

# Capítulo 6

## Crecimiento de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre capas tampón

### 6.1. Crecimiento de capas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre capas tampón de $\text{BaZrO}_3$

El  $\text{BaZrO}_3$  no es de los mejores candidatos a tenor de las diferencias en el desajuste con el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  como ya se explicó en la sección 5.1. Sin embargo, es un óxido mixto que posee atractivas propiedades que lo hacen muy interesante, como son su parámetro de celda de 4.19 Å y su alta resistencia tanto química como térmica, que hacen de él un potencial candidato para el ajuste entre metal y superconductor.

Se probó, no obstante, el depósito directo del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sobre el  $\text{BaZrO}_3$  para explorar el grado de influencia entre un óxido perovskítico con un parámetro de celda tan diferente al del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Los resultados fueron cuanto menos interesantes.

El depósito fue realizado de manera estándar (ver capítulo 3) aunque la temperatura utilizada fue de 830°C debido a que a desajustes tan desfavorables es conveniente una temperatura mayor, y por lo tanto un aporte mayor de energía.

Las condiciones fueron las siguientes:

- Concentración de la solución precursora de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ : 1.5 M ( $t \sim 250$ ) nm
- Temperatura de crecimiento: 830°C
- $P(\text{H}_2\text{O}) = 24$  mbar
- $P(\text{O}_2) = 0.2$  mbar
- Tiempo: 100' húmedo + 30' seco

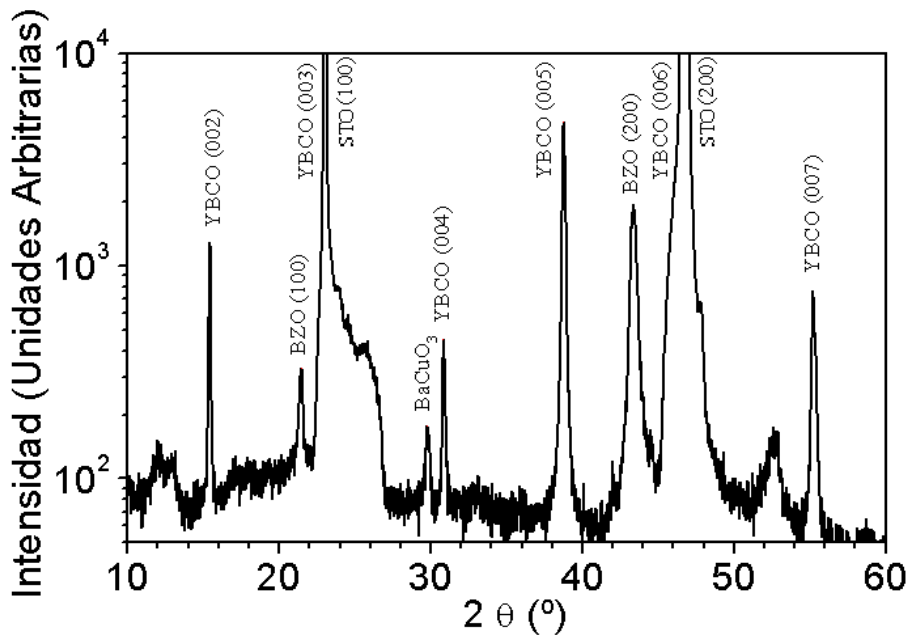


Figura 6.1: Espectro de difracción de rayos X  $\theta/2\theta$  de una capa de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sobre una capa tampón  $\text{BaZrO}_3$  sobre un monocristal de  $\text{SrTiO}_3$  (100) crecida a  $830^\circ\text{C}$ . Se aprecia las reflexiones (00l) del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  así como las (100) del  $\text{BaZrO}_3$  y el  $\text{SrTiO}_3$ . Sin embargo, aparece una reflexión correspondiente al  $\text{BaCuO}_2$ .

- Velocidad de la rampa de subida y bajada:  $1500$  y  $150^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$  respectivamente.
- Flujo total de gas:  $2.4 \cdot 10^{-2} \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

En la figura 6.1 se observa el difractograma para una capa de YBCO/BZO/STO, en el cual a pesar de observarse las reflexiones de los planos (00l) del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , estas son poco intensas y amplias. Además, se observa la presencia de  $\text{BaCuO}_2$ . Su *rocking curve* (figura 6.2) y su barrido en el ángulo  $\phi$  (figura 6.3) siguen la misma tendencia ( $\Delta\omega \sim 3.2^\circ$  y  $\Delta\phi \sim 3.7^\circ$ ).

En la figura 6.4 a) se puede ver por microscopía SEM como el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  presenta un aspecto sorprendentemente poco poroso, a pesar de observarse algunos granos orientados aleatoriamente y otros orientados en el eje  $a/b$ . La figura 6.4 b) sin embargo, muestra un  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  muy poroso y con poca conexión entre granos, lo cual sugiere una posible excesiva activación térmica de la difusión atómica, que ha llevado al material incluso a formar una serie de siluetas similares a un fundido. Es conocido que la mojabilidad entre la capa tampón y el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  baja enormemente a causa de la disminución de la tensión superficial

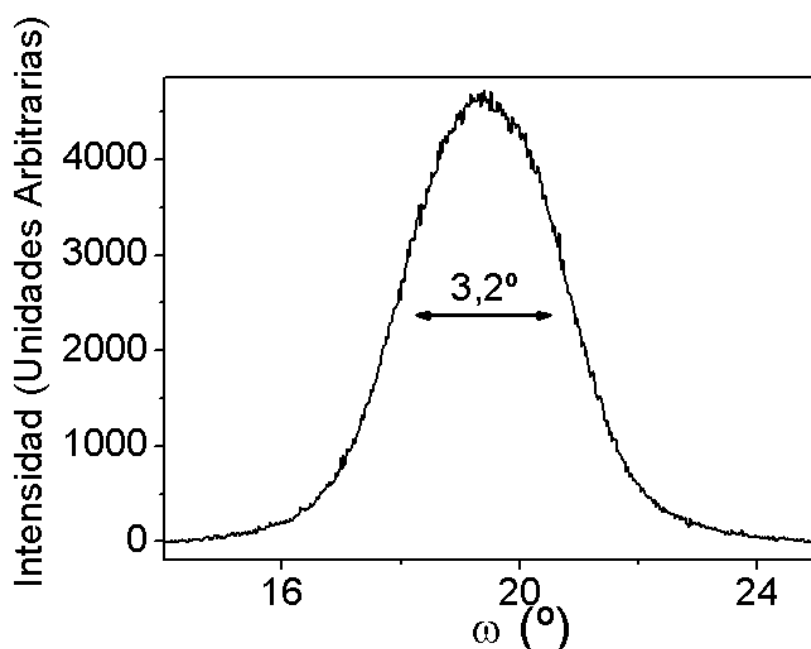


Figura 6.2: Espectro de difracción de rayos X de un barrido en el ángulo  $\omega$  de la reflexión (005) del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  para una doble capa YBCO/BZO/STO.

existente, dependiendo de la zona formando esta serie de morfologías<sup>a</sup>. En este caso la medida de la cantidad de granos orientados en  $c$  respecto a  $a/b$  es de un 88 % frente a un 12 % en el caso de granos orientados en el eje  $a/b$ , indicativo de la diferencia entre parámetros de celda.

La visión transversal (figura 6.5) de la capa sintetizada a  $790^\circ\text{C}$  muestra un grosor de unos 100 nm sin *pin-holes*<sup>b</sup>.

Una medida mediante AFM de una capa de YBCO/BZO/STO sintetizado a  $830^\circ\text{C}$  muestra una rugosidad superior a los 77.5 nm, lo cual es significativo de su excesiva porosidad y *dewetting*.

Los resultados del estudio de la magnetización no son del todo esperanzadores. Con una  $J_c \sim 10^4 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  a 77K y una amplia transición como la que muestra la figura 6.7 confieren al  $\text{BaZrO}_3$  un carácter secundario. Es decir, no siendo posible el depósito del superconductor directamente sobre él, existe la posibilidad que pueda actuar como capa tampón que intermedie entre el metal y otra capa tampón.

A pesar de lo poco esperanzador del resultado final, el crecimiento de un buen  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sobre capas tampón de  $\text{BaZrO}_3$  preparadas por

<sup>a</sup>En general este fenómeno a altas temperaturas se conoce con el término inglés *dewetting*.

<sup>b</sup>Agujero cilíndrico que es capaz de atravesar ambas capas y llegar al sustrato.

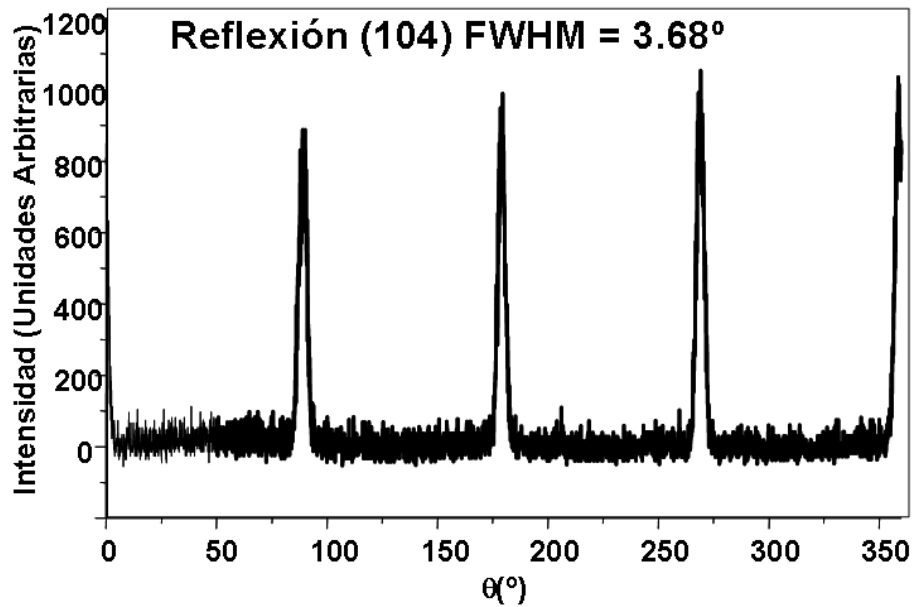


Figura 6.3: Espectro de difracción de rayos X de un barrido en el ángulo  $\phi$  de la reflexión (115) del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  para una doble capa YBCO/BZO/STO.

MOD es viable. En la figura 6.5 c) se muestra una imagen de microscopía SEM de una capa de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  fabricada via RF Sputtering por el laboratorio del Dpto. Física Aplicada III de la Universidad Complutense de Madrid a  $900^{\circ}\text{C}$  sobre una capa tampón de  $\text{BaZrO}_3$  fabricada en el ICMAB via MOD. Como se puede observar, el resultado es satisfactorio a pesar de la aparición de algunos precipitados de  $\text{CuO}$  detectados por barridos en línea durante los análisis por SEM. Las propiedades superconductoras de esta capa son excelentes con una  $T_c \sim 90\text{K}$  y una  $J_c \sim 10^6\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  a  $77\text{K}$ .

### 6.1.1. Conclusiones

A pesar de los buenos resultados obtenidos en los depósitos de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sobre capas tampón de  $\text{BaZrO}_3$  preparadas por técnicas físicas, el depósito directo de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  mediante MOD sobre  $\text{BaZrO}_3$  resulta un difícil reto. No obstante, las capas tampón de  $\text{BaZrO}_3$  responden de buena manera al ser utilizadas como capa intermedia para el ajuste de un óxido tipo fluorita y un óxido tipo perovskita como se verá en la sección 6.6 y 6.7.

## 6. Crecimiento de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre capas tampón

---

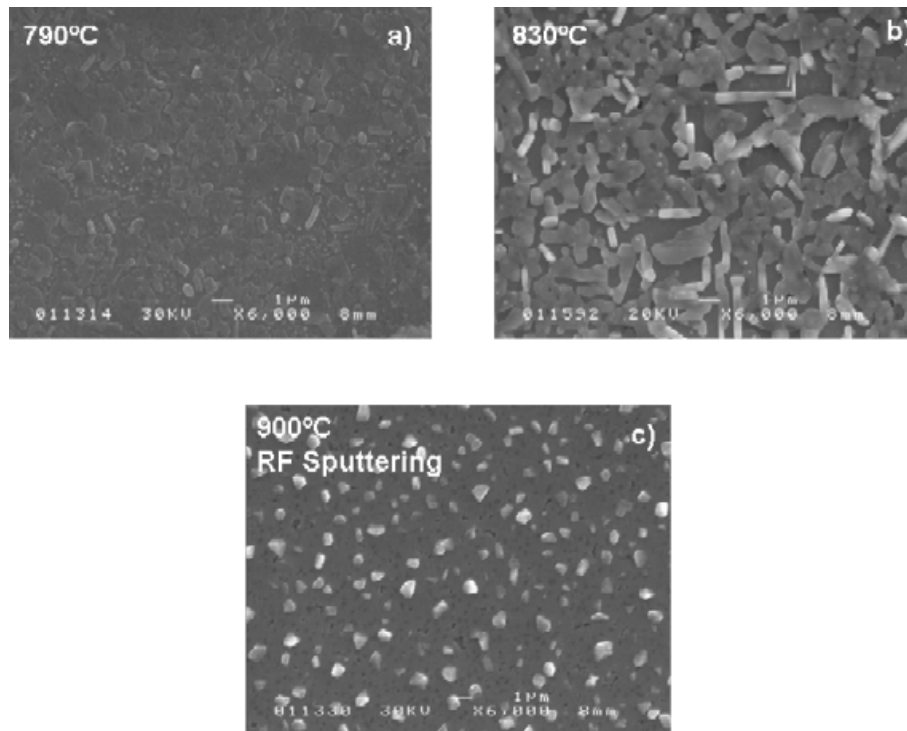


Figura 6.4: Tres micrografías obtenidas mediante SEM de la superficie de tres capas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sobre BZO/STO donde (a) está crecida a 790°C , (b) está crecida a 830°C y (c) es una capa de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  preparada a 900°C mediante *RF Sputtering* sobre una capa de  $\text{BaZrO}_3$  preparada por MOD sobre un sustrato monocristalino de  $\text{SrTiO}_3$  (100).

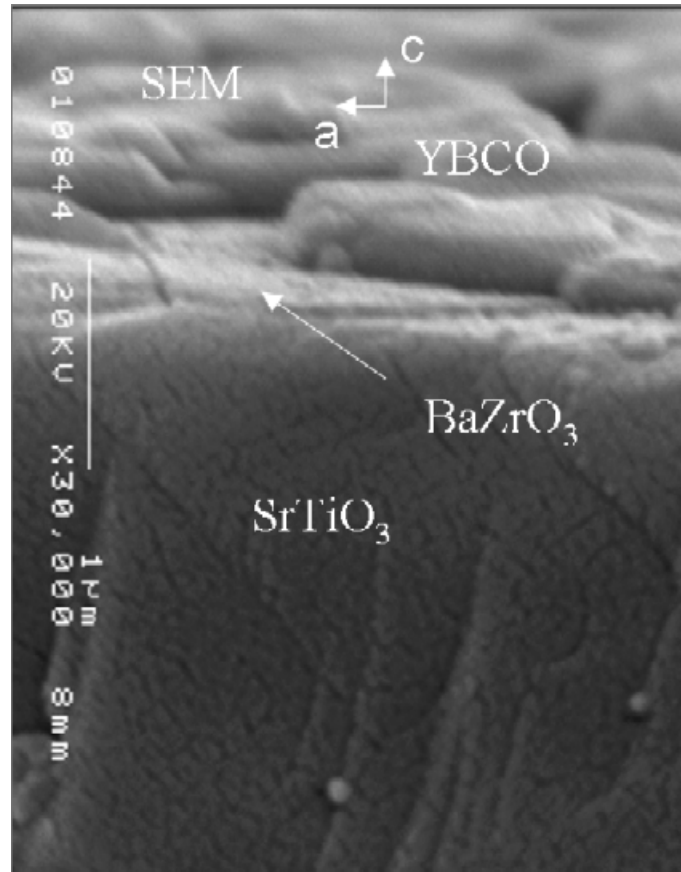


Figura 6.5: Micrografía transversal obtenida por SEM de una capa de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sobre BZO/STO. El grosor del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  obtenido ronda los 100 nm.

## 6. Crecimiento de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre capas tampón

---

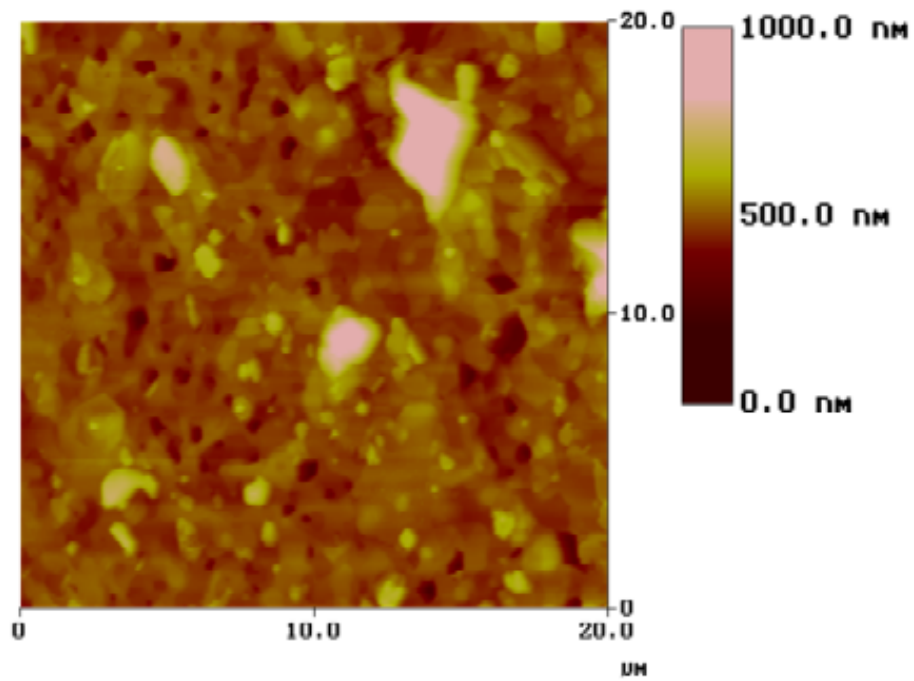


Figura 6.6: Imagen obtenida por AFM de una capa de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sobre BZO/STO crecida a 830°C. La rugosidad rms aquí obtenido supera los 70 nm.

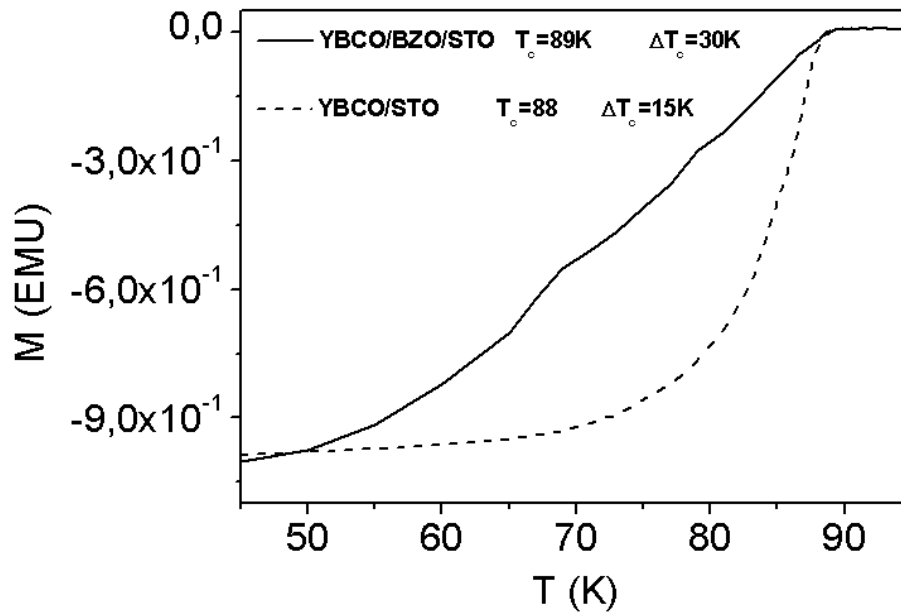


Figura 6.7: Representación de la magnetización frente a la temperatura para dos capas de YBCO/STO y YBCO/BZO/STO mostrando una  $T_c \sim 88 - 89\text{K}$ . Sin embargo la capa crecida sobre la capa tampón de  $\text{BaZrO}_3$  muestra una transición mucho más ancha.



### 6.2. Crecimiento de capas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre $\text{CeO}_2/\text{YSZ}$

Los estudios realizados para el depósito de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  y de  $\text{CeO}_2$ , por separado se unen en esta parte de la investigación, en la cual se considera el crecimiento de  $\text{CeO}_2$  sobre un sustrato monocristalino de YSZ (100) (ver sección 5.2.1) para posteriormente depositar una capa superconductora de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

Para llevar a cabo el estudio de compatibilidad, se realizaron diversas pruebas para el depósito del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  teniendo en cuenta la experiencia de otros grupos en el mismo campo, pero con diferentes técnicas. Es conocida la reactividad del  $\text{CeO}_2$  con el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sobretodo a alta temperatura ya que se produce la reacción del bario del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  con el  $\text{CeO}_2$  para formar  $\text{BaCeO}_3$ . Los óxidos de  $\text{BaCeO}_3$  no son buenos sustratos para el crecimiento epitáxico, por lo que en este sistema se corre el riesgo que el crecimiento del superconductor no sea el adecuado debido al deterioro de la capa tampón de  $\text{CeO}_2$ . Es por lo tanto de vital importancia el tiempo de crecimiento y sobretodo la temperatura ya que en definitiva es un proceso basado en la difusión en estado sólido. En este sentido se llevaron a cabo una serie de pruebas a diferentes temperaturas.

Se creció el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  siguiendo el método descrito en el capítulo 3 pero variando los siguientes parámetros.

- Concentración de la solución precursora de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ : 1.1 M (1  $\mu\text{m}$ )
- Temperatura de crecimiento: 725 y 750°C
- Velocidad de la rampa de subida: 300 y 1500° C·h<sup>-1</sup>.
- P(H<sub>2</sub>O) = 7 mbar
- P(O<sub>2</sub>) = 0.2 mbar
- Tiempo: 150' húmedo + 30' seco
- Flujo total de gas:  $2.4 \cdot 10^{-3} \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

La figura 6.8 muestra dos espectros de difracción de depósitos de  $\text{CeO}_2$  y de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  realizados a dos temperaturas diferentes. En ambos casos se puede observar como las reflexiones del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  son inexistentes. A  $2\theta \sim 28.7^\circ$  aparece una reflexión que asignamos al  $\text{BaCeO}_3$  y al  $\text{CeO}_2$  restante. Excepto el sustrato del YSZ el resto de reflexiones aparecidas son extremadamente débiles. Ni tan siquiera el  $\text{CeO}_2$  aparece

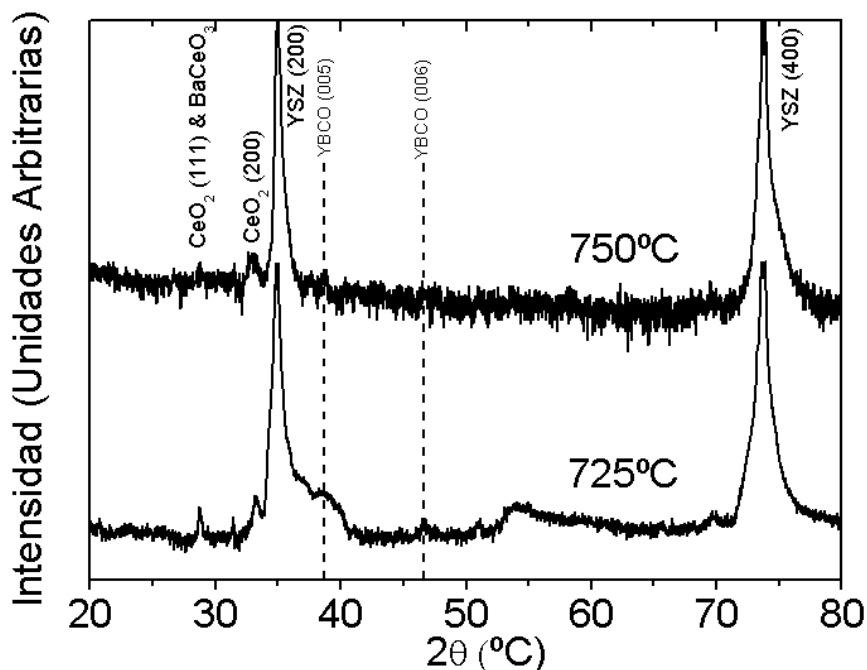


Figura 6.8: Espectros de difracción  $\theta/2\theta$  de dos capas de  $\text{YBCO}/\text{CeO}_2/\text{YSZ}$  a 725 y 750 °C calentados a una velocidad de subida de  $1500\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{hora}^{-1}$ .

tal y como lo había hecho antes de depositar el superconductor (ver sección 5.2.1). Más bien, lo que ha crecido tiene un aspecto policristalino y descontrolado, tanto el  $\text{BaCeO}_3$  como el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Este aspecto se ve corroborado por la medida de granos orientados en  $c$  respecto a los orientados en  $a/b$  que es de un 33%, señal inequívoca que el poco  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  orientado está crecido sobre una superficie irregular posiblemente de  $\text{BaCeO}_3$ .

Las imágenes realizadas por SEM de la figura 6.9 presentan un aspecto totalmente diferente al observado para un  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  patrón como se vio en la sección 3.2.2. Son capas con morfología irregular y llena de aguas. No se diferencian las múltiples orientaciones y aparenta una morfología terrosa.

Los estudios de conductividad son poco menos que prometedores. La  $J_c$  es tan pequeña que no es posible la medida mediante métodos inductivos mientras que el estudio de la resistividad frente a la temperatura sólo nos resulta una muestra que no tiene transición superconductor (figura 6.10).

Sin duda alguna, no es el tratamiento ideal para este tipo de combinación.

Modificando la velocidad de la rampa de crecimiento se observa un ligero cambio en las propiedades medidas. El cambio de velocidad en

## 6. Crecimiento de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre capas tampón

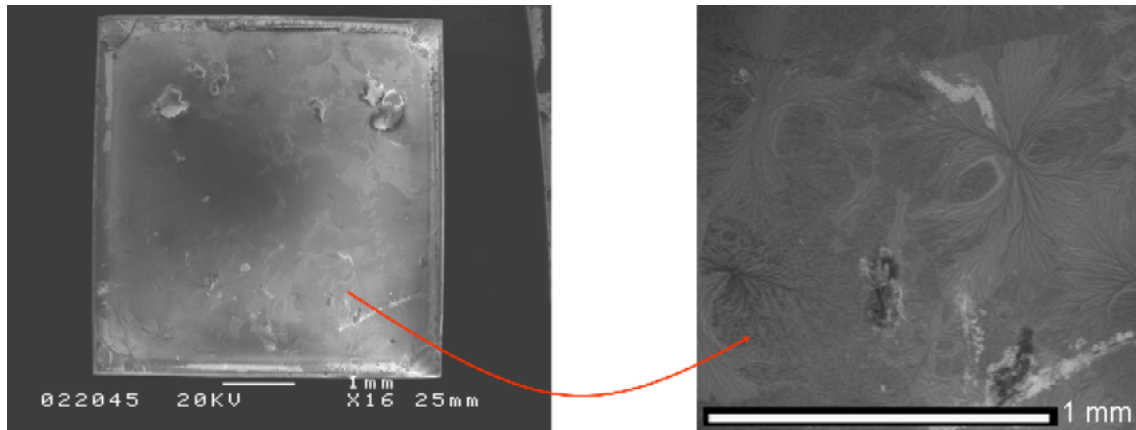


Figura 6.9: Detalles de una micrografía obtenida por SEM de una capa de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sobre  $\text{CeO}_2/\text{YSZ}$  en la cual se muestra la morfología irregular formando aguas.

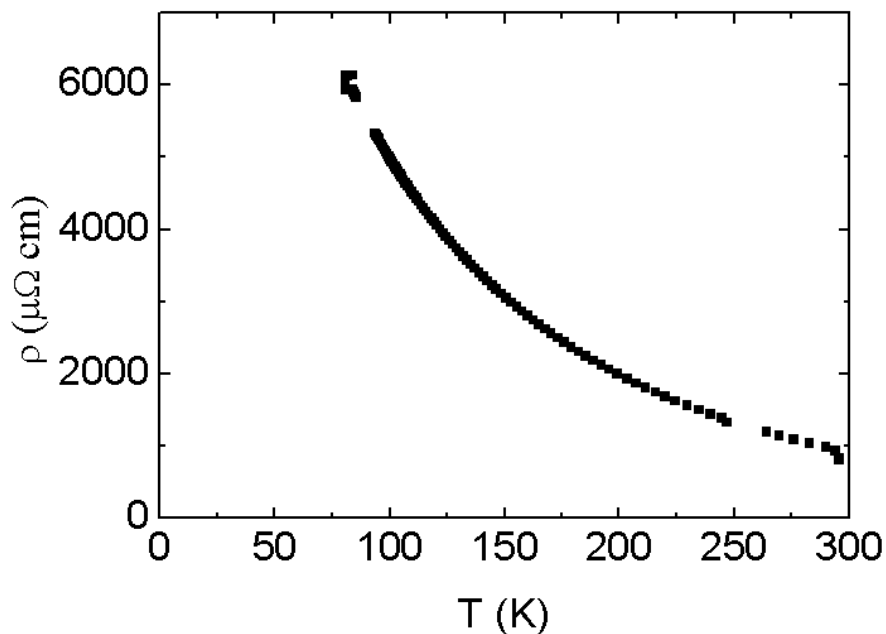


Figura 6.10: Medida de resistividad frente al tiempo para una capa de  $\text{YBCO}/\text{CeO}_2/\text{YSZ}$  crecida a  $750^\circ\text{C}$ .

dicha rampa obedece una sencilla razón. El desajuste del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  en su estado tetragonal respecto al  $\text{CeO}_2$  es más favorable que con respecto al  $\text{LaAlO}_3$  o el  $\text{SrTiO}_3$  y es esperable que favorezca el crecimiento de granos orientados en  $c$  en un rango de temperaturas más amplio.

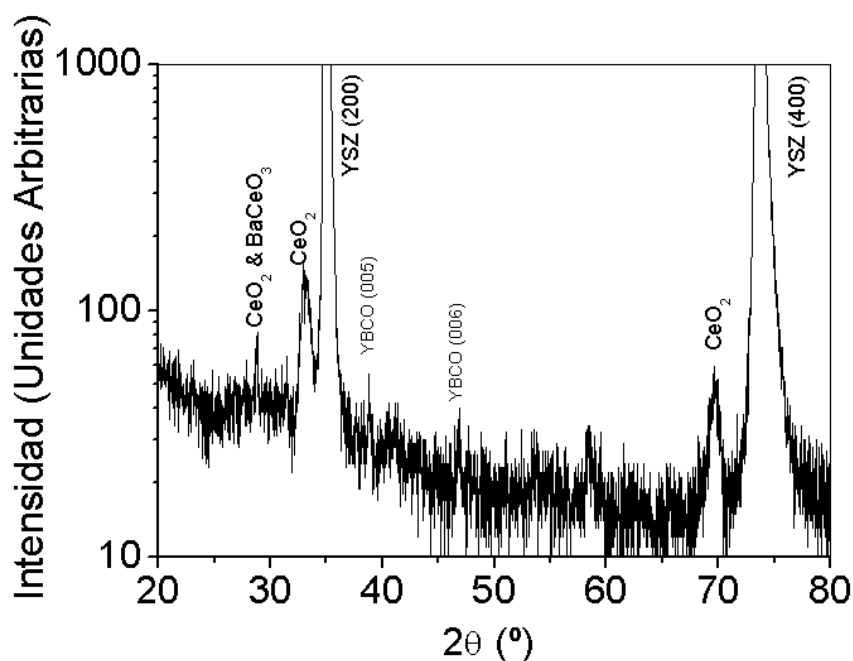


Figura 6.11: Espectro de difracción  $\theta/2\theta$  de una muestra de  $\text{YBCO}/\text{CeO}_2/\text{YSZ}$  donde el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  se ha calentado con una rampa de temperatura de  $300^\circ\text{C} \cdot \text{hora}^{-1}$ .

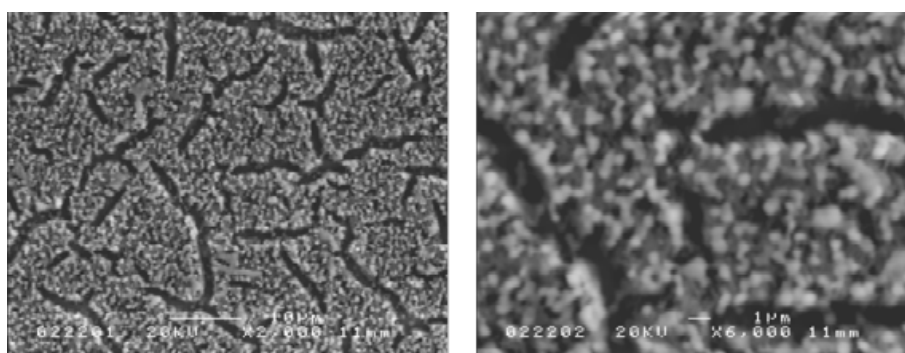


Figura 6.12: Imágenes de SEM de una muestra de  $\text{YBCO}/\text{CeO}_2/\text{YSZ}$  donde el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  se ha calentado con una rampa de temperatura de  $300^\circ\text{C} \cdot \text{hora}^{-1}$ .

En la figura 6.11 se observa como la muestra crecida más lentamente tiene un mejor aspecto que la crecida rápidamente descrita anteriormente. Se pueden apreciar con una cierta claridad las reflexiones (005) y (006) del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  a pesar de su baja intensidad. También se aprecia la existencia de  $\text{CeO}_2$  y/o  $\text{BaCeO}_3$  a  $2\theta \sim 28.8^\circ$ . El aspecto de la superficie, ha sufrido una ligera mejoría (figura 6.12). No obstante, el origen de la aparición de numerosos surcos o grietas es una incógnita. Los valores

## 6. Crecimiento de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre capas tampón

de resistividad frente a la temperatura (figura 6.13) indican una transición por debajo de 77K. La medida por  $\mu$ -Raman de la cantidad de granos correctamente orientados es en este caso de un 63 %.

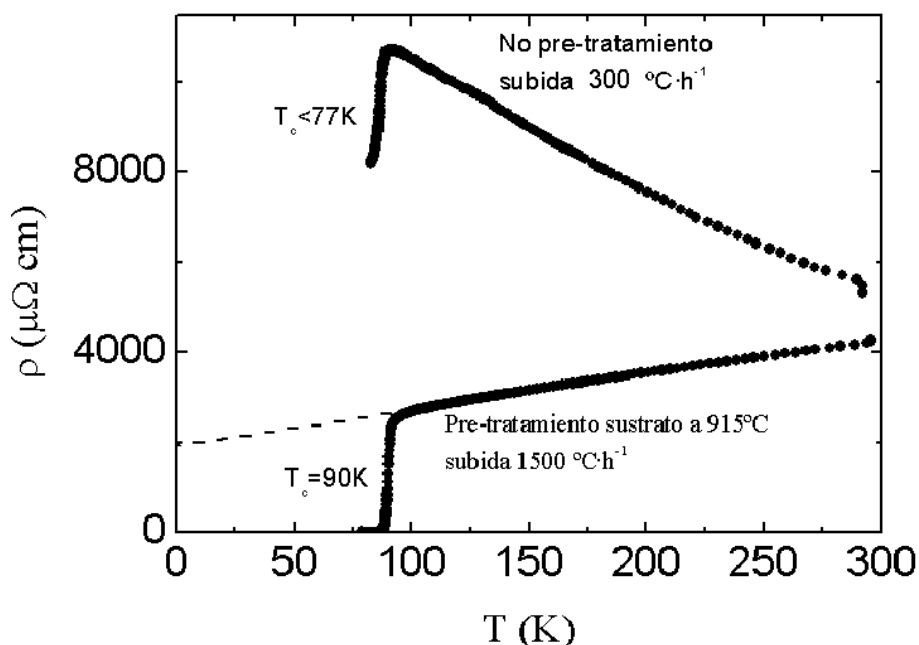


Figura 6.13: Medidas de resistividad frente a la temperatura para una muestra calentada con una rampa de  $300^\circ\text{C}\cdot\text{hora}^{-1}$  (arriba) y otra donde la modificación reside en el pretratamiento de la capa de  $\text{CeO}_2$  (abajo).

Llegados a este punto y habiendo realizado una cierta adaptación del proceso de crecimiento del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  con respecto al  $\text{CeO}_2$  hasta ciertos márgenes, se puede esperar que el problema resida en la capa tampón. Ciertos estudios enmarcados dentro del proyecto europeo SOL-SULET destacan que las propiedades cristalinas de las capas tampón realizadas por MOD a  $750^\circ\text{C}$  se caracterizan por una excelente cristalinidad y orientación. Sin embargo, el estado de la superficie no es del todo el que cabría esperar. Recientes estudios realizados por RHEED sobre las capas de  $\text{CeO}_2$  en el ICMAB [?], demuestran que la superficie del  $\text{CeO}_2$  fabricado en el ICMAB no reúne las propiedades de cristalinidad apropiadas para poder crecer un superconductor. Es por ello que mediante diferentes vías se ha intentado optimizar este aspecto (ver figura 6.14).

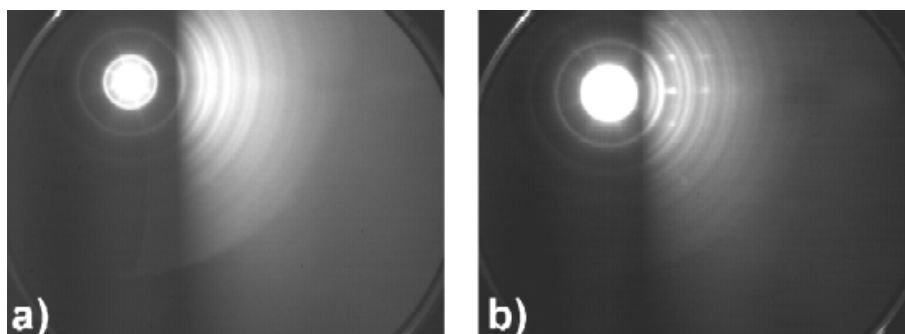


Figura 6.14: Dos medidas mediante RHEED de dos capas de  $\text{CeO}_2$  sobre sustratos monocristalinos de  $\text{YSZ}(100)$  de (a) una capa crecida a  $750^\circ\text{C}$  durante 4 horas y (b) una capa crecida a  $750^\circ\text{C}$  y posteriormente tratada al aire a  $1200^\circ\text{C}$  [?].

### 6.2.1. Mejora de la superficie del $\text{CeO}_2$ mediante pre-tratamiento térmico utilizando una alta $P(\text{H}_2\text{O})$

Una patente recientemente publicada por los investigadores de American Superconductor Corporation (ASC) [?] describe un proceso según el cual la superficie del  $\text{CeO}_2$  se ve modificada por una leve presión parcial de agua durante un pretratamiento de las capas tampón justo antes del depósito de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Cabe destacar que este estudio fue llevado a cabo con capas de  $\text{CeO}_2$  fabricadas por PLD. En este sentido se ha intentado adaptar este proceso para capas tampón realizadas en el ICMAB, las cuales fueron sometidas a las siguientes condiciones experimentales:

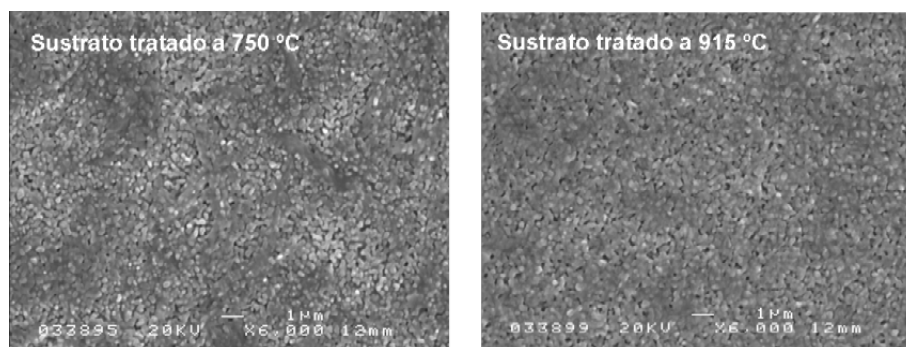


Figura 6.15: Imágenes de SEM de dos muestras de  $\text{YBCO}/\text{CeO}_2/\text{YSZ}$  con la capa tampón pretratada en atmósfera húmeda  $750$  y  $915^\circ\text{C}$ , respectivamente.

Condiciones para el pre-tratamiento del  $\text{CeO}_2$

- Temperatura:  $750$  y  $915^\circ\text{C}$
- Flujo total:  $2.4 \cdot 10^{-2}$

## 6. Crecimiento de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre capas tampón

- $P(\text{H}_2\text{O}) = 24 \text{ mbar}$
- Duración = 4 horas
- velocidad de subida y de bajada =  $1500 \text{ y } 150^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$  respectivamente.

Condiciones para el depósito de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

- Temperatura:  $750^\circ\text{C}$
- Flujo total:  $2.4 \cdot 10^{-2}$
- $P(\text{H}_2\text{O}) = 7 \text{ mbar}$
- $P(\text{O}_2) = 0.2 \text{ mbar}$
- Duración = 3 horas
- velocidad de subida y de bajada =  $200^\circ\text{C} \cdot \text{hora}^{-1}$
- Flujo total de gas:  $2.4 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

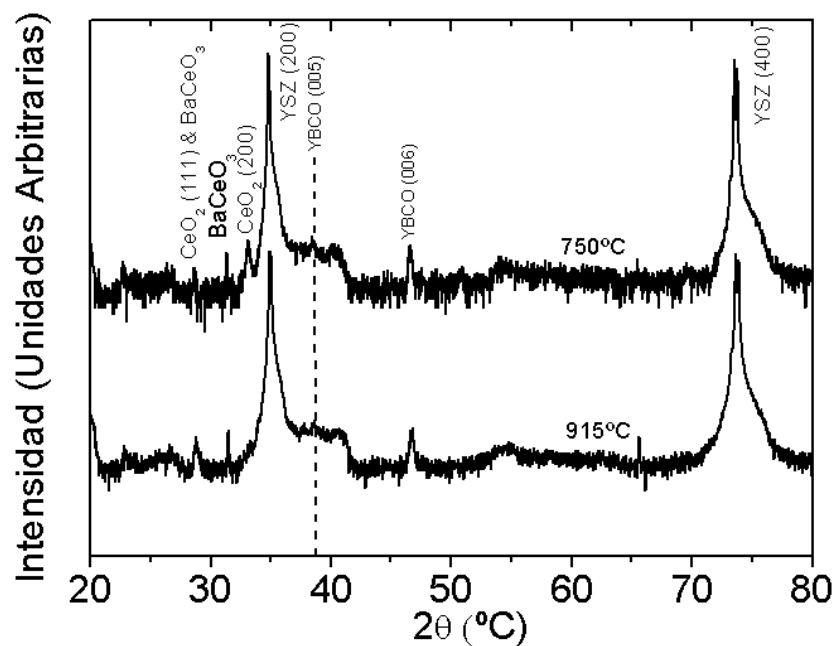


Figura 6.16: Espectros de difracción correspondientes a dos capas de  $\text{YBCO}/\text{CeO}_2/\text{YSZ}$  pretratadas a  $750^\circ\text{C}$  y  $915^\circ\text{C}$  respectivamente.

En la figura 6.16 se puede observar dos espectros para dos capas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sintetizada a  $750^\circ\text{C}$  cuyas capas tampón de  $\text{CeO}_2$  han sido pre-tratadas a dos temperaturas diferentes,  $750$  y  $915^\circ\text{C}$ . En ambas se observa una clara mejoría respecto a las capas crecidas sin pre-tratamiento térmico en atmósfera húmeda de la capa tampón como se puede apreciar en la figura 6.8. Sin embargo, la señal del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (00l) sigue siendo extremadamente débil.

La superficie de las muestras obtenidas tiene un aspecto francamente esperanzador. En la figura 6.15 No se observan granos orientados en las direcciones  $a/b$  aunque si son extremadamente porosas. No se observan diferencias entre ambas así como tampoco evidencias de reacción del bario con el  $\text{CeO}_2$ .

Las medidas de resistividad (figura 6.13), no obstante, son esperanzadoras mostrando una transición a  $90\text{ K}$  a pesar de que la extrapolación a  $0\text{ K}$  muestra una resistividad residual muy alta, seguramente debida a la existencia de  $\text{BaCeO}_3$  e impurezas en el límite de grano.

### 6.2.2. Conclusiones

El uso directo de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sobre capas tampón de  $\text{CeO}_2$  es por el momento una opción potencialmente esperanzadora debido a su excelente compatibilidad cristalográfica con el superconductor. Sin embargo, su excesiva sensibilidad a la formación de  $\text{BaCeO}_3$  genera una destrucción de la orientación cristalográfica del  $\text{CeO}_2$  y una deficiencia estequiométrica en el superconductor, obteniéndose compuestos policristalinos de composiciones intermedias que no es posible detectarlas por difracción de rayos X.

No obstante, se ha de descifrar si realmente el proceso ocurre antes de formar la fase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  o por el contrario ocurre una vez la fase superconductor ha crecido.

Las capas de  $\text{CeO}_2$  por MOD se encuentran aún en estudio en el ICMAB siendo uno de los retos a resolver del proyecto europeo SOL-SULET.



### 6.3. Crecimiento de capas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{SS}$

Sustratos metálicos como el acero inoxidable policristalino, con una capa tampón de YSZ depositada por IBAD suponen un excelente reto para el depósito del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  fabricado por MOD. Como se ha comentado en la sección 5.2.2, el depósito directo de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sobre un óxido como el YSZ no es posible debido a su dificultad para acomodarse (-6.1 %) y su alta reactividad con el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  para formar  $\text{BaZrO}_3$ , caso similar al  $\text{CeO}_2$ . En el ICMAB, en la búsqueda por la combinación apropiada, se decidió por intentar crecer una multicapa como sería  $\text{YBCO}/\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{SS}$ . Para ello se decidió por un depósito de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sobre un  $\text{CeO}_2$  crecido a  $900^\circ\text{C}$  tal y como previamente se había optimizado [?], a pesar de los problemas de reproducibilidad existentes con esta clase de sustratos.

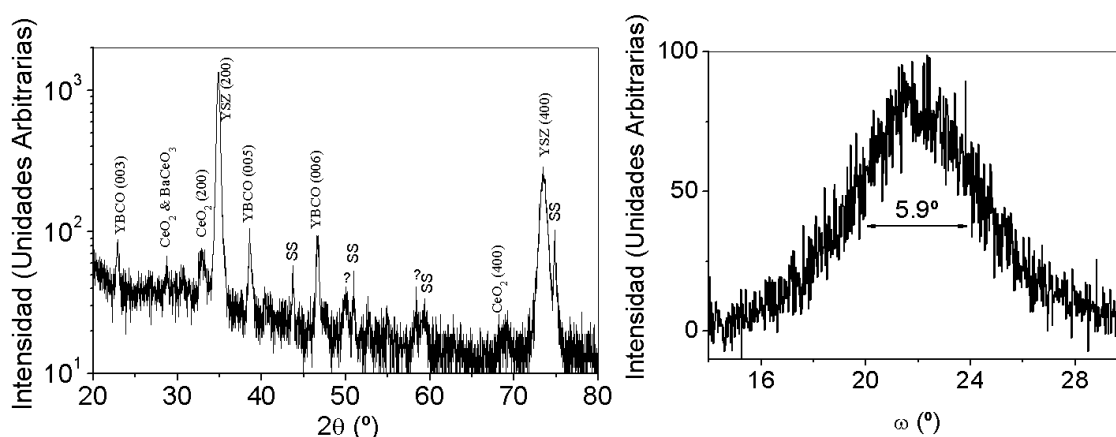


Figura 6.17: Espectro de difracción  $\theta/2\theta$  de una capa de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sobre  $\text{CeO}_2^{\text{MOD}}/\text{YSZ}/\text{SS}$  preparada por TFA-MOD con una rampa de subida de  $300^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$  (a) y un barrido en el ángulo  $\omega$  de la reflexión (006) del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (b).

La facilidad que tienen este tipo de estructuras para delaminar debido a las tensiones entre las capas, provocó que las rampas tanto de subida como de bajada las hiciéramos más lentas y así evitar los choques térmicos y amortiguar la elongación del metal, debido a su mayor coeficiente de dilatación térmica (ver sección 5.2.2).

Por ello se creció  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sobre dichos sustratos utilizando las siguientes condiciones:

- Concentración de la solución precursora de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ : 1.1 M (1  $\mu\text{m}$ )

- La temperatura: 750 °C
- $P(\text{H}_2\text{O}) = 7$  mbar
- $P(\text{O}_2) = 0.2$  mbar
- Tiempo: 150' húmedo + 30' seco
- Velocidad de la rampa de subida: 300 y 1500°C · h<sup>-1</sup>
- Velocidad de la rampa de bajada: 150 · h<sup>-1</sup>.
- Flujo total de gas:  $2.4 \cdot 10^{-3} \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

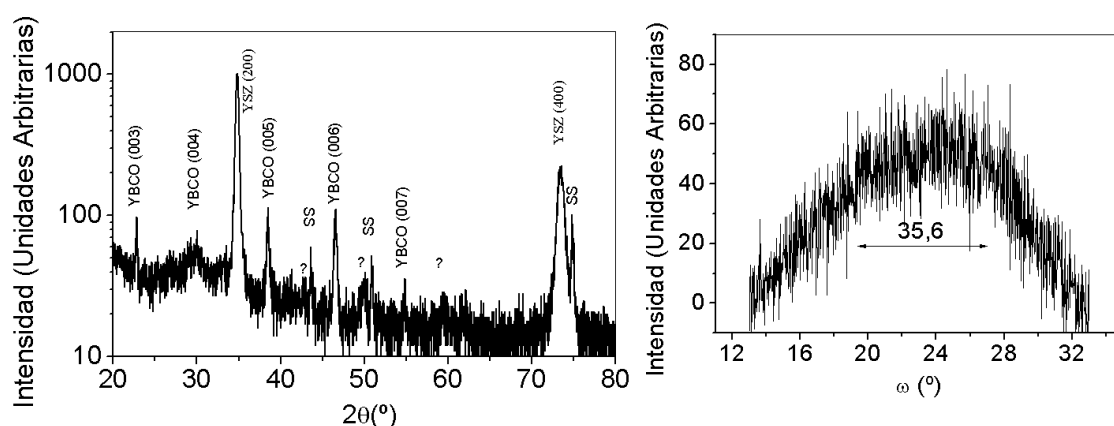


Figura 6.18: Espectro de difracción  $\theta/2\theta$  de una capa de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sobre  $\text{CeO}_2^{\text{MOD}}/\text{YSZ}/\text{SS}$  preparada por TFA-MOD con una rampa de subida de 1500°C · h<sup>-1</sup> (a) y un barrido en el ángulo  $\omega$  de la reflexión (006) del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (b).

El espectro de difracción de la figura 6.17 muestra como la intensidad de las reflexiones (00l) del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  preparado con una rampa de subida de 300°C · h<sup>-1</sup> son muy pobres. Por otra parte, se aprecia la formación de  $\text{BaCeO}_3$ . En la figura 6.18 se muestra otra capa de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sobre el mismo sustrato, esta vez calentado a una velocidad de 1500°C · h<sup>-1</sup>. El espectro es muy similar. Un detalle a destacar sin embargo, es la no aparición de  $\text{BaCeO}_3$  a pesar de tener una reflexión en el barrido en  $\omega$  bastante más gruesa que su predecesora.

Hay que remarcar la enorme dificultad para conseguir unos datos mínimamente representativos, debido a las diferencias de características entre los mismos sustratos de una misma cinta obtenida en Göttingen. Con un 35% de reproducibilidad solo en la capa tampón, es difícil achacar estas pequeñas diferencias mostradas en el espectro  $\theta/2\theta$  a las diferentes condiciones experimentales.

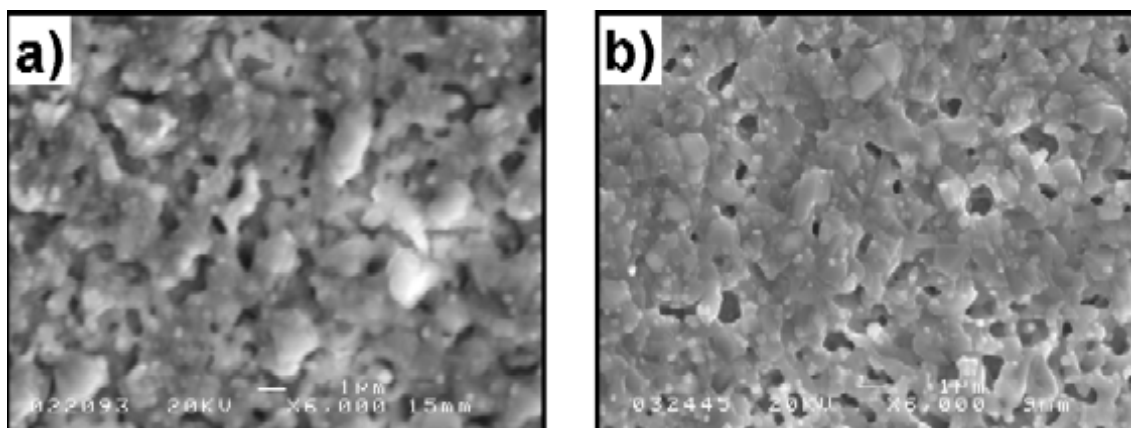


Figura 6.19: Dos micrografías obtenidas mediante SEM de dos capas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sobre  $\text{CeO}_2^{\text{MOD}}/\text{YSZ}/\text{SS}$  donde (a) está tratada con una rampa de subida de temperatura de  $300^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$  y (b) con una rampa de  $1500^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ .

En la figura 6.19 se pueden ver dos micrografías de SEM de las muestras correspondientes a a)  $300^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$  y b)  $1500^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$  de rampa de subida. La primera muestra un aspecto terroso y poroso, similar a una esponja. La segunda en cambio, es más densa.

La fracción de granos orientados en  $c$  respecto a los granos orientados en  $a/b$  es de un 55% para la capa crecida a  $300^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$  confirmando el descontrol en el crecimiento que aún existe.

En ambos casos ha sido de enorme dificultad por no decir imposible la medida de las propiedades superconductoras.

### 6.3.1. Conclusiones

El crecimiento de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sobre capas de  $\text{CeO}_2$  crecidas sobre sustratos con una capa tampón de YSZ preparada por IBAD se presenta como una esperanzadora opción. Sin embargo, ocurre el mismo problema que con el crecimiento sobre sustratos monocristalinos de YSZ, la superficie del  $\text{CeO}_2$  no se encuentra en las condiciones ideales (ver sección 6.2). No obstante, los resultados indican que podrían competir con otros sustratos que se han tenido en cuenta para el crecimiento de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  mediante MOD, si se mejora la homogeneidad del sustrato y se reduce su enorme rugosidad. El acero tiene, en este caso, la única función de actuar de soporte, luego su oxidación superficial nos resulta indiferente. Para estos sustratos es necesario un estudio más exhaustivo.

## 6.4. Crecimiento de capas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre $\text{CeO}_2/\text{Ni}$

Otro de los retos más interesantes del crecimiento de capas superconductoras sobre sustratos metálicos es el depósito sobre cintas metálicas de níquel orientadas biaxialmente por RABiT [?]. Sin embargo, a altas temperaturas existe una rápida difusión del Ni que deteriora enormemente las propiedades superconductoras del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . La capa tampón más utilizada sobre Ni es el  $\text{CeO}_2$  ya que tiene el desajuste menor entre ambos materiales, sobretodo con el superconductor (-0.52% con el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  y 8.09% con el Ni. Ver tabla 5.1).

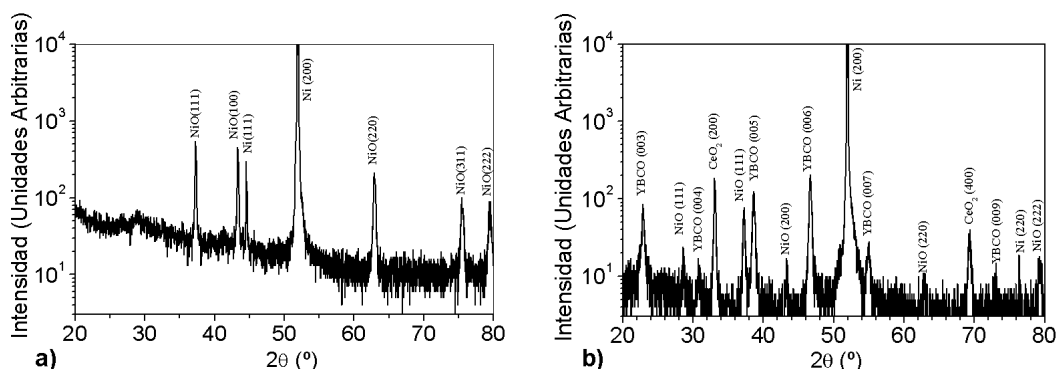


Figura 6.20: Dos espectros de difracción de rayos X  $\theta/2\theta$  para dos intentos de crecer capas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  crecidas por MOD sobre (a)  $\text{CeO}_2^{\text{MOD}}/\text{Ni}$  procedente del INPG de Grenoble y (b)  $\text{CeO}_2^{\text{PLD}}/\text{Ni}$  comercial procedente de THEVA, pretratado anteriormente a  $915^\circ\text{C}$  con una atmósfera húmeda.

En este sentido, se han realizado varias pruebas utilizando básicamente dos sustratos con la capa tampón de  $\text{CeO}_2$  de orígenes distintos: Uno procedente de los laboratorios del INPG en Grenoble y otro comercial de la casa THEVA. El primero tiene la peculiaridad de que la capa tampón ha sido depositada por MOD utilizando etilhexanoato de cerio en tolueno, solvente que le da a la mezcla una alta viscosidad, gracias al cual es posible alcanzar  $1\mu\text{m}$  de grosor como es este caso. La segunda en cambio tiene la característica de que la capa de  $\text{CeO}_2$  de unos 100 nm ha sido depositada por PLD. Además, a esta última opción se le realizó un pretratamiento a la capa tampón de  $915^\circ\text{C}$  análogo al realizado en la sección 6.2.1.

Los ensayos se realizaron siguiendo las siguientes condiciones experimentales:

- Concentración de la solución precursora de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ : 1.5 M ( $\sim 400$  nm)

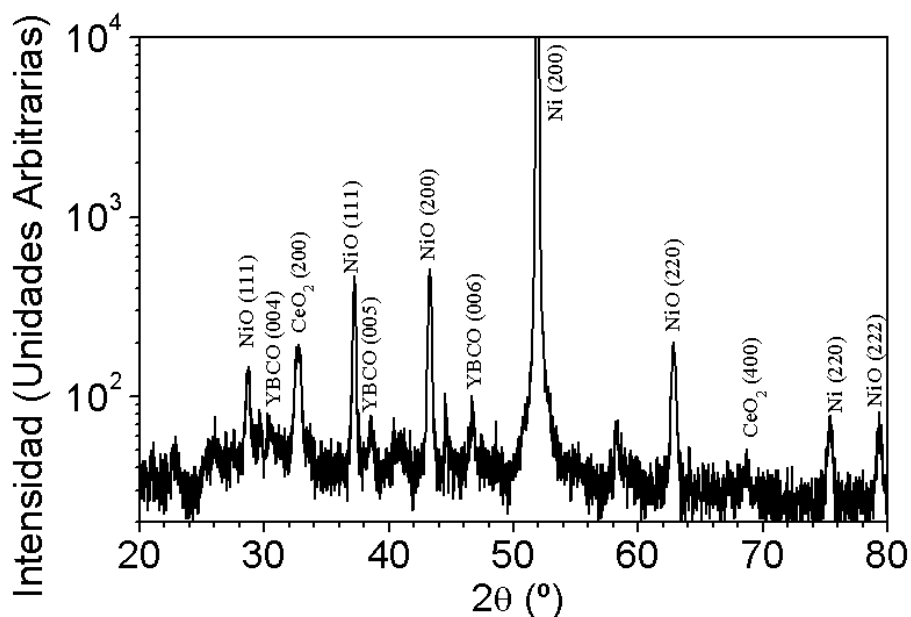


Figura 6.21: Espectro de difracción de rayos X  $\theta/2\theta$  para una capas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  crecida por MOD sobre  $\text{CeO}_2^{\text{MOD}}/\text{Ni}$  crecida con una rampa de subida de temperaturas de  $300^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$ .

- La temperatura:  $750^\circ\text{C}$
- $P(\text{H}_2\text{O}) = 7 \text{ mbar}$
- $P(\text{O}_2) = 0.2 \text{ mbar}$
- Velocidad de la rampa de subida y de bajada:  $1500$  y  $150 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$  respectivamente.
- Flujo total de gas:  $2.4 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

La figura 6.20 muestra dos espectros de difracción  $\theta/2\theta$  de ambos sustratos. el espectro a) es de un sustrato de  $\text{CeO}_2/\text{Ni}$  procedente del INPG y no muestra reflexiones del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Lo cual sugiere la previa formación del  $\text{BaCeO}_3$  y por lo tanto, la no formación del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Además, claramente aparecen reflexiones del  $\text{NiO}$  mostrando que el  $\text{Ni}$  metálico lejos de mantenerse inerte y protegido acaba reaccionando con el oxígeno de su entorno. La figura 6.20 b) en cambio tiene un mejor aspecto ya que se ven absolutamente todas las reflexiones (00l) del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  además de poder diferenciar el  $\text{CeO}_2$ . Huelga decir que la intensidad resultante no es ni mucho menos la deseada aunque es muy prometedora.

El  $\text{CeO}_2$  no es buen conductor del oxígeno. Sin embargo, se convierte en conductor iónico con unas pocas partes por millón de algún catión de

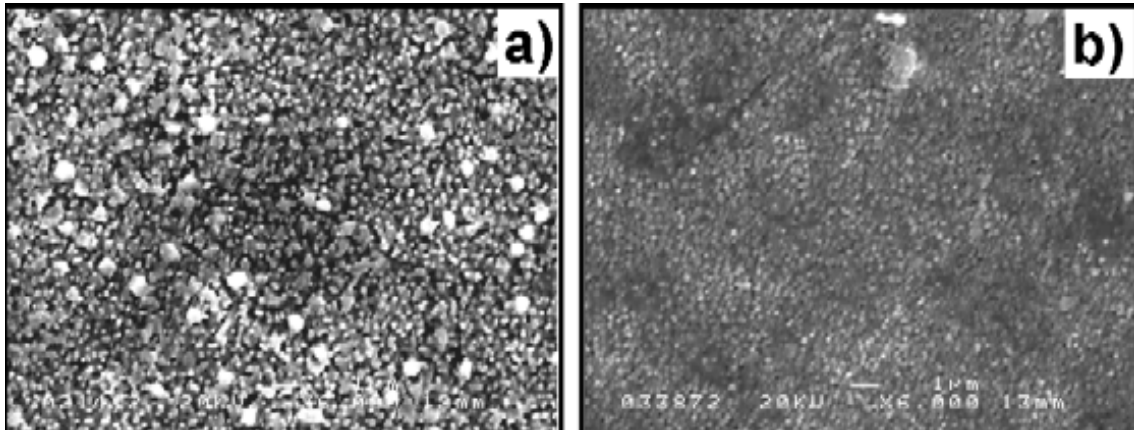


Figura 6.22: Dos micrografías de SEM para dos intentos de crecer capas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  crecidas por MOD sobre (a)  $\text{CeO}_2^{\text{MOD}}/\text{Ni}$  procedente del INPG de Grenoble y (b)  $\text{CeO}_2^{\text{PLD}}/\text{Ni}$  comercial procedente de THEVA, pretratado anteriormente a  $915^\circ\text{C}$  con una atmósfera húmeda.

estado de oxidación inferior al  $\text{Ce}^{+4}$ . Es muy probable que este sea el caso y el oxígeno haya penetrado también por el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (otro conocido conductor del oxígeno) y haya oxidado la superficie del níquel.

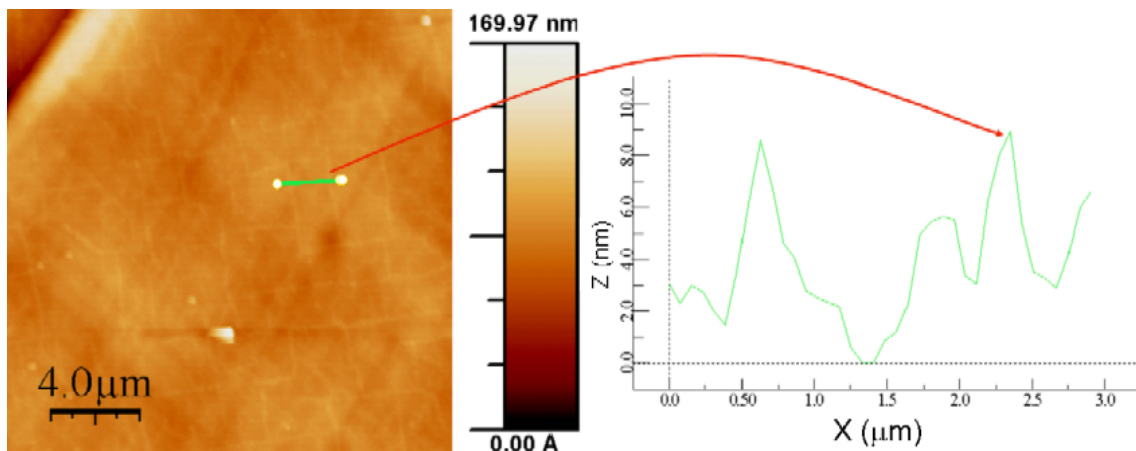


Figura 6.23: Imagen obtenida por AFM de la superficie de un sustrato de  $\text{CeO}_2^{\text{PLD}}/\text{Ni}$  comercial de THEVA donde se pueden apreciar una serie de protuberancias regulares que distorsionan la rugosidad de la superficie.

De igual manera que se realizó con el monocristal de YSZ en la sección 6.2 al modificar la velocidad de la rampa de calentamiento de  $1500$  a  $300^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$ , se hizo lo mismo con un sustrato de  $\text{CeO}_2/\text{Ni}$  realizada en el ICMAB mediante MOD de 2,4-pentadionato de cerio. La figura 6.21 muestra como por lo menos las reflexiones (00l) más intensas del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$

se aprecian.

En la figura 6.22 se muestran las imágenes de SEM de dos capas superconductoras donde a) es un  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  crecido sobre una capa de  $\text{CeO}_2$  MOD a una velocidad de  $300^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$  y b) es un  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  crecido sobre un  $\text{CeO}_2/\text{Ni}$  comercial pretratado en una atmósfera húmeda a  $915^\circ\text{C}$ . A primera vista no se observan granos orientados en los ejes  $a/b$ . Sin embargo en la primera (a) se observa una mayor porosidad y por lo tanto una menor percolación entre los granos que en la segunda (b).

La medida de la corriente crítica muestra que aún queda mucho por mejorar. Con una  $J_c \sim 10^5 \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$  a 5 K, para una capa crecida sobre el  $\text{CeO}_2/\text{Ni}$  comercial de THEVA, es todavía un resultado que dista mucho de ser el esperable. Sin embargo, un estudio más detenido del sustrato muestra una serie de protuberancias que aumentan la rugosidad rms a 4.8 nm (ver figura 6.23) dentro del grano<sup>c</sup>, siendo de 7.5 nm la global.

### 6.4.1. Conclusiones

El crecimiento de capas superconductoras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sobre sustratos comerciales de níquel, con capas tampón fabricadas por técnicas de vacío, se presenta como una alternativa a la espera del desarrollo de capas tampón por Sol-Gel compatibles. Los sustratos comerciales están realizados mediante técnicas físicas, lo cual encarece la materia de partida enormemente y aún así, los resultados no son los esperables. Sin embargo, la opción  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{CeO}_2/\text{Ni}$  es quizás la que más posibilidades tiene para llevarse a cabo, debido al relativo bajo precio del níquel y la facilidad para orientarlo biaxialmente. Faltaría evitar su oxidación debido a la tendencia para reaccionar con su entorno. Esto se puede llevar a cabo protegiéndolo con capas de óxidos poco conductoras del oxígeno como sería el  $\text{SrTiO}_3$  dopado con niobio.

---

<sup>c</sup>La superficie de la capa tampón de  $\text{CeO}_2$  revela la superficie del níquel metálico así como sus límites de grano. En el caso del límite de grano se produce un pequeño cañón conocido comúnmente con el término inglés *grooving*.

## 6.5. Crecimiento de capas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre capas tampón de $\text{SrTiO}_3$

Una de las opciones más esperanzadoras es el crecimiento sobre capas tampón de  $\text{SrTiO}_3$  debido a que reúne con bastante acierto la mayoría de los requisitos que se piden a este tipo de compuestos, como ya se describió en la sección 1.2.

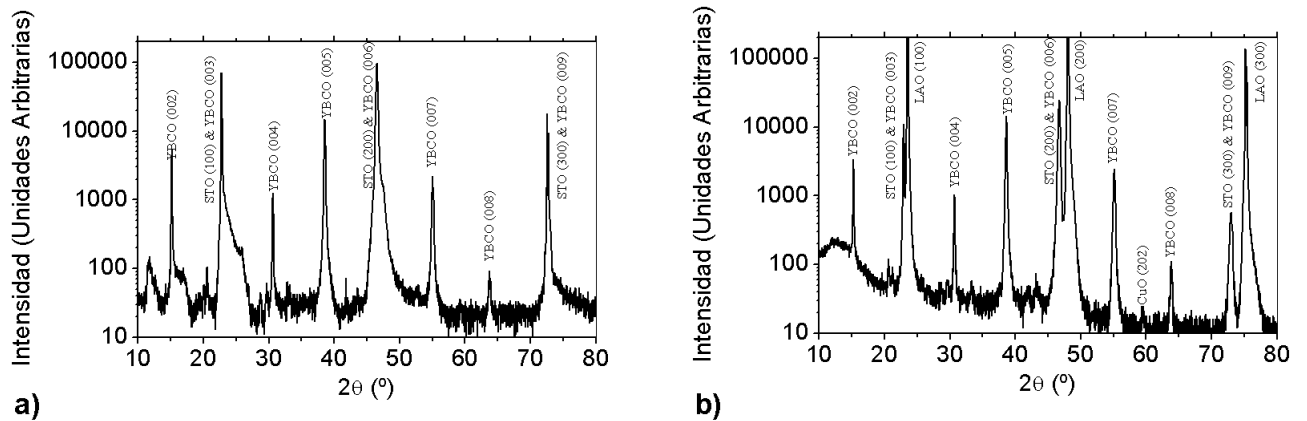


Figura 6.24: Dos espectros de difracción de rayos X  $\theta/2\theta$  de dos capas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  crecidas a  $795^\circ\text{C}$  sobre (a)  $\text{STO}^{\text{MOD}}/\text{STO}$  y (b)  $\text{STO}^{\text{MOD}}/\text{LAO}$ .

Debido a que el depósito de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sobre  $\text{SrTiO}_3$  monocristalino ya se había realizado con excelentes resultados [?, ?], los parámetros experimentales no se han cambiado. Se decidió por lo tanto por las siguientes condiciones:

- Concentración de la solución precursora de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ : 0.8 M ( $\sim 175$  nm)
- Temperatura  $795^\circ\text{C}$
- Tiempo: 150 min húmedo + 30 min seco
- $P(\text{H}_2\text{O}) \sim 7$  mbar
- $P(\text{O}_2) \sim 0.2$  mbar
- Flujo total de gas:  $2.4 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

El resultado encontrado es de lo más prometedor. En la figura 6.24 se puede observar los difractogramas  $\theta/2\theta$  de dos capas superconductoras sobre a)  $\text{STO}/\text{STO}$  y b)  $\text{STO}/\text{LAO}$ , respectivamente. Ambas evidencian



## 6. Crecimiento de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre capas tampón

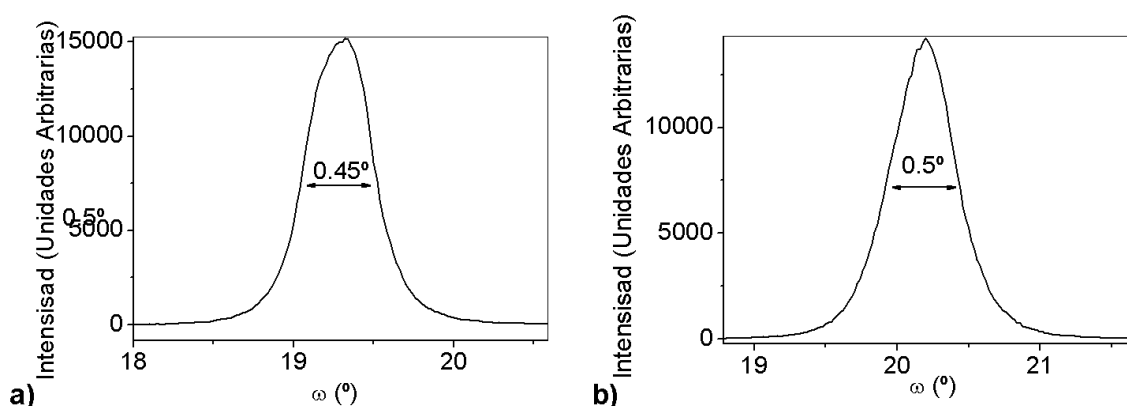


Figura 6.25: Dos espectros de difracción de rayos X de barridos en el ángulo  $\omega$  de dos capas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  crecidas a  $795^\circ\text{C}$  sobre (a)  $\text{STO}^{\text{MOD}}/\text{STO}$  y (b)  $\text{STO}^{\text{MOD}}/\text{LAO}$ .

claramente las reflexiones (00l) del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  así como las del  $\text{SrTiO}_3$  y  $\text{LaAlO}_3$ . La delgadez de la reflexión producto del barrido en el ángulo  $\omega$  indica una buena textura tanto en las capas de  $\text{YBCO}/\text{STO}/\text{STO}$  como en las de  $\text{YBCO}/\text{STO}/\text{LAO}$  (figura 6.25).

La figura 6.26 a) procede de una homo-epitaxis  $\text{STO}/\text{STO}$  sobre la cual se ha depositado el superconductor, mostrando una rugosidad mayor que la vista anteriormente en la sección 3.2.2 para un  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  depositado directamente sobre un monocristal de  $\text{LaAlO}_3$  y para una temperatura de  $795^\circ\text{C}$ . Se le aprecia un ligero aumento de la porosidad y por lo tanto una disminución de la percolación entre los granos. Esto influenciará la conductividad y se debería reflejar en los ensayos tanto de resistividad frente a la temperatura como de  $J_c$ . La figura 6.26 b) y c) son depósitos de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sobre  $\text{STO}/\text{LAO}$  y  $\text{STO}/\text{STO}/\text{LAO}$  (doble depósito de capa tampón<sup>d</sup>). La porosidad en la muestra depositada sobre una capa tampón doble de  $\text{SrTiO}_3$  es realmente excelente comparada con la capa tampón sencilla. La porosidad es comparable al  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  depositado directamente sobre el monocristal. En las tres imágenes se observa una poca cantidad de granos orientados en planos no deseados.

Los resultados de espectroscopia  $\mu$ -Raman no fueron accesibles debido al pequeño grosor de la capa (150 nm).

Las medidas de las propiedades superconductoras,  $J_c \sim 3.54 \cdot 10^6 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  a 5 K para la muestra de  $\text{YBCO}/\text{STO}/\text{STO}$  y  $J_c \sim 1.38 \cdot 10^6 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  a 5 K para la muestra de  $\text{YBCO}/\text{STO}/\text{LAO}$ , son un resultado que superan cualquier ensayo realizado anteriormente sobre una capa tampón realizada por Sol-Gel. A pesar de estar un orden de magnitud por debajo de lo deseable,

<sup>d</sup>Durante el proyecto se ha comprobado que el grosor se comporta de manera lineal con el número de depósitos.

## 6.5. Crecimiento de capas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre capas tampón de $\text{SrTiO}_3$

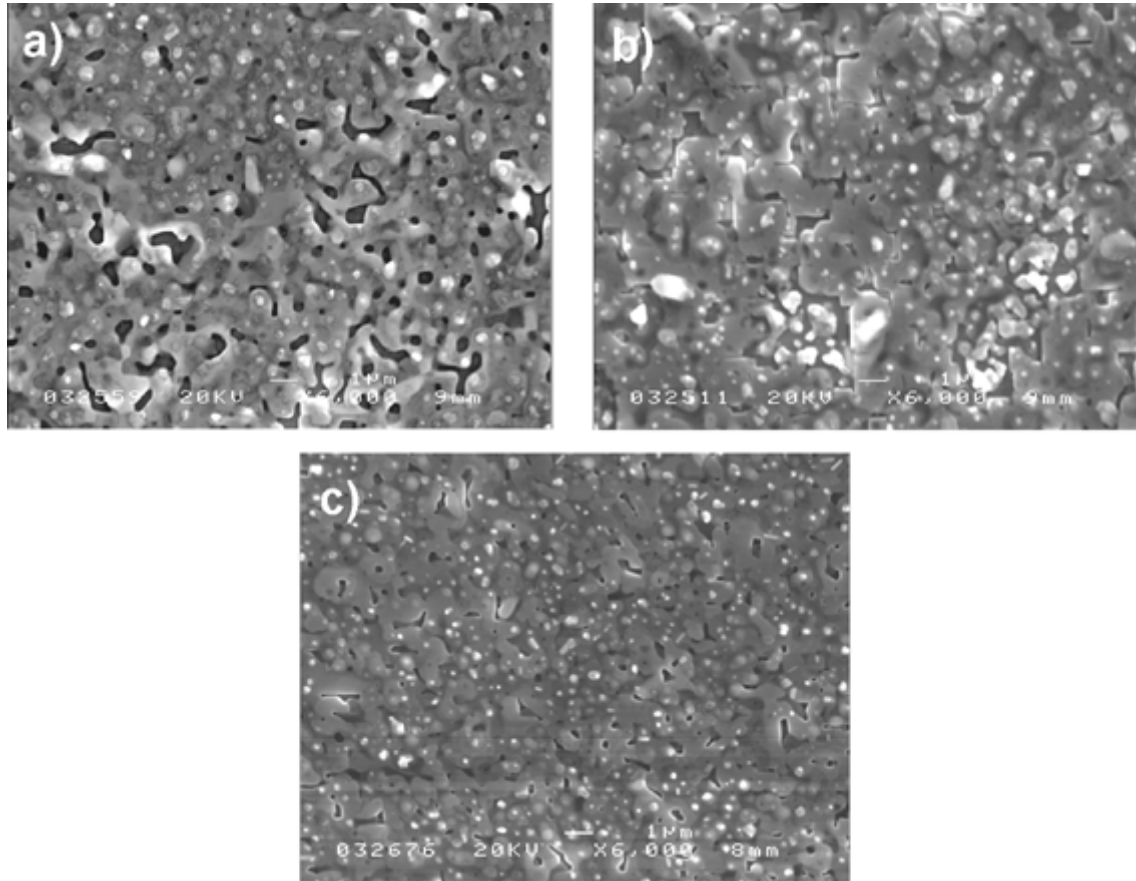


Figura 6.26: Tres micrografías obtenidas por SEM de capas crecidas a  $795^\circ\text{C}$  sobre (a)  $\text{STO}^{\text{MOD}}/\text{STO}$ , (b)  $\text{STO}^{\text{MOD}}/\text{LAO}$  y (c)  $\text{STO}^{\text{MOD}}/\text{STO}^{\text{MOD}}/\text{LAO}$ .

indican que la ruta vía  $\text{SrTiO}_3$  como capa tampón inmediata al depósito de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  es una opción prometedora a la espera de una posterior optimización.

Las medidas de resistividad (figura 6.27) de la capa de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sobre la homo-epitaxia  $\text{STO}/\text{STO}$ , a pesar de obtener una resistividad en el estado normal muy similar a la capa depositada directamente sobre el monocristal, tiene una  $T_c \sim 90\text{K}$  y su extrapolación a  $0\text{K}$  pasa por resistividad 0, lo cual indica que no existen impurezas ni irregularidades en el límite de grano que aumenten la resistividad. Ligeras diferencias se observan en la capa  $\text{YBCO}/\text{STO}/\text{STO}$  cuya extrapolación no coincide con el origen de coordenadas sugiriendo así la existencia de alguna impureza o segregación en el límite de grano preferentemente.

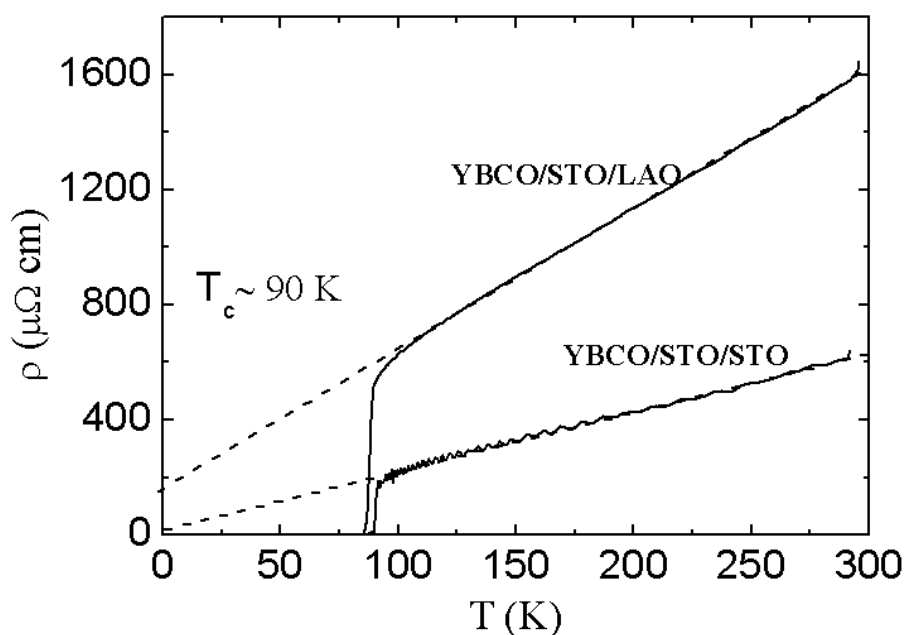


Figura 6.27: Representación de la resistividad frente a la temperatura para dos muestras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  crecidas a  $795^\circ\text{C}$  sobre  $\text{STO}^{\text{MOD}}/\text{SOT}$  y  $\text{STO}^{\text{MOD}}/\text{LAO}$ .

### 6.5.1. Conclusiones

Puede realizarse el crecimiento de una manera muy satisfactoria de una capa de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sobre una de  $\text{SrTiO}_3$  ambas preparadas por un método de solución química. Se demuestra, por lo tanto, que es factible el crecimiento de una estructura compleja mediante MOD. Su compatibilización con un sustrato metálico está todavía en vías de estudio. No obstante, se descarta que un  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  fabricado por MOD no pueda crecer correctamente sobre una capa tampón fabricada por MOD.

## 6.6. Crecimiento de capas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre $\text{SrTiO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{LAO}$

Habiendo comprobado la diferente compatibilidad entre los óxidos tratados en este trabajo (ver figura 6.28), se llegó a la conclusión que el utilizar  $\text{BaZrO}_3$  como óxido intermedio entre el YSZ y el  $\text{SrTiO}_3$  sería una buena solución, a pesar de la diferencia de parámetros existente. Es por ello que se intentó el crecimiento de multicapas YBCO/STO/BZO para lo cual se utilizó monocristales de  $\text{LaAlO}_3$  como sustratos prueba.

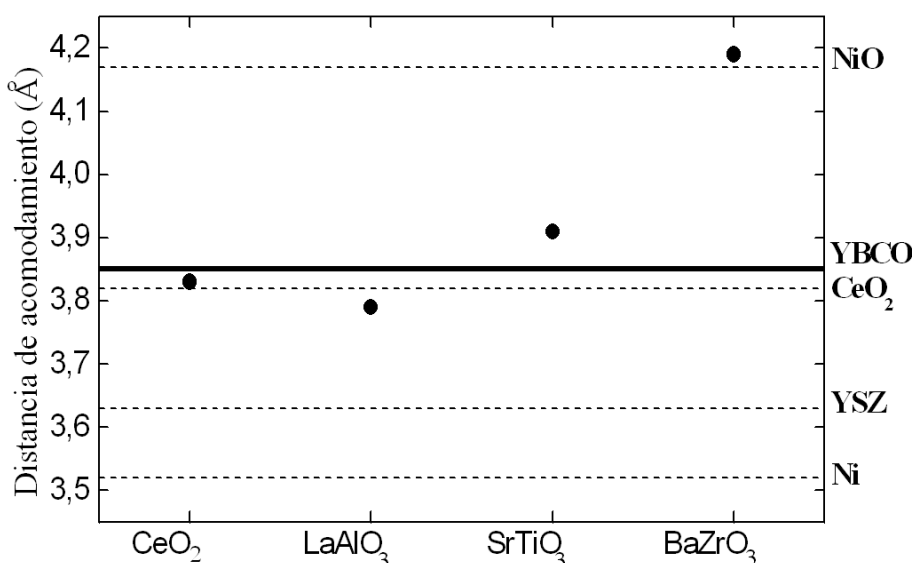


Figura 6.28: Distancias entre parámetros de celda así como la diagonal de sus caras para las capas tampón de este estudio y los sustratos y plantillas empleados.

Para ello se sintetizaron dobles capas de  $\text{STO}/\text{BZO}/\text{LAO}$  utilizando las condiciones estándares ya comentadas en las secciones 5.1 y 5.3 utilizando una temperatura de  $900^\circ\text{C}$  para la síntesis de ambos, uno después del otro previa caracterización. El depósito del superconductor se realizó en las condiciones óptimas comentadas en el capítulo 3. Las condiciones fueron las siguientes:

- Concentración de la solución precursora de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ : 0.8 M (~175 nm)
- Temperatura de crecimiento:  $795^\circ\text{C}$
- $P(\text{H}_2\text{O}) = 7$  mabr
- $P(\text{O}_2) = 0.2$  mbar

## 6. Crecimiento de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre capas tampón

- Tiempo: 150' húmedo + 30' seco
- Velocidad de la rampa de subida y bajada:  $1500$  y  $150^\circ\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$  respectivamente.
- Flujo total de gas:  $2.4 \cdot 10^{-3} \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

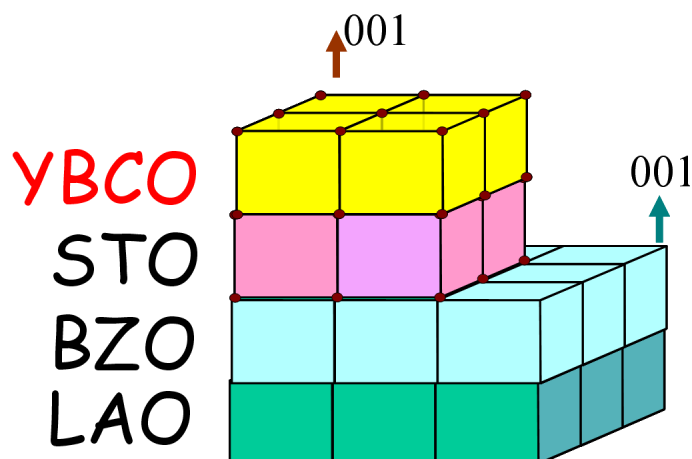


Figura 6.29: Esquema aproximado del modo de crecimiento de las diferentes capas estudiadas en esta sección.

La figura 6.30 muestra como el crecimiento ha sido el correcto. Sólo se observan las reflexiones de los planos deseados excepto los (001) del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  donde  $l = 3n + 3$  que se enmascaran con los (h00) del  $\text{SrTiO}_3$ . Para comprobar su existencia se realizó un barrido  $\theta/2\theta$  esta vez a un valor de  $\chi$  donde las reflexiones del  $\text{SrTiO}_3$  y el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  se separaran. En la figura 6.31 b) se puede observar este análisis y como las tres reflexiones de las tres capas quedan separadas.

El barrido en el ángulo  $\omega$  de la reflexión (005) del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  es bastante estrecha con una  $\Delta \sim 1.5^\circ$ . Señal junto al resto de resultados, de una buena epitaxia.

La figura 6.31 a) muestra un barrido en el ángulo  $\phi$  del plano (102) del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  y se observan las 4 reflexiones pertinentes con una anchura a media altura de  $1.75^\circ$  lo cual es un excelente valor si tenemos en cuenta que estamos tratando con una triple capa.

La superficie es homogénea, sin precipitados, aunque habría que mejorar la porosidad resultante. La figura 6.33 demuestra este aspecto.

Respecto a las propiedades superconductoras, hay que comentar que tiene una buena transición resistiva con una  $T_c \sim 90\text{K}$  y una extrapolación a 0 K la cual lejos de tender a 0 aún posee una cierta resistividad residual (ver figura 6.34). Como se puede comprobar en la ilustración,

## 6.6. Crecimiento de capas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre $\text{SrTiO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{LAO}$

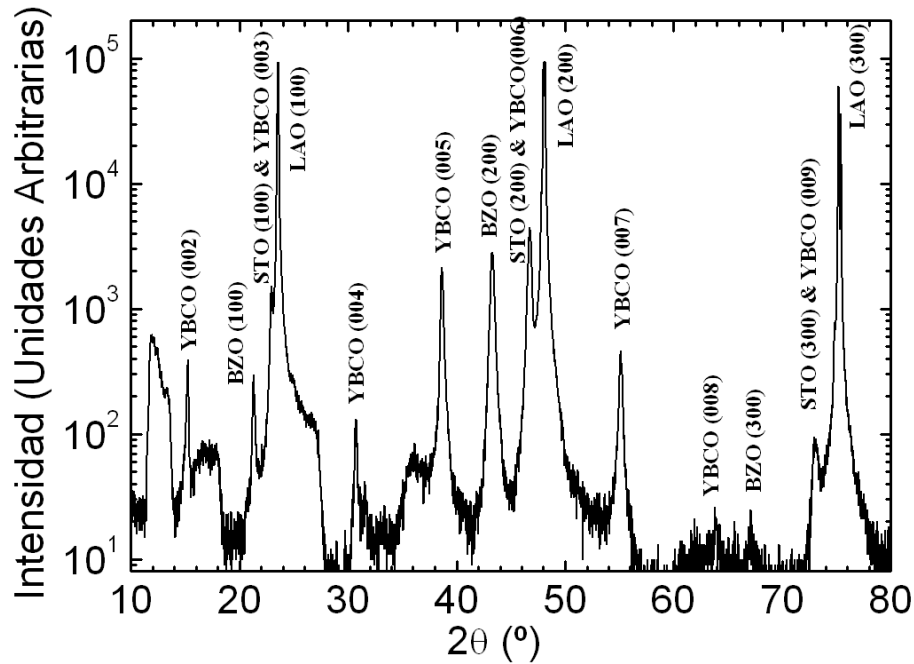


Figura 6.30: Espectro de difracción de rayos X  $\theta/2\theta$  de una capa de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  crecida a  $795^\circ\text{C}$  sobre  $\text{STO}^{\text{MOD}}/\text{BZO}^{\text{MOD}}/\text{LAO}$ . Se observan las reflexiones (00l) del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  así como las (h00) del  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$  y  $\text{LaAlO}_3$ .

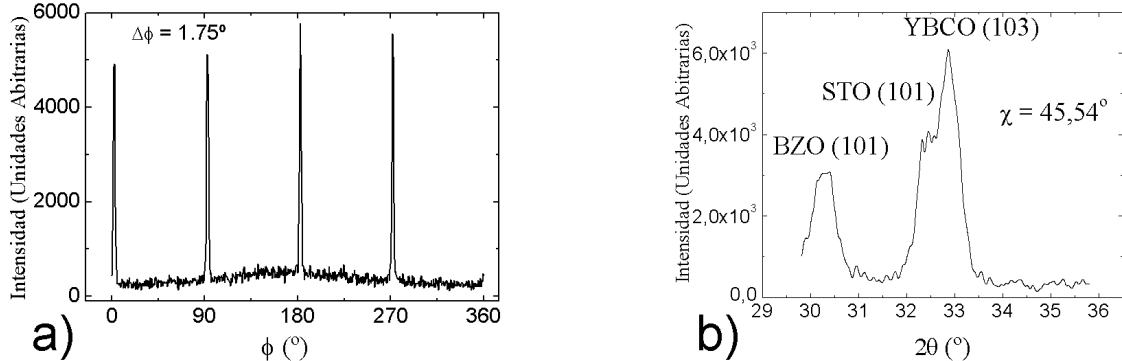


Figura 6.31: (a) Espectro de difracción de rayos X para un barrido en el ángulo  $\phi$  del plano (102) del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  crecido a  $795^\circ\text{C}$  sobre  $\text{STO}^{\text{MOD}}/\text{BZO}^{\text{MOD}}/\text{LAO}$ ; (b) Espectro de difracción  $\theta/2\theta$  a un ángulo  $\chi=45.54^\circ$  donde es posible desacoplar parcialmente las señales de las reflexiones (103) del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  y (101) del  $\text{SrTiO}_3$ .

aún queda mucho que mejorar hasta igualar o tan siquiera asemejarse al depósito de un  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  directamente sobre un monocristal de  $\text{LaAlO}_3$ .

Consecuentemente la medida de corriente crítica resulta en un valor

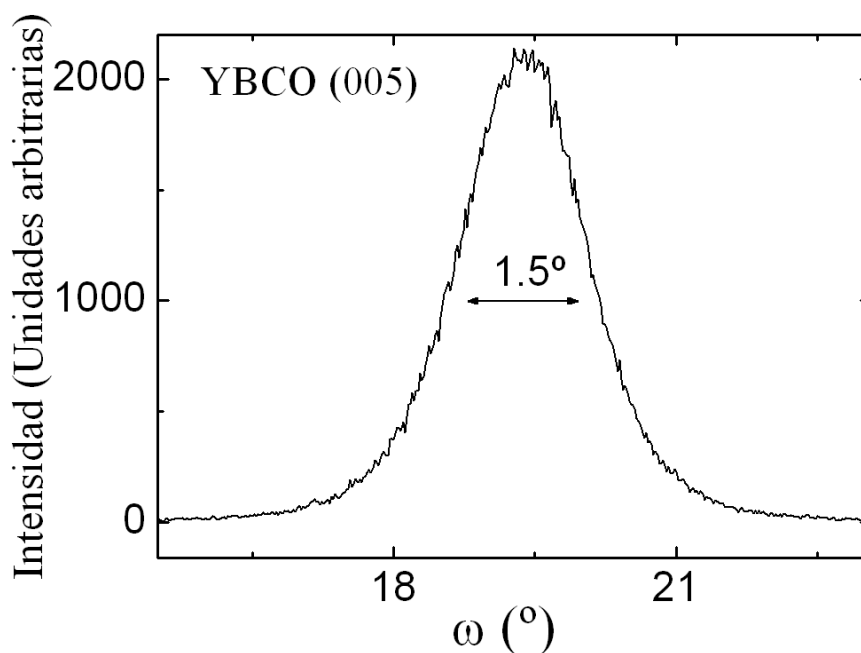


Figura 6.32: Espectro de difracción de rayos X de un barrido en el ángulo  $\omega$  de la reflexión (005) del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  crecido a  $795^\circ\text{C}$  sobre  $\text{STO}^{\text{MOD}}/\text{BZO}^{\text{MOD}}/\text{LAO}$ .

de  $J_c \sim 5 \cdot 10^5 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-1}$  a 5 K.

### 6.6.1. Conclusiones

Es posible el crecimiento con éxito por MOD de triples capas de  $\text{YBCO}/\text{STO}^{\text{MOD}}/\text{BZO}^{\text{MOD}}/\text{LAO}$ , las cuales poseen una muy buena microestructura a pesar de que aún es necesario mejorar la controvertida porosidad y la conectividad intragranular. Sus propiedades superconductoras se encuentran dos órdenes de magnitud por debajo de lo deseado lo cual es un reto para mejorar en el futuro.

## 6.6. Crecimiento de capas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre $\text{SrTiO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{LAO}$

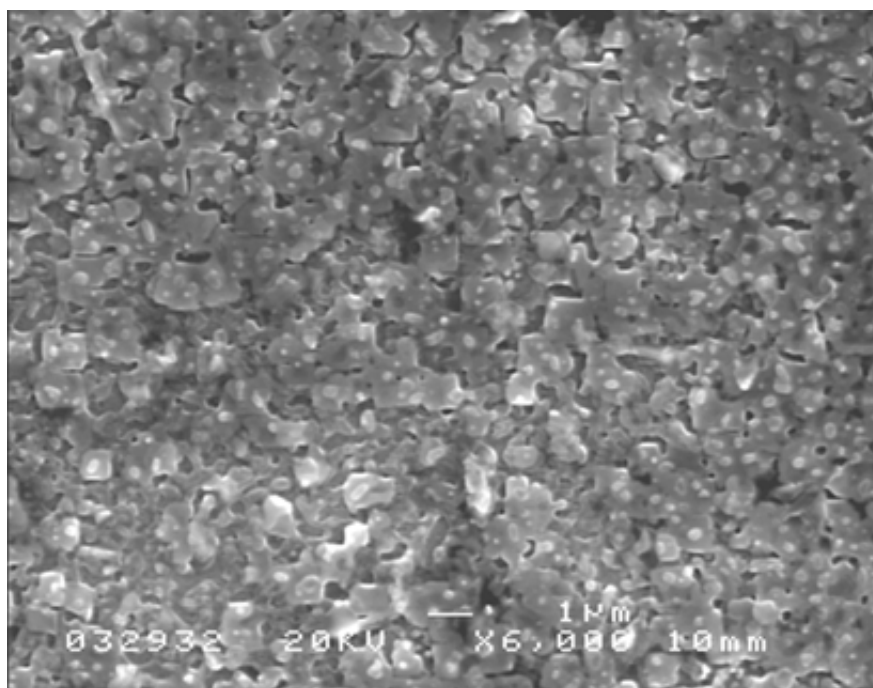


Figura 6.33: Micrografia obtenida por SEM para un  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  crecido sobre  $\text{STO}^{\text{MOD}}/\text{BZO}^{\text{MOD}}/\text{LAO}$  a  $795^\circ\text{C}$ .



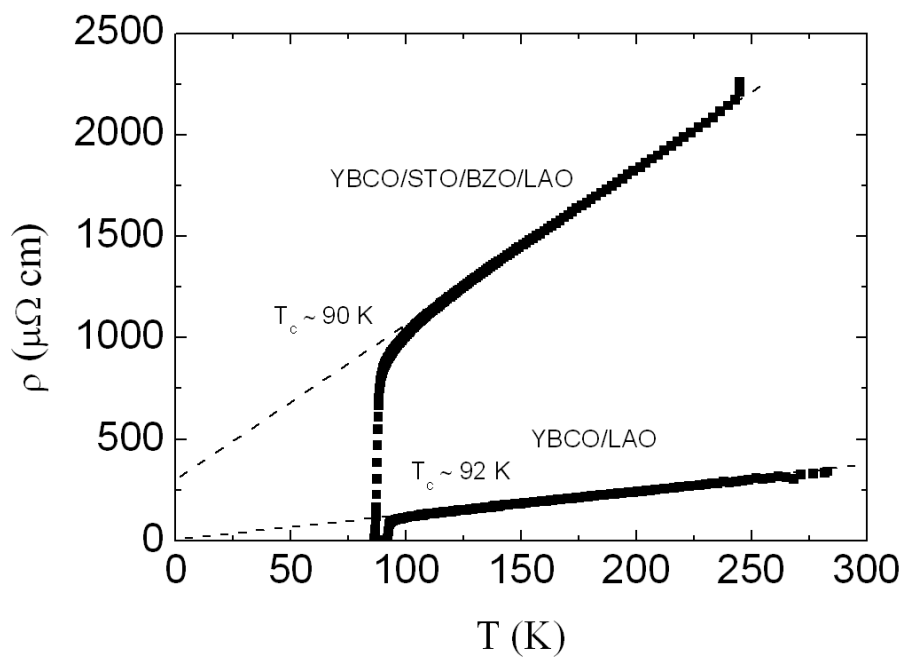


Figura 6.34: Comparación de la resistividad frente a la temperatura para dos capas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  donde una está crecida directamente sobre un monocristal de  $\text{LaAlO}_3$  (100) y la otra está crecida sobre  $\text{STO}^{\text{MOD}}/\text{BZO}^{\text{MOD}}/\text{LAO}$ . Ambas a  $795^\circ\text{C}$ .

## 6.7. Crecimiento de capas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre $\text{SrTiO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{YSZ}/\text{SS}$

Paralelamente al crecimiento sobre dobles capas de  $\text{BaZrO}_3$  y  $\text{SrTiO}_3$  también se estudió el crecimiento sobre sustratos metálicos con una doble capa tampón como  $\text{STO}/\text{BZO}/\text{YSZ}/\text{SS}$ .

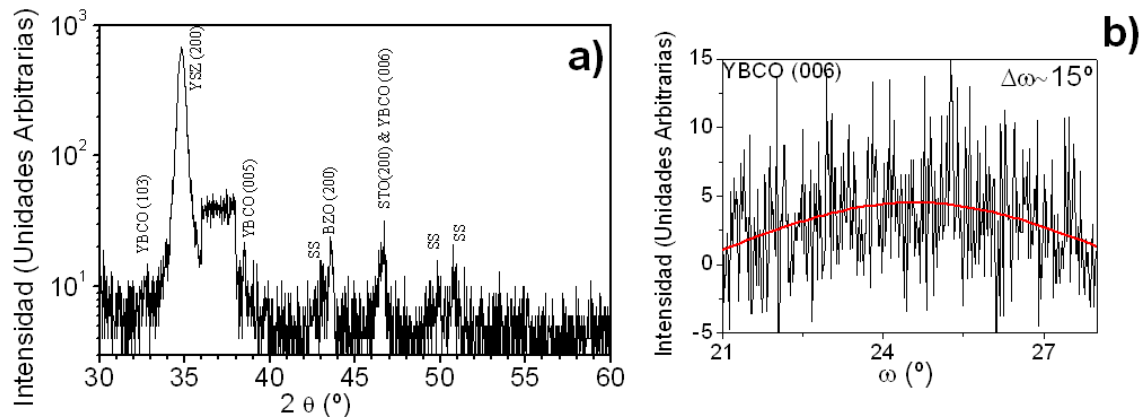


Figura 6.35: Espectro de difracción  $\theta/2\theta$  de una capa de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sobre  $\text{STO}_{\text{MOD}}/\text{BZO}_{\text{MOD}}/\text{YSZ}/\text{SS}$  preparada por TFA-MOD (a) y un barrido en el ángulo  $\omega$  de la reflexión (006) del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

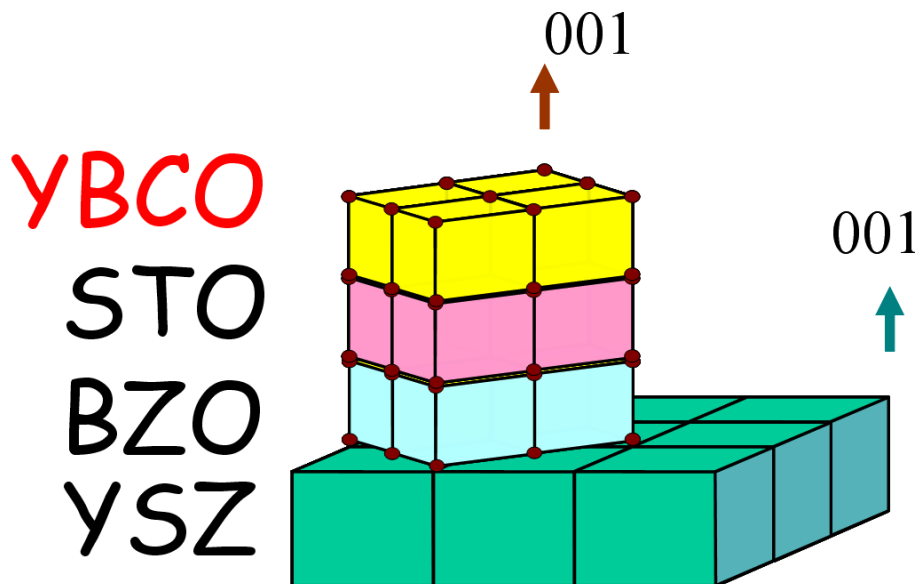


Figura 6.36: Esquema aproximado del modo de crecimiento de las diferentes capas en esta sección estudiadas.

## 6. Crecimiento de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre capas tampón

El proceso experimental realizado es idéntico al comentado en la sección 6.6. Esta vez, sin embargo, el desajuste del  $\text{BaZrO}_3$  sobre el YSZ es mayor que con el  $\text{LaAlO}_3$  por lo que cabe esperar que las tensiones generadas sean mayores y la calidad cristalográfica vaya a peor.

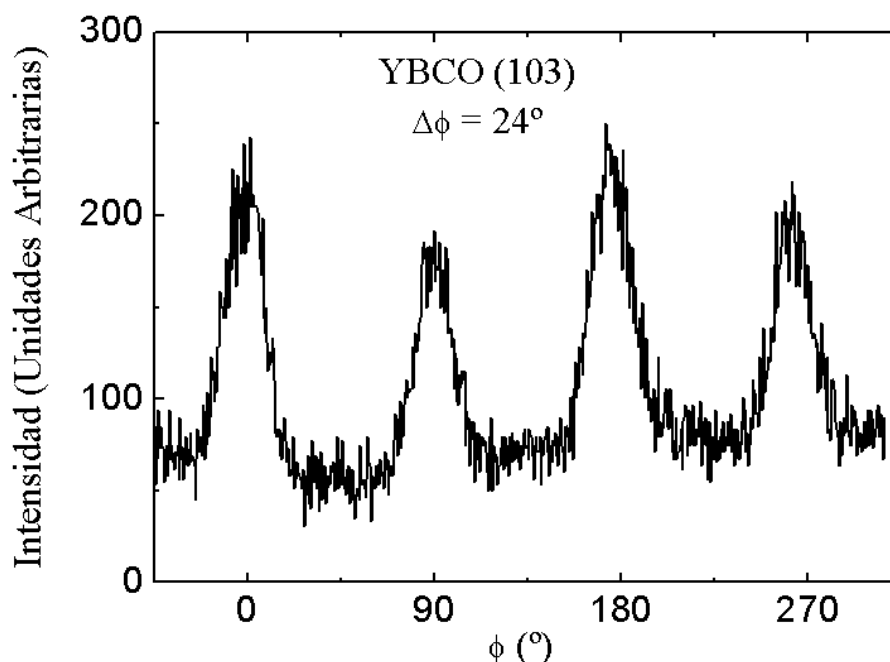


Figura 6.37: Espectro de difracción de rayos X para un barrido en el ángulo  $\phi$  del plano (103) de un  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  crecido a  $795^\circ\text{C}$  sobre  $\text{STO}^{\text{MOD}}/\text{BZO}^{\text{MOD}}/\text{YSZ}^{\text{IBAD}}/\text{SS}$ .

La figura 6.35 muestra un espectro  $\theta/2\theta$  el cual muestra las reflexiones (005) y (006) del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  y las (h00) de las capas tampón, así como la multitud de reflexiones del sustrato metálico de acero. Sin embargo, la intensidad es muy baja y es posible la observación de planos del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  orientados aleatoriamente. Análogamente, el barrido en el ángulo  $\omega$  tiene una intensidad también baja y con un grosor a media altura de  $15^\circ$ .

La figura 6.37 muestra un barrido en el ángulo  $\phi$  para la reflexión (103) del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Con un valor de anchura a media altura de  $24^\circ$  supone una gran desorientación entre los diferentes granos que sin duda provocará un serio obstáculo para el paso de la corriente. No en vano, ya se parte de un alto valor de desorientación de la capa tampón de YSZ fabricada mediante IBAD, la cual posee un valor de  $\Delta\phi \sim 14^\circ$  que va aumentando a medida que se van depositando capas hasta llegar a los  $24^\circ$  del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (ver sección 5.2.2).

La figura 6.38 muestra una micrografía SEM de una capa de

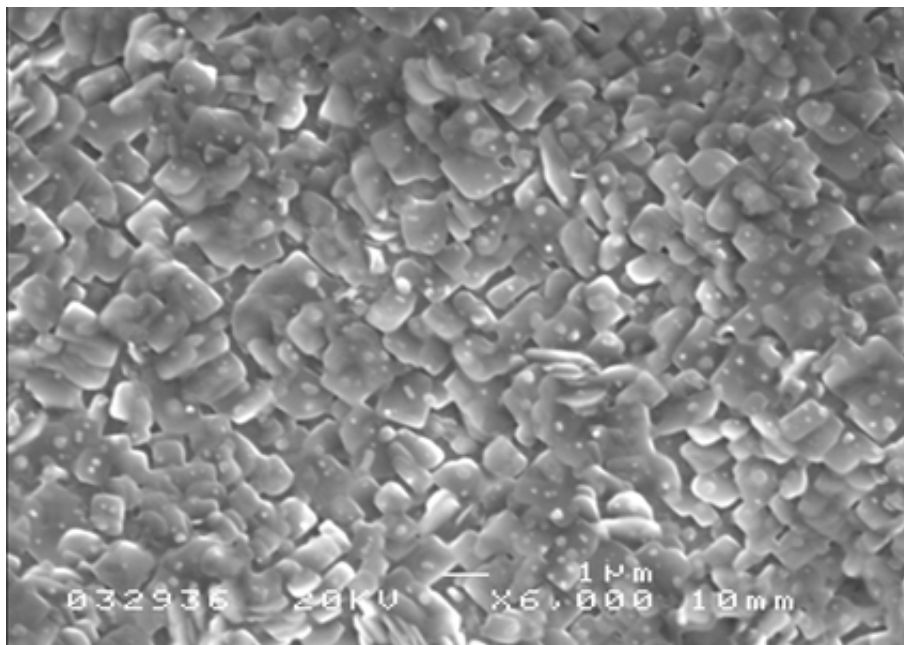


Figura 6.38: Micrografía obtenida por SEM de un  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  crecido a  $795^\circ\text{C}$  sobre  $\text{STO}^{\text{MOD}}/\text{BZO}^{\text{MOD}}/\text{YSZ}^{\text{IBAD}}/\text{SS}$ . Apréciase la dirección de la mayoría de los granos formando  $45^\circ$  con los lados de la imagen.

$\text{YBCO}/\text{STO}/\text{BZO}/\text{YSZ}/\text{SS}$  donde se observa un crecimiento muy granular. Hay una falta de conexión entre granos que implica una dificultad para la conducción. La morfología de los granos es ligeramente rectangular orientados en diagonal siendo consistente con el esquema representado en la figura 6.36 donde el  $\text{BaZrO}_3$  crece en la diagonal del YSZ.

La figura 6.39 muestra tres curvas donde se compara la resistividad frente a la temperatura para tres tipos de combinaciones. Como se puede observar, las multicapas de  $\text{YBCO}/\text{STO}/\text{BZO}/\text{YSZ}/\text{SS}$  son muy porosas. Este aspecto se ve revelado en la medida de corriente crítica donde se obtiene una  $J_c \sim 4 \cdot 10^4 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$  a 5 K. Valor muy bajo que necesita mejorar. Sin embargo, se ha de tener en cuenta el estado del sustrato como ya se vio en la sección 5.2.2. Su alta rugosidad y orientación impiden una mejora a medida que se depositan el resto de capas también.

### 6.7.1. Conclusiones

Prometedora combinación de capas tampón y metal policristalino es  $\text{YBCO}/\text{STO}/\text{BZO}/\text{YSZ}/\text{SS}$  la cual puede crearse con éxito por Sol-Gel sobre sustratos IBAD. Es necesario, no obstante, una particular mejo-

## 6. Crecimiento de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre capas tampón

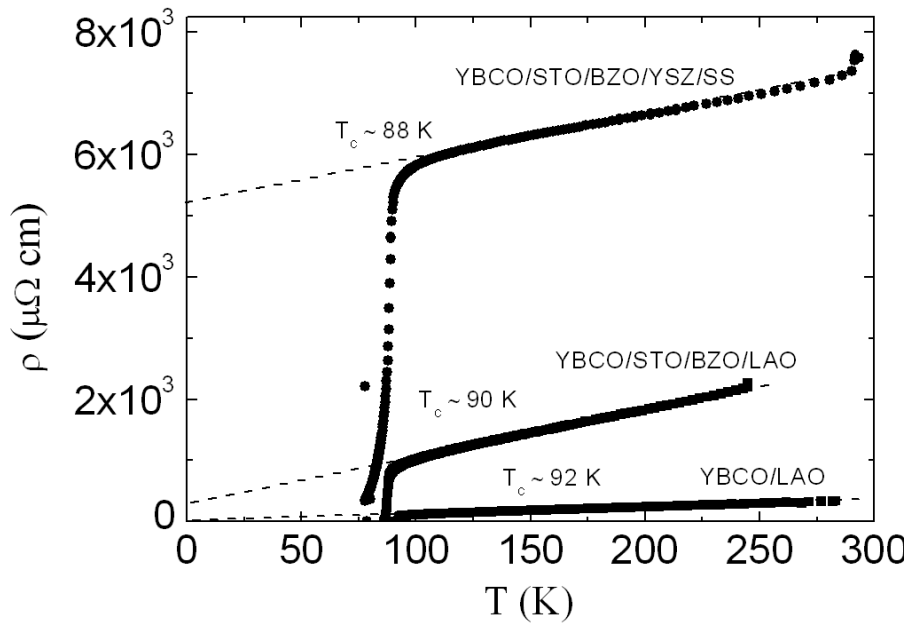


Figura 6.39: Comparación entre diferentes  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  crecidos todos ellos a  $795^\circ\text{C}$  sobre diferentes sustratos.

ra del crecimiento de las capas tampón pero sobretodo de los sustratos procedentes de Göttingen y fabricados por IBAD. Su alta rugosidad y desorientación son una seria adversidad para el crecimiento de óxidos epitáxicas en su superficie por Sol-Gel.

## 6.8. Crecimiento de capas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre capas tampón de $\text{LaAlO}_3$

Otra de las opciones que se han barajado en este trabajo es el depósito sobre un compuesto ampliamente estudiado en su versión monocristal y que por consiguiente tenemos una amplia experiencia. No es otro que el  $\text{LaAlO}_3$ . Su parámetro de celda de  $3.79 \text{ \AA}$  y un desajuste del  $-1.59\%$  es otra esperanzadora opción como capa tampón inmediata al depósito de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

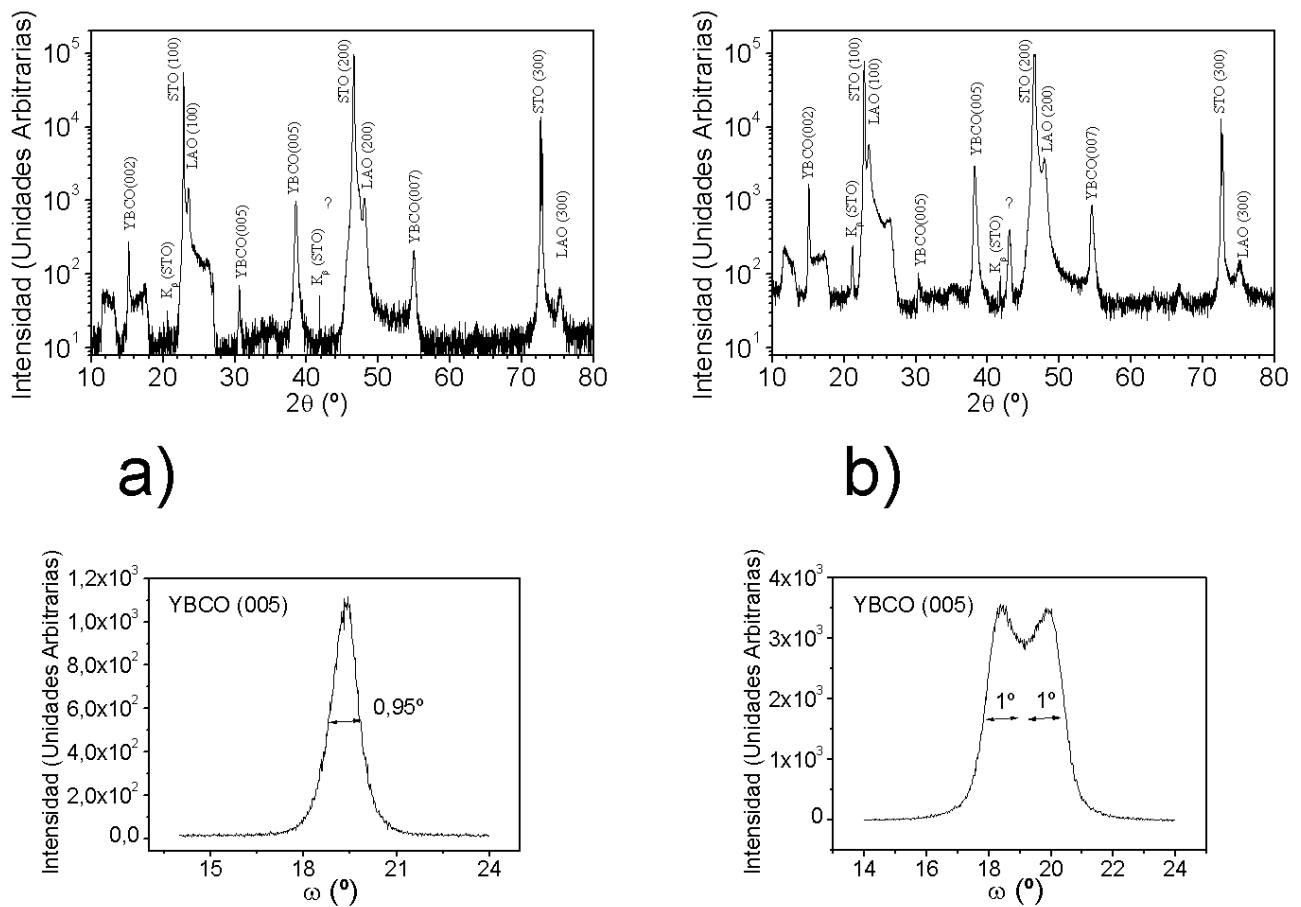


Figura 6.40: Espectros de difracción de rayos X  $\theta/2\theta$  (arriba) y barridos en el ángulo  $\omega$  (abajo) para dos capas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  crecidas a  $795^\circ\text{C}$  sobre (a) una capa de  $\text{LaAlO}_3$  preparada a partir de 2-metóxidos de La y Al y (b) una capa de  $\text{LaAlO}_3$  preparada a partir de acetato de La e isopropóxido de Al.

## 6. Crecimiento de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre capas tampón

Para ello se ha utilizado el método de depósito de  $\text{LaAlO}_3$  descrito en la sección 5.4.2 y a una temperatura de  $800^\circ\text{C}$  durante 4 horas a semejanza del resto de capas tampón tal y como describen S. Shoup *et al.* [?].

El  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  depositado fue tratado siguiendo las siguientes condiciones:

- Concentración de la solución precursora de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ : 0.8 M ( $\sim 175$  nm)
- Temperatura  $795^\circ\text{C}$
- Tiempo: 150 min húmedo + 30 min seco
- $P(\text{H}_2\text{O}) \sim 7$  mbar
- $P(\text{O}_2) \sim 0.2$  mbar
- Flujo total de gas:  $2.4 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

La figura 6.40 a) muestra un espectro  $\theta/2\theta$  de un  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  crecido sobre una capa tampón de  $\text{LaAlO}_3$  depositada mediante Sol-Gel via 2-metoxietóxidos de Al y La. El difractograma es excelente. Las reflexiones

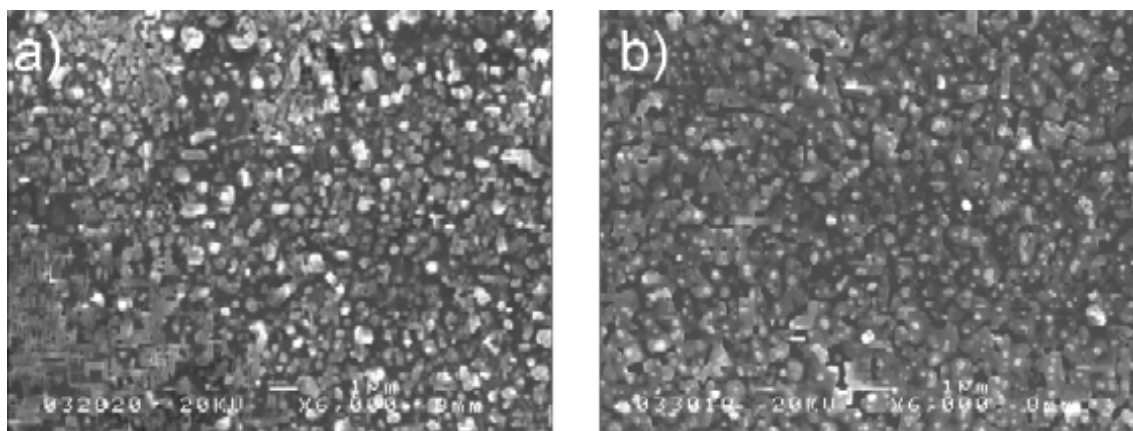


Figura 6.41: Dos micrografías obtenidas por SEM para dos  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  crecidos a  $795^\circ\text{C}$  sobre (a) una capa de  $\text{LaAlO}_3$  preparada a partir de 2-metóxidos de La y Al y (b) una capa de  $\text{LaAlO}_3$  preparada a partir de acetato de La e isopropóxido de Al.

(00l) del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  aparecen altas y claras. El barrido en el ángulo  $\omega$  de la reflexión (005) del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  tiene una fina anchura de  $1^\circ$  lo cual indica un buen crecimiento uniaxial del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

La figura 6.40 b) muestra las reflexiones de un  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  crecido sobre una capa tampón de  $\text{LaAlO}_3$  fabricada mediante isopropóxido

de Al y acetato de La. Las reflexiones (00l) del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  se encuentran ligeramente desplazadas hacia ángulos más bajos de donde deberían aparecer. Es decir, la celda se ha agrandado. El cálculo del parámetro  $c$  para este  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  resulta  $11.73 \text{ \AA}$ , ligeramente mayor que el  $11.68 \text{ \AA}$  típico que aparece en la ficha pdf para este compuesto. Además, aparece una reflexión a  $2\theta=43.06^\circ$  que podría deberse a una solución sólida debido a una reacción entre el  $\text{LaAlO}_3$  y el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . El barrido en el ángulo  $\omega$  de la reflexión (005) del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  se muestra desdoblada con un ancho de  $1^\circ$  para cada pico.

La figura 6.41 a) y b) muestran ambas capas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  donde la primera pertenece a una capa superconductora crecida sobre una capa tampón a partir de 2-metoxietóxidos y la segunda pertenece a una capa superconductora crecida sobre una capa de  $\text{LaAlO}_3$  via isopropóxido de Al y acetato de La. La figura 6.41 a) muestra una gran cantidad de poros y granos orientados en los planos  $a/b$ , como consecuencia de haber crecido el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sobre una superficie llena de inhomogeneidades (ver sección 5.4). La figura 6.41 b) en cambio muestra la superficie del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  más homogéneo con algún grano no deseado.

La figura 6.42 muestra la transición resistiva para el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  crecido sobre una capa tampón a partir de 2-metoxietóxidos. Ésta presenta

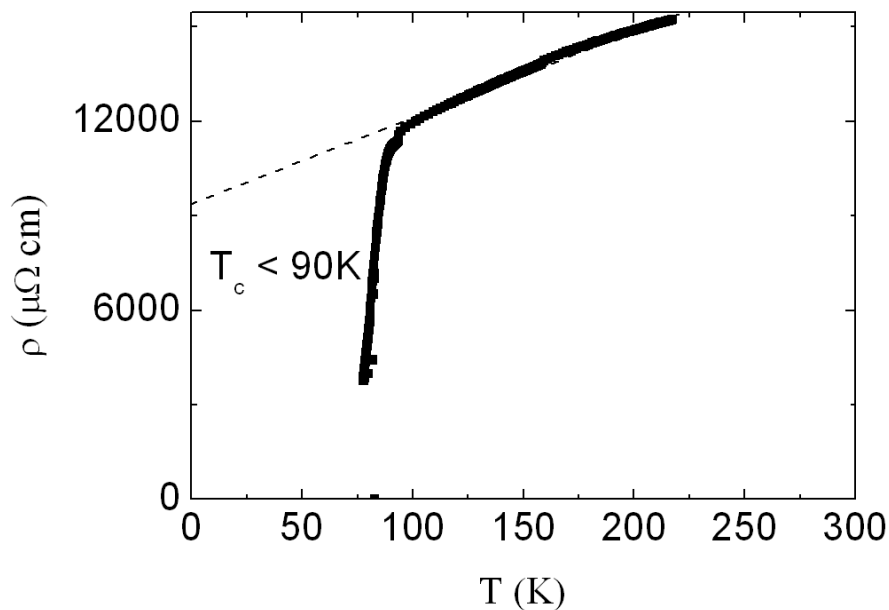


Figura 6.42: Representación de la resistividad frente a la temperatura para una capa de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  crecida a  $795^\circ\text{C}$  sobre una capa de  $\text{LaAlO}_3$  preparada a partir de 2-metóxidos de La y Al.



una resistividad muy elevada y una señal extrapolada a 0 K también muy resistiva, señal que la fase no ha crecido correctamente y existen impurezas que impiden una correcta conducción.

Las medidas de corriente crítica otorgan un valor de  $J_c \sim 7.8 \cdot 10^3 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-1}$  y  $J_c \sim 2.9 \cdot 10^2 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-1}$  a 5 K, para ambas muestras, resultados ambos decepcionantes pero a la vez esperanzadores debido a que prometen buenos resultados siempre y cuando se optimice la capa tampón convenientemente.

### 6.8.1. Conclusiones

Pueden crearse capas superconductoras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sobre capas tampón de  $\text{LaAlO}_3$  por Sol-Gel. A pesar de obtener regulares resultados microestructurales, una optimización de la calidad de la capa tampón supondría una mejora en la calidad del crecimiento del superconductor. Es necesario una mejora, sobretodo, de la segunda vía de crecimiento del  $\text{LaAlO}_3$  a partir de isopropóxido de Al y acetato de La, debido al menor costo del acetato frente al isopropóxido de La el cual resulta extremadamente caro.



# Capítulo 7

## Conclusiones finales

- Es posible el crecimiento de capas superconductoras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  mediante MOD, variante del método Sol-Gel que permite la introducción de fluor en el sistema, mediante el uso de trifluoroacetatos como precursores. El fluor mejora ostensiblemente la preparación del superconductor no permitiendo la carbonatación del bario.
- La versatilidad del método Sol-Gel permite un abanico de posibilidades para el crecimiento de capas finas epitaxiales de distinta composición, dependiendo del tipo de estructura que se desee construir.
- Es posible el crecimiento de capas superconductoras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sobre monocristales de  $\text{LaAlO}_3$  (100) con una  $J_c$  superior a  $3 \cdot 10^6 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-1}$  a 77 K y con una excelente epitaxialidad. Las capas superconductoras presentan una densidad de corriente muy alta y por lo tanto un comportamiento resistivo similar a un monocristal de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .
- La variación del flujo total del gas dentro del horno puede derivar en retenciones de HF si el flujo es excesivamente bajo, y originar porosidad y la no transformación total de los óxidos precursores para dar  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.5}$ . Por el contrario, un flujo excesivamente alto puede degenerar en inhomogeneidades debido a turbulencias alrededor de la muestra que podrían provocar un crecimiento irregular.
- La porosidad característica de las capas producidas por Sol-Gel es un fenómeno minimizable mediante el aumento de la temperatura, debido a que a su vez activa la difusión atómica en estado sólido. Sin embargo, un tipo de porosidad afín a los granos crecidos en  $a/b$  es más difícil de eliminar. Esta porosidad se genera debido a una mayor velocidad de crecimiento en los ejes  $a/b$  que en  $c$ , creando un

---

defecto de materia en la base del grano, el cual provoca una mala conectividad entre granos y por lo tanto una caída de la  $J_c$ .

- La presión parcial de agua no varía substancialmente las propiedades superconductoras en el rango comprendido entre 7 y 21 mbar. A  $P(\text{H}_2\text{O})$  superiores la corriente crítica cae dramáticamente, a pesar de que la morfología no parece verse afectada. En muestras realizadas a 23 y 26 mbar se produce un desorden de oxígeno en las cadenas. Donde microdominios deficientes en oxígeno coexisten con microdominios dopados óptimamente.
- El estudio cinético de la descomposición de  $\text{BaF}_2$  mediante electrodo selectivo permite conocer algunos mecanismos que intervienen en la reacción, llegando a elucidar el momento en el que ésta pasa de control difusivo a control químico y viceversa. Las velocidades de crecimiento a diferentes temperaturas posibilita el cálculo de la energía de activación a partir de representaciones de Arrhenius.
- El análisis de las curvas obtenidas con el electrodo selectivo, muestra que la reacción transcurre en dos etapas: una a baja temperatura durante la rampa de calentamiento, que es atribuible a la formación de un compuesto de tipo oxifluoruro. La segunda etapa a alta temperatura que corresponde al crecimiento de la capa del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . La primera se produce homogéneamente en todo el volumen de la capa precursora, mientras que la segunda sólo sucede en la superficie de crecimiento epitáxico del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .
- La curvatura final de la señal procedente del desprendimiento de HF es debida al efecto borde. Las muestras preparadas por centrifugado son generalmente más delgadas en el centro y presentan espesores superiores en los bordes. cuando crece la capa de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , ésta finaliza primero en el centro de la muestra para terminar progresivamente en los bordes, hecho que produce la curvatura debido a que la superficie de reacción disminuye.
- Es posible hacer una estimación aproximada de la porosidad de las capas, al comparar la densidad teórica calculada a partir de la cantidad de fluor recogido, con el espesor medido experimentalmente por perfilometría y/o interferometría. Para hacer una determinación más exacta de la porosidad, hay que eliminar los bordes más gruesos de la muestra que interfieren en la cantidad de fluor detectado.
- Se han observado dos regímenes en control difusivo diferentes: el primero a bajos flujos de gas portador que es atribuible a una capa de Nernst de HF; y el segundo a altas presiones de agua que es

## 7. Conclusiones finales

---

atribuible a la formación de una capa de Nernst de agua. Ambas capas de Nernst pueden eliminarse aumentando la velocidad del gas portador. El orden cinético respecto al agua es de  $\frac{1}{2}$ . El flujo en cambio tiene orden 1 hasta alcanzar un flujo crítico de  $1.2 \cdot 10^{-2} m \cdot s^{-1}$  a partir del cual el orden es nulo y por lo tanto nos encontramos en un régimen químico.

- La síntesis de capas tampón de  $BaZrO_3$ ,  $CeO_2$ ,  $SrTiO_3$  y  $LaAlO_3$  mediante MOD es satisfactoria sobre sustratos monocristalinos. Si bien, el depósito sobre sustratos metálicos es más problemático debido a la reactividad, alta rugosidad y baja epitaxialidad de los sustratos utilizados.
- El crecimiento de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  sobre las anteriores capas tampón esmentadas, es posible sobretodo en las que se refiere al depósito directo sobre capas tampón de  $SrTiO_3$ , tanto en muestras YBCO/STO/LAO, YBCO/STO/BZO/LAO o YBCO/STO/BZO/YSZ/SS (IBAD). Sin embargo, es necesario una posterior optimización del crecimiento de las capas tampón y una mejora del estado de la superficie de los sustratos metálicos. Estas combinaciones de sustratos y capas tampón suponen una seria alternativa a las capas tampón de  $CeO_2$  sobre Ni desarrolladas con las técnicas de vacío.
- El crecimiento directo de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  sobre  $CeO_2$  puede ser exitoso, sólo en sustratos de níquel comerciales con una capa de cerio crecida mediante PLD y previo pretratamiento  $CeO_2/Ni$ , con una atmósfera húmeda a  $915^\circ C$ . El crecimiento directo de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  sobre capas tampón de  $CeO_2$  crecidas por MOD presenta dificultades debido a la alta reactividad entre los dos compuestos para dar  $BaCeO_3$ , el cual no permite un correcto crecimiento del  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .