media altura de diferentes barridos en el ángulo ϕ frente al tiempo al que han estado sometidas las capas de BaZrO_3 a 900°C.

Ya se obtiene en cambio una buena textura a partir de 700°C, que se mantiene constante hasta los 900°C, a partir de la cual se destruye emulando a la rugosidad.

Teniendo en cuenta estos resultados, se decidió escoger una temperatura de síntesis de 900°C a fin de disminuir la rugosidad y la porosidad manteniendo una buena orientación cristalina (figura 5.11).

5.1.3. Dependencia con el tiempo de síntesis

El tiempo también es un factor importante para la disminución de la porosidad así como para aumentar la cristalinidad de la fase. La figura 5.7 confirma dicho hecho. Un tiempo lo suficientemente largo permite eliminar casi por completo la porosidad de la superficie, para obtener rugosidades por debajo de 2 nm. Tanto el barrido en ω (figura 5.9) como en ϕ (figura 5.10) muestran un rango ideal de recocido entre las 2 y las 4 horas.

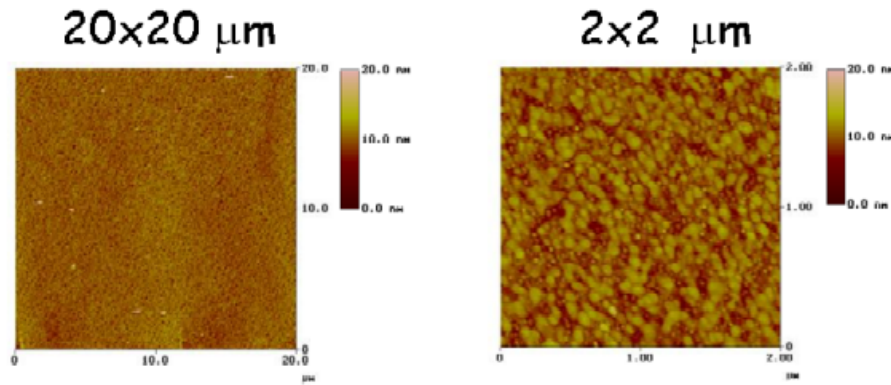


Figura 5.11: Dos medidas a diferente escala obtenidas mediante un microscopio de fuerzas atómicas de una capa de BaZrO₃ crecida a 900°C sobre un monocristal de SrTiO₃. La rugosidad rms es de 1.7nm. y el tamaño de grano es de $t \sim 100nm$.

Observando estos resultados se decidió por un tiempo de sinterizado de 4 horas el cual es lo suficientemente largo como para disminuir la porosidad hasta niveles aceptables y lo suficientemente corto como para mantener una buena textura sin deteriorar la capa.

5.1.4. Dependencia con la viscosidad dinámica de la solución precursora

Se realizaron diversas soluciones con concentraciones, y por lo tanto, viscosidades diferentes. Todas ellas se midieron con un viscosímetro *Ostwald*, el cual permite un cálculo rápido (aunque no de máxima precisión) de la viscosidad relativa de un líquido, midiendo los tiempos que un mismo volumen de dos líquidos tarda en pasar entre dos marcas de distancia controlada M_1 y M_2 (figura 5.12). El viscosímetro de Ostwald está formado por un capilar unido por su parte inferior a una ampolla L y por su parte superior a otra ampolla S. Se llena la ampolla inferior L del agua a medir introduciéndola por A. Se aspira por la rama B hasta que el nivel del agua sobrepase la ampolla superior procurando que no queden burbujas de aire. Se deja caer el agua y se cuenta el tiempo que tarda en pasar entre los niveles M_1 y M_2 . Se repite esta operación varias veces y se calcula el valor medio de los tiempos, t_{H_2O} . A continuación se procede de manera análoga con el líquido cuya viscosidad se desea conocer, obteniéndose el valor medio t . Una vez obtenidos los tiempos se calcula el valor de la viscosidad dinámica siguiendo la ecuación 5.1.

$$\eta_l = \eta_{H_2O} \frac{\rho t}{\rho_{H_2O} t_{H_2O}} \quad (5.1)$$

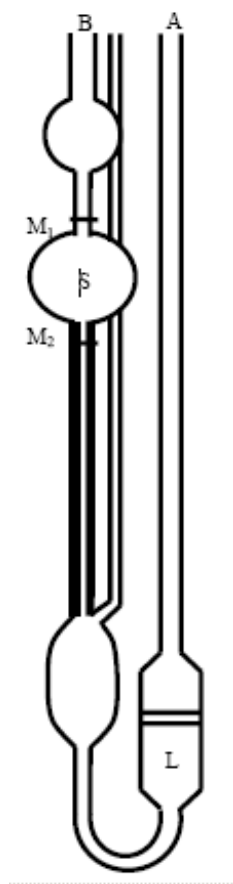


Figura 5.12: Esquema de un viscosímetro tipo Ostwald.

La figura 5.13 muestra como el grosor tiene una dependencia lineal con la viscosidad normalizada $\frac{t}{t_{H_2O}}$. Con lo cual a una viscosidad medida podemos predecir su grosor.

5.1.5. Conclusiones

Se pueden depositar capas epitaxiales de buena calidad de $BaZrO_3$ sobre sustratos monocristalinos de $SrTiO_3$ por MOD, usando 2,4-pentadionato de circonio y acetato de bario como precursores. Para ello hay que controlar una serie de parámetros experimentales como son la temperatura, el tiempo del tratamiento, el número de gotas depositadas y la viscosidad de la solución precursora. Las capas obtenidas son densas y libres de toda grieta obteniéndose los mejores resultados de cristalinidad, rugosidad y pureza a $900^\circ C$ durante 4 horas y una velocidad angular de depósito de 3500 rpm y 4 gotas depositadas. La intensidad normalizada

5.1. Crecimiento de capas tampón de BaZrO₃ sobre monocristales de SrTiO₃ (100)

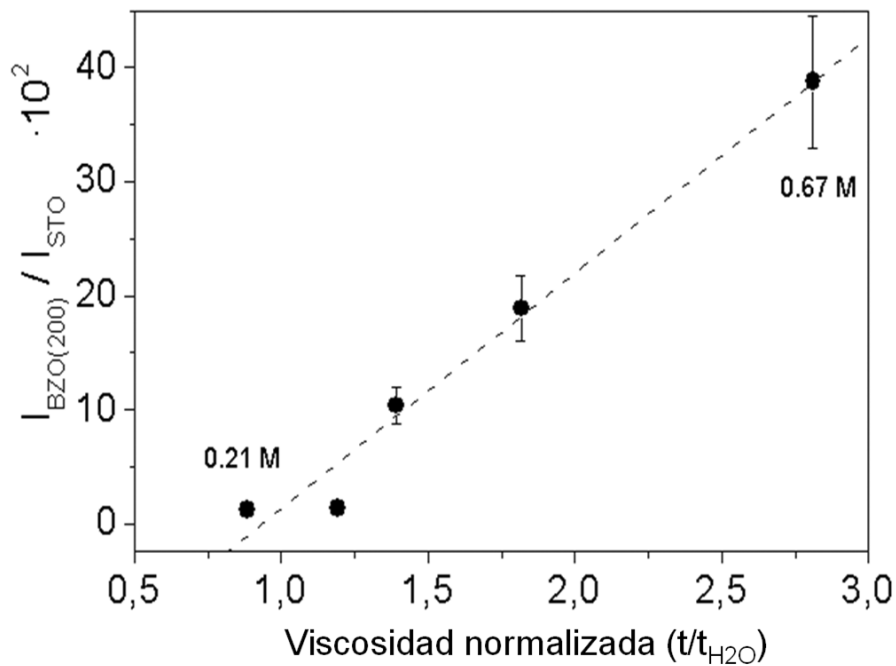


Figura 5.13: Representación de la intensidad relativa de la reflexión (200) del BaZrO₃ respecto a la reflexión (200) del SrTiO₃ en diferentes espectros $\theta/2\theta$ de capas preparadas utilizando una diferente viscosidad relativa al agua ($\frac{t}{t_{H_2O}}$).

$I_{BZO(200)}/I_{STO(200)}$ (y por ende el grosor) se ve altamente influenciada por la viscosidad de la solución de manera lineal (ver figura 5.13). Sus posibilidades de éxito en el depósito continuo de cintas superconductoras pasa por un aumento de la estabilidad de la solución a temperatura ambiente.

5. Síntesis de capas tampón mediante MOD

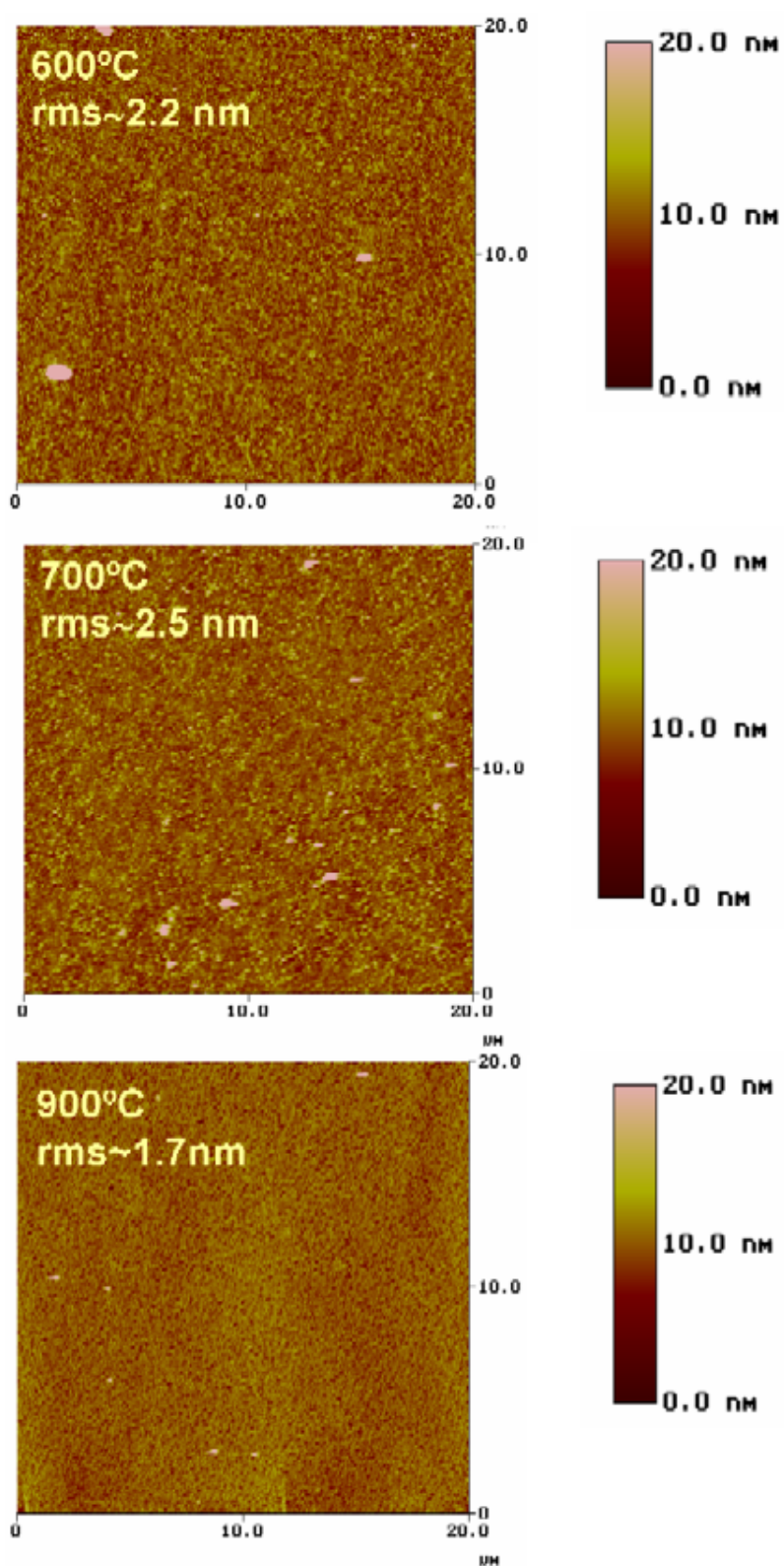


Figura 5.14: Imágenes realizadas mediante AFM de capas de BaZrO₃ sobre monocristales de SrTiO₃ a 600, 700 y 900°C.

5.2. Crecimiento de capas tampón de CeO_2

5.2.1. Crecimiento de CeO_2 sobre monocristales de YSZ (100)

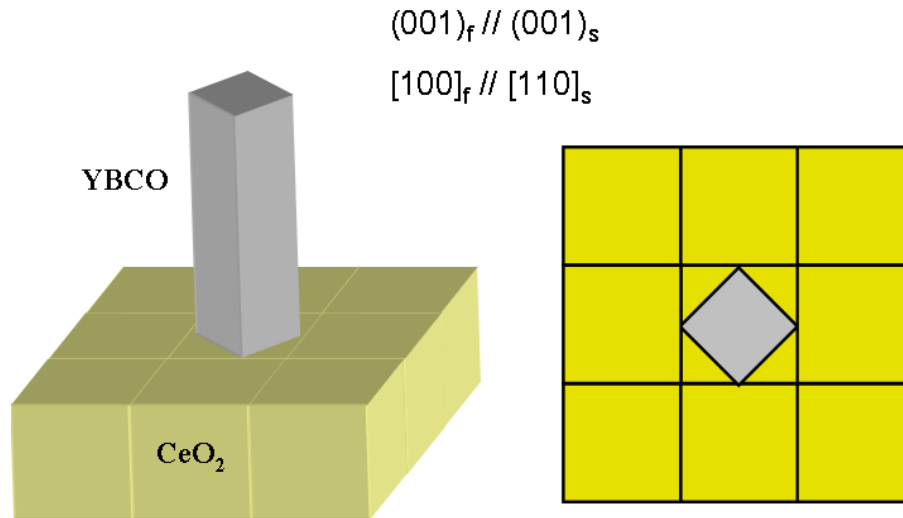


Figura 5.15: Esquema del que presenta el crecimiento $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre el CeO_2 en la diagonal.

Las capas tampón de CeO_2 son quizás las más estudiadas hasta el momento debido a su bajo desajuste con el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($m \sim -0.52\%$). Su desajuste es de los más bajos debido a la coincidencia del parámetro a del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ con la media diagonal de la cara del CeO_2 (ver figura 5.15). Es un modo de crecimiento óptimo debido a que a pesar de no progresar arista con arista, sigue siendo interesante debido a que los planos superconductores del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ continúan siendo paralelos a la superficie del sustrato.

Dentro del ámbito de crecimiento de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ por MOD, la gran mayoría de los grupos de investigación han optado por esta capa tampón como la inmediata después del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Sin embargo, hasta el momento, los éxitos conseguidos han sido mediante capas tampón crecidas mediante métodos de vacío [?, ?].

En el grupo de Materiales Superconductores del ICMAB y dentro del programa del proyecto europeo SOLSULET, hemos conseguido el crecimiento de esta capa tampón por Sol-Gel. Este sencillo método para el depósito de capas de CeO_2 , ha sido desarrollado por Cavallaro *et al.* [?, ?].

Dicho método consiste en la disolución del 2,4-pentadionato de cerio en ácido acético glacial a semejanza del método utilizado para la fabri-

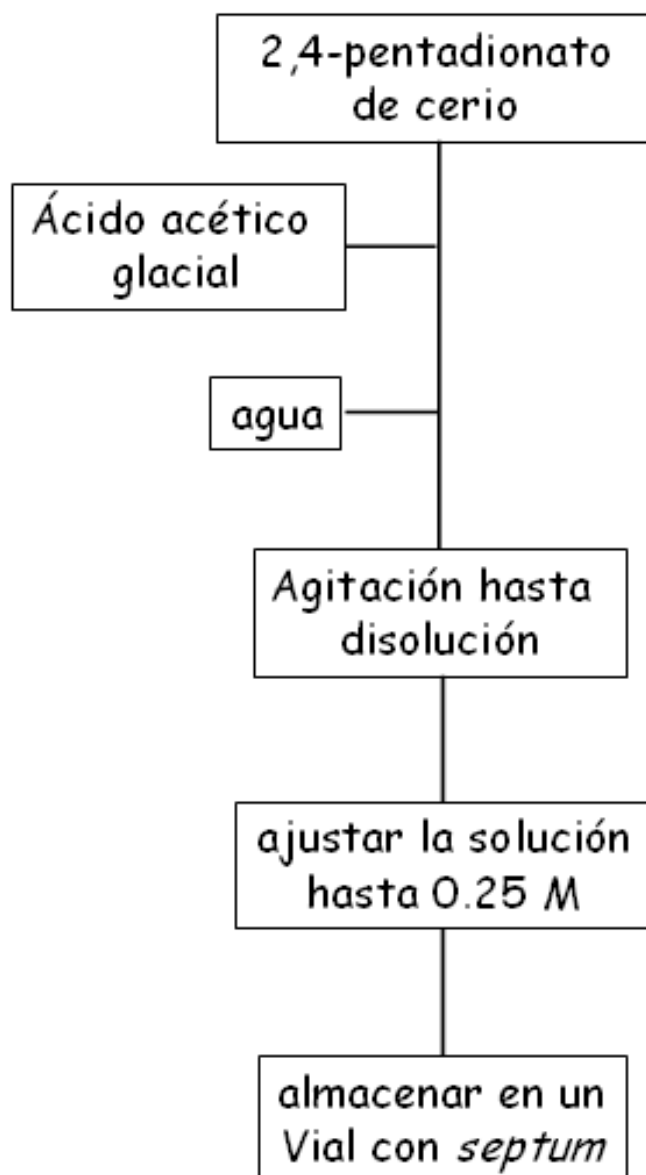


Figura 5.16: Diagrama de flujo mostrando el procedimiento experimental para la preparación de CeO_2 por MOD [?].

cación de capas de BaZrO_3 . Sin embargo, es necesario la adición de un 10% en volumen de agua ya que es capaz de mantener la solución estable durante aproximadamente unos 10 días. En caso contrario la solución duraría horas antes de precipitar. La figura 5.16 muestra un esquema del proceso experimental.

5.2. Crecimiento de capas tampón de CeO_2

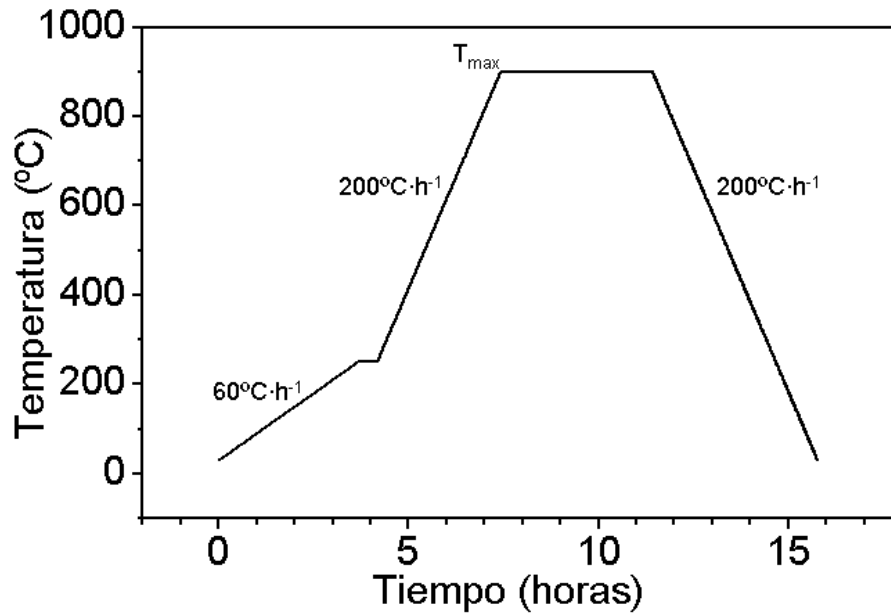


Figura 5.17: Diagrama de temperaturas a las que se somete el CeO_2 .

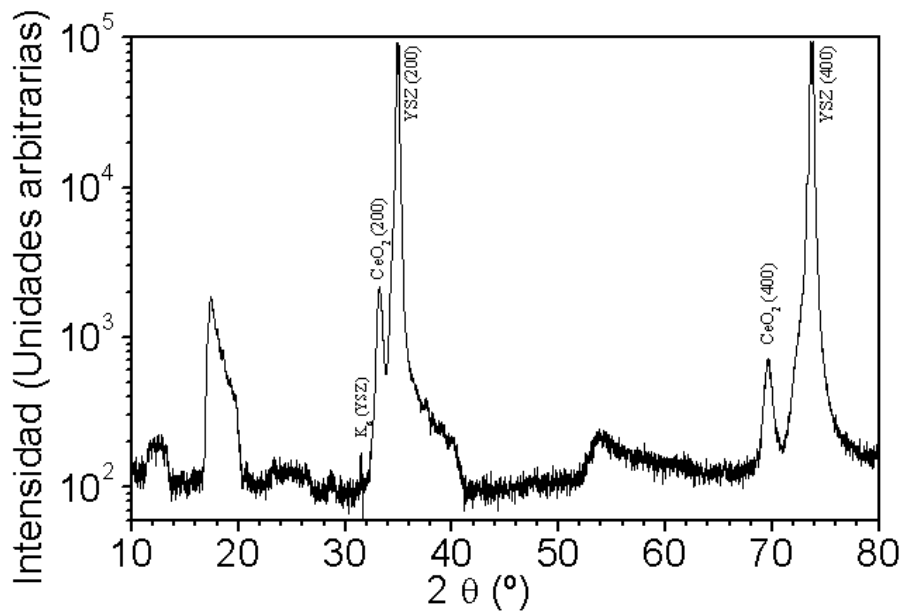


Figura 5.18: Espectro $\theta/2\theta$ de una capa de CeO_2 sobre un sustrato monocristalino (100) de YSZ preparada por MOD. Se observan únicamente las reflexiones (h00) tanto del CeO_2 como del YSZ.

En este estudio los mejores resultados fueron obtenidos con una temperatura máxima de sinterización de 750°C . En este sentido se ha re-

5. Síntesis de capas tampón mediante MOD

producido el mismo proceso experimental para su aplicación como capa tampón sobre YSZ para el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ preparado por TFA-MOD. En este trabajo se ha utilizado una concentración de 0.25 M, es aconsejable filtrar la solución con un filtro de teflón de como máximo $0.45 \mu\text{m}$ para evitar posibles partículas de polvo y otros contaminantes procedentes del instrumental. La solución precursora resultante se almacena en un vial con septum para un manejo lo más inerte posible.

Acto seguido, se le aplica una serie de rampas de temperatura tal y como se describe en la figura 5.17 utilizando una atmósfera de $\text{Ar}/\text{H}_2(5\%)$ debido a que el objetivo final es el crecimiento sobre un metal y éstos aguantan muy poco las atmósferas oxidantes.

La figura 5.18 muestra un difractograma $\theta/2\theta$ de una capa de CeO_2/YSZ realizada a 750°C la cual muestra básicamente 4 picos, dos procedentes de las reflexiones (200) y (400) del CeO_2 a 33.2 y 69.5° respectivamente y otras dos procedentes del monocristal de YSZ(100) a 35 y 73.8° .

La *rocking curve* (figura 5.19) es pequeña en intensidad pero tiene una anchura a media altura de 0.98° . El barrido en ϕ (figura 5.20) muestra una textura excelente.

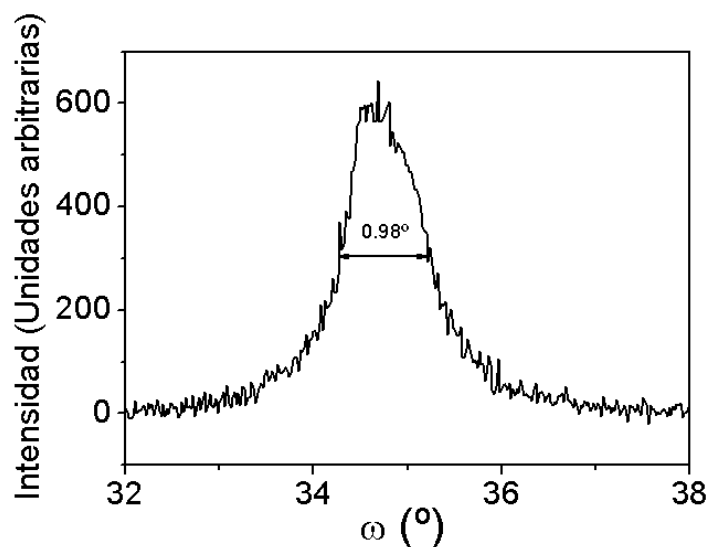


Figura 5.19: Barrido en el ángulo ω de una capa de CeO_2/YSZ con una anchura a media altura de 0.98° .

La micrografía SEM de la figura 5.21 no vislumbra detalles debido a la alta densidad y ausencia de grietas. La imagen de la figura 5.22, en cambio muestra unos granos de un tamaño de $\sim 60 \text{ nm}$ y una rugosidad

5.2. Crecimiento de capas tampón de CeO_2

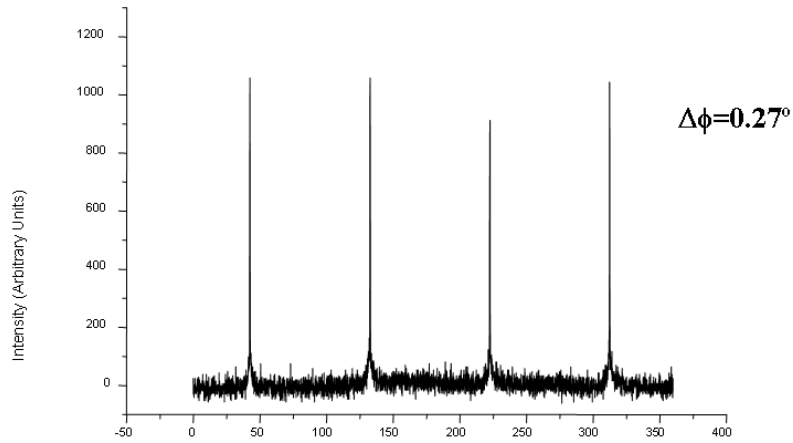


Figura 5.20: Barrido en el ángulo ϕ de una capa de CeO_2/YSZ con una anchura a media altura de 0.27° .

rms ~ 1.34 nm, lo cual es un valor realmente bueno para el depósito de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en su superficie.

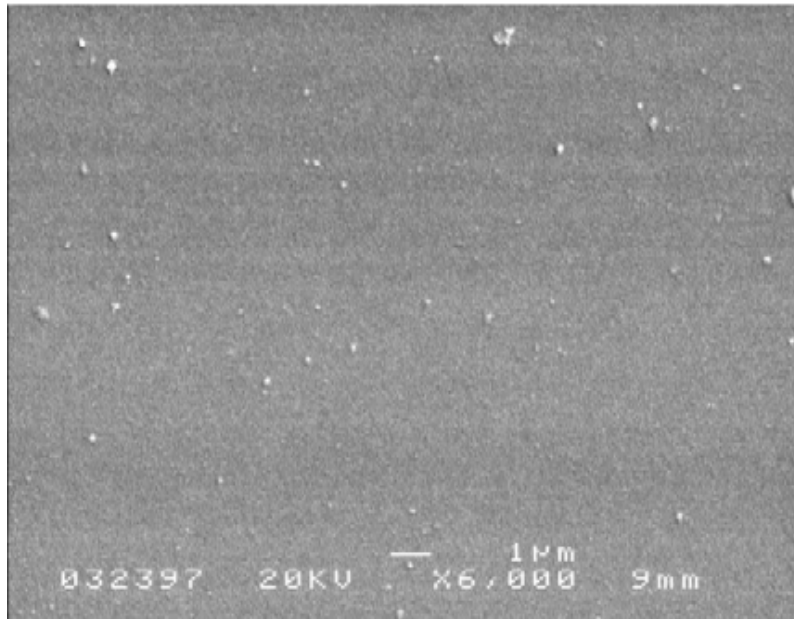


Figura 5.21: Micrografía por SEM de una capa de CeO_2 sobre un sustrato monocristalino de YSZ (100) preparada a 750° .

5. Síntesis de capas tampón mediante MOD

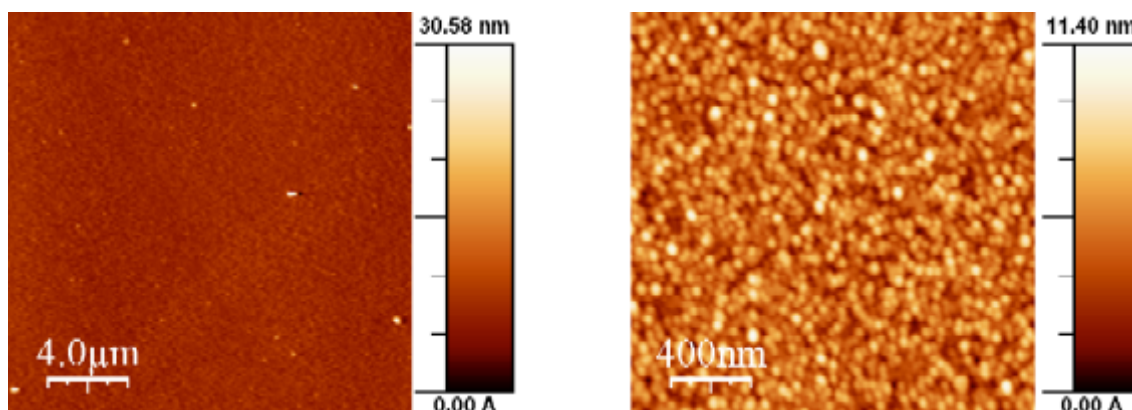


Figura 5.22: Imágenes de AFM de $20 \times 20 \mu\text{m}$ y $2 \times 2 \mu\text{m}$ de una muestra de CeO_2/YSZ a 750°C que posee una $\text{rms} \sim 1.34\text{nm}$.

5.2.2. Crecimiento de CeO_2 sobre sustratos metálicos de $\text{YSZ}_{\text{IBAD}}/\text{StainlessSteel}(\text{SS})$

Se aprovechó la experiencia depositando el CeO_2 sobre monocristales de YSZ para trasladar el saber obtenido, sobre el depósito en capas metálicas de $\text{YSZ}_{\text{IBAD}}/\text{StainlessSteel}(\text{SS})$ procedentes del Inst. für Materialphysik de la Universidad de Göttingen [?].

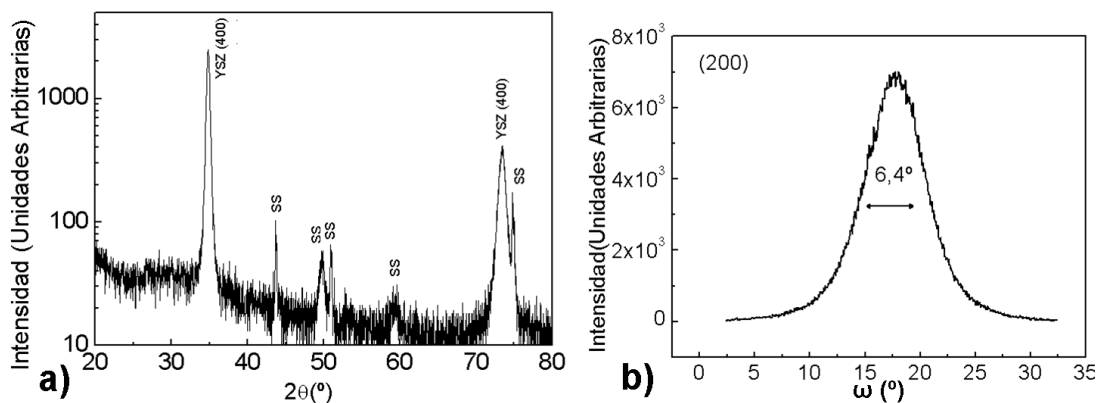


Figura 5.23: Espectro de difracción $\theta/2\theta$ de un sustrato de YSZ/SS (a) y un barrido en el ángulo ω de la reflexión (200) del YSZ (b).

Estos sustratos han sido preparados para el depósito de CeO_2 primero y $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ después, mediante una técnica física como es el IBAD. La principal particularidad de este tipo de soportes es que el metal, en este caso el acero inoxidable, no está orientado como los sustratos RABiT si no que lo que se orienta a *posteriori*, es la capa tampón de YSZ como se

muestra en la figura 1.7 de la introducción.

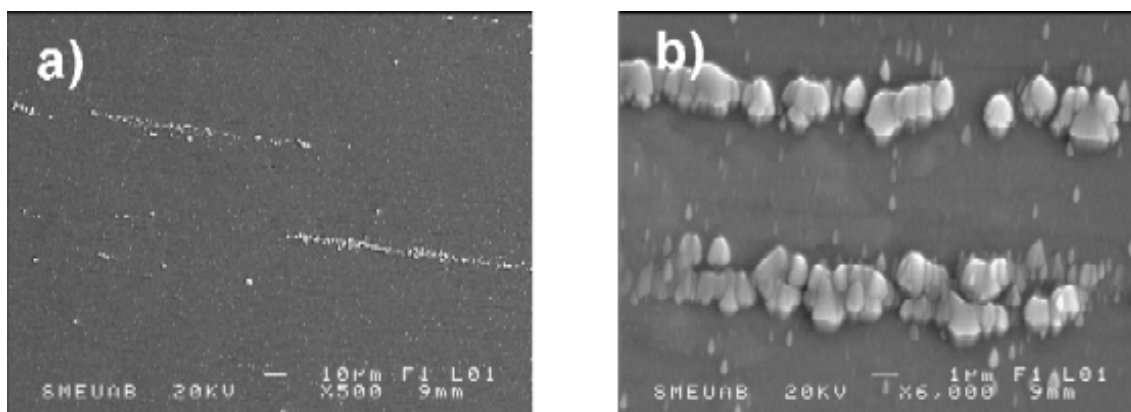


Figura 5.24: Micrografías SEM de dos zonas de un mismo sustrato de YSZ/SS donde en (a) se observa una zona casi limpia e idónea para el depósito de una capa por MOD y en (b) se observa una zona donde han quedado restos e imperfecciones procedentes del crecimiento del YSZ por IBAD.

La figura 5.23 muestra un espectro de difracción de un sustrato al cual se le ha efectuado un tratamiento similar, al que se le realizará cuando se le deposite el CeO₂. En él aparecen multitud de picos tanto del acero como de una fase fruto de una reacción indeterminada en la interfase acero-YSZ. La *rocking curve* de la reflexión (200) del YSZ tiene una anchura de unos 6.4°, valor un tanto alto aunque el pico aparenta ser bastante homogéneo.

Las figuras 5.24 muestran diferentes imágenes de la superficie del YSZ donde curiosamente aparecen una serie de protuberancias irregulares en la dirección del bombardeo por IBAD. Este defecto es un serio obstáculo, ya que puede derivar en grietas en la capa tampón y por extensión en el superconductor. El resto parece denso y más o menos uniforme.

La figura 5.26 muestra una imagen realizada por AFM con una rugosidad de entre 10 y 15 nm, lo cual plantea un serio contratiempo y que dañará de forma importante la orientación cristalina y consecuentemente las propiedades conductoras. Sin embargo, hasta la fecha no ha sido posible obtener muestras de mejor calidad.

La figura 5.25 muestra un barrido en el ángulo ϕ (111) del YSZ en el cual se observa como la anchura del pico a media altura es de unos 11.4°, valor éste lo suficientemente alto como para disminuir radicalmente las propiedades superconductoras de la capa final.

El depósito del CeO₂ se realizó en las mismas condiciones experimentales que con el monocristal de YSZ con la única variante de la temperatura, la cual es de 900°C [?]. La figura 5.27 muestra un crecimiento del CeO₂ correcto en la orientación debida. Sin embargo, hay que destacar

5. Síntesis de capas tampón mediante MOD

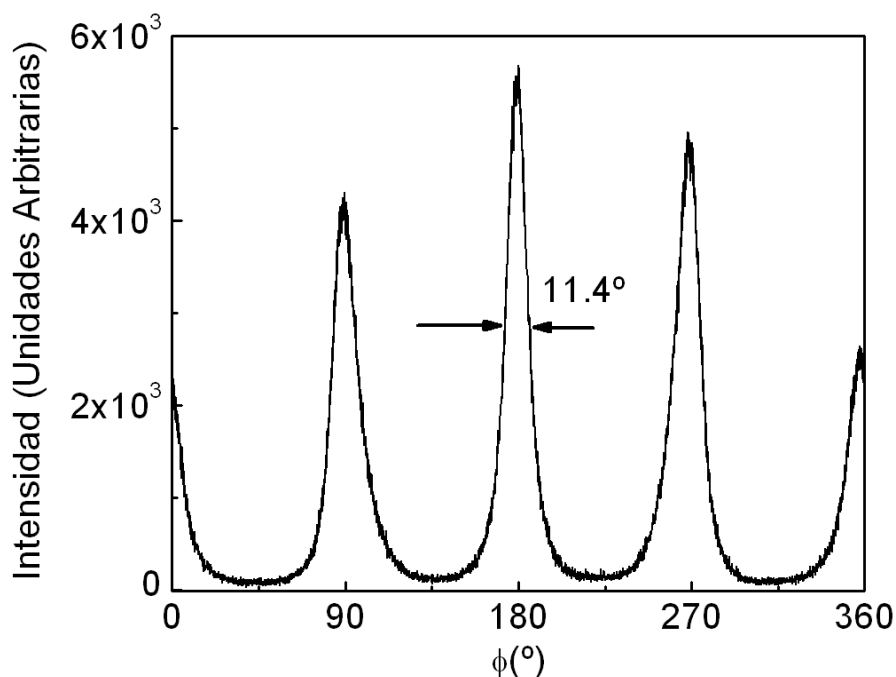


Figura 5.25: Espectro de difracción de un barrido en el ángulo ϕ de un sustrato de YSZ/SS, con una $\Delta\phi \sim 11.4^{\circ}$.

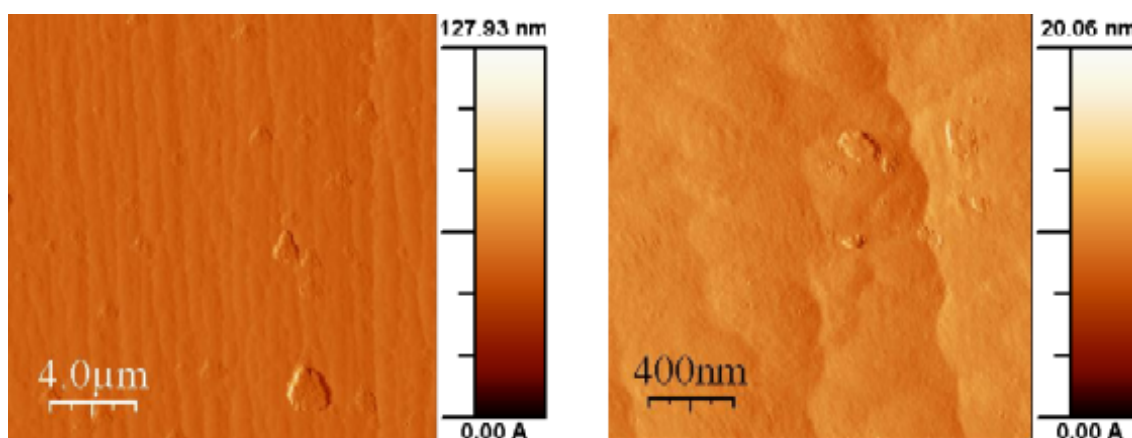


Figura 5.26: Dos detalles a dos escalas diferentes obtenidas por AFM de un YSZ/SS en una zona relativamente limpia. Las rugosidades obtenidas varían entre $\text{rms} \sim 10$ y 15 .

que mientras sobre el monocristal de YSZ la reproducibilidad es cercana al 100%, no es así con sustratos metálicos de YSZ/SS donde sólo se ha conseguido un éxito semejante al mostrado en un 35% de las muestras. Además, el crecimiento de las capas puede generar una serie de tensiones que dependiendo de la velocidad de la rampa de calentamiento pueden

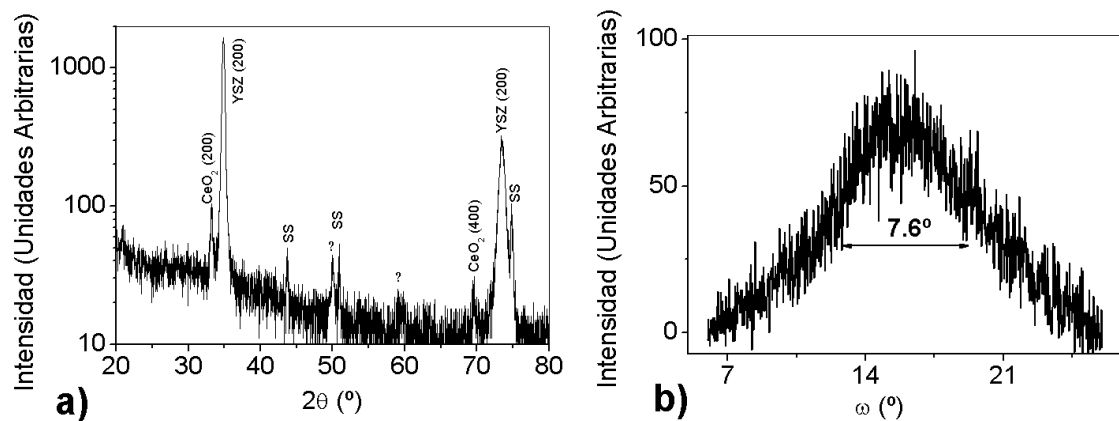


Figura 5.27: Espectro de difracción $\theta/2\theta$ de una capa de CeO_2 sobre YSZ/SS preparada por MOD (a) y un barrido en el ángulo ω de la reflexión (200) del CeO_2 (b).

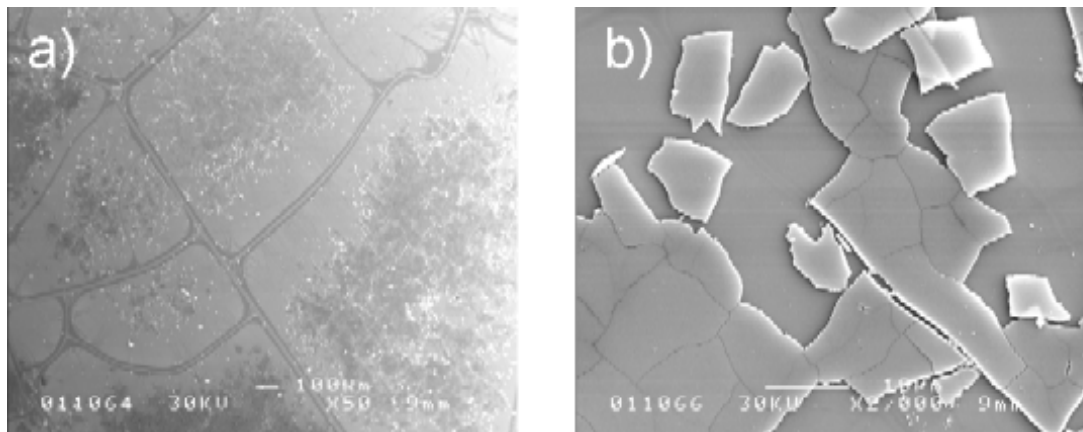


Figura 5.28: Micrografías obtenidas por SEM a diferentes aumentos de una capa de CeO_2 crecida sobre un sustrato de YSZ/SS habiendo delaminado [?].

derivar en grietas (figura 5.28-a) e incluso delaminar (figura 5.28-b).

La figura 5.29 muestra una superficie de la capa tampón de CeO_2 la cual revela la irregular superficie que se encuentra debajo, incluso mostrando grietas. La rugosidad, lejos de crecer, se mantiene dentro de los mismo parámetros obteniéndose una rms de unos 11 nm. No es uno de los mejores puntos de partida para el depósito directo de un superconductor, sin embargo supone un desafío para el estudio aquí presentado. La figura 5.30 muestra la imagen AFM de dicha capa. En ella pueden observarse los granos de CeO_2 que son del orden de 20 nm de diámetro.

5. Síntesis de capas tampón mediante MOD

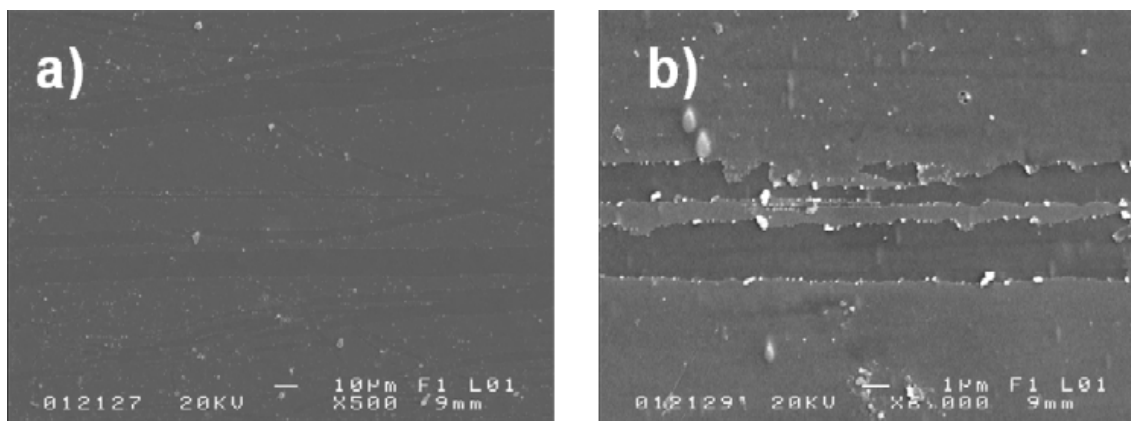


Figura 5.29: Micrografías obtenidas por SEM de una capa de CeO_2 sobre un sustrato de YSZ/SS mostrando una superficie con grietas debido a las inhomogeneidades del sustrato [?].

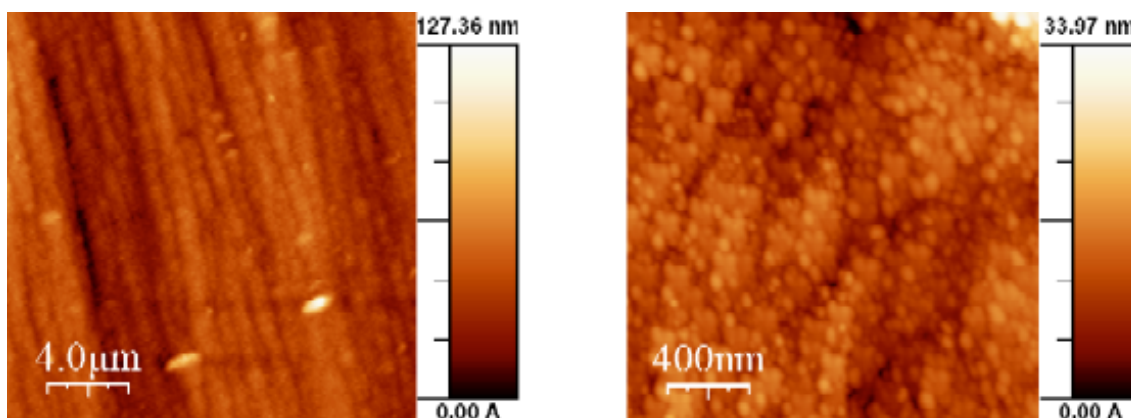


Figura 5.30: Imágenes obtenidas mediante AFM de una capa de CeO_2 sobre un sustrato de YSZ/SS. La rms medida es de 11 nm.

5.2.3. Conclusiones

Estos prometedores resultados hacen del CeO_2 una capa tampón con un gran potencial para el depósito de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Sin embargo, el verdadero reto consistirá en depositar $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ con altas corrientes críticas mediante TFA-MOD.

La solución de 2,4-pentadionato de cerio en ácido acético glacial posee unas buenas propiedades en términos de concentración a pesar de su inestabilidad. Sin embargo, la simplicidad de su síntesis facilita mucho el trabajo y supone un ahorro de tiempo considerable. La temperatura de síntesis es lo suficientemente baja como para que el futuro sustrato metálico sobre el cual se deposite no sufra en exceso. Las capas resul-

tantes sobre monocristales ofrecen una imagen densa, libre de grietas y con una muy baja porosidad. Sin duda, el escalado de las capas de CeO₂ pasa por una mejora de la estabilidad de la solución a temperatura ambiente.

5.3. Crecimiento de capas tampón de SrTiO₃ sobre monocristales de SrTiO₃ (100) y LaAlO₃ (100).

Uno de los sustratos más utilizados en el proceso de crecimiento del YBa₂Cu₃O_{7- δ} ha sido el SrTiO₃ debido a su similar disposición cristalina, ya que ambos óxidos poseen una estructura perovskítica (ver tabla 5.1) así como un parámetro de celda similar (3.90 Å frente a 3.85 Å del YBa₂Cu₃O_{6.5}^a). De hecho, teniendo en cuenta su coeficiente de dilatación térmica, el SrTiO₃ (100) permite diferenciar con una cierta precisión la zona donde el crecimiento en eje *c* está favorecido frente al *a/b* (figura 3.19). Su preparación mediante técnicas de vacío ha sido bastante estudiada [?, ?]. Sin embargo no así por Sol-Gel. La dificultad que existe para encontrar un precursor estable al aire hace que el titanio sea difícil de manejar. En este estudio se ha seguido el método propuesto por Salama *et al.* [?] los cuales mediante disoluciones separadas de acetato de estroncio en ácido acético glacial y tetra-isopropóxido de titanio en metanol, fueron capaces de conseguir una solución sorprendentemente estable en el tiempo sin necesidad de la recurrida 2,4-pentadiona para la estabilización del titanio [?]. La figura 5.31 muestra un esquema del procedimiento experimental.

Se pesa la cantidad estequiométrica de acetato de estroncio y se disuelve en ácido acético glacial con la ayuda de calor. Seguidamente se valora el volumen estequiométrico de isopropóxido de titanio en condiciones inertes a ser posible. Sin embargo, si se opera rápidamente con la ayuda de una micro-pipeta es posible realizar el proceso en la atmósfera del laboratorio. Se forma un gel por hidrólisis añadiendo el volumen de isopropóxido al metanol. Y seguidamente se añade la solución de acetato de estroncio sobre el gel de titanio. Se observa como el gel se redisuelve hasta resultar una solución incolora y translúcida. Es importante seguir este orden ya que si no, se corre el riesgo de hidrolizar el isopropóxido de titanio de forma irreversible. Se agita la mezcla durante 30 minutos y acto seguido se enrasa con metanol hasta conseguir la concentración deseada. En este trabajo se ha utilizado una relación volumétrica ácido acético-metanol 1:1. Es aconsejable filtrar la solución con un filtro de teflón de como máximo 0.45 μm para evitar posibles partículas de polvo y otros contaminantes procedentes del instrumental. La solución precursora resultante se almacena en un vial con septum para un manejo lo más inerte posible.

En este estudio se ha utilizado una concentración de [Ti + Sr] = 0.25M

^aNo hay que olvidar que el crecimiento del superconductor se realiza en su fase tetragonal YBa₂Cu₃O_{6.5}.

5.3. Crecimiento de capas tampón de SrTiO₃ sobre monocristales de SrTiO₃ (100) y LaAlO₃ (100).

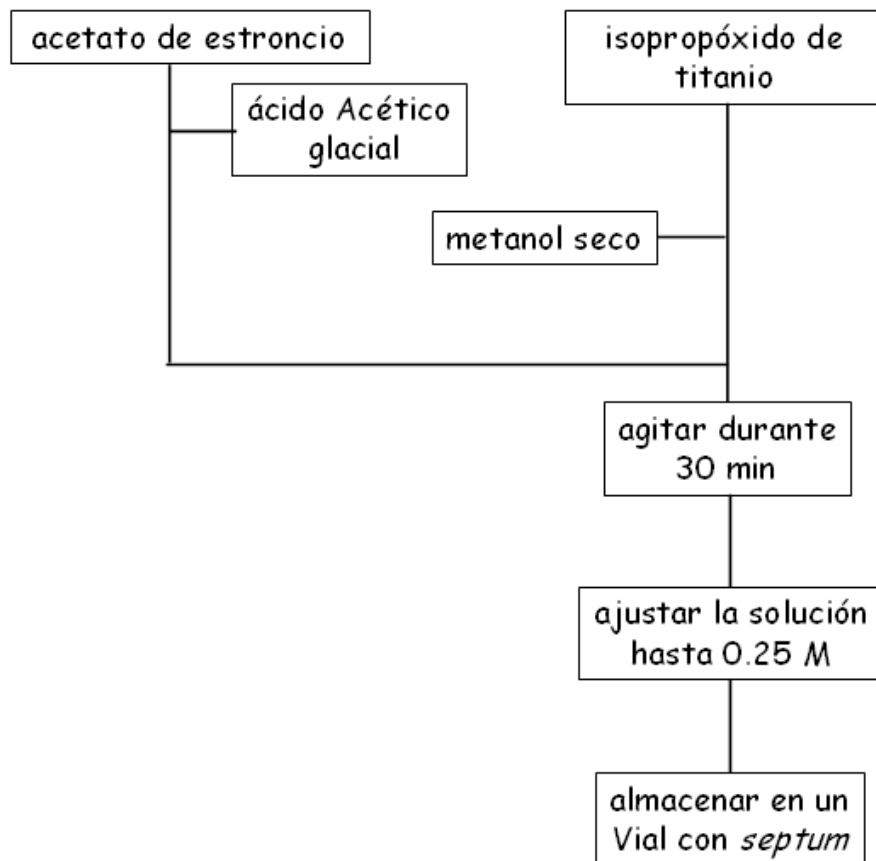


Figura 5.31: Esquema experimental para la fabricación de una capa tampón de SrTiO₃ por MOD.

depositada utilizando una velocidad angular de 5000 rpm con una aceleración de $2500 \text{ rpm} \cdot \text{s}^{-1}$. Con estas condiciones se consigue unas capas tampón con un grosor de 20 nm.

El tratamiento térmico utilizado ha sido similar al utilizado para las capas tampón de BaZrO₃ debido a la falta de disponibilidad para realizar un análisis termo-gravimétrico en las mismas condiciones experimentales. En la figura 5.33 se detalla el proceso según el cual se consiguen crecimientos monoepitaxiales sobre monocristales de SrTiO₃ (100) así como crecimientos heteroepitaxiales sobre monocristales de LaAlO₃ (100).

La figura 5.34 muestra dos espectros de difracción de dos capas crecidas sobre dos sustratos de SrTiO₃ (100) y LaAlO₃ (100) respectivamente a 900°C. En la homoepitaxia sólo se observan tres picos debidos al enmascaramiento del sustrato, lo cual es buena señal considerando que son el mismo compuesto con la deseada orientación. Sin embargo, en la muestra de SrTiO₃ crecida sobre LaAlO₃ se observan sólo los dos picos

5. Síntesis de capas tampón mediante MOD

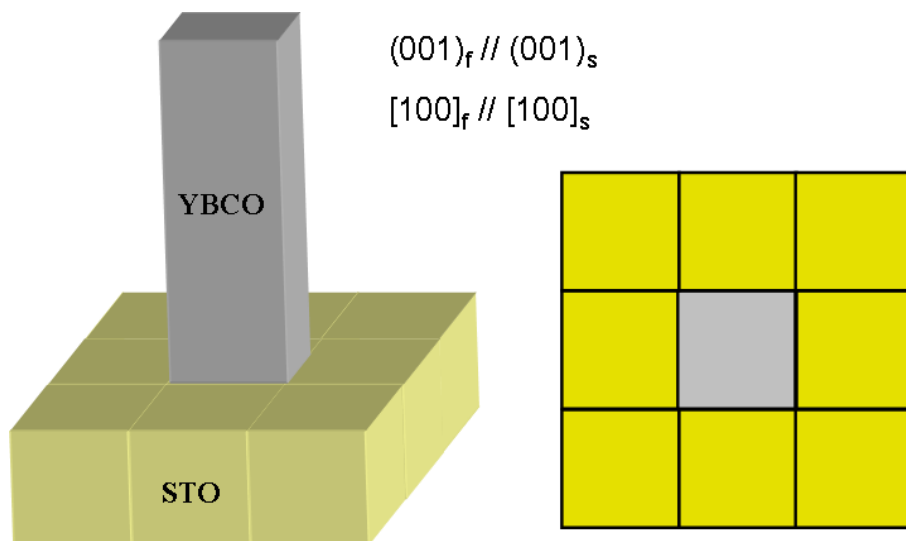


Figura 5.32: Esquema de en qué dirección crece el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en la superficie del SrTiO_3 .

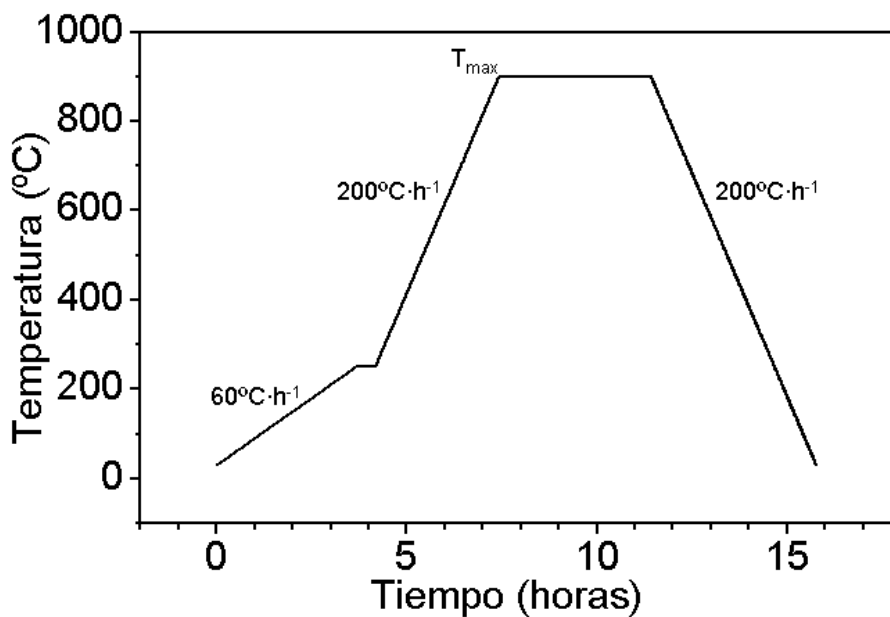


Figura 5.33: Tratamiento térmico para una capa de SrTiO_3 .

bien orientados del SrTiO_3 , lo cual demuestra que la capa ha crecido con éxito.

La caracterización en el plano presenta una textura muy buena. La figura 5.35 de una capa de STO/LAO presenta 4 picos con una anchura

5.3. Crecimiento de capas tampón de SrTiO₃ sobre monocristales de SrTiO₃ (100) y LaAlO₃ (100).

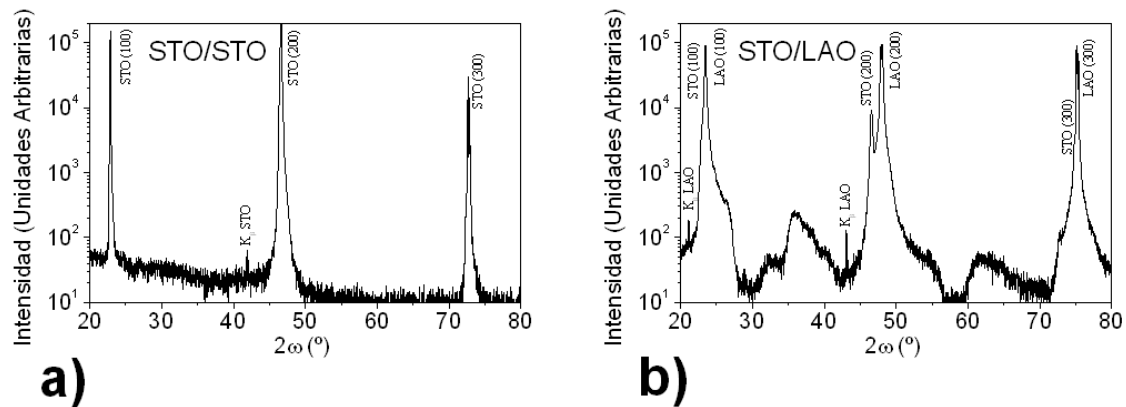


Figura 5.34: Dos espectros de difracción $\theta/2\theta$ de dos capas de SrTiO₃ crecidas sobre dos monocristales de (a) SrTiO₃ (100) y (b) LaAlO₃ (100) respectivamente.

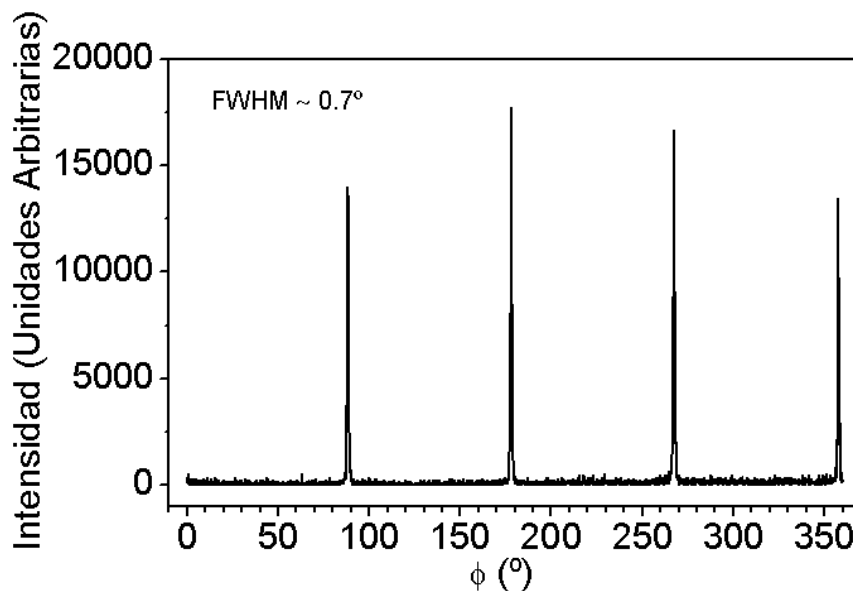


Figura 5.35: Espectro de difracción de rayos X de un barrido en el ángulo ϕ del plano (101) de una capa de SrTiO₃ sobre un monocristal de LaAlO₃ (100).

a media altura de 0.7°. La caracterización fuera del plano también resulta excelente. La figura 5.36 muestra una curva con una anchura a media altura de $\Delta\omega \sim 0.48^\circ$.

El estudio de la superficie mediante SEM revela pocos detalles debido al pequeño tamaño del grano. Sin embargo se observa una estructura densa y libre de cualquier grieta o defecto. El estudio mediante AFM ev-

5. Síntesis de capas tampón mediante MOD

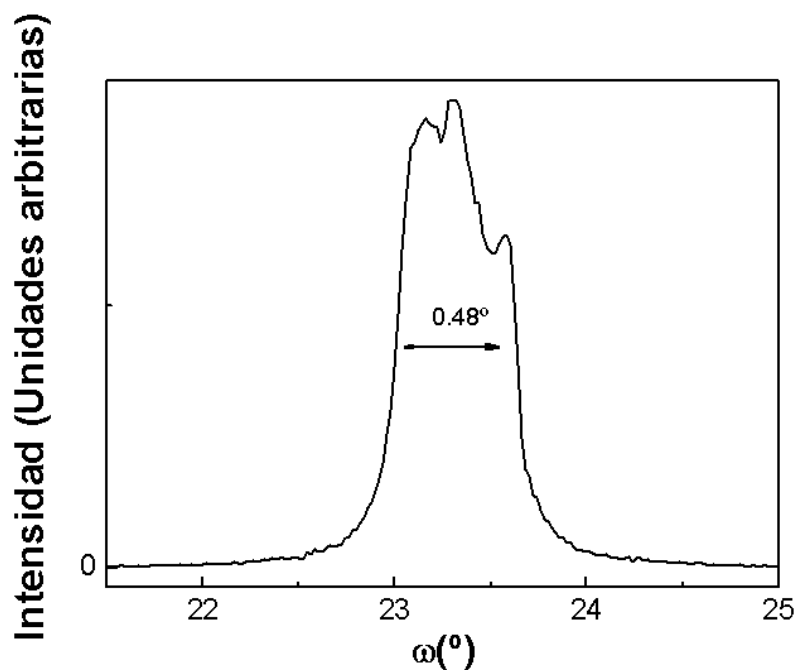


Figura 5.36: Barrido en ω de la reflexión (200) del SrTiO_3 sobre LaAlO_3 (100).

idencia una superficie muy poco rugosa con una rms de 1.7 nm y un tamaño de grano de unos 100 nm (ver figura 5.37).

El SrTiO_3 es por lo tanto un excelente candidato para el depósito de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ mediante MOD-TFA.

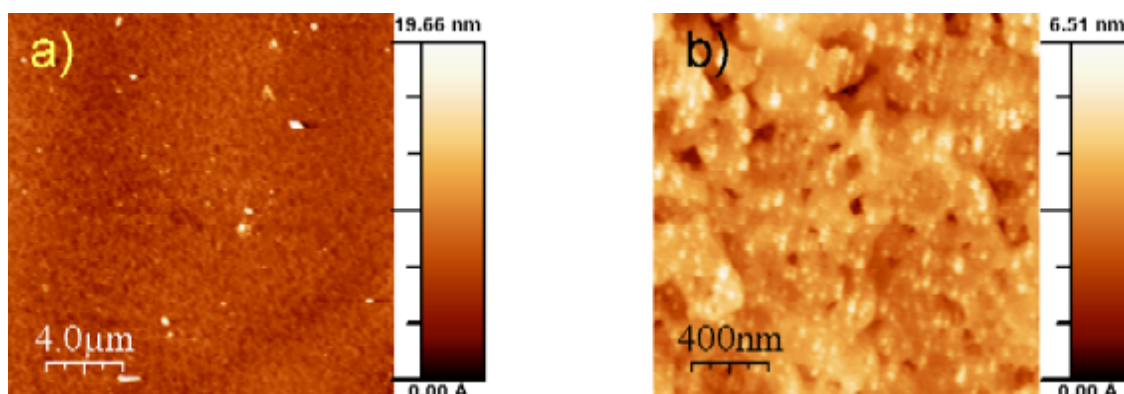


Figura 5.37: Imágenes realizadas por AFM de una capa de STO/LAO la cual muestra una rugosidad rms ~ 1.7 nm y un tamaño de grano de ~ 100 nm.

5.3.1. Conclusiones

Es posible conseguir por un método Sol-Gel capas de SrTiO₃ epitaxiales densas y libres de grietas con una rugosidad bastante baja y óptima para el depósito de YBa₂Cu₃O_{7- δ} en su superficie. La solución precursora tiene las características adecuadas para su depósito mediante *spin-coating* y una estabilidad lo bastante duradera como para prolongar su uso durante un mes. La temperatura óptima a emplear es de 900°C durante 4 horas obteniéndose una morfología que no permite apreciar el tamaño de grano. Sin embargo, su grado de biaxialidad y cristalinidad resultan excelentes siendo un magnífico candidato para el depósito directo del superconductor. Su escalabilidad se presenta como prometedora debido a su gran estabilidad a temperatura ambiente siendo su duración lo suficientemente larga.

5.4. Crecimiento de capas tampón de LaAlO_3 sobre monocristales de SrTiO_3 (100).

Las capas tampón de LaAlO_3 han sido ampliamente utilizadas para el depósito del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ debido a su similar parámetro de celda y a su relativa estabilidad química en contacto con el superconductor. Este estudio demuestra que, efectivamente, es posible el crecimiento de capas tampón de LaAlO_3 mediante Sol-Gel y que el depósito del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre ella se obtiene con excelentes propiedades superconductoras. No en vano el desajuste es muy pequeño (-1.58% ver tabla 5.1) y el crecimiento sucede arista con arista y cubo en cubo análogamente a lo ocurrido con el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ y el SrTiO_3 (ver figura 5.32).

Anteriormente, las capas de LaAlO_3 se habían crecido con éxito por Sol-Gel sobre sustratos de silicio y zafiro (P. Peshev [?]) mediante una ruta que involucraba el uso en un medio inerte de isopropóxidos de lantano y de aluminio en isopropanol, como disolvente, y 2,4-pentadiona como agente quelante. Desafortunadamente las películas obtenidas no eran epitaxiales a pesar que la morfología era esperanzadora. En su defecto S. Shoup *et al.* [?] estudiaron la viabilidad de usar alcóxidos en su totalidad. Sec-butóxido de aluminio e isopropóxido de lantano en 2-metoxietanol. Este trabajo implicaba una atmósfera seca, por lo que una caja de guantes y el trabajo con *shlencks*^b era imprescindible. El sustrato usado en este caso fue un monocristal de SrTiO_3 , el cual posee un parámetro de celda altamente similar al del LaAlO_3 (3.91 y 3.79 Å respectivamente) a diferencia del silicio o el zafiro usados por P. Peshev *et al.* [?] lo cual explicaría su falta de orientación preferencial. S. Shoup *et al.* sometieron el LaAlO_3 a una temperatura de 800°C durante 2 minutos y con una velocidad de subida rápida. La atmósfera utilizada fue O_2 ya que facilita la descomposición de la materia orgánica y evita el grafito residual, que frecuentemente aparece en muestras tratadas en ambientes reductores [?]. Una buena textura hace de esta última ruta una vía prometedora para la fabricación de capas de LaAlO_3 por Sol-Gel.

En este trabajo se han estudiado varias vías:

1. Vía emulando los pasos de S. Shoup *et al.* utilizando isopropóxido o sec-butóxido de aluminio, isopropóxido de lantano y 2-metoxietanol como disolvente.
2. Vía emulando la fabricación de capas de SrTiO_3 desarrolladas por S. Sathyamurthy y K. Salama [?] utilizando el isopropóxido de alu-

^bLos instrumentos de laboratorio denominados tipo *shlencks* son un conjunto de herramientas especiales de vidrio *pyrex* preparadas para el trabajo en atmósfera inerte y alto vacío.

minio y el acetato de lantano en lugar del isopropóxido de titanio y el acetato de estroncio.

5.4.1. Preparación de capas tampón de LaAlO₃ a partir de isopropóxido o sec-butóxido de aluminio e isopropóxido de lantano via sus respectivos 2-metoxietóxidos

Para la preparación de solución precursora para el depósito de capas tampón de LaAlO₃ mediante alcóxidos del tipo isopropóxido o sec-butóxido de aluminio e isopropóxido de lantano, es imprescindible el uso de una atmósfera inerte, a ser posible de argón debido a su mayor peso respecto al aire. Es bien conocida la extraordinaria sensibilidad de los alcóxidos en general para hidrolizarse con la humedad. Es por ello que en este trabajo se ha intentado mantener tanto los reactivos como los compuestos sintetizados aislados, mediante el uso de una línea de vacío/argón y de instrumentos con entradas esmeriladas^c. Sin embargo, el tratamiento experimental no es simple, es decir, no basta con la disolución de los precursores en un solvente orgánico. En este caso, es conveniente el intercambio de ligandos para obtener finalmente los 2-metoxietóxidos de aluminio y de lantano, los cuales poseen las siguientes ventajas sobre el resto de alcóxidos:

- Disminuye su sensibilidad a la humedad ambiental respecto a los respectivos sec-butóxidos e isopropóxidos. Ya que debido a la naturaleza bidentada del 2-metoxietóxido, es capaz de ocupar las vacantes de coordinación y minimizar la hidrólisis, favoreciendo la formación del gel en lugar del hidróxido de los respectivos metales.
- La naturaleza bidentada del 2-metóxido, permite, a su vez crear fácilmente enlaces mixtos entre los metoxietóxido de aluminio y lantano.

Para tal efecto es necesario un reflujo con intercambio de ligando. Es decir, una destilación fraccionada alimentando el sistema continuamente con una fuente de 2-metoxietanol de manera que siempre exista un gran exceso y el intercambio se vea favorecido. El final del proceso de intercambio viene marcado por la llegada a la temperatura de ebullición del 2-metoxietanol, en el termómetro colocado en el codo formado entre la

^cPara las uniones de vidrio se suele esmerilar la superficie de los vidrios que entran en contacto y así, con la ayuda de grasa, obtener un sistema aislado del exterior y capaz de aguantar altos vacíos. El esmerilado consiste en un bombardeo de la superficie del vidrio con sílice resultando una superficie rugosa y con un aspecto ahumado.

5. Síntesis de capas tampón mediante MOD

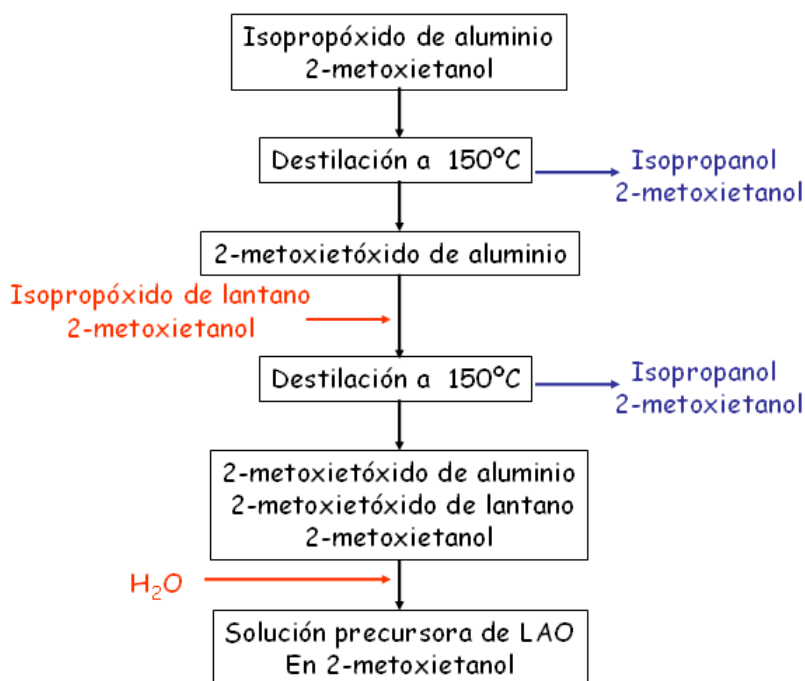


Figura 5.38: Esquema experimental para la fabricación de una solución precursora de 2-metoxietóxidos de aluminio y lantano.

columna de destilación y el refrigerante. Este punto será el que nos marcará el 100% de metoxietanol como disolvente. En este trabajo se ha realizado una solución precursora concentrada de 0.5 M. Sin embargo, es necesario una posterior hidrólisis para formar lo que sería el sol y para ello, la solución precursora se diluye a la mitad con una solución de H₂O 1 M en 2-metoxietanol (figura5.39).

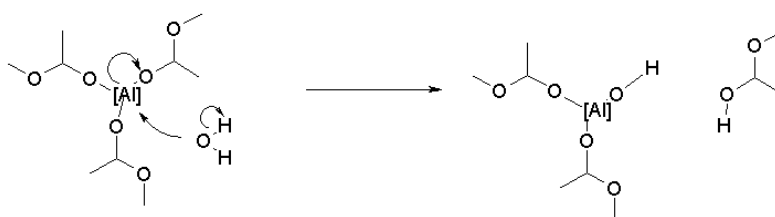


Figura 5.39: Mecanismo de hidrólisis del 2-metoxietóxido de Aluminio con una relación molar Al : H₂O 1:1

El dispositivo experimental consta del material usual para la realización de destilaciones en atmósfera inerte. El esquema de la figura 5.40 muestra el montaje adecuado para tal efecto. Es un proceso repetitivo

5.4. Crecimiento de capas tampón de LaAlO_3 sobre monocristales de SrTiO_3 (100).

ya que a medida que el intercambio se realiza, se evapora el isopropanol resultante y el 2-metoxietanol del disolvente por lo que hay que estar constantemente alimentando el reactor, hasta que la temperatura del termómetro marca la temperatura de ebullición del 2-metoxietanol en condiciones estándares (124°C), lo cual es difícil que ocurra por lo que se suele llegar a temperaturas de entre 120 y 122°C dependiendo de la presión atmosférica en el momento del experimento. No obstante, al llegar a la temperatura del disolvente puro, ésta se mantiene constante y nos indica que se ha llegado al final del experimento.

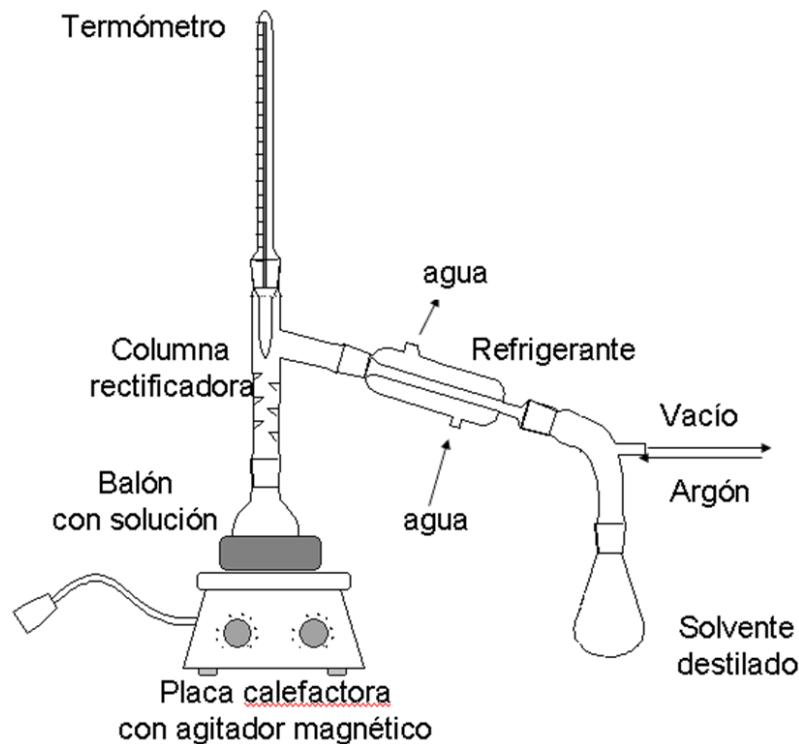


Figura 5.40: Dispositivo experimental para la preparación de 2-metoxietóxidos de aluminio y lantano.

Finalmente se enrasa la solución hasta el volumen deseado y se mezcla con la solución de agua en 2-metoxietanol 1:1. Después se filtra el sol con un filtro de teflón de como máximo $0.45 \mu\text{m}$ para evitar posibles partículas de polvo y otros contaminantes procedentes del instrumental. La solución precursora resultante se almacena en un vial con septum para un manejo inerte. La solución precursora que se ha utilizado tiene una concentración de $[\text{La} + \text{Al}] = 0.25 \text{ M}$ lo que supone un grosor de las capas tampón de unos 20 nm .

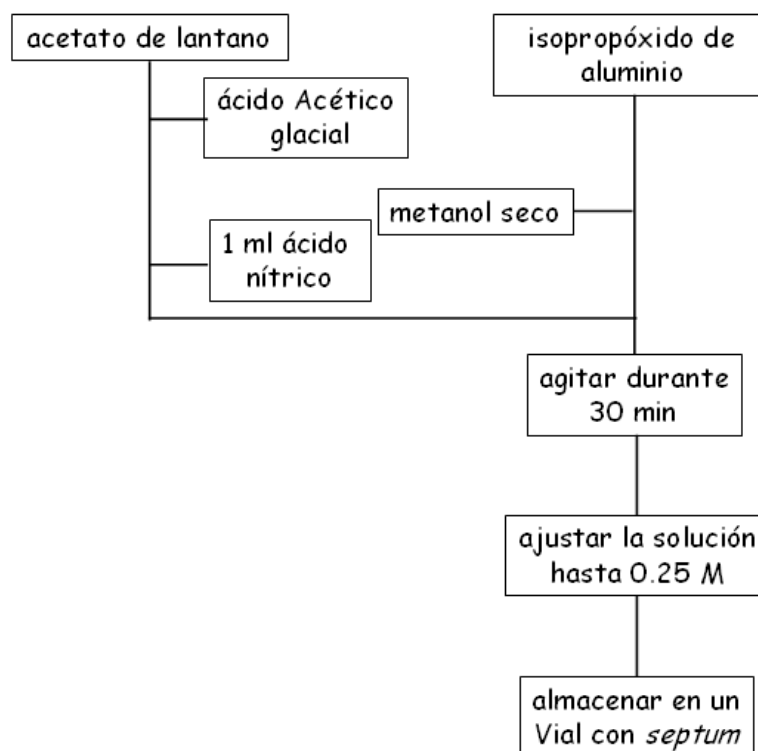


Figura 5.41: Esquema experimental para la fabricación de una solución precursora de LaAlO_3 vía acetato de lantano e isopropóxido de aluminio.

5.4.2. Preparación de capas tampón de LaAlO_3 a partir de isopropóxido de aluminio y acetato de lantano

El método es similar al utilizado para la fabricación de capas tampón de SrTiO_3 (ver sección 5.3), se han utilizado tris-isopropóxido de aluminio y acetato de lantano como precursores siguiendo el esquema experimental de la figura 5.41.

Se pesa la cantidad estequiométrica de acetato de lantano y se disuelve en ácido acético glacial con la ayuda de un medio fuertemente ácido proporcionado por 1 ml de ácido nítrico^d. Seguidamente se pesa la cantidad estequiométrica de isopropóxido de aluminio en condiciones inertes. En este caso se ha utilizado una bolsa de guantes proporcionada por la casa Aldrich, dentro de la cual se ha insertado un granatario. Se forma una suspensión añadiendo metanol al isopropóxido, y esta a su vez se añade sobre la solución de acetato de lantano. Es importante seguir este orden ya que si no, se corre el riesgo de hidrolizar el isopropóxido de alu-

^dEn su defecto, el acetato rápidamente esterifica formando una emulsión blanca difícil de redissolver.

5.4. Crecimiento de capas tampón de LaAlO_3 sobre monocristales de SrTiO_3 (100).

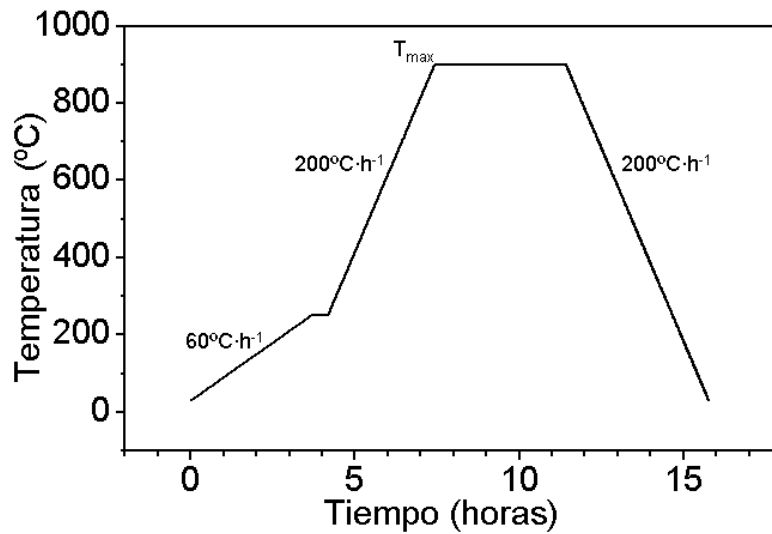


Figura 5.42: Esquema del tratamiento térmico para capas de LaAlO_3 preparadas por MOD.

minio. Se agita la mezcla hasta la completa disolución del isopropóxido y acto seguido se enrasa hasta conseguir la concentración deseada. En este trabajo se ha utilizado una concentración de 0.25 M. Es aconsejable filtrar la solución con un filtro de teflón de como máximo $0.45 \mu\text{m}$ para evitar posibles partículas de polvo y otros contaminantes procedentes del instrumental. La solución precursora resultante se almacena en un vial con septum para un manejo lo más inerte posible. Análogamente en este estudio se utilizó una concentración total de 0.25 M que supone unos 20 nm de capa.

5.4.3. Valoración de los métodos de crecimiento de LaAlO_3 por Sol-Gel

Siguiendo las recomendaciones que la bibliografía aconseja [?] para el LaAlO_3 , se depositó un volumen de $25 \mu\text{l}$ sobre monocristales de SrTiO_3 (100) con una aceleración de $3000 \text{ rpm} \cdot \text{s}^{-1}$ hasta llegar a una velocidad de 6000 r.p.m en la cual se mantuvo durante 30 segundos.

Una vez depositada la capa sobre el sustrato ésta se somete a un secado mediante una lámpara de infrarrojos a unos 130°C durante 5 minutos, para inmediatamente introducirla en el horno y someterla al tratamiento térmico deseado.

Acto seguido se trata el film siguiendo el esquema de temperaturas que se muestra en la figura 5.42 muy similar al del SrTiO_3 . No obstante, en este proceso se obtuvieron los mejores resultados a 800°C de tempe-

5. Síntesis de capas tampón mediante MOD

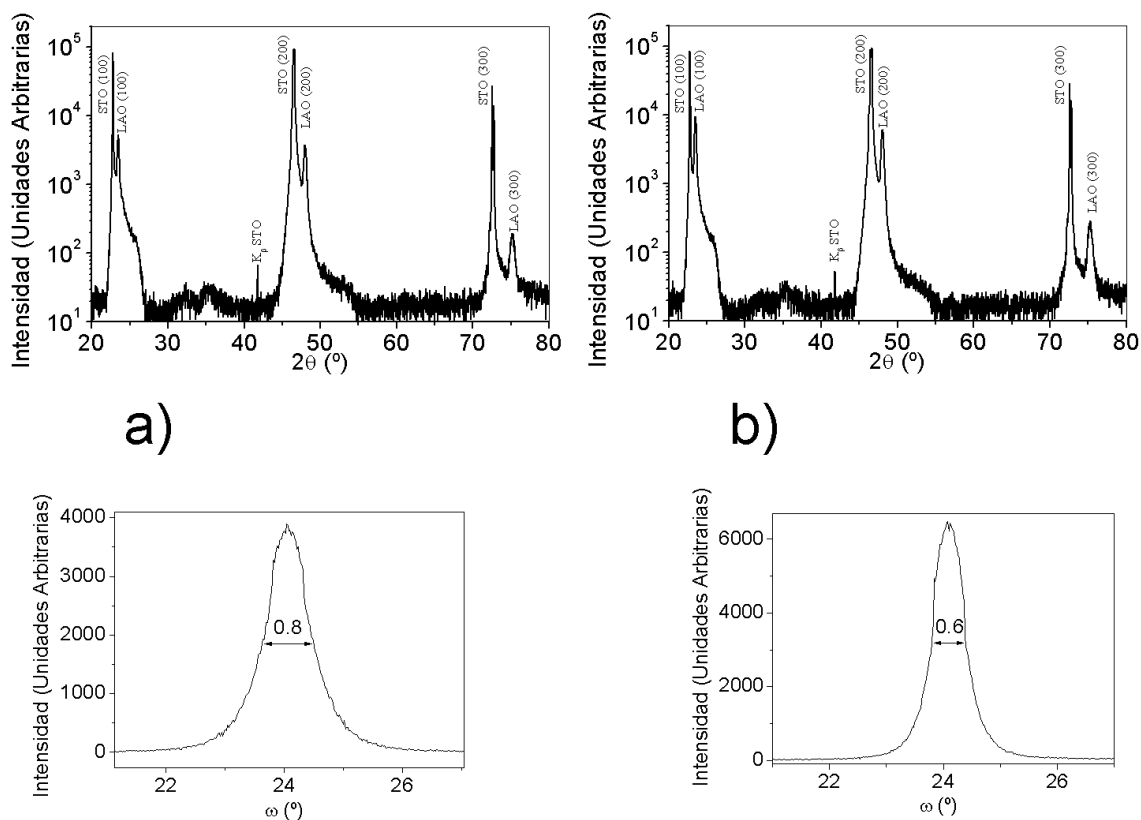


Figura 5.43: Espectros de difracción $\theta/2\theta$ y barrido en ω para (a) una capa de LaAlO_3 preparadas vía 2-metóxidos de Al y La y (b) una capa preparada vía acetato de La e isopropóxido de La.

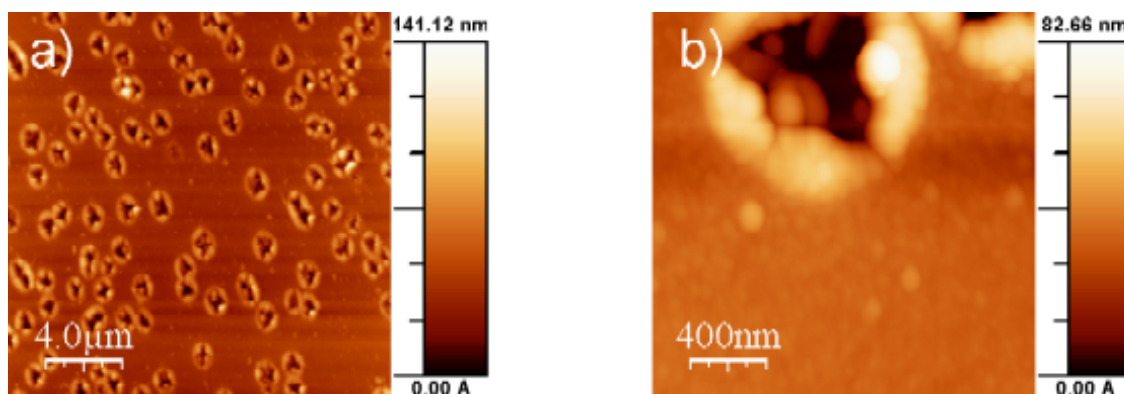


Figura 5.44: Imágenes de AFM de una capa preparada de LaAlO_3 vía 2-metóxidos de Al y La. Se aprecian los defectos causados por las fuertes tensiones durante el proceso de pirólisis.

5.4. Crecimiento de capas tampón de LaAlO_3 sobre monocristales de SrTiO_3 (100).

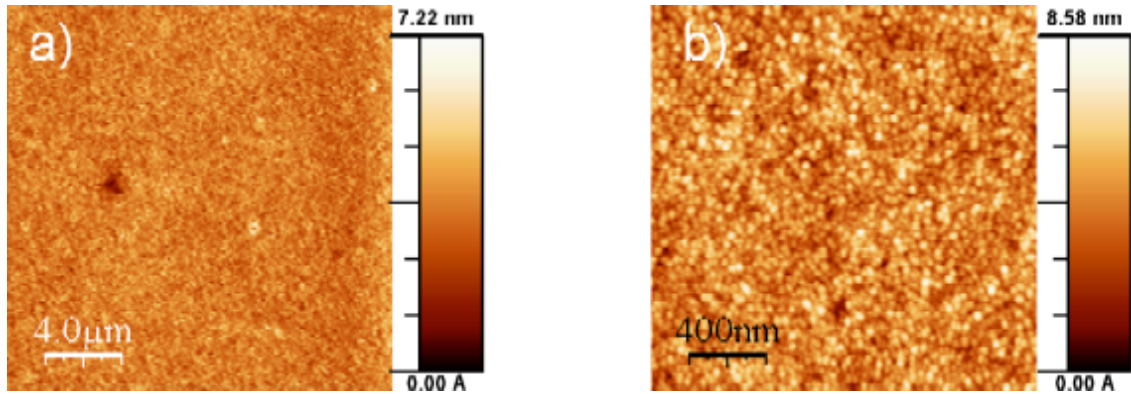


Figura 5.45: Imágenes de AFM de una capa preparada de LaAlO_3 via isopropóxido de Al y acetato de La. Con una $rms \sim 0.7\text{nm}$ y un diámetro de grano de $\emptyset \sim 30\text{nm}$ siendo estos valores los más pequeños obtenidos en este trabajo.

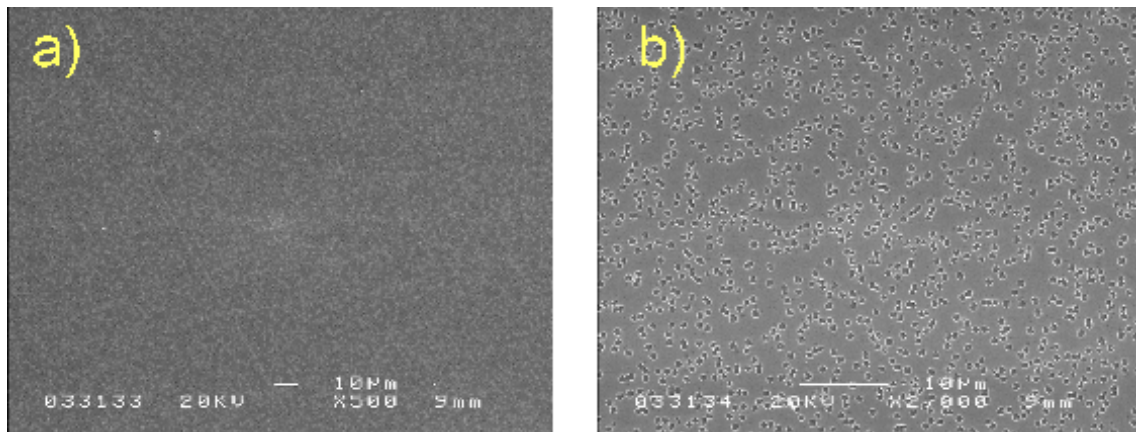


Figura 5.46: Imagen de microscopía SEM de una capa preparada de LaAlO_3 via 2-metóxidos de Al y La.

ratura máxima.

Llegados a este punto se compararon los diversos métodos. La figura 5.43 muestra 2 espectros de difracción de ambos métodos y la primera impresión es que las dos capas están uniaxialmente orientadas. En ambas la intensidad de difracción es bastante buena y su barrido en el ángulo ω es excelente, siendo mejor en el segundo método ya que se obtiene una intensidad ligeramente mayor y la anchura a media altura del barrido en el ángulo ω es más estrecha.

Antes de realizar otro tipo de medidas por difracción de rayos X, se decidió observar el estado de la superficie por AFM. El resultado no fue el esperado. En la figura 5.44 una capa tampón realizada con el primer método, muestra multitud de agujeros que demuestran que el proceso

no es superficialmente homogéneo. Las fuertes tensiones de la película durante el proceso de pirólisis generan este tipo de contratiempos. La figura 5.46 muestra al detalle la superficie por microscopía SEM y el alcance de las inhomogeneidades.

La muestra realizada con el segundo método nos deparó el resultado deseado. La figura 5.45 nos muestra una capa de LaAlO_3 muy homogénea, libre de grietas y densa. Tanto es así que la rugosidad rms es 0.7 nm. La más baja obtenida en este trabajo. Con un tamaño de grano de ~ 30 nm se presenta como una seria candidata a ser depositada inmediatamente antes que el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ y así poder compatibilizar las diferentes capas tampón.

5.4.4. Conclusiones

Las capas de LaAlO_3 pueden ser sintetizadas por varios métodos: vía alcóxidos de Al y La o vía isopropóxido de Al-acetato de La. Las primeras no son recomendables para el uso como capa tampón, debido al estado de la superficie obtenida, la cual se encuentra llena de agujeros a pesar de que no poseen grietas y su orientación cristalina es aceptable. Las segundas, en cambio, pueden mostrar una morfología lo suficientemente densa, libre de grietas y poco rugosa como para depositar en su superficie una capa superconductora. Además, su calidad cristalográfica puede ser excelente con una buena biaxialidad. No obstante hay que hacer hincapié en la duración de la solución resultante, la cual dura poco más de una semana.

5.4. Crecimiento de capas tampón de LaAlO_3 sobre monocristales de SrTiO_3 (100).
