

3. Proceso Experimental

- $P(O_2)=200\text{ppm}$
- Tiempo : 150 min mojado^d + 30 min seco
- Oxigenación y pirólisis estándares

^dExcepto para temperaturas bajas en las que los tiempos fueron mayores debido a la baja activación térmica de la velocidad.

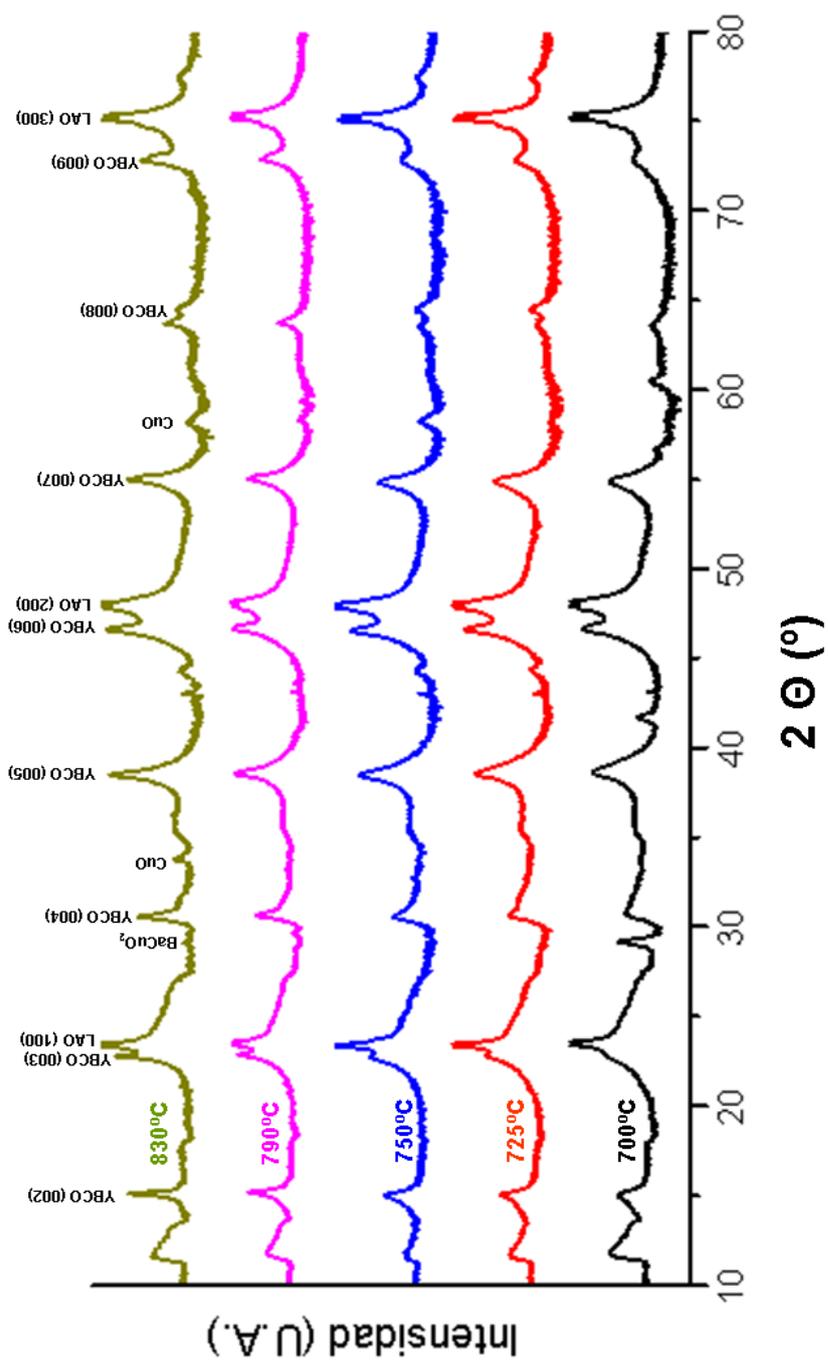


Figura 3.15: Espectros de difracción de rayos X ($\theta/2\theta$) a diferentes temperaturas para capas crecidas a partir de acetatos.

3. Proceso Experimental

Las capas obtenidas fueron estudiadas por difracción de rayos X observándose una gradación tanto en el tamaño de grano como en la eliminación de fases secundarias. En la figura 3.15 se muestran 5 espectros de difracción de rayos X ($\theta/2\theta$) a varias temperaturas, en los que se observa como a 700°C ya se obtiene $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ orientado en el eje *c*. Esto se justifica por la mayoritaria existencia de las reflexiones (00l) como muestra la figura. Sin embargo, también se obtienen, además de las reflexiones procedentes del sustrato monocristalino, reflexiones procedentes de planos que surgen de la presencia de BaCuO_2 , tal como queda confirmado en la misma figura 3.15. Asimismo se observan reflexiones procedentes de una parte de los granos superconductores orientados de manera aleatoria. A mayores temperaturas se observa como el tamaño de grano va aumentando, ya que las reflexiones crecen en intensidad y disminuyen en grosor siguiendo la fórmula de Scherrer ^e.

En los espectros de los procesos realizados a temperaturas superiores a 725°C se puede discernir como la reflexión perteneciente al BaCuO_2 ha desaparecido. Sin embargo, este compuesto según los análisis de μ -Raman no aparece en la muestra realizada a 725°C pero sí a 750°C, lo cual parece indicar que su tamaño de partícula es muy pequeño, siendo su procedencia de otro tipo, posiblemente de una reacción secundaria indeseada. No ocurre lo mismo a 790°C donde se obtienen los mejores resultados. Se observa una muy buena orientación libre de impurezas tanto en los espectros de difracción de rayos X como en los de μ -Raman. El cálculo de la fracción de granos orientados en el eje *c* puede llegar a un máximo del 92% para una capa crecida por MOD. Esto hace sospechar que algunas de las reflexiones del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ correspondientes a los planos (h00) y (0k0) no son observables en los espectros de difracción, debido a un enmascaramiento con las reflexiones de la fracción (00l) y la (h00) del sustrato como muestra el detalle de la figura 3.16. A 830°C empiezan a aparecer reflexiones debidas al CuO , lo que indica que estamos muy cerca del límite de estabilidad del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (ver diagrama de la figura 3.20).

No obstante, estos resultados se han de complementar con un estudio de la morfología de estas capas, sobretodo para conocer el grado de porosidad y tamaño de grano. Es importante que los granos no estén desorientados excesivamente ya que la J_c disminuye de manera drástica, como se comentó anteriormente en la introducción. En general los superconductores de alta temperatura crítica y con ellos el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ son óxidos muy granulares y anisotrópicos lo que provoca que la J_c sea

^eSi el tamaño de las partículas es menor que 2000 Å, las reflexiones del espectro $\theta/2\theta$ se ensanchan. Midiendo esta anchura a media altura (*FWHM*) se puede determinar el tamaño de las partículas. El tamaño del cristal en Å se puede medir por la fórmula de Scherrer: $\text{ancho}(\text{Å}) = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B}$ [?].

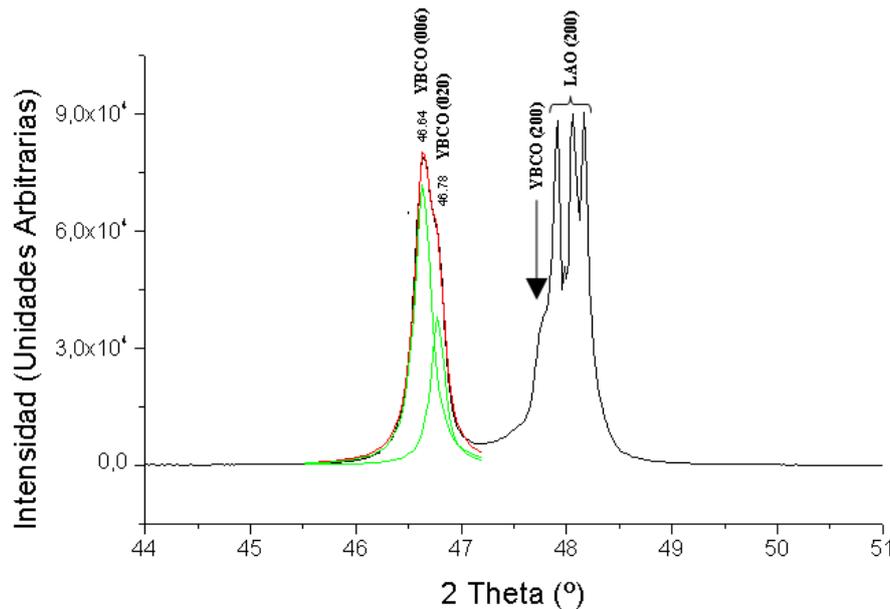


Figura 3.16: Detalle del ángulo en el que aparece la reflexión (200) del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en un barrido $\theta/2\theta$.

muy sensible a lo que ocurra en el límite de grano. Por esta razón interesa que los granos posean una orientación lo más paralela entre sí posible tanto en el plano como fuera de él. Para conocer este aspecto se han realizado análisis en el plano (barridos en el ángulo ϕ) y fuera de él (barridos en el ángulo ω o *rocking curve*). La figura 3.17-izquierda muestra los barridos en ω de las diferentes capas sintetizadas, en las que no se observa una tendencia clara en el ancho del pico a medida que aumenta la temperatura. Éstas crecen en intensidad pero respecto al ancho sólo se observa una ligera dispersión ($0.42 \leq \Delta\omega \leq 0.70$). El comportamiento de los barridos en el ángulo ϕ , en cambio, muestra un claro descenso en el ancho de los picos respecto al aumento de la temperatura de síntesis (figura 3.17-derecha). Por tanto, estos resultados evidencian una mejora de la textura con la temperatura. Muestran que el grado de crecimiento se ve activado térmicamente debido a que la difusión es mayor, los granos crecen y tienden a formar estructuras menos tensionadas. Por otro lado, existe el fenómeno del desajuste (*misfit*) entre las celdas del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ y las del monocristal (ver tabla 5.1). Éstos tienen diferente coeficiente de dilatación térmica y por lo tanto se expanden de diferente forma con la temperatura, favoreciendo una orientación de los granos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (h00) o (00l) según la temperatura de síntesis. Tomemos como ejemplo la figura 3.19 para el sistema $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ - SrTiO_3 donde se puede apreciar como a partir de aproximadamente 700°C el parámetro de red del SrTiO_3

3. Proceso Experimental

encaja mejor con el parámetro a del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ que con el $c/3$. Por debajo de esta temperatura se favorece un crecimiento a/b .

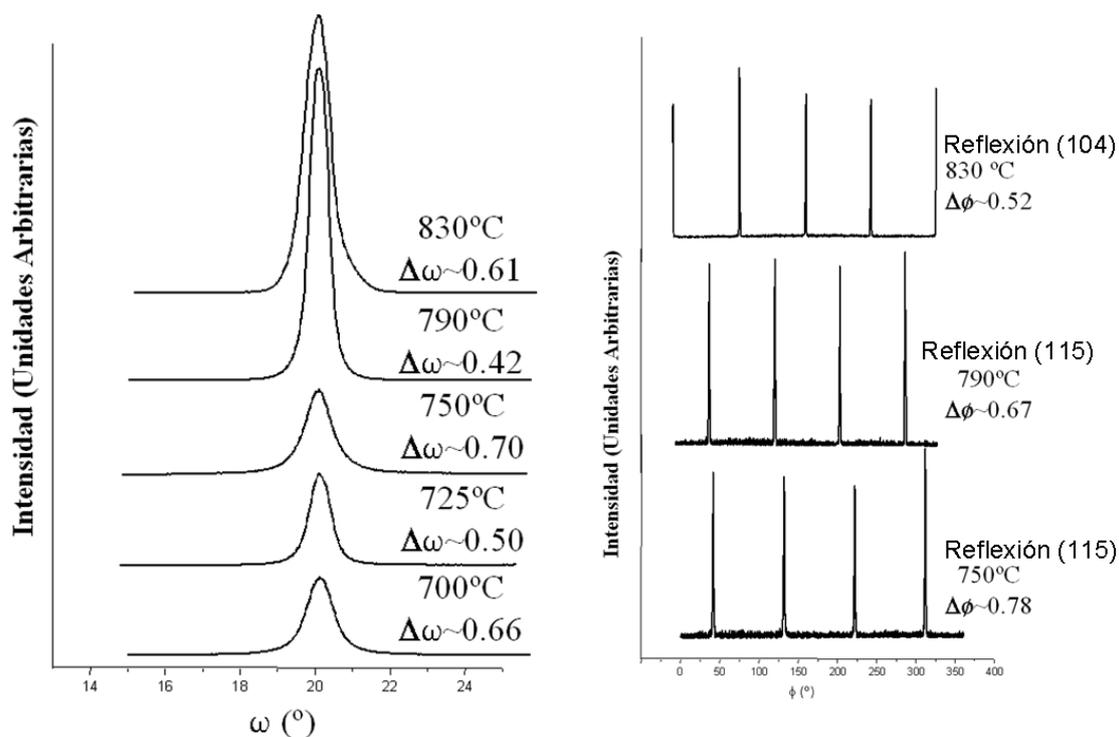


Figura 3.17: Comparación entre diferentes barridos en ω de la reflexión (005) del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ para varias temperaturas (izquierda) la cual no permite observar una variación sistemática en el ancho de los picos pero si en su intensidad, sugiriendo una mejora en la cristalinidad. A la derecha se muestra varios barridos en el ángulo ϕ para varias temperaturas advirtiendo una caída en la anchura a media altura de los picos ($\Delta\phi$), lo cual significa una mejora de la biaxialidad con la temperatura.

Como se puede observar en la figura 3.18 la temperatura tiene un valor significativo en la fracción de granos orientados en c . Hasta temperaturas cercanas a los 750°C no se puede considerar el crecimiento como aceptable. En principio, estas diferencias de temperatura motivan el crecimiento de granos orientados en a o en c (se ha de recordar que a la temperatura de crecimiento, entre 700 y 830°C el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ es tetragonal y $a=b=3.85 \text{ \AA}$). Debido a su naturaleza intrínseca, la microestructura de los compuestos fabricados por Sol-Gel (los cuales suelen tener una gran porosidad) depende en gran medida de las condiciones de síntesis. Insistamos en este aspecto ya que la temperatura y el tiempo son dos de los parámetros básicos, complementarios entre sí, para obtener compuestos con la microestructura deseada. La densificación está dominada fundamentalmente por procesos de difusión atómica en estado sólido y

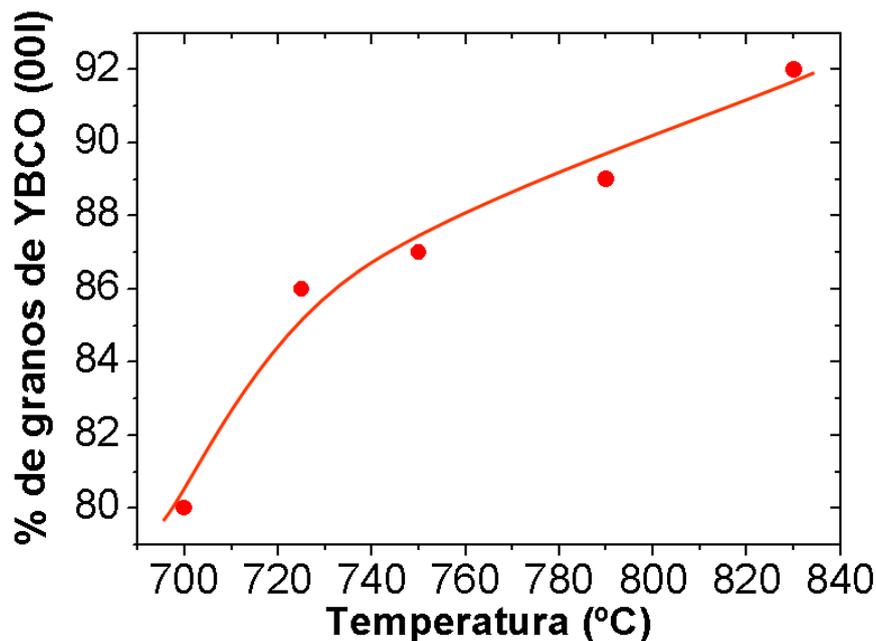


Figura 3.18: Fracción de granos orientados en c frente a los granos orientados en a/b para diferentes temperaturas de síntesis para capas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ fabricadas vía acetatos de Y, Ba y Cu.

éstos están regidos por las leyes de Fick. La difusión atómica está térmicamente activada y se ha de esperar una dependencia exponencial con la temperatura, mientras que la dependencia con el tiempo es \sqrt{t} . Por esta razón, la difusión atómica se ve inhibida por el descenso de temperatura por lo que es necesario un mayor tiempo de sinterizado [?].

Para tener una idea cualitativa de la porosidad del compuesto y del tamaño de grano, las diferentes capas se sometieron a análisis por SEM, el cual ha resultado ser de gran utilidad, ya que ha permitido observar como la porosidad mengua a medida que aumenta la temperatura de síntesis. En la figura 3.21 a 700°C se puede observar una morfología muy porosa similar a la de una esponja. Subiendo la temperatura se observa un aumento del tamaño de grano y una disminución de la densidad de poros, hasta llegar a 790°C donde el aspecto es bastante denso. Por otro lado, se observa algunos defectos que pueden ser atribuidos a precipitados de CuO , que tiene su origen en una sutil diferencia de estequiometría al fabricar la solución precursora y que acaba segregándose en la superficie. No obstante, estas imágenes no permiten discernir claramente el perfil de los granos para medir su tamaño. Cabría pensar que las muestras a 700°C y 750°C deberían ser tan densas como las de 790°C

3. Proceso Experimental

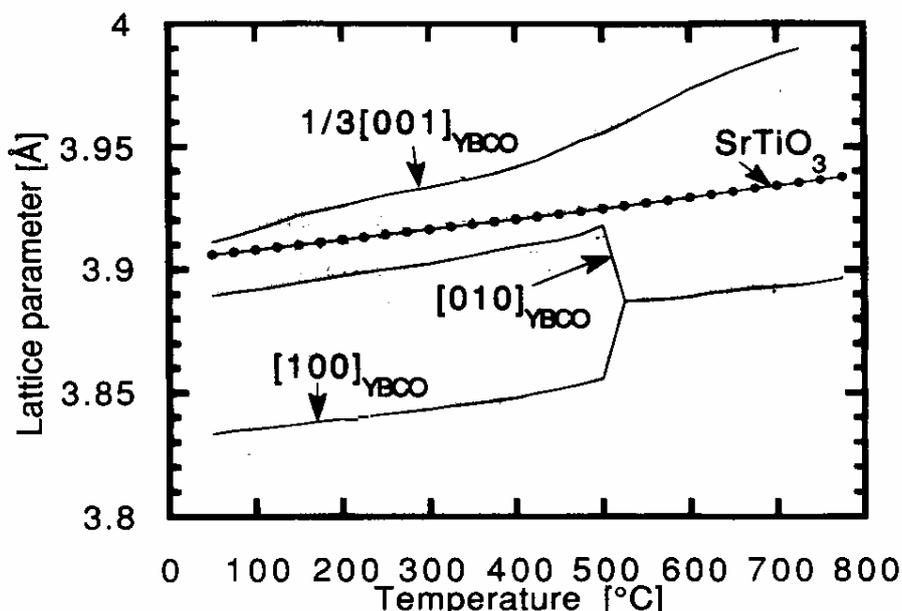


Figura 3.19: Representación de los parámetros de celda del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ y el SrTiO_3 en función de la temperatura [?].

si el tiempo de síntesis fuera el suficiente. Desgraciadamente, éste sería tan extenso que no sería práctico. Como alternativa, se podría modificar otro parámetro para poder implementar este aspecto, como por ejemplo la atmósfera del reactor o el uso de aditivos en la solución precursora que reduzcan la porosidad inicial [?, ?]. Esta propuesta, junto con la optimización del tiempo de pirólisis mediante aditivos, está actualmente en fase de estudio en el ICMAB enmarcado dentro del proyecto europeo SOLSULET.

Una de las observaciones más relevantes, es la eliminación de planos orientados en los ejes a y b , debido al efecto que produce la densificación con la temperatura. Como muestra la figura 3.18, la cantidad de planos orientados en los ejes a y b observados por μ -Raman es mayor a temperaturas menores, pero no es posible diferenciarlos por SEM de los planos orientados en c debido a su pequeño tamaño. La fracción de granos orientados en c crece al aumentar la temperatura de síntesis, por eso, es de esperar que al medir las propiedades superconductoras de las muestras realizadas a 790 y a 830 °C sean los mejores resultados ofrezcan. Apréciase, en la figura 3.21, que a pesar de que el tiempo de síntesis a 700 °C es 100 minutos superior respecto a 750 y 790 °C, no se llega al mismo grado de densificación. Es posible que a bajas temperaturas, el tiempo durante el plató isotérmico no haya sido suficiente. Por otra parte, se ha observado experimentalmente que existe un tipo de porosi-

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

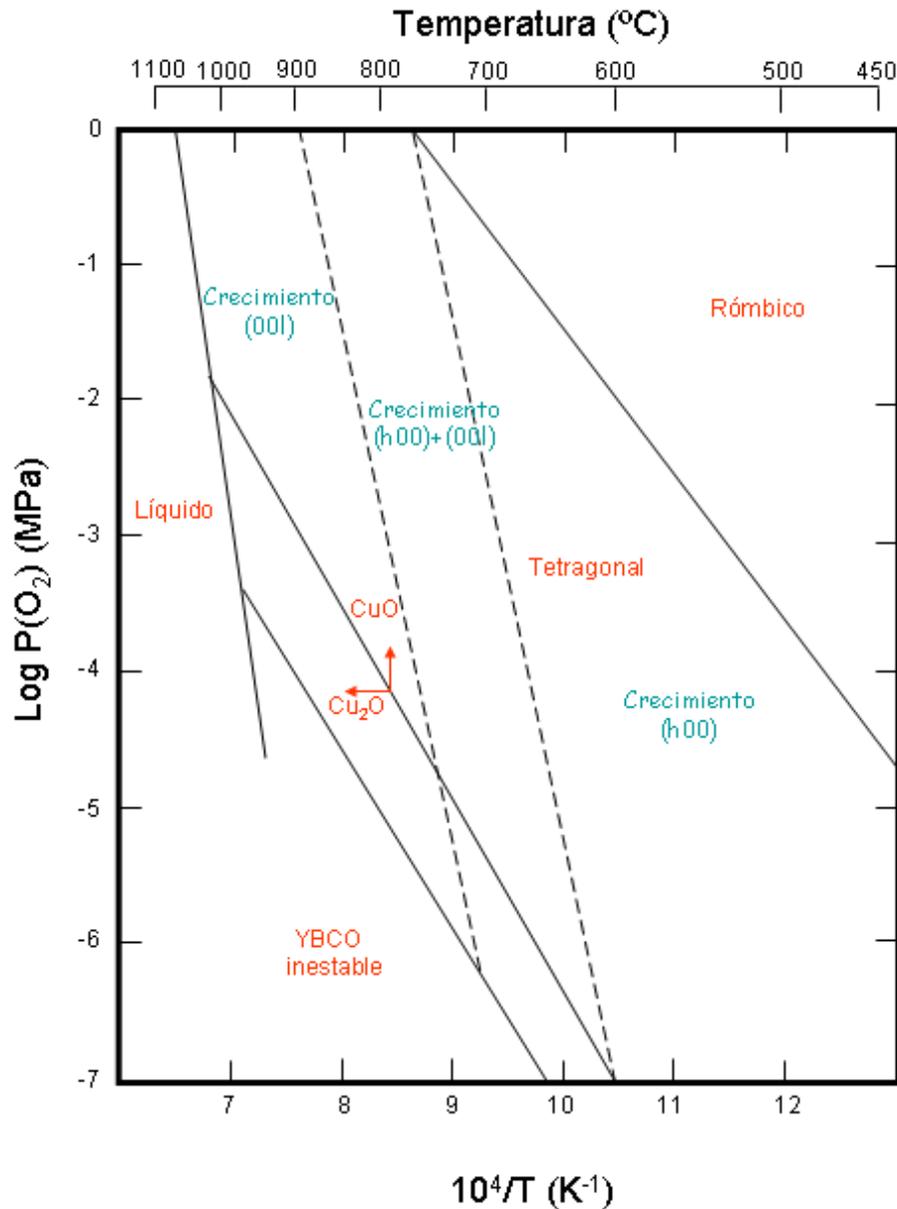


Figura 3.20: Diagrama de fases del YBa₂Cu₃O_{7-δ} donde se representa el estado de éste en función de la presión parcial de O₂ y la temperatura [?].

dad ligado a los granos orientados en los ejes *a* y *b* [?]. Es decir, además de los parámetros tiempo y temperatura, existiría un tercero que sería la fracción de granos orientados en los ejes *a* y *b*, que introduciría una porosidad extra, fruto de la anisotropía de crecimiento del YBa₂Cu₃O_{7-δ} que se fundamenta en la mayor velocidad de crecimiento en el eje *a* que en el eje *c* [?]. Debido a esta razón, el grano se alimenta del material

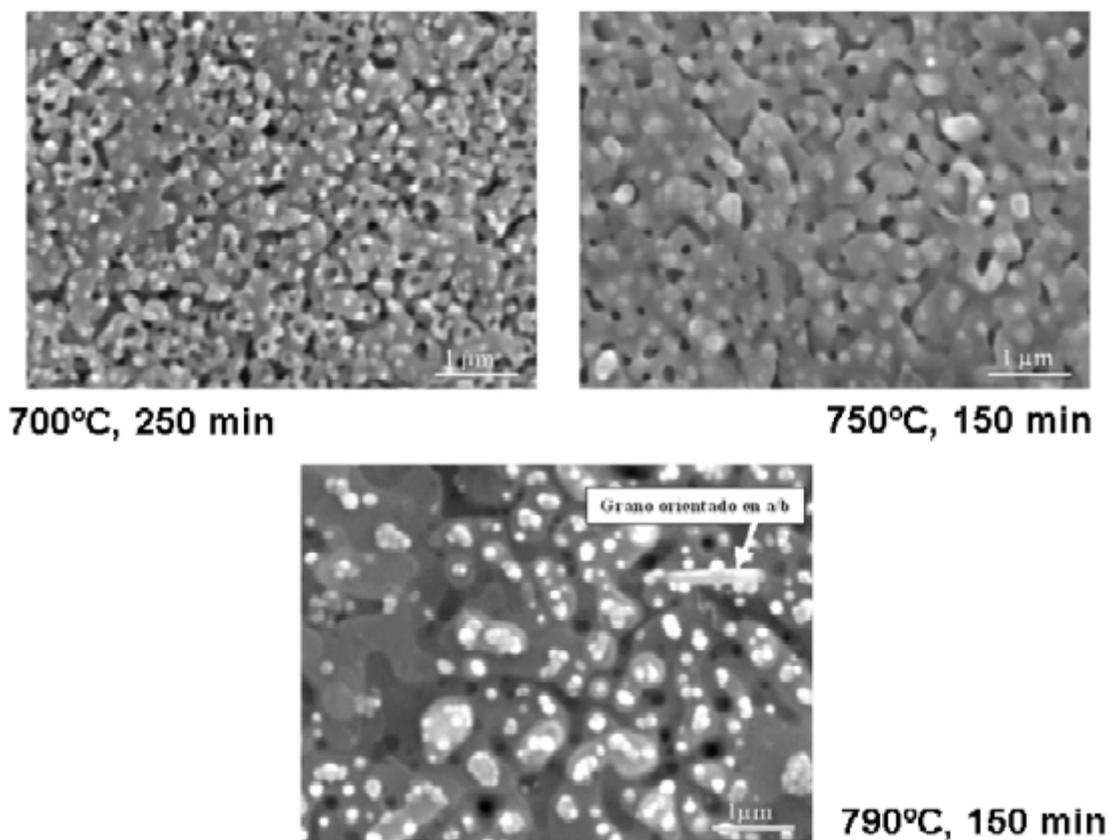


Figura 3.21: Imágenes de microscopía SEM de tres muestras realizadas a diferentes temperaturas y tiempos.

de alrededor, provocando la porosidad adyacente. Mientras la porosidad convencional se reduce aumentando la temperatura o el tiempo, ésta última no parece trivial su eliminación, con el consecuente deterioro de las propiedades superconductoras. Este hecho se muestra en la figura 3.22-a) donde se expone una muestra sintetizada a 790°C pero con una gran cantidad de granos orientados en a y b , que a pesar de aplicarle un sinterizado de 720 minutos a 830°C (figura 3.22-b) parte de la porosidad no desaparece y queda unida a los granos no deseados.

Se efectuaron estimaciones de la T_c y J_c mediante medidas de susceptibilidad magnética y ciclos de histéresis respectivamente, realizadas por miembros de nuestro laboratorio involucrados en el proyecto europeo SOLSULET. Los valores de J_c frente a la temperatura están representados en la figura 3.23, en la cual se observa claramente un aumento de la J_c al aumentar la temperatura hasta 790°C. También, se ha medido la resistividad de cada capa a 300 K y se ha observado un comportamiento similar ya que su valor decrece con la temperatura (figura 3.24). Es pues

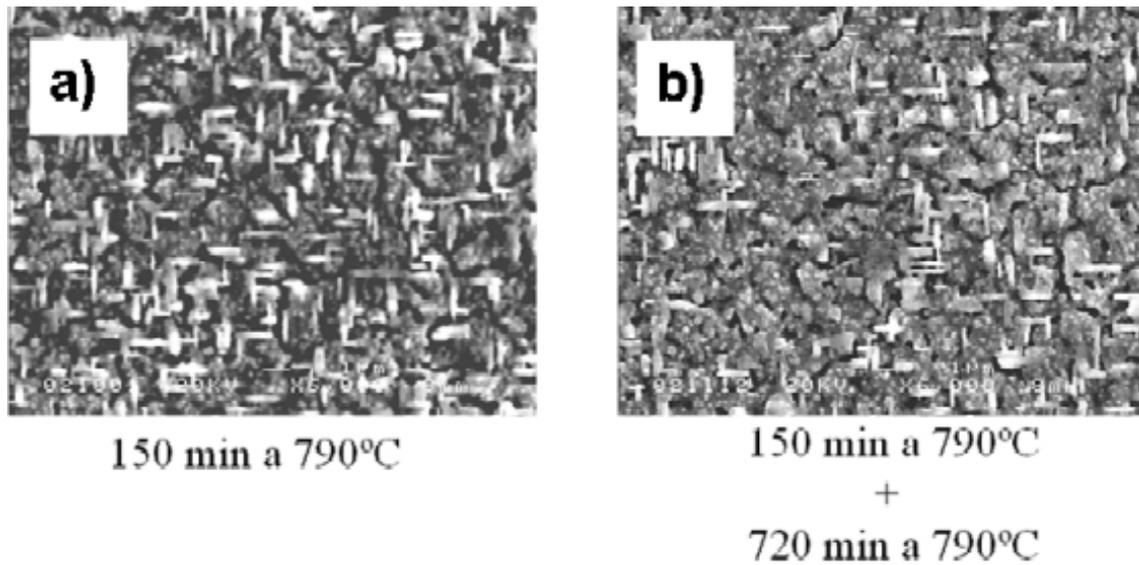


Figura 3.22: Imágenes de una misma muestra con gran cantidad de planos orientados en a/b a la cual se le ha aplicado un tratamiento térmico de sinterizado: a- antes de sinterizar, b- después de un sinterizado de 12 horas a 790°C .

ésta última, una medida que permite obtener una idea aproximada de la calidad de la capa superconductor. En la figura 3.25 se puede observar un ejemplo. Una muestra previamente sintetizada a 750°C durante 270 min ha sido sometida a un nuevo proceso de sinterización durante 12 horas a 790°C . Se puede observar como el tamaño de grano ha aumentado y la porosidad ha disminuido de manera radical, provocando una drástica disminución de la resistividad, llegando a menguar en un orden de magnitud.

Un estudio más exhaustivo de la resistividad [?] permite discernir si el motivo de que las propiedades superconductoras no sean las deseables, es debido a la porosidad o a motivos de otra naturaleza (impurezas y/o defectos estequiométricos en el límite de grano, mala conexión intergranular, etc.). Para ello se analiza el comportamiento de la resistividad con la temperatura y se ajustan los datos del estado normal a una recta (ver figura 3.26). Lo ideal sería que la capa se asemejase lo máximo posible a la medida de un monocristal de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, de cuyo ajuste resulta una recta sin ordenada al origen y con una resistividad a 300 K de $\rho \sim 200\mu\omega\text{cm}$. Normalmente, capas con una porosidad alta reflejan una mayor pendiente y resistividad a 300 K, pero su ordenada en el origen es nula. En cambio, otras muestras con problemas de otra naturaleza antes esmentados, suelen tener una ordenada en el origen no nula, debido a una suma extra de resistencia. En la figura 3.26 se puede observar tres

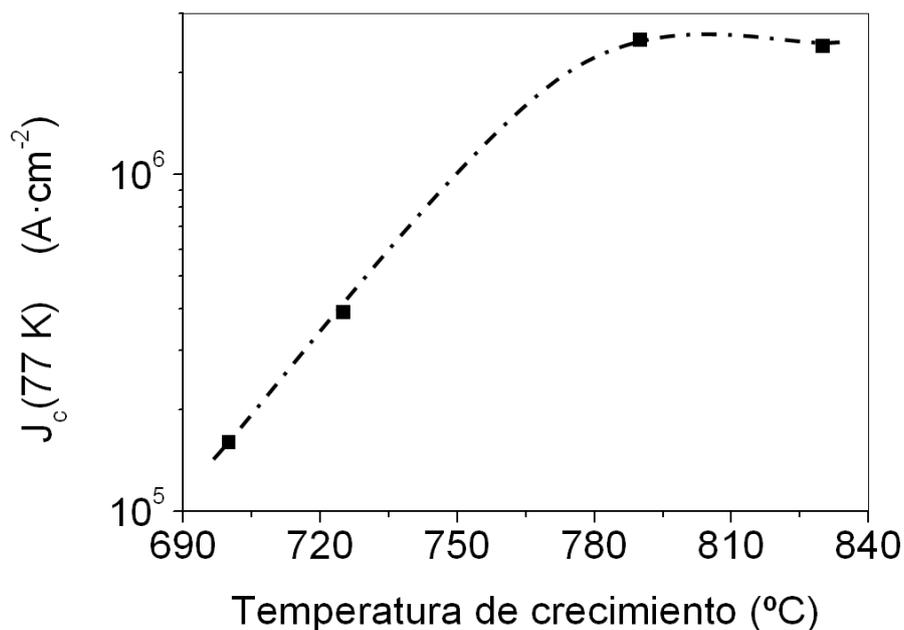


Figura 3.23: Representación de la corriente crítica a 77 K frente a la temperatura. Apréciase como a partir de 790°C se obtiene una J_c superior a $10^6 A \cdot cm^{-2}$.

análisis de este tipo realizados a tres temperaturas diferentes. La muestra sintetizada a 700°C presenta una pendiente mayor coincidiendo con su mayor grado de porosidad, en contraste con la muestra sintetizada a 830°C, la cual presenta una menor pendiente debido a su menor grado de porosidad. Aunque los valores de resistividad y J_c que se han presentado en este apartado son los óptimos, es importante resaltar que su reproducibilidad no es muy buena. Sólo una fracción de las muestras repetidas con los parámetros indicados ha presentado buenas propiedades superconductoras. El motivo de esta mala reproducibilidad es debido a que las capas se han crecido a una presión de agua de 24 mbar y dicha presión se encuentra en el límite del rango óptimo para obtener buenas capas superconductoras, tal y como se explica en el apartado 3.2.3 y está detallado en las figuras 3.39 y 3.40.

Por otra parte, hay que resaltar también la dificultad de obtener una buena solución con estequiometría 1:2:3 a partir de acetatos, debido a problemas de hidrólisis y precipitación que suceden durante la preparación y el envejecimiento de la solución.

Por dichos motivos, se ha decidido preparar la solución a partir de un $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ comercial y bajar la $P(H_2O)$ a niveles óptimos, que en la sección siguiente se concluye que se obtiene a 7 mbar.

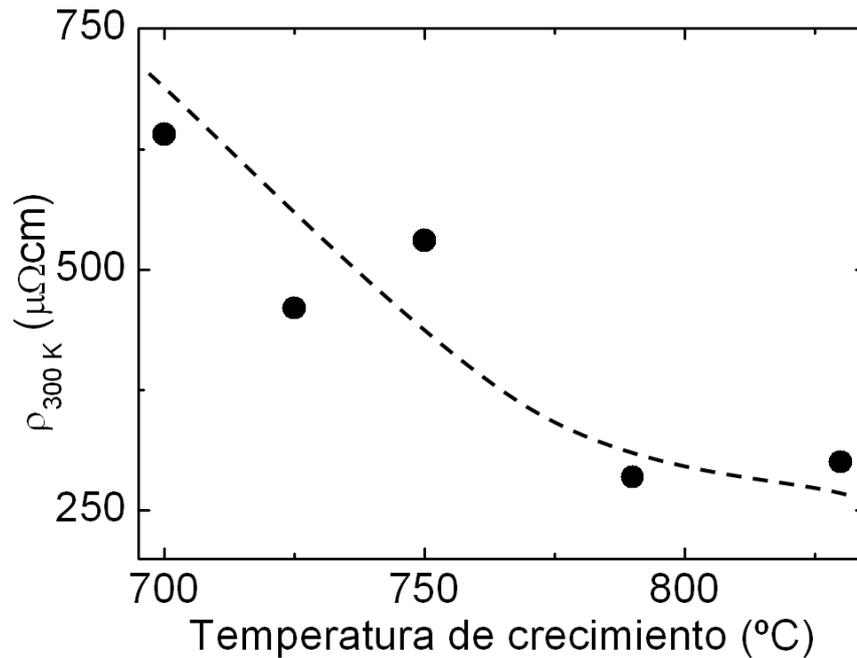


Figura 3.24: Representación de la resistividad a temperatura ambiente frente a la temperatura.

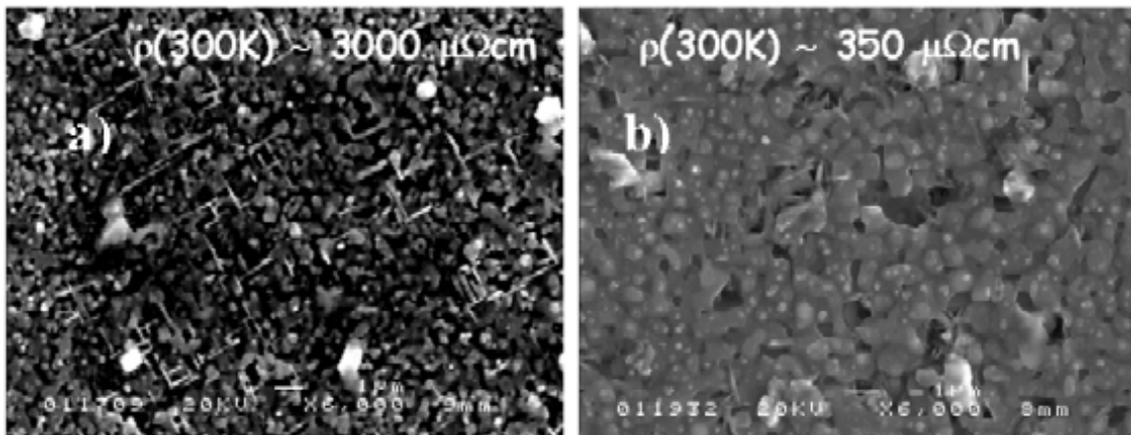


Figura 3.25: Micrografías de SEM de la superficie de una capa de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ previamente sintetizada a 750°C durante 270 min (a) para posteriormente ser sometida a un proceso de sinterización durante 12 horas a 790°C (b). Se puede observar como la porosidad ha disminuido de manera radical al mismo tiempo que el tamaño de grano aumenta.

Microestructura del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en las capas crecidas mediante solución precursora sintetizada vía ataque de un óxido comercial.

Por los motivos explicados anteriormente, este estudio se ha realizado a $P(\text{H}_2\text{O}) \sim 7$ mbar. En este caso, una presión parcial de agua tan baja

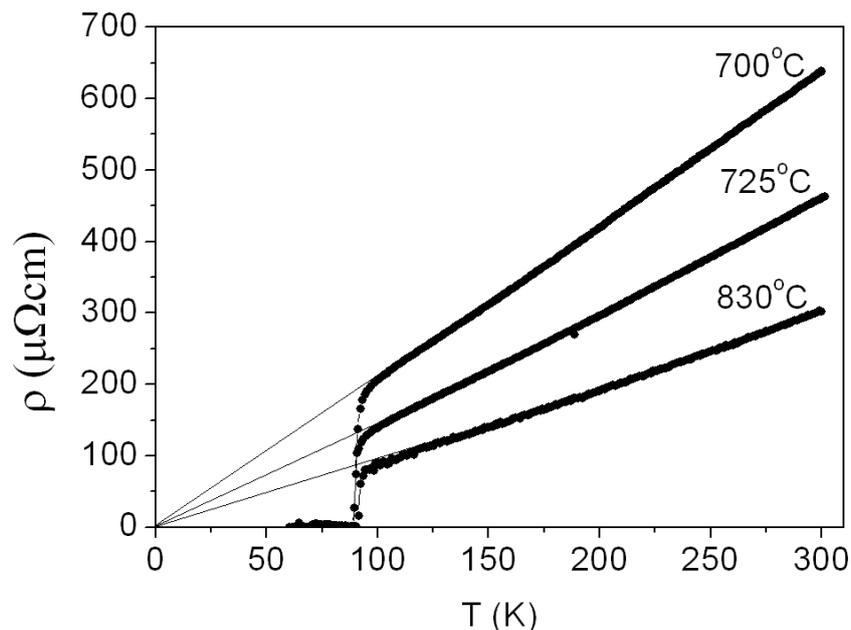


Figura 3.26: Representación de la resistividad frente a la temperatura para muestras crecidas a diferentes temperaturas. Las capas han sido crecidas mediante solución a partir de acetatos. El estudio de la resistividad frente a la temperatura es un excelente método para estimar tanto la T_c como la porosidad, así como la existencia de irregularidades o impurezas durante el crecimiento.

se consigue termostatazando el burbujeador en un baño de agua-hielo a $T \sim 0^\circ\text{C}$. Las temperaturas experimentadas fueron las siguientes: 575, 650, 700, 745, 775, 790, 795, 800, 810 y 820°C .

En la figura 3.27 se puede apreciar como la tendencia de los picos de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ con la temperatura es similar a la de la figura 3.15, donde los picos crecen en intensidad debido al crecimiento de los granos. Sin embargo, existe una ligera diferencia. En la figura 3.15 se puede observar como a un ángulo $2\theta = 41.7^\circ$ y a una temperatura de crecimiento de 700°C , se observa un pequeño pico que en la figura 3.27 no aparece y que pertenece al BaCuO_2 . Esto podría ser debido a que a alta $P(\text{H}_2\text{O})$ y baja temperatura queda favorecida la formación de impurezas. No obstante a altas temperaturas (820°C) empiezan a aparecer impurezas de CuO en ambos tipos de muestras, síntoma de que nos estamos acercando demasiado al límite de descomposición del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ para una $P(\text{O}_2) = 0.2$ mbar (ver figura 3.20).

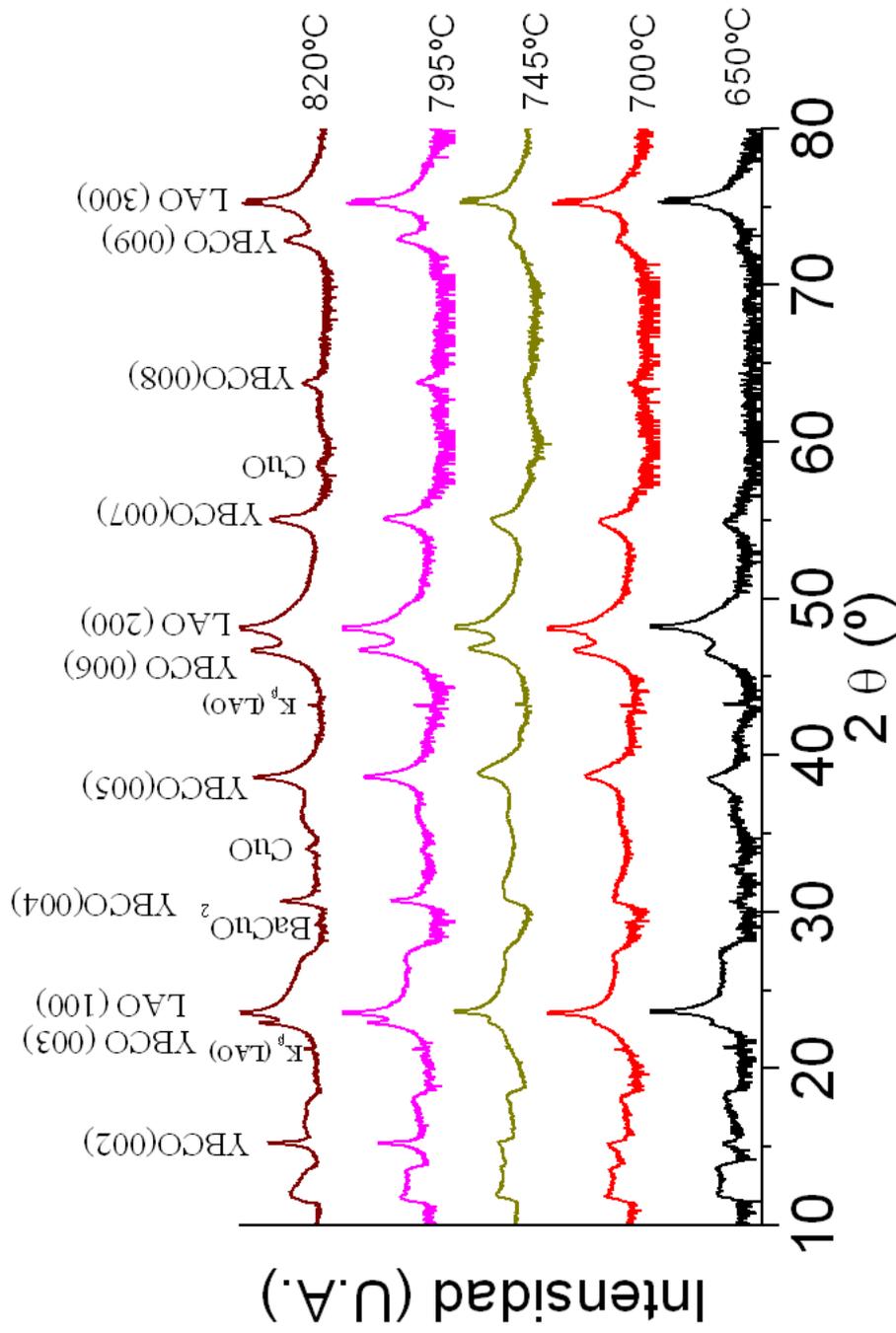


Figura 3.27: Diferentes espectros de difracción de rayos X ($\theta/2\theta$) a diferentes temperaturas a escala logarítmica a $P(H_2O) = 7$ mbar.

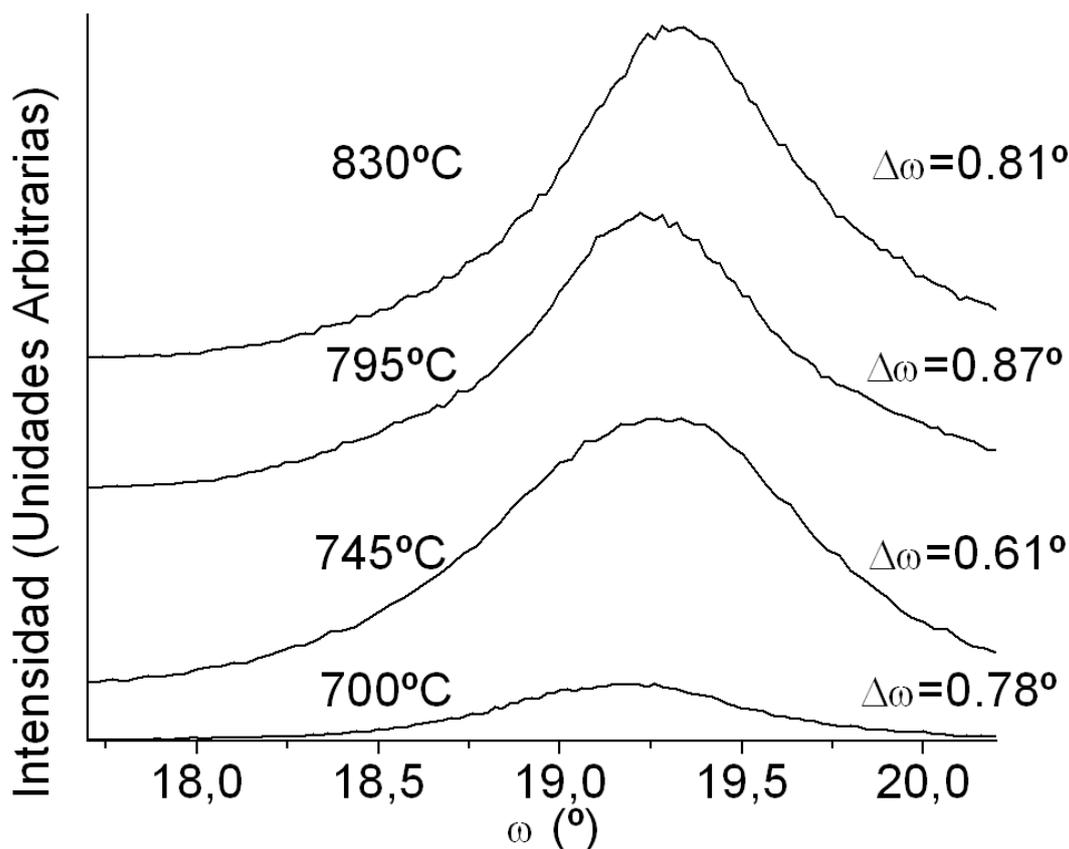


Figura 3.28: Barridos en el ángulo ω para diferentes temperaturas de la reflexión del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (005).

En la figura 3.28 se muestra los diferentes barridos en el ángulo ω para distintas temperaturas. Análogamente a lo ocurrido para una solución precursora preparada a partir de acetatos (ver sección 3.2.2) no hay una tendencia clara en el ancho de los picos, aunque sí en su intensidad. En ambas series de muestras los picos del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sólo aparecen estrechos y con una alta intensidad a temperaturas superiores a 745°C, lo que indica que la temperatura óptima de síntesis se encuentra en torno a los 800°C.

En la figura 3.29 se puede observar una serie de barridos en el ángulo ϕ para varias temperaturas. En este caso un aumento en la intensidad así como un claro descenso en el ancho de los picos, evidencian una mejora de la textura con la temperatura, análogamente a lo ocurrido para las capas crecidas con solución precursora sintetizada vía acetatos y a $P(\text{H}_2\text{O}) = 24$ mbar. No obstante, se observa un nuevo detalle a altas temperaturas. En la figura 3.30 se aprecia como para una capa crecida a 810°C las reflexiones del barrido en el ángulo ϕ del plano (102) del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ se desdoblan. Algunos autores [?, ?] asocian este fenómeno

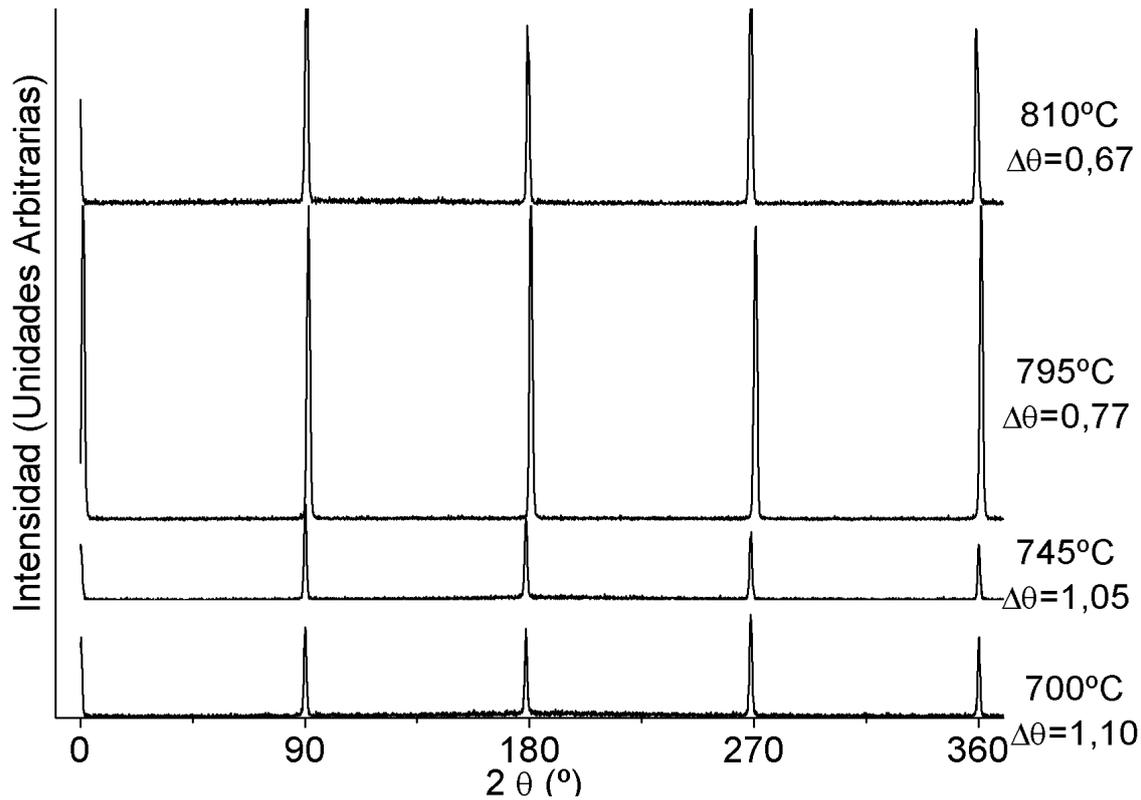


Figura 3.29: Diferentes espectros de difracción de rayos X para barridos en el ángulo ϕ del plano (102) del YBa₂Cu₃O_{7-δ} a diferentes temperaturas para capas crecidas con una solución precursora preparada a partir del ataque de un óxido comercial.

al maclaje en la dirección [110] del YBa₂Cu₃O_{7-δ} que sucede al relajar la estructura después de la oxigenación.

Las imágenes tomadas por SEM revelan poca diferencia entre las dos series preparadas a diferentes presiones parciales de agua. La disminución de la porosidad y el aumento del tamaño de grano con la temperatura (figura 3.31) se repite aunque esta vez el estudio tanto de la resistividad como de microscopía μ -Raman desvelan otro comportamiento. Se puede observar tanto en la figura 3.32 como en la figura 3.34 que existe un rango de temperaturas fuera del cual la porosidad ejerce una mayor influencia en la conducción.

La cantidad de planos orientados en a/b se mantienen en su mínimo nivel a temperaturas de crecimiento entre 745 y 800°C. Mientras que de 650 a 745°C hay una fuerte mejora en la cantidad de granos correctamente orientados (figura 3.33). Por encima de 800°C la cantidad de granos orientados no deseados aumenta ligeramente así como la cantidad de impurezas. Sin embargo, entre 800 y 820°C sólo la porosidad tiene un papel relevante en la conducción como resaltan los estudios de

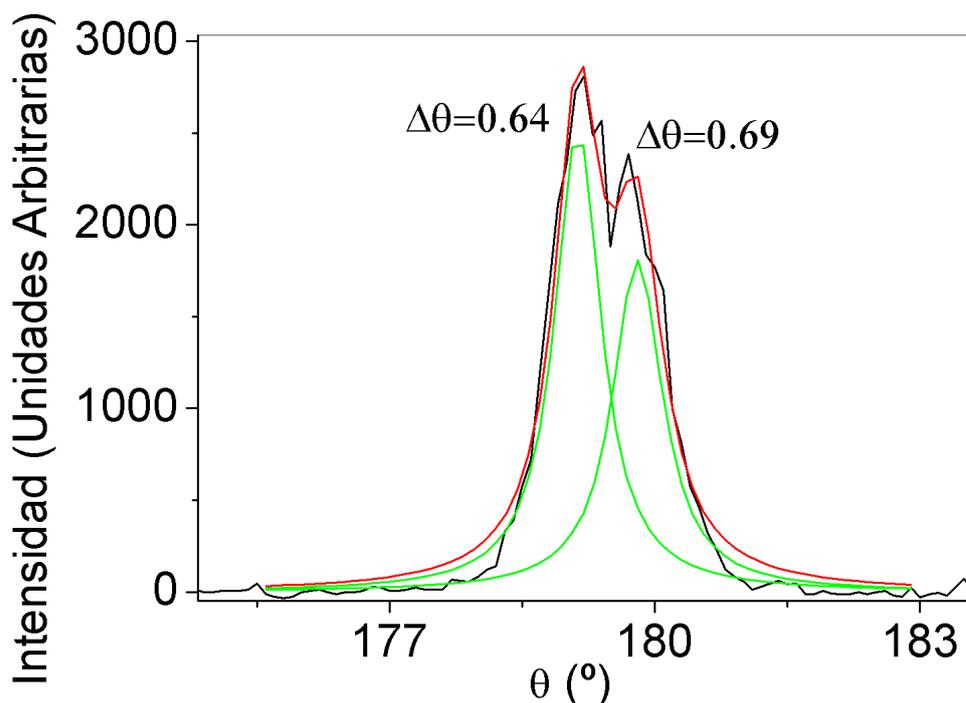


Figura 3.30: Detalle de una reflexión de un barrido en el ángulo ϕ del plano (102) del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ para una capa crecida a 810°C . Apréciase el doblete que aparece producto del maclaje del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

resistencia a temperatura ambiente (figura 3.32).

Estos resultados sugieren una doble influencia de la temperatura en el crecimiento de granos orientados en a/b : por un lado las bajas temperaturas favorecerían la nucleación de estos como muestra el diagrama de la figura 3.20. Por el otro lado, a altas temperaturas nos encontraríamos en un favorecimiento del crecimiento a/b debido a un aumento de la velocidad de descomposición del BaF_2 y por lo tanto de crecimiento del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Los resultados evidencian una competencia entre una influencia termodinámica en la nucleación a bajas temperaturas y otra cinética a altas. Se ha de tener en cuenta también, que se está cerca de la descomposición del material debido a la alta temperatura (figura 3.20). Es por ello que en ambas sistemáticas se perfila un pequeño pico de CuO en los difractogramas como se ha comentado anteriormente.

Los análisis de corriente crítica (figura 3.35) siguen una tendencia parecida. Sin embargo, la difusión atómica activada por la temperatura densifica la capa y evita una caída radical de la corriente crítica a partir de 800°C , compensando la caída de la cantidad de granos orientados

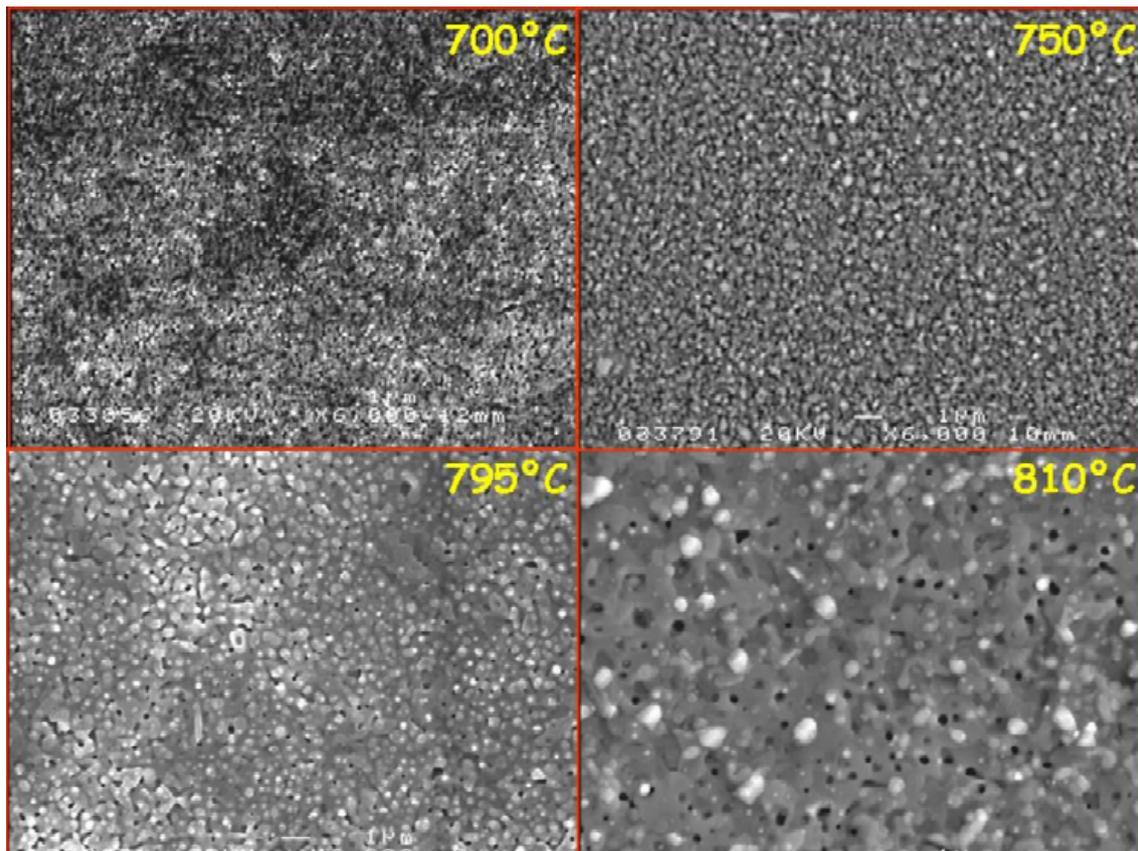


Figura 3.31: Imágenes de microscopía SEM de cuatro muestras realizadas a diferentes temperaturas.

en *a/b*. Afortunadamente, el rango de temperaturas donde la densidad de corriente crítica responde a las exigencias ingenieriles es amplia y podemos trabajar entre 745 y 800°C, sin preocuparnos por la cantidad de orientaciones no deseadas.

3.2.3. Dependencia de la microestructura con la presión parcial de agua

Para observar la variación de la microestructura con la $P(\text{H}_2\text{O})$ se realizaron una serie de experimentos variando únicamente este parámetro y manteniendo constante el resto. Las condiciones fueron las siguientes:

- Solución precursora preparada a partir de un óxido comercial
- Concentración de la solución precursora de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: 1.5 M (400 nm)

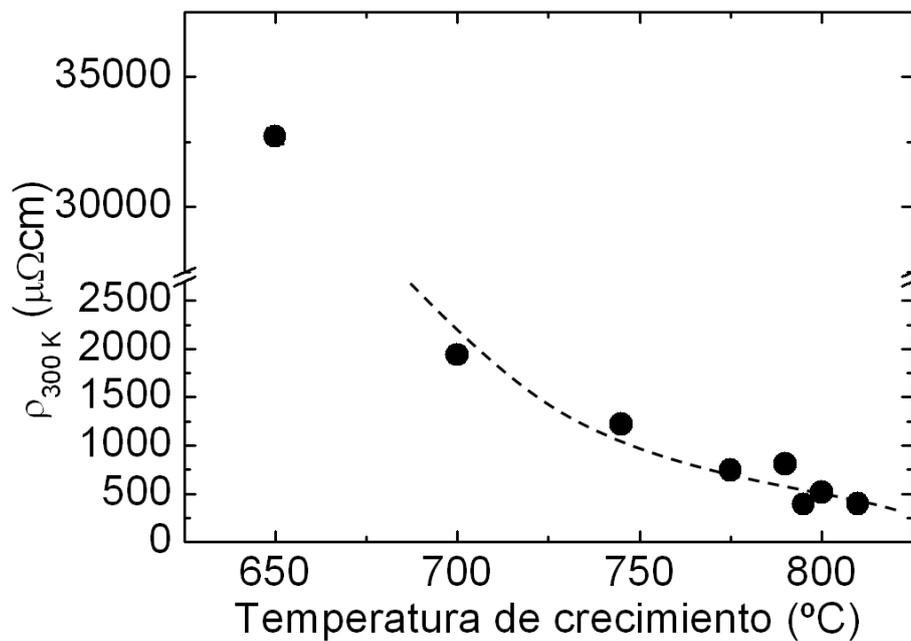


Figura 3.32: Representación de la resistividad a temperatura ambiente frente a la temperatura de crecimiento, para capas crecidas con una solución precursora preparada a partir del ataque de un óxido comercial y crecida a $P(\text{H}_2\text{O}) \sim 7$ mbar.

- Temperatura = 795°C
- Flujo total = $2.4 \cdot 10^{-2} m \cdot s^{-1}$
- $P(\text{H}_2\text{O}) = 1.5\text{-}26$ mbar
- $P(\text{O}_2) = 0.2$ mbar
- Tiempo : 150' mojado + 30' seco
- Oxigenación y pirólisis estándares

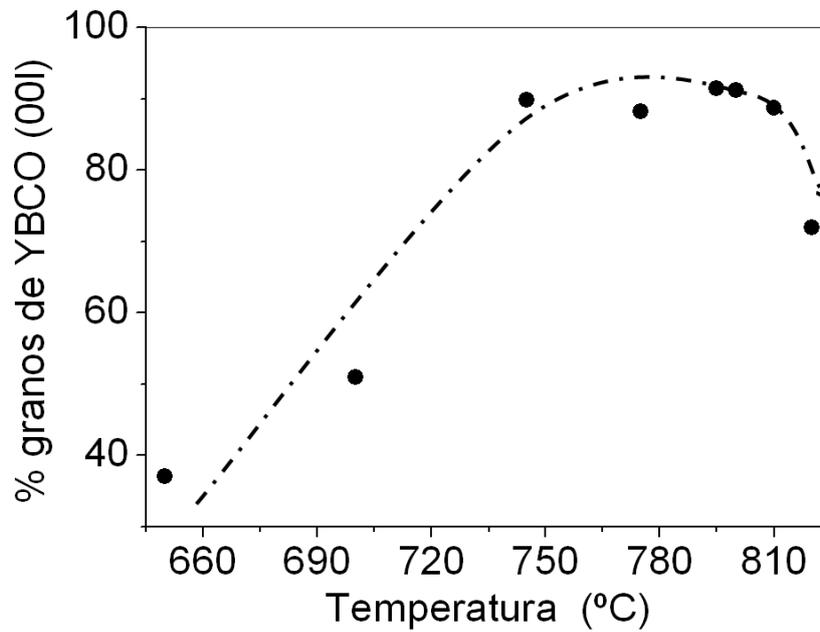


Figura 3.33: Fracción de granos orientados en c frente a los granos orientados en a/b para diferentes temperaturas de síntesis para capas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ fabricadas vía ataque de un óxido comercial.

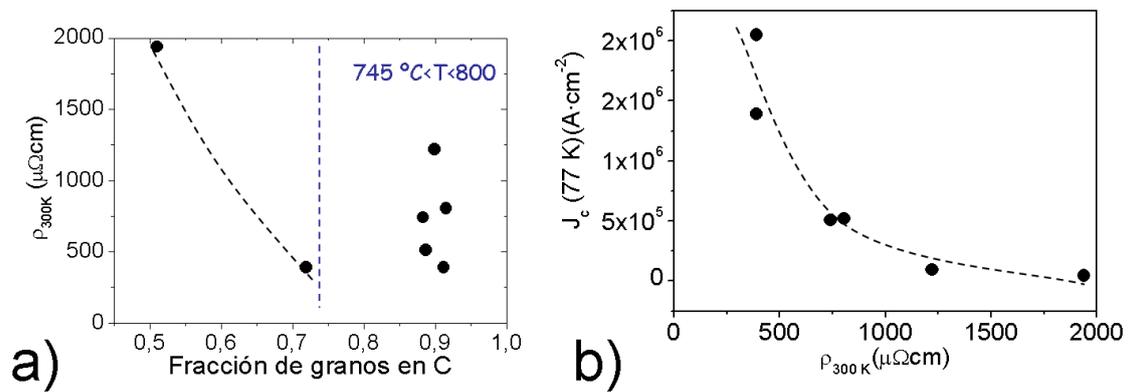


Figura 3.34: Representación de (a) la resistividad a temperatura ambiente frente a la fracción de granos orientados en c y (b) la J_c frente a la resistividad a temperatura ambiente.

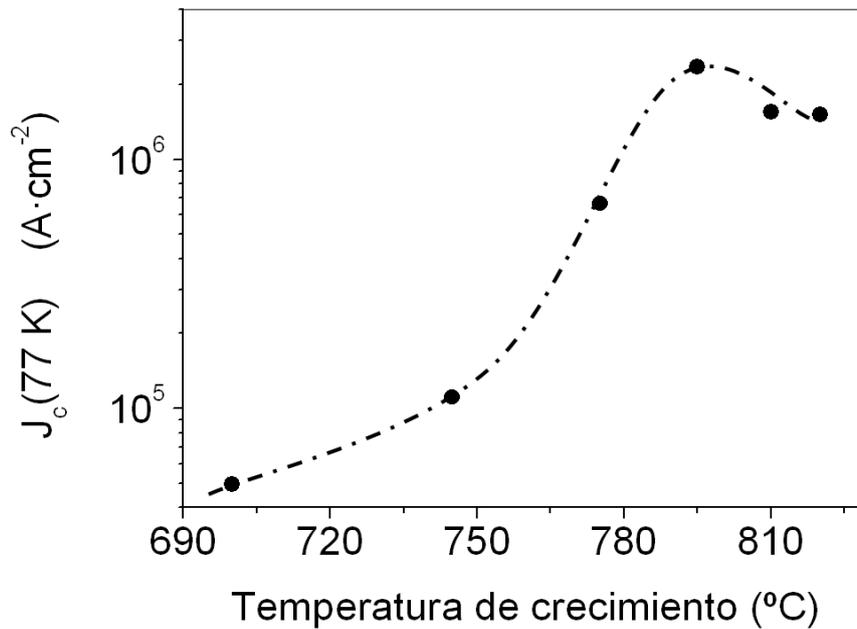


Figura 3.35: Representación de la corriente crítica a 77 K frente a la temperatura de crecimiento para capas crecidas con una solución precursora preparada a partir del ataque de un óxido comercial. Apréciase como a partir de 750°C se obtiene una J_c superior a $5 \cdot 10^5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$.

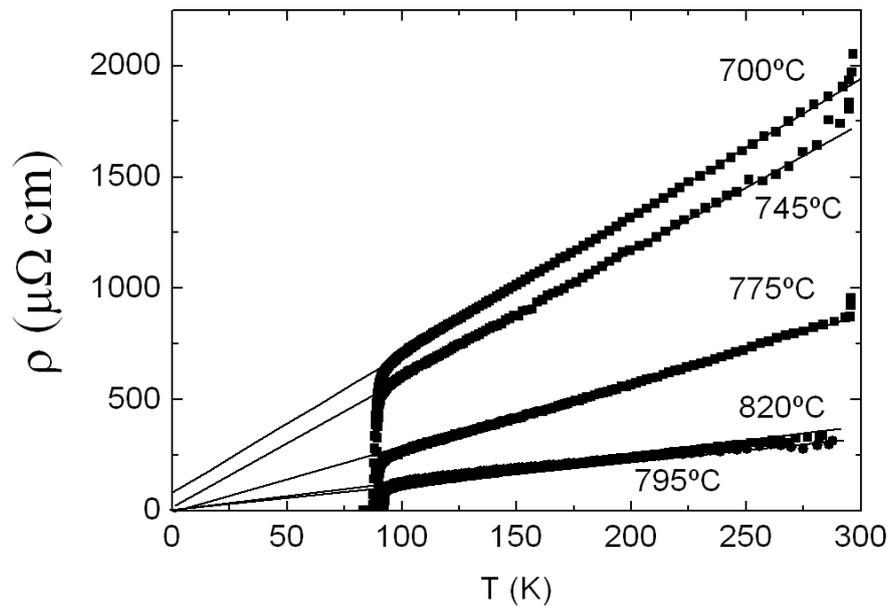


Figura 3.36: Representación de la resistividad a temperatura ambiente frente a la temperatura de crecimiento para capas crecidas a partir del ataque de un óxido comercial.

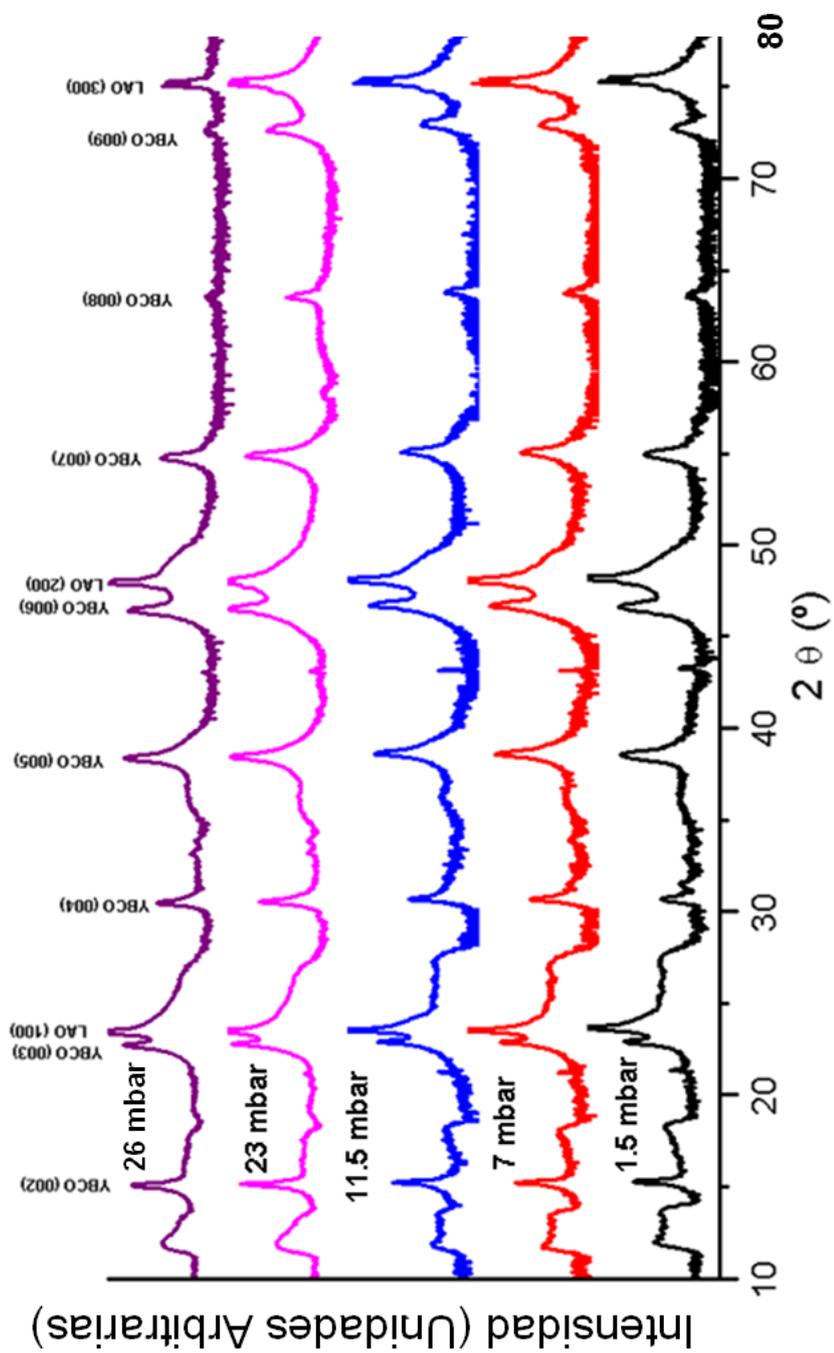


Figura 3.37: Diferentes espectros de difracción de rayos X $\theta/2\theta$ a diferentes $P(\text{H}_2\text{O})$ y en escala logarítmica para capas crecidas a una $T = 795^\circ\text{C}$.

En la figura 3.37 no se ven grandes cambios en los espectros de difracción de cinco presiones parciales de agua salvo en el espectro de $P(\text{H}_2\text{O}) = 26$ mbar, del cual se puede observar como los picos de las reflexiones (00l) del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ se vuelven anchas, bajas e irregulares. Esta tendencia es similar a la de la señal obtenida por difracción de rayos X para un flujo de $4.8 \cdot 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (figura 3.10). De hecho, el estudio realizado por microscopía μ -Raman muestra la aparición de un desorden de oxígeno (figura 3.41-a) en las cadenas. Donde microdominios deficientes en oxígeno coexisten con microdominios dopados óptimamente a $P(\text{H}_2\text{O}) \geq 23$ mbar.

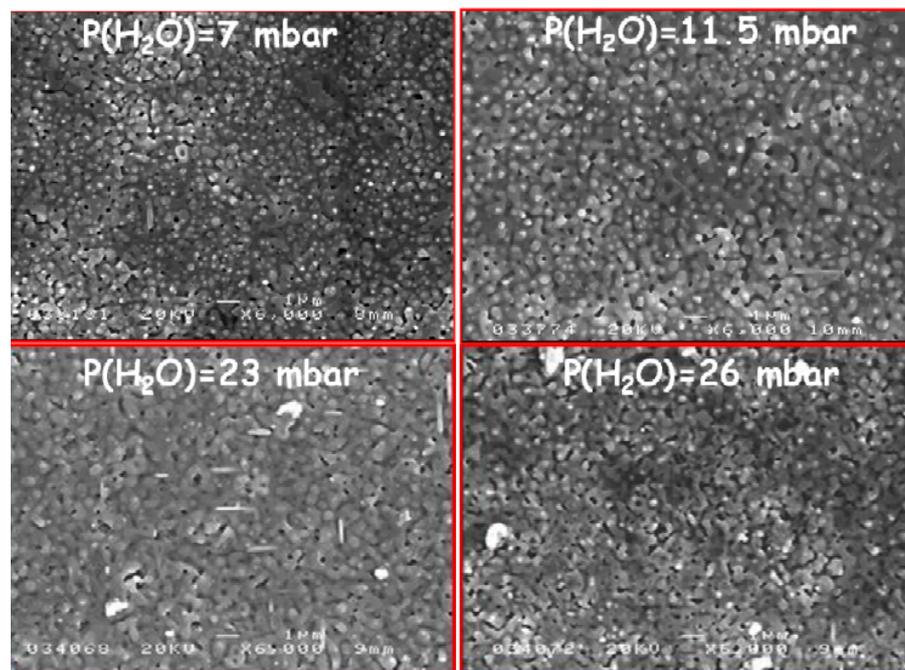


Figura 3.38: Micrografías realizadas por SEM para diferentes capas crecidas a una temperatura de 795°C y distintas $P(\text{H}_2\text{O})$. No se aprecian cambios morfológicos ni tampoco en la porosidad.

En la figura 3.39 se puede observar como hay una caída dramática de la corriente crítica al aumentar la $P(\text{H}_2\text{O})$ a partir de $P(\text{H}_2\text{O}) \sim 22$ mbar coincidiendo con las irregularidades aparecidas supuestamente debidas a la entrada en el régimen difusivo (ver sección 4.2.3). La figura 3.40 también muestra un comportamiento similar al crecer la resistividad a temperatura ambiente de manera abrupta a partir de $P(\text{H}_2\text{O}) > 22$ mbar. Estos resultados sugieren la existencia de una gran dependencia de ρ_{300} y J_c con la aparición de este desorden en las cadenas de oxígeno y por lo tanto la pérdida de las propiedades superconductoras. La cantidad de granos orientados en c sigue la misma tendencia, si bien, el descenso

de granos correctamente orientados es relativamente suave (ver figura 3.41-b).

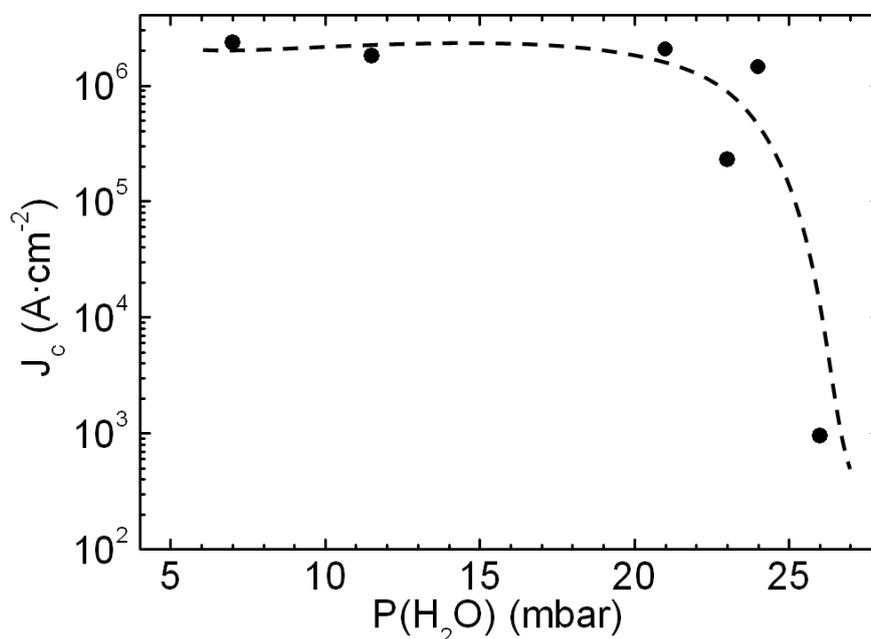


Figura 3.39: Representación de la J_c a 77 K frente a la $P(H_2O)$. Apréciase como el rango donde se obtiene una excelente conductividad llega hasta $P(H_2O) \sim 20\text{mbar}$.

Es interesante observar la dependencia de la fracción de granos orientados en el eje c con la temperatura para las muestras preparadas con los dos diferentes métodos de síntesis de la solución precursora, como se puede observar en las figuras 3.18 y 3.33. Para el proceso vía acetatos la temperatura no aparece como un factor diferenciador al nivel que se encuentra en el método vía ataque de un $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ comercial. Sin embargo, esta diferencia puede ser atribuida a la variación de la $P(H_2O)$ de 24 a 7 mbar.

3.3. Crecimiento del $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ introduciendo la atmósfera húmeda a la temperatura de reacción.

El escalado del crecimiento de capas superconductoras de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ sobre metales texturados a nivel industrial, implica ciertas limitaciones ya que el volumen de material es mucho mayor. Una

3.3. Crecimiento del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ introduciendo la atmósfera húmeda a la temperatura de reacción.

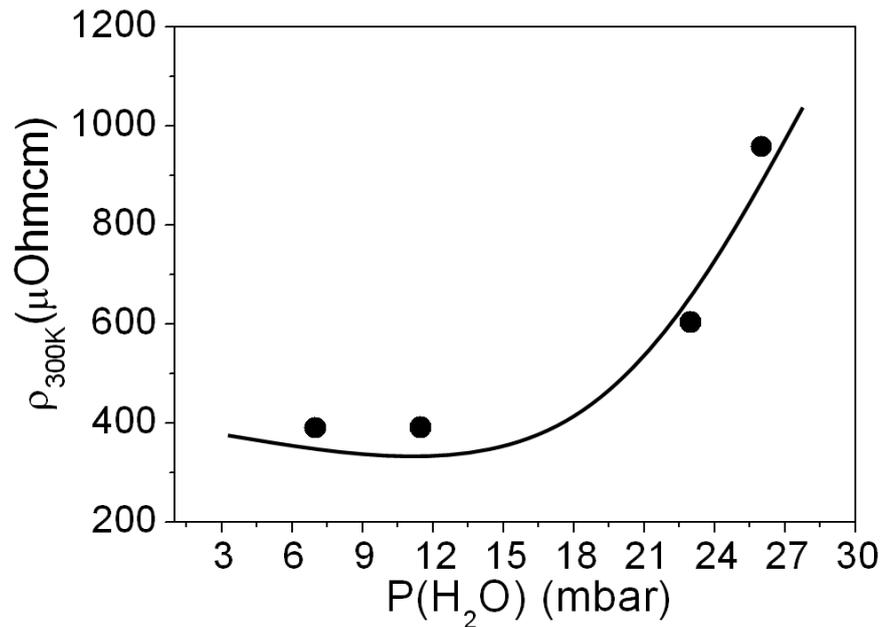


Figura 3.40: Representación de la resistividad a temperatura ambiente frente a la $P(\text{H}_2\text{O})$. Análogamente a lo que ocurre con la J_c (ver figura 3.39, la resistividad aumenta radicalmente a partir de $P(\text{H}_2\text{O}) \sim 20\text{mbar}$ en adelante.

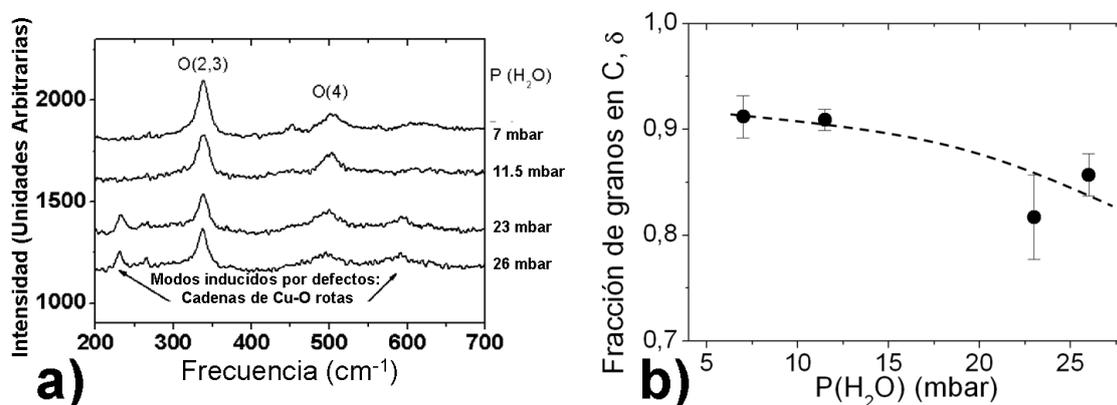


Figura 3.41: (a) Varios espectros μ -Raman efectuados por el grupo de Propiedades Ópticas del ICMA B de varias capas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crecidas a diferentes $P(\text{H}_2\text{O})$. (b) Fracción de granos orientados en c para distintas $P(\text{H}_2\text{O})$.

de las principales variaciones dentro del proyecto europeo SOLSULET es el horno combinado de pirólisis y crecimiento desarrollado por NEXANS, empresa con la cual se colabora actualmente para llevar a cabo esta tarea con éxito. Brevemente, es un horno que no trabaja en continuo sino que

3. Proceso Experimental

lo hace por lotes (*batches*) y debido a su diseño, su rampa de temperatura no puede superar los $500^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$.

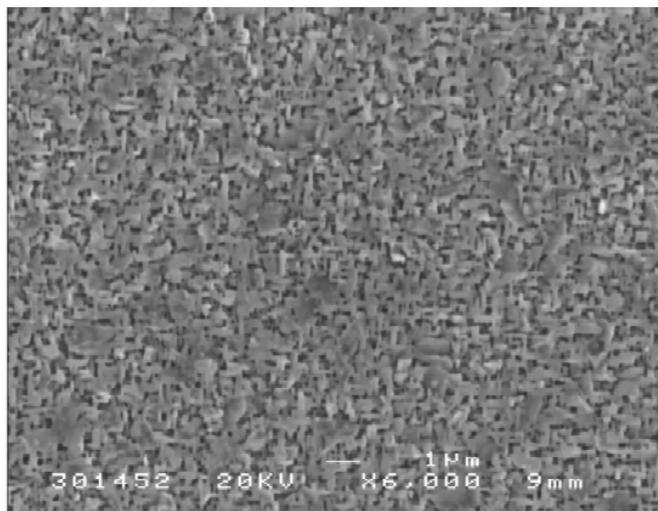


Figura 3.42: Micrografía SEM de una muestra nucleada a 575°C para posteriormente crecer a 795°C . Medidas realizadas mediante μ -Raman muestran un valor de un 80 % de granos orientados en a/b .

Esta velocidad de calentamiento y dependiendo de la última capa tampón inmediatamente anterior al $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ puede dar lugar a orientaciones no deseadas, ya que aumenta la probabilidad de nucleación a bajas temperaturas. De hecho, muestras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ nucleadas a 575°C resultaron contener una cantidad de granos orientados en los planos a/b , de hasta el 80% y de lo cual la figura 3.42 es una muestra observada por SEM.

Para evitar este tipo de situaciones se decidió por dificultar la nucleación de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ a baja temperatura lo máximo posible, evitando la humedad en el horno y bajando el flujo de gas hasta llegar a la temperatura requerida para el proceso. Un juego especial de dos llaves para evitar cualquier efecto *Ventury* y un burbujeo en un polímero de presión de vapor muy baja, permiten llegar a humedades de aproximadamente $P(\text{H}_2\text{O}) \sim 10^{-2}$ mbar sin necesidad de una bomba de vacío. No obstante, es conocida la facilidad de la descomposición de BaF_2 incluso a bajas humedades ($P(\text{H}_2\text{O}) \sim 7 \cdot 10^{-5}$ mbar) para formar $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ [?].

La rampa de subida que se utilizó fue la presentada en la figura 3.43 que es de $500^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$. La subida se hizo en seco a bajo flujo y el agua se le añadió una vez llegó a 795°C . El resto de condiciones se mantuvieron invariables en el valor optimizado.

- Solución precursora preparada a partir de un óxido comercial

3.3. Crecimiento del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ introduciendo la atmósfera húmeda a la temperatura de reacción.

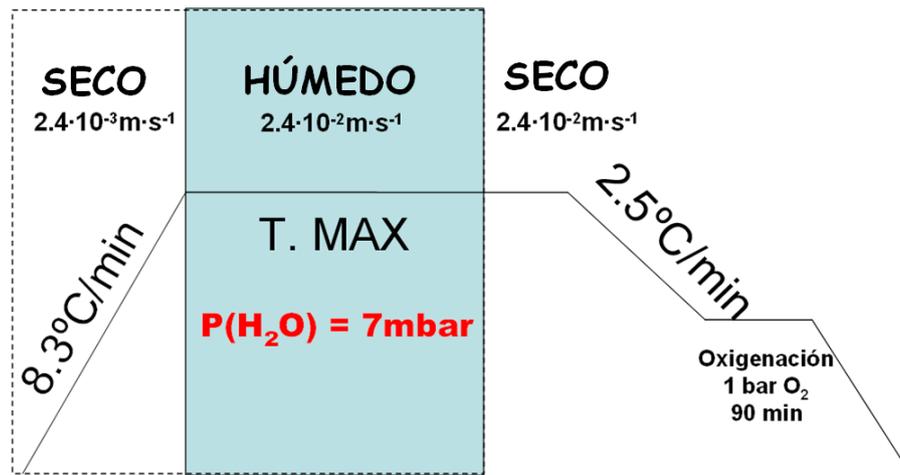


Figura 3.43: Esquema de las condiciones experimentales del tratamiento de crecimiento, introduciendo la atmósfera húmeda a la temperatura de reacción.

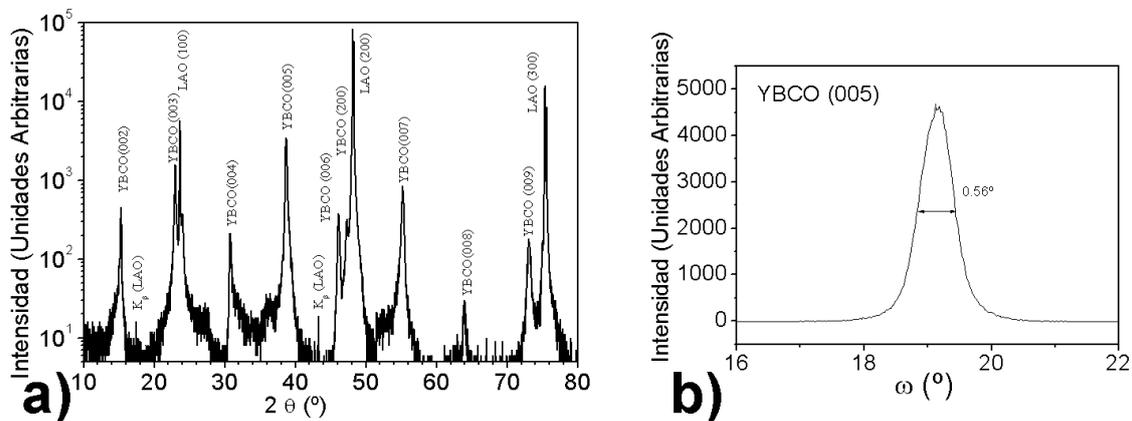


Figura 3.44: Espectro de difracción de rayos X $\theta/2\theta$ (a) y un barrido en ω de la reflexión (005) del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (b) para una capa crecida introduciendo la atmósfera húmeda a la temperatura de reacción.

- Concentración de la solución precursora de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: 1.5 M (400 nm)
- Temperatura de crecimiento: 795°C
- $P(\text{H}_2\text{O}) = 7$ mbar
- $P(\text{O}_2) = 2$ mbar durante la rampa de subida y 0.2 mbar durante el crecimiento
- Tiempo: 150' húmedo + 30' seco

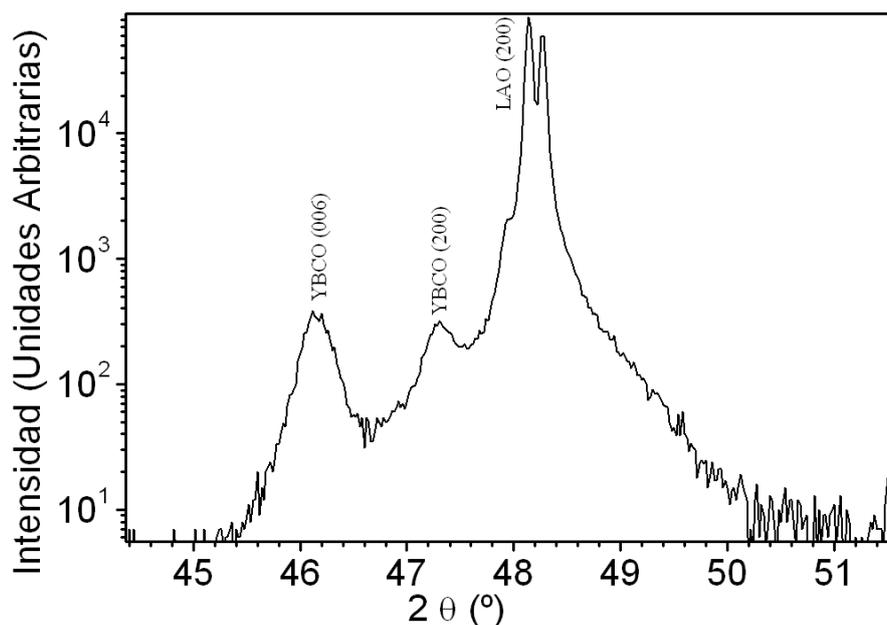


Figura 3.45: Detalle del espectro $\theta/2\theta$ de una capa crecida introduciendo la atmósfera húmeda a la temperatura de reacción, donde se puede apreciar el crecimiento de granos orientados en la dirección (200) además de la (00l).

- Velocidad de la rampa de subida: $500^{\circ}\text{C} \cdot \text{h}^{-1}$
- Velocidad de la rampa de bajada: $150 \cdot \text{h}^{-1}$.
- Flujo total de gas: $2.4 \cdot 10^{-3} \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ durante la rampa de subida y $2.4 \cdot 10^{-2} \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ durante el crecimiento.

Los resultados fueron los esperados. La figura 3.44 muestra un espectro de difracción $\theta/2\theta$ donde sólo las reflexiones (00l) del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ aparecen y no muestra signos de crecimiento deficiente ni de impurezas. El único aspecto negativo a destacar es la existencia de una reflexión a $2\theta \sim 47.3^{\circ}$ correspondiente a la reflexión del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (200) (figura 3.45).

La figura 3.46 muestra una imagen de SEM donde a pesar de la ligera porosidad apreciable, la capa mantiene un aspecto muy parecido a las muestras crecidas tal como se describe en el apartado anterior. No se aprecian granos orientados en los ejes a/b tal y como confirma el análisis de μ -Raman, el cual asigna un valor de un 89% de granos orientados en c . Dicho resultado es lógico, más teniendo en cuenta que la totalidad del crecimiento se ha realizado en unas condiciones idóneas para una correcta nucleación. Sin embargo, la fracción de granos orientados en el

3.3. Crecimiento del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ introduciendo la atmósfera húmeda a la temperatura de reacción.

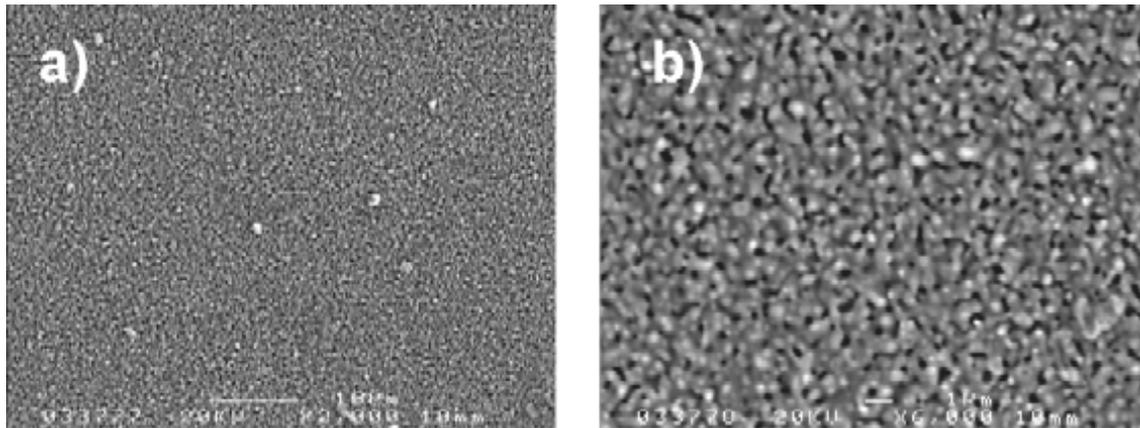


Figura 3.46: Micrografía SEM de una capa crecida introduciendo la atmósfera húmeda a la temperatura de reacción a 2000 aumentos (a) y 6000 aumentos (b).

eje c no llega a niveles anteriormente citados, por lo que es posible que haya habido un previo crecimiento de granos orientados en los ejes a/b durante la rampa de subida.

Finalmente los análisis de las propiedades superconductoras muestran una $J_c \sim 1.2 \cdot 10^6 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ a 77 K lo cual es un buen resultado para el posterior escalado en largos sustratos.

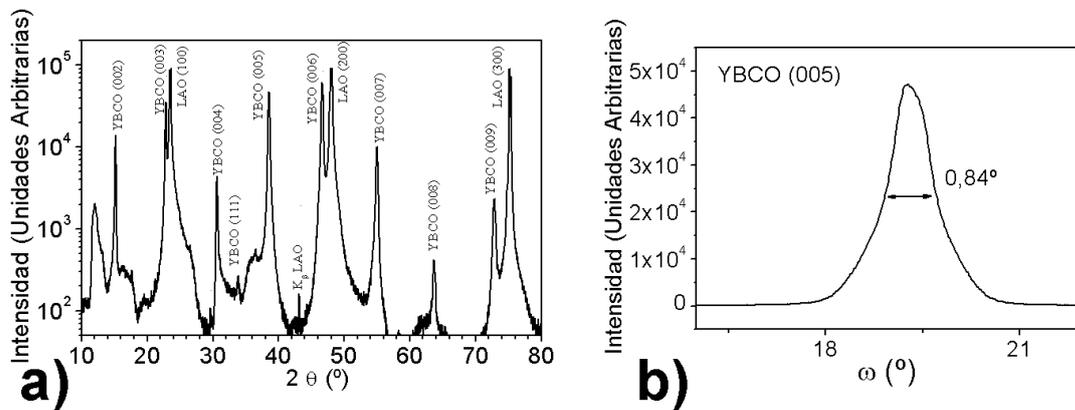


Figura 3.47: Espectro de difracción $\theta/2\theta$ (a) y barrido en ω de la reflexión (005) (b) de una capa de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ realizada utilizando una solución purificada mediante el método SIG.

3. Proceso Experimental



Figura 3.48: Imagen del dispositivo experimental para la purificación de una solución precursora de trifluoroacetatos Y, Ba y Cu (método SIG).

3.4. Efecto de la purificación de la solución precursora de YBa₂Cu₃O_{7-δ} para la preparación de capas sobre monocristales de LaAlO₃

En un intento de mejorar la calidad de la capa superconductora, se siguieron los pasos descritos por Araki *et al.* en el método *Solvent Into Gel* (SIG) [?] para purificar una solución precursora de YBa₂Cu₃O_{7-δ}, previamente preparada mediante el método de disolución del óxido comercial. La cantidad de agua puede llegar a ser del orden de un 2.6% una vez acabado el ataque del óxido comercial (ver ecuación 3.2). Sin embargo, es posible su práctica eliminación de la solución mediante la aplicación de un método de refinado basado en la *ley de Raoult* [?] llegándose a niveles del orden del 0.2% de contenido en agua, medidos mediante el método *Karl-Fischer* [?].

Para tal efecto, se valora la cantidad de solución precursora necesaria y se coloca en un balón aforado, con un volumen al menos 10 veces mayor que la solución a evaporar, por motivos de seguridad. Se coloca un agitador magnético y se le aplica una temperatura de unos 40°C, una agitación vigorosa y el máximo vacío posible, que nos permite la bomba ($\sim 10^{-6} \text{ bar}$). Previamente se ha de tener la precaución de colocar un mínimo de dos trampas con nitrógeno líquido para evitar el paso del metanol evaporado a la bomba. Una vez todo preparado, se evapora la solución durante 24 horas hasta obtener un gel con aspecto térreo de color azul claro. Seguidamente, se vuelve a redissolver el sólido en un volumen mínimo de metanol seco. Se repite el proceso 5 veces como mínimo. Se ha de observar que con el paso de las evaporaciones, la solución sufre un proceso de cambio de color de un azul eléctrico a un azul turquesa. Una vez realizada la última evaporación, se redisuelve el sólido y se enrasa hasta el volumen deseado en la solución precursora. Posteriormente se filtra la solución con un filtro de teflón de poro menor que 0.45 μm . Se puede observar un esquema del proceso experimental en la figura 3.48.

El resultado es positivo. Sin llegar a los niveles descritos por Araki *et al.* [?] se observa una ganancia en la reproducibilidad de los resultados debido entre otros factores, a la mayor resistencia a la humedad ambiental de esta solución. Su contenido en agua según la bibliografía es menor que un 0.25%. Significa que su capacidad para hidrolizarse debido a la humedad atmosférica es menor, lo que permite en una mayor resistencia y un mayor tiempo de margen para el depósito del precursor.

La figura 3.47 muestra un espectro $\theta/2\theta$ totalmente limpio de impurezas y orientaciones indeseadas, preparada con una solución purifica-

da. La imagen de SEM en cambio no ofrece especiales diferencias respecto a una capa superconductoras realizada con una solución precursora no purificada. La $J_c \sim 3.4 \cdot 10^6 A \cdot cm^{-2}$ a 77 K, en cambio, supone el máximo de densidad de corriente crítica conseguida en este trabajo.

3.5. Conclusiones

Es posible la fabricación de capas superconductoras de altas corrientes críticas de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ sobre monocristales de $LaAlO_3$. Para tal efecto, hay que optimizar los parámetros experimentales de la etapa de crecimiento como son: el flujo total de gas, la temperatura de crecimiento y la $P(H_2O)$ del proceso.

La dependencia de las propiedades superconductoras con el flujo del gas portador es muy importante pudiendo variar la J_c en más de un orden de magnitud. La velocidad del gas portador no debe ser ni demasiado baja ni demasiado alta, alcanzando un valor óptimo para $J=2.4 \cdot 10^{-2} m \cdot s^{-1}$. A velocidades muy bajas se observa la formación de impurezas como $BaCuO_2$, probablemente debido a que el HF no puede ser evacuado por el gas portador y este se acumula en la superficie de crecimiento impidiendo una óptima difusión de los precursores. Por otra parte, a flujos demasiado elevados no se observan impurezas, pero se registra una caída de J_c superior a un orden de magnitud. Probablemente las turbulencias del gas portador dificultan el buen crecimiento de las capas. El análisis de los difractogramas de Rayos X, también muestran que los picos del $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ aparecen más anchos y de menor intensidad.

La temperatura de síntesis tiene una gran influencia en la microestructura de las capas de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, sobretodo en lo referido a la porosidad. Tal y como predicen las leyes de Fick, la difusión atómica y por lo tanto la densificación de la capa dependen exponencialmente de la temperatura, así como del tiempo en función de \sqrt{t} . Consecuentemente, a mayores temperaturas mucho menor será el tiempo necesario para disminuir la porosidad y viceversa. Sin embargo, temperaturas superiores a los $800^\circ C$, cercanas al punto de descomposición del $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ la aparición de precipitados de CuO no las aconsejan. La temperatura óptima está comprendida entorno a los $800^\circ C$. La fracción de granos orientados en a/b es óptima en dicho rango de temperaturas siendo el resto de temperaturas desaconsejables.

La presión parcial de agua también tiene una importante influencia en las propiedades superconductoras. se ha observado que a $P(H_2O)$ superiores a 21 mbar, los resultados son de difícil reproducibilidad y que a 23 mbar aparecen anomalías en los espectros de Rayos X y μ -Raman, indicando que existen defectos microestructurales.

Diferentes modificaciones pueden ser realizadas para la adaptación del proceso a gran escala. La primera, debido a la menor velocidad de calentamiento del horno piloto hay que utilizar la atmósfera húmeda una vez se ha llegado a la temperatura de crecimiento, manteniendo anteriormente la atmósfera seca. Se pueden obtener muy buenas capas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ introduciendo la atmósfera húmeda a la temperatura de reacción, pudiéndose fácilmente adaptar a un horno de escalado.

También se puede mejorar la calidad de las capas eliminando el agua residual que suele contener la solución precursora, mediante el método SIG, posibilitando la obtención de mejores resultados en las propiedades superconductoras.

Por último, la preparación de la solución precursora de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ por el método de ataque del óxido comercial es más reproducible que a partir de los acetatos de Y, Ba y Cu, siendo mucho más simple el proceso de preparación. Las propiedades superconductoras obtenidas por ambos métodos son similares.