



**DEPOSICIÓ DE CAPES SUPERCONDUCTORES DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
AMB TEXTURA BIDIMENSIONAL A PARTIR DE SOLUCIONS
METAL·LORGÀNIQUES**

Memòria del Projecte Fi de Carrera
d'Enginyeria de Materials
realitzat per
Xavier Palmer Paricio
i dirigit per
Susana Ricart Miró
Xavier Granados Garcia
Bellaterra, Febrer de 2008

La Dra. Susana Ricart Miró com a tutora externa de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona.

El Dr. Xavier Granados Garcia, com a tutor de la Universitat Autònoma de Barcelona,

CERTIFIQUEN que:

El treball corresponent a la present memòria com a Projecte Final de Carrera ha estat realitzat, sota la nostra direcció, per Xavier Palmer Paricio

Bellaterra, 1 de febrer de 2008.

Dra. Susana Ricart Miró

Dr. Xavier Granados Garcia

INDEX

ACRÒNIMS	1
1. - INTRODUCCIÓ	3
1.1 - MOTIVACIONS I OBJECTIUS	3
1.2 - HISTORIA I SITUACIO	4
1.3 - SUPERCONDUCTORS: DEFINICIO I TIPUS	6
1.4 - PROPIETATS I USOS DELS SUPERCONDUCTORS	13
2. - PLANIFICACIÓ I PROCES EXPERIMENTAL	16
2.1 – DEPOSICIO D’UNA CAPA PRIMA ESTANDARD	16
2.1.1 - OBTENCIÓ DE LA SOLUCIO ESTANDARD	16
2.1.2 - CARACTERITZACIÓ DE LA SOLUCIO	19
ICP-OES	19
ANGLE DE CONTACTE	20
VISCOSITAT	21
2.1.3 - PREPARACIÓ DEL SUBSTRAT	22
2.1.4 - DEPOSICIO	23
2.1.5 - PIROLISIS	24
2.1.6 - CARACTERITZACIÓ CAPA PIROLITZADA	26
MICROSCOPI ÒPTIC	26
2.1.7 - CREIXEMENT	27
2.1.8 - CARACTERITZACIÓ CAPA CRESCUDA	30
SQUID	30
SEM	31
DRX	32
PERFILOMETRIA	33
2.2 – MODIFICACIONS DE LA SOLUCIÓ ESTANDARD	34
2.3 – PROVES UTILITZANT SALS PRECURSORES	36
2.4 – RESULTATS: COMPARACIO ENTRE CAPES	39

3. - CONCLUSIONS	59
3.1 - OBJECTIUS ASSOLITS I NO ASSOLITS	59
3.2 - EFECTES EN LA VARIACIÓ DE LES SALS PRECURSORES	59
3.3 - CARACTERÍSTIQUES DEL NOU PROCÉS	60
4. - REFERÈNCIES	62
5. - ANNEXES	63

AGRAÏMENTS

Als meus directors, Xavier i Susana, per haver-me donat la oportunitat de realitzar aquest projecte, així com pels seus consells i la seva paciència durant tot aquest temps.

Als companys del grup de superconductivitat del ICMAB, així com a tot el personal d'aquest centre, per la seva ajuda durant aquests mesos.

I finalment, als meus familiars i amics, que tot i no entendre molt be el que feia, em van animar a continuar endavant.

ACRÒNIMS

YBCO : $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

SQUID : “Superconducting Quantum Interference Device”

RMN : Ressonància magnètica nuclear

SEM : Microscopi d’escaneig d’electrons

MO : Microscopi òptic

DRX : Difracció de raigs X

ICP – OES : Espectròmetre òptic de plasma acoblat inductivament

TFA : Trifluoroacetat

TFAA : Anhídrid trifluoroacètic

MOD : Descomposició metal·lògica

LAO : Òxid de lantà i al·lumini

SSP : Solució de sals precursors

SIMBOLS

T_c : Temperatura crítica

H_c : Camp crític

J_c : Densitat de corrent crítica

M : Magnetització

1. - INTRODUCCIÓ

Un dels descobriments físics més sorprenents de la història de la ciència moderna es el fenomen de la superconductivitat. Les seves aplicacions poden suposar una revolució en molts àmbits de la societat - especialment en la fabricació de cables de conducció elèctrica, en la generació de camps magnètics intensos i en electrònica -, permetent un ús de la energia molt més eficient i sostenible. Però, tot i que ja s'aplica en l'actualitat en multitud de disciplines i aparells (SQUID, RMN, etc.), la seva implantació de forma massiva encara és costosa i està sotmesa a diverses limitacions.

La principal d'aquestes limitacions era la necessitat d'utilitzar temperatures extremadament baixes per tal que el material superconductor mostrés aquesta propietat; així i tot, aquest factor es cada cop menys determinant degut al descobriment dels superconductors d'alta temperatura, que mostren superconductivitat a temperatures superiors a 77 K (temperatura de líquidació del nitrogen, produïble de manera econòmica).

Un dels materials més importants d'aquests superconductors d'alta temperatura es el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO), que serà l'objecte d'estudi d'aquest projecte. Aquest material es una ceràmica que té l'avantatge que es pot obtenir de forma barata i senzilla per mètodes químics i es pot dipositar com a capa fina formant cintes superconductores.

1.1 - MOTIVACIÓ I OBJECTIUS

La utilització del YBCO està cada cop més estesa i per tant la investigació per tal de millorar les seves propietats i prestacions es fonamental. Així, es podria classificar aquesta investigació com enfocada en dos punts:

- Per una banda, es tractaria de millorar la seva estabilitat estructural, la seva puresa, propietats i la corrent crítica que es capaç de transportar.
- Per altra, la utilització com a sals precursors substàncies cada cop menys tòxiques i agressives amb el medi ambient.

D'aquesta manera, aquest projecte està centrat en el segon apartat, orientat a l'estudi i optimització en la síntesi de capes primes texturades de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO)

superconductores mitjançant mètodes de Descomposició Metal·lorgànica o MOD (Metal Organic Decomposition) a partir de la variació en la quantitat de fluor de les sals precursors.

1.2 - HISTORIA I SITUACIO

La història de la superconductivitat comença en 1911 en Leiden, Països Baixos, amb el desenvolupament per part de H. Kamerlingh Onnes de les primeres tècniques criogèniques per al refredament de mostres a temperatures pròximes al zero absolut.

En uns experiments per tal d'investigar la resistivitat de materials a temperatures prou baixes, es va observar que el mercuri a una temperatura de 4,2 °K passava bruscament a un estat en que no mostrava resistivitat al pas de la corrent elèctrica. Aquest efecte es mostrava en altres metalls (com plom o niobi) a temperatures crítiques (T_c) lleugerament més elevades.

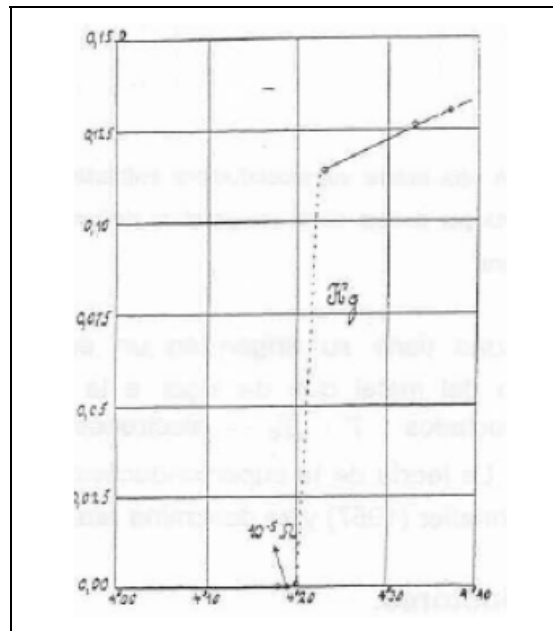


Figura 1.1. Resistència (en Ω) d'una mostra de Hg en funció de la temperatura (en K).

En 1933, W. Meissner i R. Oschenfeld van trobar experimentalment que un superconductor expulsa la inducció magnètica del seu interior, es a dir, no només no permet que entri, si no que al seu interior val sempre zero (Efecte Meissner – Oschenfeld). Aquest fet provoca que l'estat de magnetització del material que passa per la transició superconductora no depengui dels passos que s'hagin seguit al establir el camp magnètic. Aquesta conseqüència marca també la diferència fonamental entre un conductor perfecte i un superconductor. Un conductor perfecte es un material on la seva resistència elèctrica es igual a zero. Per altra banda, en un superconductor, a part de presentar una resistència zero, presenta l'efecte Meissner-Oschenfeld.

<i>Substància</i>	<i>Temperatura crítica (K)</i>	<i>Substància</i>	<i>Temperatura crítica (K)</i>
<i>Elements</i>		<i>Aleacions</i>	
W (wolframi)	~0.01	V ₃ Ga	15.00
Ir (iridi)	0.014	V ₃ Si	17.10
Ti (titani)	0.39	Nb ₃ Sn	18.30
Cd (cadmi)	0.56	Nb ₃ Al	18.80
U (urani)	0.68	Nb ₃ Ga	20.30
Zn (zinc)	0.88	Nb ₃ Ge	23.30
Mo (molibdè)	0.92	Ba La ₄ Cu ₅ O _{13.4}	35.00
Ga (gali)	1.09	YBa ₂ Cu ₃ O ₇	90.00
Al (alumini)	1.19	YBa ₄ Cu ₅ O _x	98.00
Re (reni)	1.70	Tl ₂ Ba ₂ Ca Cu ₂ O ₈	99.00
In (indi)	3.40	Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	110.00
Sn (estany)	3.72	Tl ₂ Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O ₁₀	125.00
Hg (mercuri)	4.15	Hg Ba ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{8+x}	133.00
V (vanadi)	5.30		
La (lantà)	5.91		
Pb (plom)	7.19		
Tc (tecneci)	8.20		
Nb (niobi)	9.46		

Taula 1. Temperatures crítiques de diversos elements i aleacions.

La classe d'aleacions mostrades a la Taula 1 son del tipus ceràmic i de recent descobriment. No s'esperava que mostressin aquestes propietats i per això no s'havien estudiat, fins al 1987, quan es van començar a investigar aquests compostos a partir del $\text{BaLa}_4\text{Cu}_5\text{O}_{13.4}$ que havia estat presentat l'any anterior (figura 1.2).

Aquests materials son bastant complicats i no s'entén del tot la causa de la presència de superconductivitat, tot i que la presència de coure i oxigen sembla jugar un paper fonamental. També sembla haver un efecte de dimensionalitat, ja que l'efecte superconductor té lloc en dos dimensions, corresponent a l'espai bidimensional pertanyent a capes de l'estructura on es troba el coure i l'oxigen [1], [3].

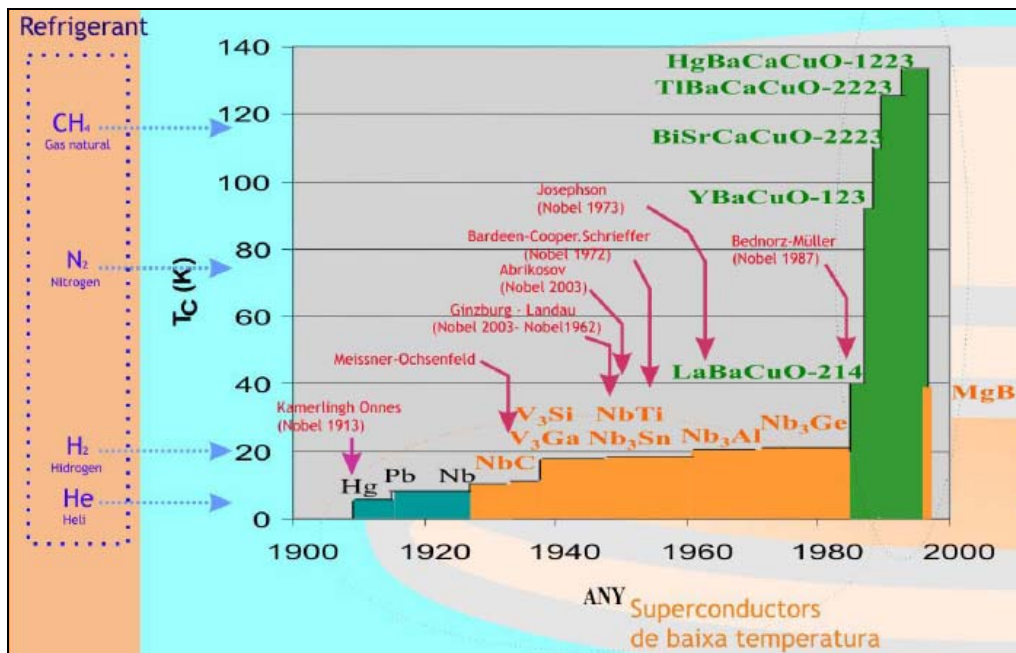


Figura 1.2. Resum dels materials superconductors descoberts. Es pot veure l'any del descobriment i quina es la seva temperatura crítica.

1.3 - SUPERCONDUCTORS: DEFINICIO I TIPUS

Com s'ha esmentat abans, un superconductor es un material que presenta bàsicament les següents característiques:

- Resistència elèctrica zero
- Efecte Meissner-Oschenfeld

a diferència del conductor perfecte, que només presenta la primera propietat.

Per entendre millor la diferencia entre ambdós tipus, es pot observar el efecte al tractar de magnetitzar un conductor perfecte o al fer-ho sobre un superconductor:

1) En el cas del conductor perfecte, es parteix d'una mostra a una temperatura $T > T_c$ i en absència de camp magnètic extern (figura 1.3(a)), que posteriorment es refreda fins a una $T < T_c$ i s'introdueix un camp magnètic (figura 1.3(b)). Com a l'instant en que succeeix la transició al estat de conductor perfecte la inducció magnètica al interior de la mostra es zero, continuarà amb aquest valor i per tant serà excluída del interior de la mostra. Si, finalment, suprimim el camp magnètic aplicat mantenint la temperatura anterior (figura 1.3(c)), s'obté que la inducció magnètica a l'interior de la mostra continua essent zero.

Partint de nou a una $T > T_c$, però en aquest cas amb un camp magnètic extern diferent de zero (figura 1.3 (d)), i refredant de nou per sota de T_c , (figura 1.3 (e)), s'observaria que la inducció magnètica al interior de la mostra roman igual que abans de refredar-la. I en el moment que es suprimeix el camp magnètic aplicat (figura 1.3 (f)), el que succeeix es que es generen corrents superficials a la mostra que tracte de mantenir la mateixa situació que havia abans de suprimir el camp magnètic extern.

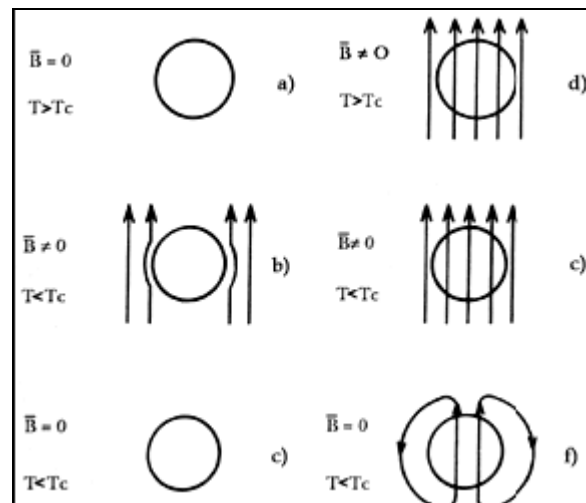


Figura 1.3. Penetració de la inducció magnètica B , en el interior d'un material considerat solament com a conductor perfecte (es a dir que només presenta resistència elèctrica igual a zero, però no l'efecte Meissner), al passar per la temperatura de transició.

D'això es dedueix que l'estat de magnetització en un conductor perfecte depèn de la manera en que s'arribi al estat final.

2) Ara observem el cas del superconductor, on a més d'obtenir una resistència elèctrica zero, apareix l'efecte Meissner-Oschenfeld:

Com en el cas anterior, partim d'una mostra amb $T > T_c$ sense presència de camp magnètic extern (figura 1.4(a)) i la refredem fins a $T < T_c$, aplicant un camp magnètic (figura 1.4(b)). Degut a l'efecte Meissner-Oschenfeld, la inducció magnètica es expulsada del interior de la mostra. Si posteriorment s'elimina el camp magnètic aplicat (figura 1.4(c)), la inducció magnètica al interior de la mostra continuarà essent zero.

Si realitzem l'altre camí, partint de la mostra a $T > T_c$ però en presència d'un camp magnètic aplicat (figura 1.4(d)) i la refredem fins a una $T < T_c$ (figura 1.4(e)), tindrem que per l'efecte Meissner-Oschenfeld, la inducció magnètica es expulsada del interior de la mostra. Finalment, si suprimim el camp extern (figura 1.4(f)), la inducció magnètica al interior continua essent zero.

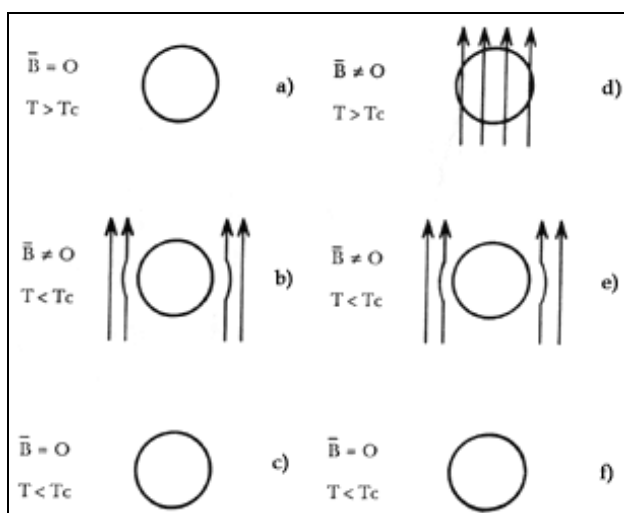


Figura 1.4. Penetració del camp magnètic, B, en el interior d'un material que es un superconductor (es a dir, que presenta resistència elèctrica igual zero i a més l'efecte Meissner), al passar la temperatura de transició.

El fenomen de la superconductivitat presenta una sèrie de límits. Un d'ells, com s'ha observat, es la temperatura, on només apareix per sota d'un determinat valor d'aquesta (Temperatura crítica). Però a mes, també s'observa que a qualsevol temperatura $T < T_c$, l'estat superconductor pot ser eliminat mitjançant l'aplicació d'un

camp magnètic d'una intensitat superior a la d'un camp magnètic crític, H_c . De la mateixa manera, la corrent elèctrica que pot circular pel superconductor mentre aquest manté el seu estat també està limitada per una densitat de corrent crítica J_c .

Aquests tres factors, T_c , H_c i J_c estan interrelacionats i hi ha una clara dependència entre ells. La superfície que uneix aquests tres valors crítics s'anomena superfície crítica (figura 1.5).

Per a que un superconductor sigui viable, els seus valors crítics han de ser suficientment grans.

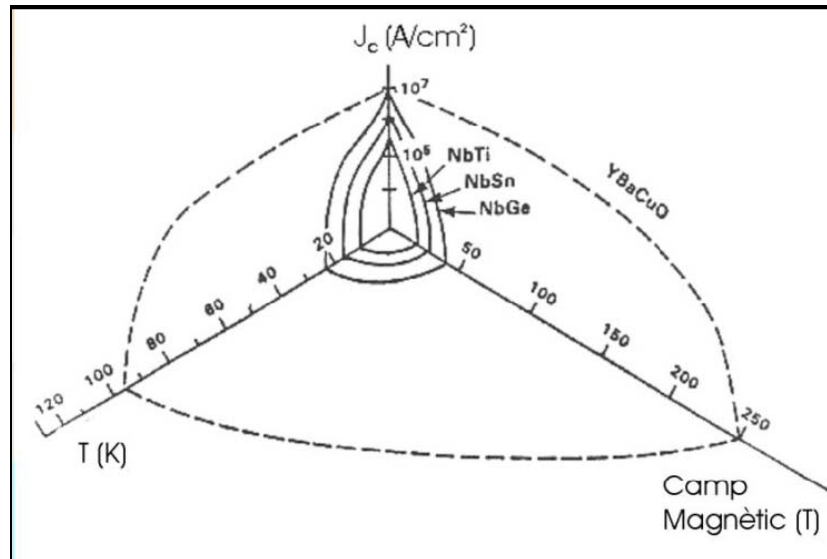


Figura 1.5. Superfície crítica (T , H , J) per a diferents superconductors. En el volum delimitat per dita superfície crítica i els eixos, s'acompleixen les condicions de temperatura, camp magnètic i densitat de corrent per a que el material sigui superconductor, ja que es troben per sota dels valors crítics.

Tipus de superconductors: I i II

Segons les propietats electromagnètiques, es poden classificar els superconductors com a Tipus I i Tipus II

Tipus I

Quan un material superconductor de Tipus I, amb una $T < T_c$, es troba immers en un camp magnètic aplicat H_a menor que un cert valor crítica H_c , s'indueixen al seu interior unes corrents que s'oposen a l'acció del camp magnètic extern, anul·lant totalment la densitat de flux magnètic B . Aquestes corrents, conegudes com a corrents

d'apantallament, flueixen dins d'una petita capa de la superfície que té una profunditat λ , coneguda com a longitud de penetració (estat Meissner). En aquesta regió en la que estan presents les corrents, la inducció magnètica B s'atenua exponencialment fins a fer-se nul·la a l'interior del material (on no hi han corrents). Degut a que la intensitat de les corrents d'apantallament està limitada per un valor màxim (corrent crítica) el material es capaç d'expulsar el camp magnètic del seu interior sempre i quan dit camp no superi el valor del camp crític H_c . Si el camp magnètic supera aquest límit, l'estat superconductor es destruirà encara que la temperatura sigui inferior al valor crític. La dependència del camp magnètic crítica amb la temperatura segueix la forma de la figura 1.6:

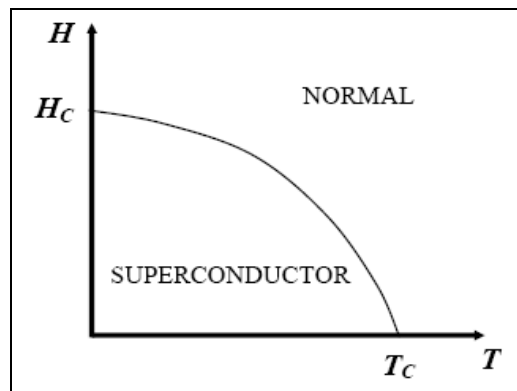


Figura 1.6. Diagrama de fases per a un superconductor de tipus I en termes del camp magnètic i la temperatura.

El fet de que a l'interior del material superconductor $B = 0$ es tradueix com:

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) = 0 \Rightarrow \vec{M} = -\vec{H} \Rightarrow \chi = -1$$

Que significa que aquests materials superconductors tenen una susceptibilitat constant i de valor -1. Això es coneix com a diamagnetisme perfecte, es a dir, la relació entre el camp magnètic extern aplicat i la magnetització es una recta de pendent -1 (figura 1.7). Això significa que un augment del camp magnètic aplicat implica un augment negatiu de la magnetització que compensa l'anterior, de forma que la densitat de camp magnètic al interior del superconductor s'anul·la.

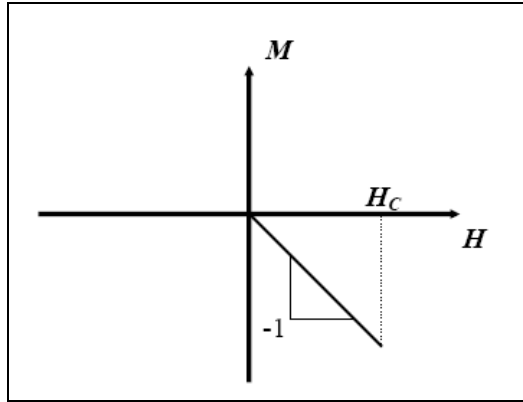


Figura 1.7. Magnetització d'un superconductor de tipus I en funció del camp magnètic.

Tipus II

Els superconductors d'aquest tipus posseeixen les mateixes propietats que els de Tipus I per a qualsevol camp aplicat inferior a un cert camp crític $H_{c,1}$ (estat Meissner). Tot i això, entre $H_{c,1}$ i un altre camp crític $H_{c,2}$ (on $H_{c,1} < H_{c,2}$), la inducció magnètica penetra parcialment al interior del material en forma de vòrtexs de corrent superconductora que contenen flux al seu interior, formant un estat mixt. Per a camps aplicats superiors a $H_{c,2}$, l'estat superconductor es perd i el material torna al seu estat normal (figures 1.8 i 1.9).

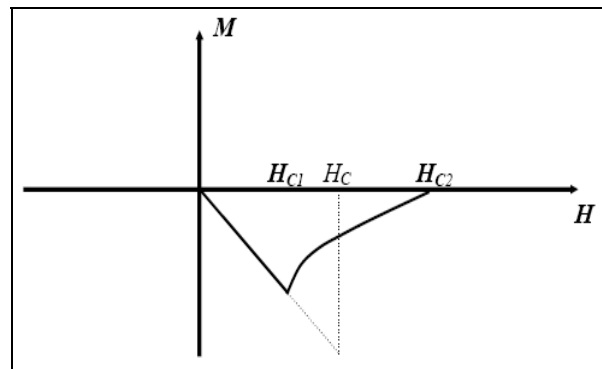


Figura 1.8. Magnetització d'un superconductor de tipus I en funció del camp magnètic.

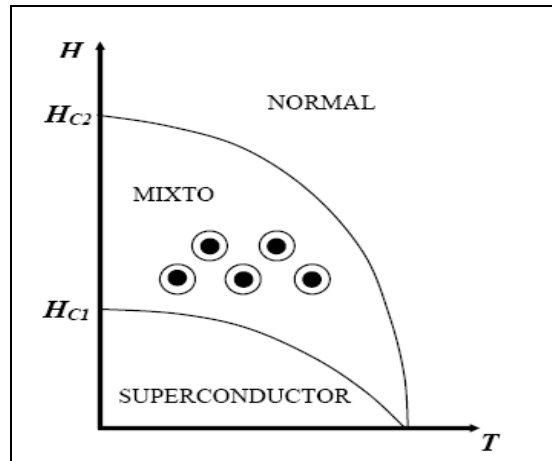


Figura 1.9. Diagrama de fases per a un superconductor de tipus II en termes del camp magnètic i la temperatura

L'Estat mixt presenta propietats importants:

- Cada un dels vòrtexs de corrent conté un quantum de flux Φ_0 ($= h/2e = 2.07 \cdot 10^{-15}$ Wb), que es la mínima magnitud de flux que pot ser circumdada per material superconductor, demostrant-se així que la superconductivitat es un efecte quàntic (figura 10).
- Aquests vòrtex es distribueixen de forma que es minimitza la energia total del sistema formant una xarxa triangular anomenada Xarxa de Abrikosov

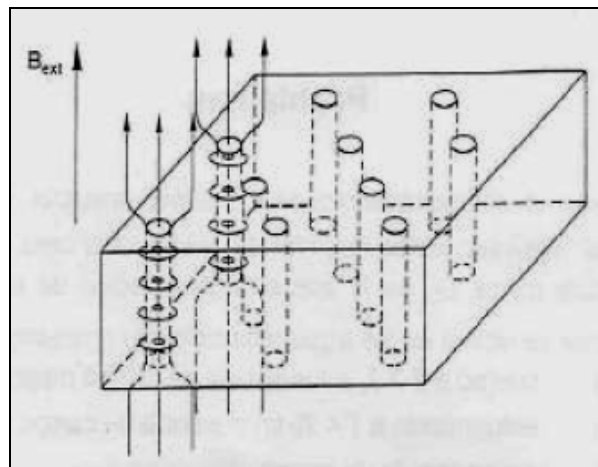


Figura 1.10. Penetració del camp magnètic en el material a través de la xarxa de vòrtexs.

- Quan el superconductor es troba en l'estat mixt, coexisteixen dins del material vòrtexs de flux, en zones d'estat normal, i corrents, en zones d'estat superconductor. Donat que en els límits dels vòrtex hi ha un decaïment exponencial del flux, part del mateix penetra en la zona superconductora on circula corrent elèctric, produint-se forces (de Lorentz) que tendeixen a moure els vòrtexs. Es produeix llavors una variació de camp magnètic que provoca un camp elèctric que actua sobre els electrons de la zona del estat normal. En aquesta zona la resistència no es zero i per tant es produeix dissipació d'energia. Per solucionar aquest problema es poden introduir centres d'ancorat que impedeixin la migració dels vòrtexs. Aquests centres d'ancorat acostumen a ser defectes en l'estructura cristal·lina en forma de juntes de gra o impureses.

La gran diferència entre ambdós tipus de superconductor, a part d'aquest comportament diferent, es la magnitud dels paràmetres crítics (concretament en els valors de camp i temperatura crítics, tal com es podia observar a la figura 1.5). Els de tipus I també s'anomenen *superconductors ideals* o *suaus*, mentre els de tipus II, on la superconductivitat es conserva fins i tot sota l'acció de camps magnètics intensos, s'anomenen *superconductors durs* o de *camp intens*.

1.4 - PROPIETATS I USOS DELS SUPERCONDUCTORS

Una de les principals limitacions actuals de cara a la implantació dels superconductors es la dificultat de produir-los en forma de fils o làmines flexibles degut a la fragilitat d'aquests per la seva naturalesa ceràmica, tot i que s'ha pogut crear cintes superconductores que permeten una certa inclinació fins al punt de poder formar bobines, sempre que no pateixin esforços laterals ni de torsió. Així i tot, en aplicacions com la informàtica en que es necessiten capes primes sobre substrats aïllants aquesta limitació no es un inconvenient.

Per altra banda, la fabricació pròpiament dita del material es fàcil i barata, com en el cas del YBCO aquí estudiat.

La qualitat del superconductor depèn directament de la qualitat de les capes i com ben alineades es trobin, ja que si no es així, els electrons poden xocar contra les fronteres de les regions desalineades i es frenarien.

Una de les aplicacions que en un principi semblaven més interessants es la fabricació de motors i generadors elèctrics de gran rendiment, degut a que l'ús dels superconductors podria evitar les pèrdues energètiques causades pel calor generat degut a la resistència al pas de corrent pels fils conductors (fins a un 15% de pèrdues energètiques). Però aquest fet encara no es viable del tot perquè hi ha el problema que la superconductivitat d'aquest tipus de materials desapareix sota la presència de camps magnètics molt intensos.

En canvi, per aquelles aplicacions en que sigui necessària la generació de camps de gran intensitat, l'ús de superconductors es ideal. La forma general de crear un camp magnètic es mitjançant l'ús d'una bobina que sigui travessada per una corrent elèctrica, generant un camp proporcional a la intensitat d'aquesta. Els conductors normals poden generar petits camps degut a l'escalfament dels cables per la resistència a la circulació de corrent. Però en superconductors no hi ha resistència i per tant es poden generar camps magnètics molt elevats (sempre per sota de $H_{c,2}$). En aquests casos fins i tot es viable la utilització de refrigeració per heli líquid per tal de mantenir freda la bobina superconductora, on l'energia estalviada per l'absència de resistència compensa els costos de refrigeració. Aplicacions típiques son els equips de ressonància magnètica nuclear usats en medicina, espectròmetres de microones usats en química, i la fabricació d'acceleradors de partícules, amb capacitats d'un tera electron-Volt.

Un problema important en la utilització de superconductors es que si en algun moment, una petita regió del material perd la superconductivitat, aquesta zona es comportarà com a una connexió aïllant i per tant es sotmetrà a un fort escalfament resistiu. El calor generat extingiria la superconductivitat de zones properes i finalment es propagaria fins a destruir el superconductor. Per evitar això, molts fils superconductors utilitzats son mixtes: utilitzen fils de coure enganxats a la part superconductora, de

manera que si en algun moment la capacitat superconductora desapareix, el coure s'utilitza com a derivació temporal de baixa resistència.

També s'espera que amb l'arribada dels superconductors d'alta temperatura moltes de les aplicacions de baixa potencia es tornin més viables, degut al reduït cost del nitrogen líquid comparat amb el de l'heli líquid. Algunes d'aquestes aplicacions poden ser els cables superconductors, les comunicacions (on l'absència de resistència als amplificadors pot eliminar el soroll de les senyals), la informàtica (on es podria eliminar també la resistència entre les connexions dels circuits integrats), etc. Un dispositiu amplificador que ja existeix en la forma d'alta temperatura es el superconductor de interferència quàntica o SQUID, que permet mesurar camps magnètics i tensions elèctriques molt dèbils, amb una resolució del ordre dels picovolts.

Aquesta tecnologia també es pot aplicar en transports, com per exemple en trens de levitació magnètica ja existents, i en la fabricació de coixinets superconductors de baixa fricció, així com en aplicacions espacials, on es pot arribar fàcilment al rang de temperatures d'aquest tipus de materials.

2. - PLANIFICACIÓ I PROCÉS EXPERIMENTAL

El projecte es va planificar de la manera següent:

El primer pas va ser la obtenció d'una capa superconductora estàndard d'YBCO per tal de realitzar una aproximació a totes les etapes que componen aquest procediment junt amb totes les tècniques de caracterització associades a cada etapa.

Un cop fet aquest apropament, es van començar a variar els factors necessaris dins el mètode estàndard per tal d'obtenir els resultats desitjats segons l'objectiu del projecte, avaluar aquests resultats, i realitzar els canvis i ajustos pertinents per buscar nous resultats si els anteriors no eren els esperats.

2.1 – DEPOSICIÓ D'UNA CAPA PRIMA ESTÀNDARD

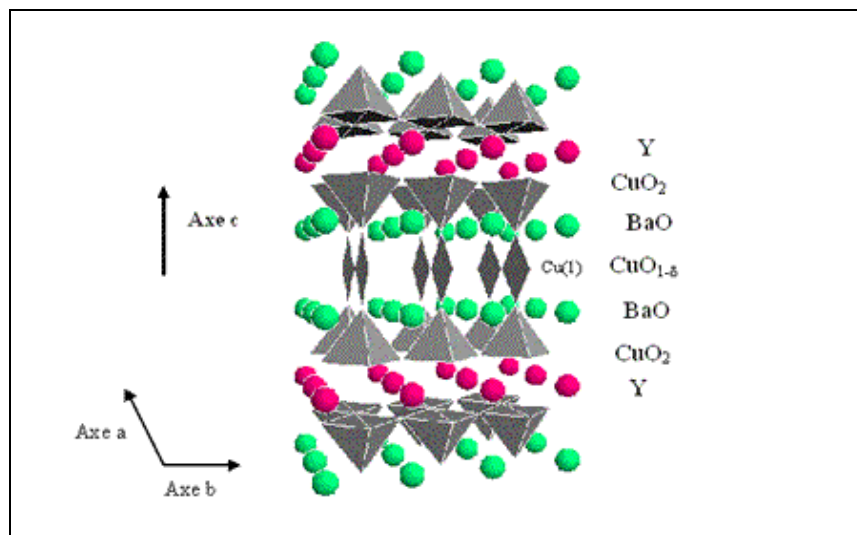
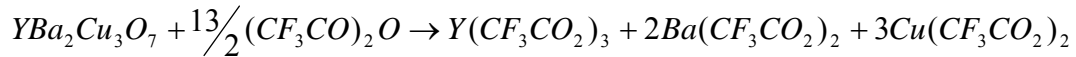


Figura 2.1. Estructura del YBCO

La primera part del projecte consisteix en la elaboració d'una capa prima estàndard de YBCO sobre un suport de LAO (òxid de lantà i al·lumini). El procés comença amb la obtenció de la solució precursora de trifluoroacetats de Y, Ba i Cu utilitzada pel grup de superconductivitat del ICMAB. En aquest mètode, es parteix de la pols de l'òxid mixt de itri, bari i coure, a partir de la qual s'obté la solució precursora

metal·lorgànica, per a continuació realitzar la deposició sobre el substrat escollit i els tractaments tèrmics necessaris per a l'obtenció de la capa superconductora.

2.1.1 - Protocol d'obtenció de la solució estàndard de YBCO:



Les solucions estàndards són solucions de trifluoroacetats de Y, Ba i Cu dissoltes en metanol, en una concentració de 1,5M.

Per a la seva elaboració es parteix de pols comercial de $YBa_2Cu_3O_7$ prèviament dessecat. Un cop pesada la quantitat necessària en un baló de reacció, es procedeix a la seva dissolució en un medi format per un excés d'anhídrid trifluoroacètic ($(CF_3CO)_2O$), acetona anhidre i àcid trifluoroacètic (CF_3COOH , usat com a catalitzador); d'aquesta manera es garanteix la presència d'un medi altament anhidre (s'ha observat que la presència d'aigua en el medi té efectes negatius, ja sigui per coordinació de l'aigua amb els ions metàl·lics, la qual cosa provoca temps de piròlisi mes llargs, que pot provocar l'aparició de diversos defectes, vida de la solució més curta, etc. [2]. El baló es situa en un bany de silicona sobre un escalfador proveït d'agitació magnètica per tal de realitzar un reflux a $50^\circ C$. A més, la columna de reflux està connectada a un sistema de circulació de gas argó per tal de mantenir l'atmosfera inert i evitar l'entrada d'humitat, mentre el control de la temperatura es realitza amb l'ajut d'un termoparell connectat amb l'escalfador, tal com es mostra a la figura 2.2:

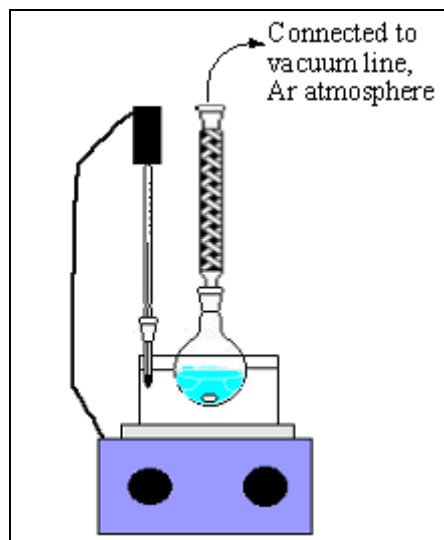


Figura 2.2. Muntatge del reflux

L'atac químic es realitza durant unes 48 hores. Un cop passat aquest temps es refreda el baló fins a temperatura ambient i es filtra la solució utilitzant filtres amb una mida de porus de $0,20\mu\text{m}$.

Posteriorment s'evapora al buit mitjançant un rotavapor i amb una bomba de buit per eliminar completament el dissolvent.

Finalment es fa una redissolució en metanol anhidre fins a un volum de 50ml mesurat en un matràs aforat, i es guarda en vials segellats sota atmosfera inert d'Ar.

L'avantatge d'aquest procés es que permet obtenir una solució altament anhidritzada, evitant tots els problemes que causa la presència d'aigua en les solucions d'YBCO, i també fa que la solució es mantingui estable durant més temps al tenir una atmosfera més controlada.

Un cop s'ha obtingut la solució precursora, es procedeix a la seva caracterització.

2.1.2 - Caracterització de la solució:

- ICP-OES:

A través d'un anàlisi per ICP-OES es pot determinar la concentració de cada un dels ions metàl·lics a la solució amb gran exactitud, permetent deduir la relació estequiomètrica entre aquests, la qual cosa es una informació que ha demostrat ésser de gran importància per a la caracterització final de les capes dipositades, degut a que determinats excessos i/o defectes d'alguns ions poden alterar la qualitat final de la capa. Per tal d'enviar la mostra al assaig per ICP primer cal fer un tractament de la solució per obtenir una alíquota amb les característiques necessàries per al anàlisi.

Partint d'un volum inicial de solució de 1 ml, aquest tractament consta de dos dilucions consecutives amb metanol, un període de digestió a 70°C durant unes 70 hores amb aigua regia per tal d'eliminar els components orgànics, i dos dilucions posteriors amb aigua destil·lada per tal d'obtenir una mostra final de 50 ml i unes concentracions d'ions en torn de 1ppm.

Els límits de detecció d'aquesta tècnica es troben entorn a 1ppm, i es treballa en un rang de concentracions d'entre 1 i 100ppm. Cada element emet un espectre característic en la regió visible i ultraviolada. La intensitat de llum a una de les longituds d'ona característiques es proporcional a la concentració de l'element a la mostra.

Les avantatges del ICP-OES son la seva velocitat, els baixos límits de detecció, i un relatiu baix efecte de les interferències, així com la capacitat de mesurar altres elements simultàniament (de fet, es podria mesurar simultàniament elements minoritaris i traces sense separació prèvia ni preconcentració). La relació entre la intensitat d'emissió i la concentració es lineal en uns 5-6 ordres de magnitud.

Per altra banda, es tracta d'una tècnica destructiva que proporciona només composició elemental.

A l'instrument del ICP-OES la mostra introduïda es vaporitza i atomitza utilitzant una font de plasma, de forma que els àtoms i ions produïts en el plasma s'exciten i emeten llum. La intensitat de la llum emesa en les longituds d'ona característiques dels elements d'interès es mesura i relaciona amb la concentració de cada element via corbes de calibració.

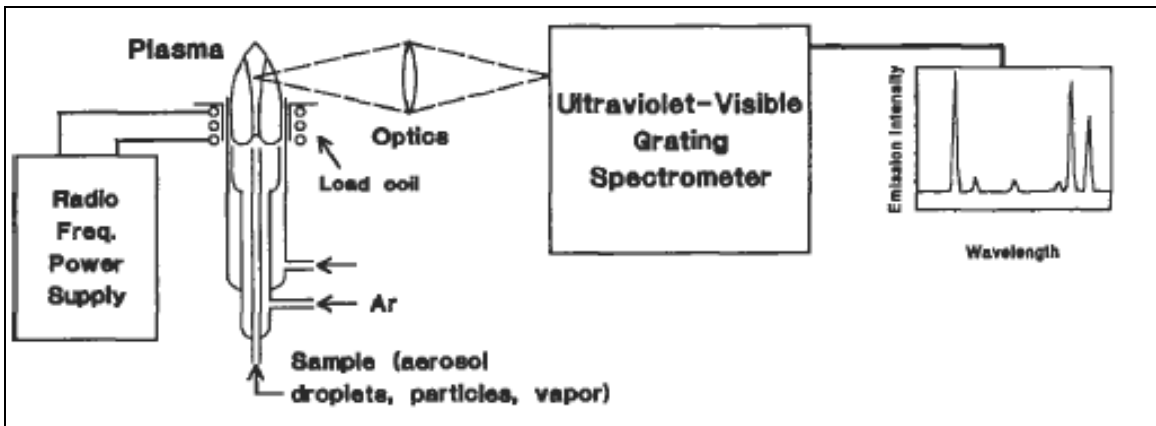


Figura 2.3. Esquema de ICP-OES

- *Angle de contacte:*

La mesura de l'angle de contacte ens dona una idea de la "mullabilitat" de la solució, que es un factor molt important de cara al procés de deposició per spin coating, ja que indica si la solució presenta una bona interacció amb el substrat i es capaç de recobrir-lo totalment.

L'angle de contacte, θ , es defineix com l'angle format entre les interfícies líquid - vapor i líquid - sòlid en el punt triple, lloc on coexisteixen les fases líquida, sòlida i vapor.

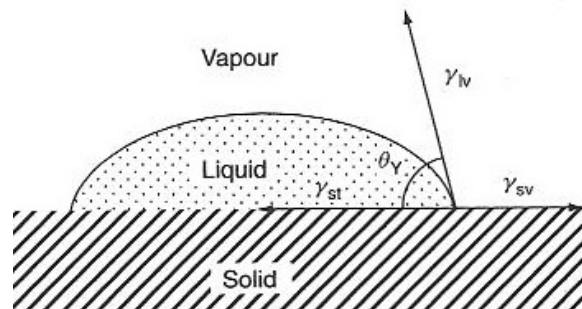


Figura 2.4. Representació de l'angle de contacte entre una gota de líquid i el substrat.

L'equació que governa l'equilibri d'una gota de líquid sobre un substrat sòlid és l'anomenada equació de Young, que s'expressa

$$\gamma_{lv} \cos \theta = \gamma_{sv} - \gamma_{sl}$$

Llavors, si:

$\theta < 90^\circ$: **hidrofilitat**, energia interfacial líquid - sòlid < energia superficial del sòlid, interacció cohesiva entre el líquid i el sòlid

$\theta > 90^\circ$: **hidrofobicitat**, energia interfacial líquid - sòlid > energia superficial del sòlid, interacció no cohesiva entre el líquid i el sòlid

Les mesures d'angle de contacte s'han realitzat amb un DSA 100 Drop shape analysis system.

- **Viscositat:**

La mesura de la viscositat està íntimament lligada a la de l'angle de contacte i ens dóna més informació sobre les característiques de la solució. El grau de viscositat de la solució pot influir en el gruix de la capa dipositada resultant, així com en la homogeneïtat d'aquesta.

La viscositat es una magnitud física que mesura la resistència interna al flux d'un fluid, resistència producte de la fricció de les partícules que llisquen unes amb altres. Existeixen diversos tipus d'unitats per descriure la viscositat, però les mes comuns son les següents:

- Viscositat absoluta: Representa la viscositat dinàmica del líquid i es una mesura de la resistència al lliscament o a patir deformacions internes. Les seves unitats son el Pa·s en el SI, o el poise o centipoise (gr/s·cm) al sistema CGS:

$$1\text{Pa}\cdot\text{s} = 1\text{ N}\cdot\text{s}/\text{m}^2 = 1\text{ kg}/(\text{m}\cdot\text{s}) = 100\text{ cP}$$

- Viscositat cinemàtica: Representa la característica pròpia del líquid sense les forces que genera el seu moviment, i s'obté a partir del quocient entre la viscositat absoluta i la densitat del producte en qüestió. La seva unitat es el stoke o centistoke (cm^2/seg).

En aquest cas ens centrarem en la viscositat absoluta. Per a la realització de les mesures de viscositat s'ha utilitzat un rheòmetre Haake RheoStress[®] RS600.



Figura 2.5. Rheòmetre Haake RheoStress® RS600

2.1.3 - Preparació del substrat:

La deposició del YBCO es realitza sobre substrats ceràmics monocristal·lins de 5x5mm amb un paràmetre de xarxa similar al del YBCO en la seva forma tetragonal ($a=3,85\text{\AA}$). El substrat (STO o LAO) necessita d'un pretractament tèrmic i d'oxigenació abans de fer la deposició del YBCO. Això es degut a que d'aquesta manera s'activa el substrat, revelant una mena de graons d'una alçada similar al paràmetre de xarxa del YBCO i que poden servir de centres de nucleació d'aquest. [3]

Durant aquest projecte s'han fet totes les deposicions sobre LAO (LaAlO_3) que té un paràmetre de xarxa de $3,79\text{\AA}$.

Aquest tractament consta de dos passos principals. El primer consisteix en netejar els substrats comercials mitjançant un bany d'ultrasons, posant-los en vials amb acetona i posteriorment amb metanol.

El segon pas es un tractament tèrmic a alta temperatura. Aquesta etapa es realitza en un forn tubular, utilitzant un tub de quars. Les mostres es col·loquen dins un gresol ceràmic que es desplaça fins al centre del forn. Els extrems del tub estan tancats i connectats a un sistema de circulació d'oxigen.

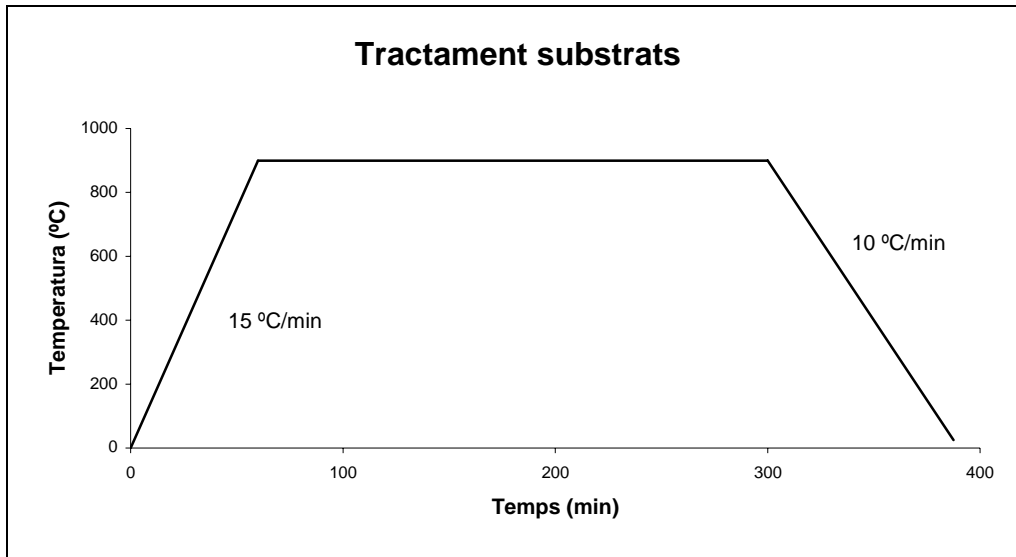


Figura 2.6. Rampes per al tractament de substrats

Flux d'O₂ utilitzat: 0,5 l/min.

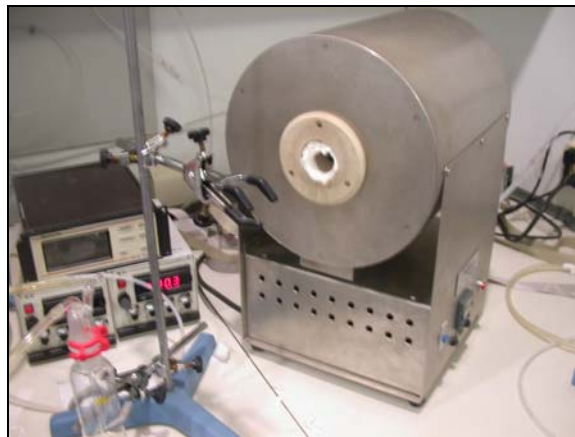


Figura 2.7: Forn per tractament de substrats

2.1.4 - Deposició de la mostra de YBCO:

La deposició es fa mitjançant la tècnica de Spin-coating, depositant la solució sobre el substrat el qual es troba enganxat sobre el disc rotatori, aprofitant la força centrífuga del disc per obtenir la capa prima.



Figura 2.8: Spin coating

Prèviament a la deposició es posa la solució uns segons als ultrasons i es dipositen 14 μ l usant una microxeringa. El substrat està enganxat en el centre del disc amb cinta adhesiva de doble cara. Les condicions del spin coating son:

Velocitat: 6000rpm durant 2 minuts.

Acceleració: 6000rpm \cdot seg⁻¹.

Un cop acabada la deposició es treu amb cura i es porta ràpidament al forn per evitar la hidratació de la capa per la humitat ambiental. Així i tot s'apunten els valors de temperatura i humitat ambientals en el moment de fer la deposició. És important poder fer la deposició en un ambient lo més sec possible, ja que a part dels efectes del aigua sobre la solució, una humitat massa elevada dificulta la deposició fent que la solució no mulli bé el substrat. [2]

Utilitzant aquesta tècnica en aquestes condicions s'obté una capa d'un gruix mitjà de 1 μ m. [2]

2.1.5 - Piròlisi de la mostra:

En aquesta etapa s'elimina el dissolvent i es descomponen els complexos orgànics dels ions metàl·lics, alliberant-se H₂O, CO₂, CO, CF₃CO-O-OCCF₃ i altres productes secundaris, deixant una capa precursora formada per òxids de itri i coure i fluorurs de bari. [3]

Després d'una purga prèvia en atmosfera seca d'oxigen, s'utilitzen diferents rampes tèrmiques fins arribar a una temperatura de 309°C, on s'elimina la matèria orgànica i es produeix la descomposició dels trifluoroacetats, i utilitzant una pendent tèrmica que eviti pèrdues dels ions metàl·lics. Les rampes utilitzades en aquesta etapa han de ser molt precises per evitar la formació de defectes sobre la capa, com esquerdes, heterogeneïtats, etc.

Aquest procés utilitza una atmosfera d'oxigen controlada que es vital per al bon succés de la capa ja que en depèn la formació dels òxids de itri i coure. Així i tot, també es important aportar una certa pressió de vapor d'aigua per evitar la pèrdua del trifluoroacetat de coure degut a l'alta volatilitat d'aquest compost. [3] Aquest vapor d'aigua s'incorpora amb l'ajut d'uns bombollejadors connectats al sistema a l'entrada del forn, en el rang que mostra la figura 16.

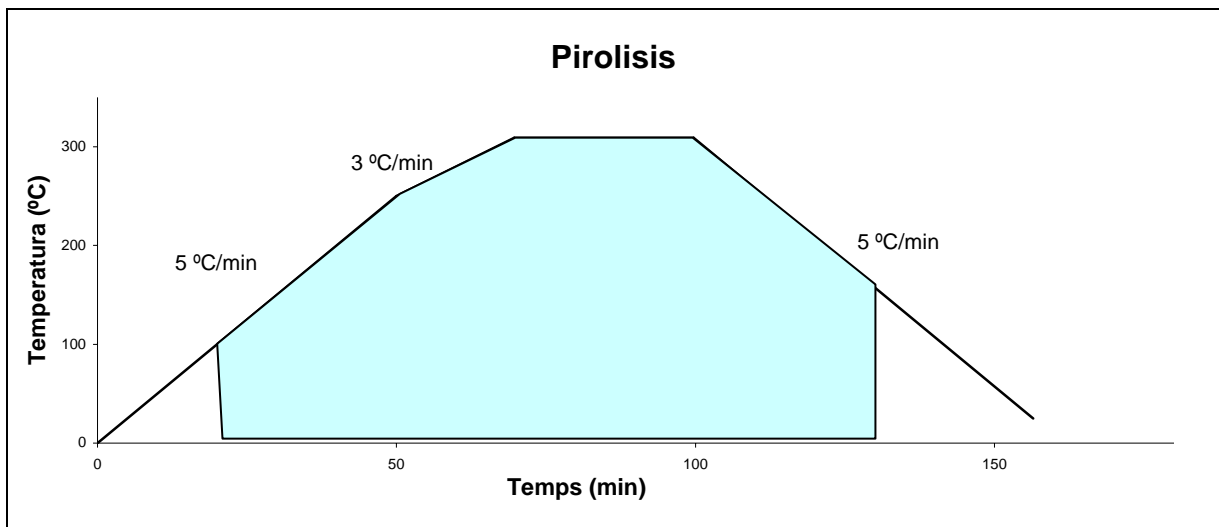


Figura 2.9. Rampes per a la piròlisi. En blau el rang d'atmosfera humida

Flux O₂ durant la piròlisi: 0,05 l/min

El muntatge experimental es similar al del tractament de substrats, utilitzant també un forn tubular amb un tub de quars on s'introdueix la mostra sobre un gresol. En aquest cas el muntatge consta d'un circuit on es pot introduir oxigen sec i on es pot desviar el flux d'oxigen a través d'uns bombollejadors amb aigua destil·lada per incorporar vapor d'aigua.

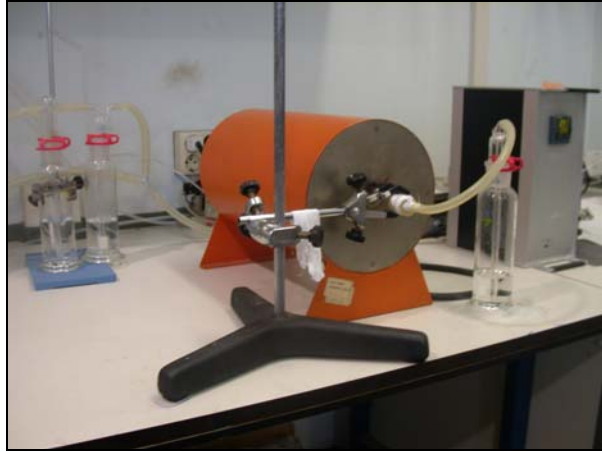


Figura 2.10. Muntatge experimental per a la piròlisi.

A la sortida del tub també es connecta un bombollejador amb etilenglicol per atrapar els subproductes i gasos volàtils que puguin ser tòxics o nocius, i que impedeix l'entrada o el retorn de gasos per aquest cantó. Els extrems del forn es poden tancar amb una mica de llana de vidre per mantenir millor la temperatura al interior d'aquest. En aquest pas es molt important que la mostra quedi exactament al centre del forn, que es on ha estat calibrat per trobar l'autèntica relació entre la temperatura real i la temperatura indicada pel programa. S'ha observat que petites variacions en la temperatura poden provocar defectes importants en la capa resultant. [3]

2.1.6 - Caracterització de la capa pirolitzada:

- *Microscopi òptic:*

Per a la caracterització de la capa precursora es fan diverses fotografies mitjançant microscopi òptic. D'aquesta manera es pot obtenir ràpidament una imatge general de la superfície de la capa que mostri la presència d'impureses o heterogeneïtats importants.

Les fotografies s'han pres utilitzant un microscopi Nikon Labophot que utilitza llum polaritzada. El microscopi te quatre objectius amb diferents magnificacions: 4x, 10x, 40x, 100x, i un ocular amb zoom de 10x. En aquest cas s'han usat els objectius de 4 y 10 augments, per tan s'ha treballat amb magnificacions de 40x i 100x. Les fotografies s'han realitzat sobre les cantonades, el centre i sobre heterogeneïtats destacades,

mitjançant l'ús d'una camera digital Nikon Coolpix 900 amb una resolució de 3.2 megapíxels que es pot acoblar al microscopi.

2.1.7 - Creixement:

L'Últim pas per a l'obtenció de la capa prima de YBCO consisteix en un tractament tèrmic a alta temperatura, on la capa precursora es descomposa en YBCO en la seva fase tetragonal i en HF que s'evapora i s'atrapa en un bombollejador amb aigua.

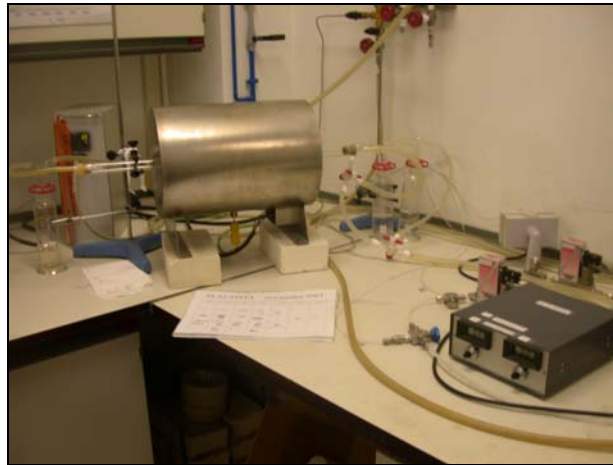


Figura 2.11. Muntatge creixement

Aquest pas està dividit en dos etapes consecutives:

1) Creixement:

La primera etapa consta d'un escalfament ràpid fins a 810 °C seguit d'una isoterma d'uns 180 minuts. Al arribar a uns 110 °C s'obre la circulació de l'aigua, ja que la presència d'aigua provoca la descomposició del BaF₂ alliberant HF. [3]

Durant aquesta etapa la presència d'oxigen es bastant pobre, essent el nitrogen el principal gas portador. Això es així per afavorir la formació i creixement del YBCO epitaxial en la seva fase tetragonal. [3]

Tot i que l'escalfament al principi es molt ràpid, hi ha tot un seguit de rampes en un rang entre 25 i 1,5 °C/min que disminueixen aquesta velocitat abans d'arribar a la isoterma. Això es així per evitar el "overshoot", que es un petit pic de temperatura per sobre la corresponent degut a la inèrcia de l'escalfament que fa que la temperatura real sigui uns graus més elevada de la que hauria de ser, i que podria provocar danys a la capa.

Els valors del flux de gasos en aquesta etapa son:

Flux de N₂ : 0,6 l/min

Flux de O₂ : 0,003 l/min

Es molt important que els últims 30 min de la isoterma siguin en condicions anhidres, ja que després d'uns 130 minuts d'isoterma s'ha descompost tot el BaF₂ i son necessaris uns 30 minuts més en sec per als processos de creixement i densificació de la capa. D'Aquesta manera disminueix la porositat de la capa i augmenta la conductivitat i la qualitat d'aquesta. [3]

2) Oxigenació:

Seguidament durant la rampa de baixada, sobre 600 °C, es procedeix a la oxigenació de la capa per tal de realitzar la transformació del YBCO de la fase tetragonal aïllant a la fase ròmbica superconductora.

Els valors de fluxe de gasos en aquesta segona etapa son:

Flux de N₂ : Zero

Flux de O₂ : 0,6 l/min

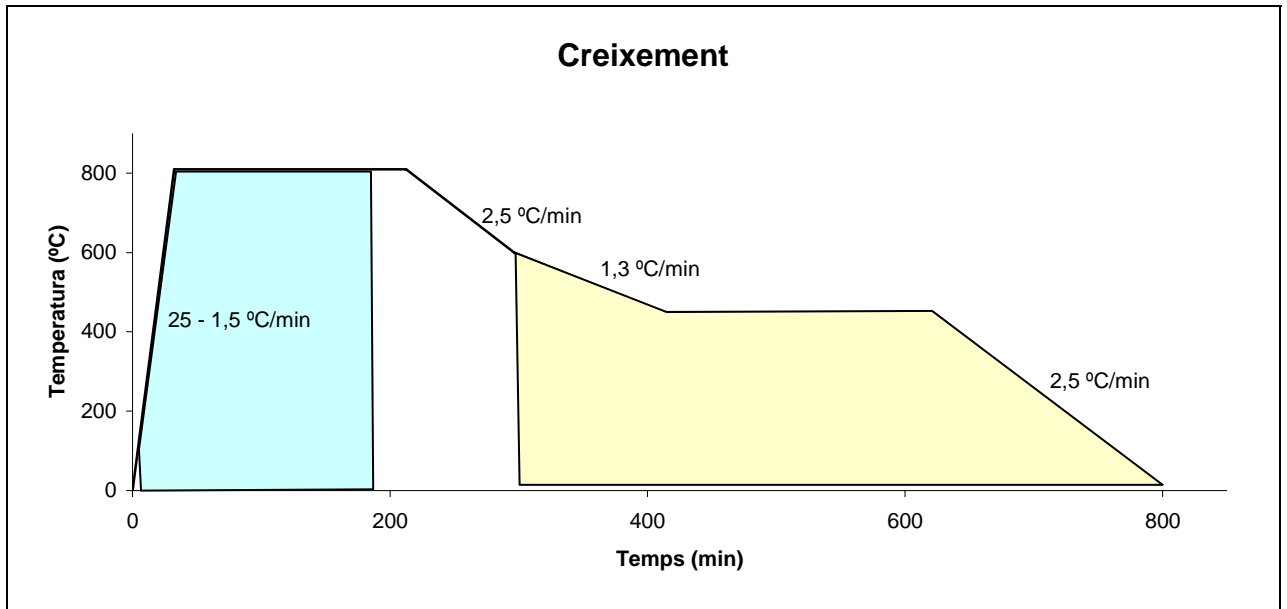


Figura 2.12. Rampes per al Creixement. En blau el rang d'atmosfera humida. En groc el rang d'oxigenació.

En algunes ocasions la mostra esdevé mal oxigenada (en funció de la porositat de la capa o per altre causes).

En aquest cas, es pot realitzar un tractament de reoxigenació de la manera següent:

Es col·loca la capa prima mal oxigenada dins una petita caixa feta de YBCO. Aquesta caixeta s'introdueix dins un forn de la mateixa manera que per al tractament de substrats, però amb les condicions següents:

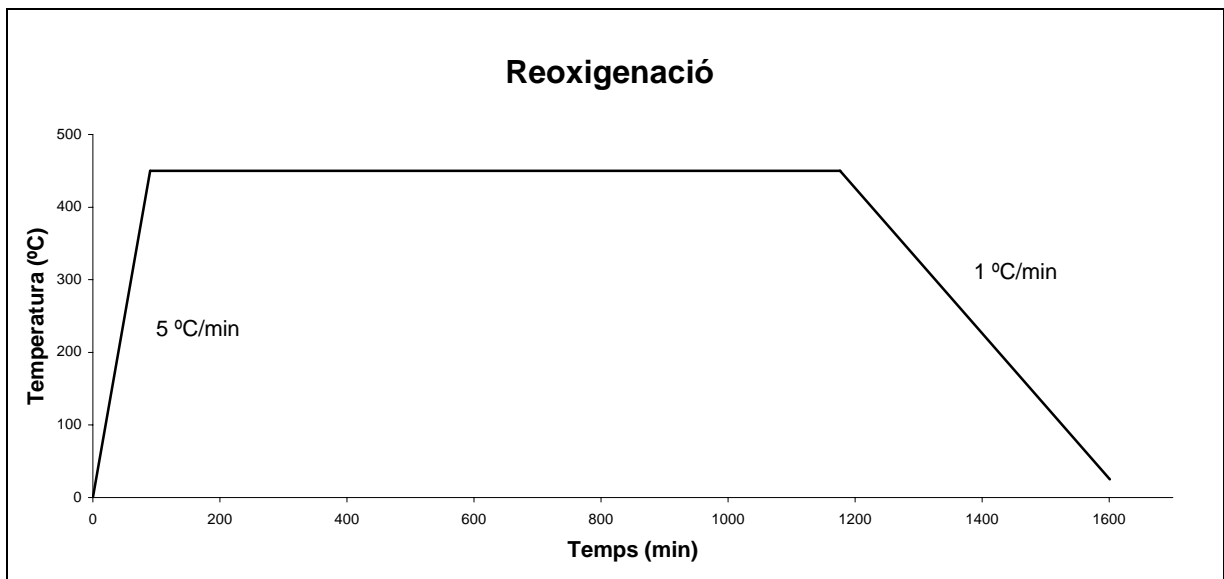


Figura 2.13. Rampes per a la Reoxigenació

Flux de O₂ de 0,1 l/min

La mostra s'ha de treure al acabar la isoterma, a 450 °C. Es deixa refredar i ja es pot tornar a mesurar la seva magnetització.

2.1.8 - Tècniques de Caracterització de la capa fina crescuda:

- *Mesures de Magnetització i corrent crítica.*

Les mesures de les propietats magnètiques de la capa formada son les més importants, ja que son la raó de ser de la capa superconductora. L'Estudi d'aquestes propietats es realitzen mitjançant un magnetòmetre tipus SQUID ("Superconducting Quantum Interference Device"), amb el qual obtindrem principalment els valors de magnetització (EMU) i densitat de corrent crítica ($A \cdot cm^{-2}$) de la capa. [4]

El sistema està compost d'una bobina superconductora capaç de generar camps de fins a 5,5T, i un sistema de detecció SQUID. La bobina superconductora crea un cert camp magnètic dc que s'aplica a la mostra situada al centre de la bobina.

El sistema detector està compost per bobines sensores situades al centre de la bobina superconductora. Durant la mesura, la mostra es desplaça dins el conjunt de bobines, de manera que una corrent es induïda sobre les bobines de manera proporcional al canvi de flux magnètic. La senyal es amplificada per un sensor SQUID, un transductor corrent - voltatge que aconsegueix una gran sensibilitat. Les variacions de voltatge detectades per l'SQUID son proporcionals al moment magnètic de la mostra (el valor nominal de sensibilitat d'aquests equips està entorn dels 10^{-7} emu). Tot el sistema està localitzat dins un criostat d'heli que permet variacions de temperatura entre 5K i 300K. Per assegurar la suficient homogeneïtat del camp magnètic durant el desplaçament de la mostra dins el conjunt de bobines, s'usen desplaçaments de l'ordre de 2-3cm.

La densitat de corrent crítica inductiva es determina mesurant les corbes $\mathbf{M}(H)$ a diferents temperatures i la corba $\mathbf{M}(T)$ en un autocamp amb el magnetòmetre de l'SQUID. La densitat de corrent crítica es calcula a partir de la magnetització irreversible al cicle d'histeresis utilitzant l'equació d'estat crític de Bean:

$$j_c^{ab} = \frac{3\Delta M}{2R}$$

on M es la magnetització irreversible i R el radi de la mostra.

- *SEM*

La qualitat de la capa formada i la presència d'heterogeneïtats més importants es realitzen mitjançant un anàlisi superficial a escala microscòpica que permeti avaluar la homogeneïtat de la capa texturada. Moltes vegades es poden relacionar els resultats a nivell microscòpic amb els defectes presents, com pot ser la porositat, fases secundaries, plans ab, etc., que es poden observar amb aquest tipus d'anàlisi, que es pot complementar amb un anàlisi de difracció per raigs X.

Aquest anàlisi superficial es realitza amb un SEM (Scanning Electron Microscope), amb el qual s'han obtingut imatges d'alta resolució de la superfície. El SEM utilitza electrons en comptes de llum visible per interaccionar amb la matèria, i permet magnificacions superiors a 100000×, amb una profunditat de camp fins a 100 cops major que als microscopis òptics. [4]

Per crear la imatge, el feix d'electrons incidents (generats en una columna d'electrons sobre la cambra amb la mostra) escaneja la superfície de la mostra. Els electrons emesos son detectats per a cada posició de l'àrea escanejada per un detector d'electrons. La columna del SEM i la cambra de la mostra es troben en condicions de buit (10^{-5} a 10^{-7} Torr) per permetre als electrons viatjar lliurement des del feix d'electrons fins a la mostra i d'allí al detector.

Com el YBCO crescut i oxigenat es conductor, no cal tractament previ a la seva observació. Però en casos de capes poc conductores o amb presència del substrat aïllant, es necessari fer un recobriment amb una capa fina d'un material conductor, com el or.

- **DRX**

Una altra tècnica fonamental per mesurar la qualitat de la capa formada és la difracció de raigs X (DRX), la qual es un tècnica molt versàtil utilitzada per identificar les fases cristal·lines presents a la capa, i analitzar propietats estructurals com tensions, mides de gra, composició de les fases, orientacions cristal·lines, i defectes de les fases.

Per a l'anàlisi $\theta/2\theta$ es fa un bombardeig de raigs X sobre la mostra a diversos angles θ , però mantenint el detector sempre a un angle 2θ . Llavors, segons la llei de Bragg, els raigs X es difracten com:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta)$$

mentre es reflexen pels successius plans formats per la xarxa cristal·lina del material.

A l'anàlisi de mostres en pols s'utilitza un difractòmetre de geometria Bragg-Brentano, on el feix incident i difractat estan sincronitzats de manera que $\omega = 2\theta/2$, obtenint un patró de pics de difracció característic de la mostra, que es pot indexar amb l'ajut de bases de dades de patrons de difracció.

En aquestes mostres també es pot realitzar un escombrat en ω o *Rocking curve* a sobre una de les reflexions trencant la igualtat ($\omega \neq 2\theta/2$) i serveix per descriure el grau de desorientació fora del pla de la superfície de la capa.

Per als nostres anàlisis, l'scan $\theta/2\theta$ i escombrat en ω es va realitzar amb un difractòmetre Rigaku Rotaflex RU-200BV i un difractòmetre D2000 Siemens al servei de difracció de Raigs X del ICMAB.

Les capes s'orienten centrant la reflexió (002) del substrat monocristal·lí. Així, al espectre de raigs X del YBCO, les reflexions (00*l*) denoten grans de YBCO alineats amb el eix *c* perpendicular a la superfície del substrat (capa texturada).[4]

- *Perfilometria*

Mitjançant aquesta tècnica es possible elucidar el gruix de la capa formada. A diferència de les tècniques anteriors es tracta d'una tècnica destructiva, per la qual cosa s'ha de realitzar preferentment al final de les caracteritzacions. La mesura del gruix de la capa es important per conèixer realment la corrent crítica que travessa el superconductor.

La mesura del gruix es realitza amb un Nanopics NPX200, que realitza un escombrat de la superfície amb una petita punta per interacció de forces atòmiques.

Abans de l'anàlisi superficial s'ha de fer un atac químic sobre la mostra. Primer cal recobrir amb una resina la meitat de la capa que volem conservar. Un cop seca la resina es fa un atac amb H_3PO_4 que elimina la capa dipositada on no hi ha resina.

Seguidament es renta l'àcid amb aigua destil·lada i es neteja la capa amb acetona i metanol per eliminar la resina i impureses.

Un cop està preparada la mostra es fa l'anàlisi superficial, mirant de centrar la punta del Nanopics sobre la zona que volem observar. D'aquesta forma podem mesurar la diferència d'alçada entre la capa dipositada i el substrat.

La perfilometria es basa en la detecció electromagnètica del moviment mecànic d'una punta que repassa la topografia d'un esglaó entre la capa i el substrat.

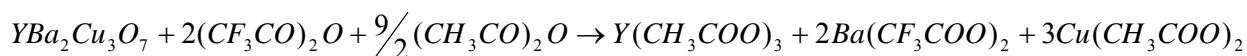
L'àrea escanejada es situa entre els 0,5 i 800 μm . El sistema té una resolució en alçada de 3 Å, i la mida de la punta es de 50nm.[4]

2.2 – MODIFICACIONS DE LA SOLUCIO ESTANDARD

La principal motivació d'aquest projecte resideix en la recerca de solucions amb un menor contingut de fluor, les quals produeixin uns subproductes de reacció menys contaminants i tòxics, i que a la vegada permetin obtenir uns resultats similars als estàndards del grup.

En el cas ideal, la quantitat de fluor present a la solució precursora hauria de ser just la necessària per a la formació del BaF₂ resultant de la piròlisi i essencial per a la posterior formació del YBCO. Per aquest motiu, els experiments descrits a continuació tenen com a objectiu aconseguir una disminució de la quantitat de fluor utilitzant una combinació de dissolvents fluorats i no fluorats.

a) Solució estequiomètrica de anhídrid trifluoroacètic i acetats:

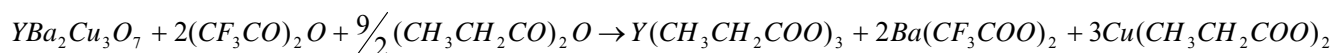


El primer pas que es va intentar va ser modificar la solució estàndard combinant anhídrid acètic i anhídrid trifluoroacètic (TFAA) en la estequiometria necessària per formar només el trifluoroacetat de bari, tal com mostra l'equació de dalt, i mantenint la resta de les condicions com en el cas estàndard. Es va optar pels acetats per ser els compostos orgànics no fluorats més similars al trifluoroacetats usats en la solució estàndard, esperant que aquesta similitud afavoreixi la reacció i no causi interferències químiques.

Al cap del temps de reacció, es va observar que la solució havia pres un color blavós (diferent del color verdós característic de la solució de trifluoroacetats, i segurament degut a la presència dels acetats) però que no es dissolia com en el cas estàndard, produint una suspensió col·loïdal. Aquest efecte pot ser degut a la menor solubilitat dels acetats en front dels trifluoroacetats, la qual cosa dificultaria la formació dels ions en dissolució.

Es va provar de repetir l'experiment amb una temperatura de reflux més elevada (60 °C), ja que el punt d'ebullició del acètic es més elevat, i per mirar d'augmentar la reactivitat dels compostos. Així i tot els resultats tampoc van ser favorables.

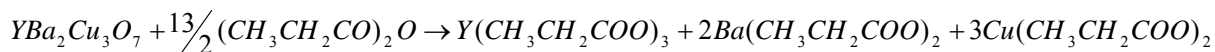
b) Solució estequiomètrica de anhídrid trifluoroacètic i anhídrid propiònic:



Un cop decidit que la barreja amb acetats no semblava viable, el següent pas va ser intentar canviar aquests reactius per altres en principi més solubles com poden ser els propionats. També es van realitzar els càlculs per tal d'afegir el TFAA necessari per obtenir només el trifluoroacetat de Ba.

En aquest cas la solució adquiria un color blau - turquesa, diferent a la d'acetats, i s'observava més transparent que aquesta. Així i tot, continuava havent presència de precipitats i es va optar per descartar aquesta opció.

c) Solució només de Propionats:



Es va suposar que la barreja de trifluoroacetats i propionats podria provocar interferències químiques, de forma que globalment la reactivitat encara fos menor.

Es va fer un últim intent utilitzant només propionats, però el resultat va ser el mateix que al apartat anterior.

2.3 – PROVES UTILITZANT SALS PRECURSORES

Un cop analitzat l'èxit dels casos anteriors, es va optar per buscar una alternativa que permetés fer els assaigs de forma més ràpida i senzilla per intentar minimitzar el temps perdut en la preparació i per evitar malgastar reactius.

Seguint aquest criteri, es va optar per preparar les dissolucions a partir de sals precursors comercials, en petits volums (entre 2 i 5 ml) i dissoltes en metanol, de forma que es poguessin obtenir directament per a realitzar la deposició.

La metodologia triada va ser pesar les sals seleccionades en un baló de 50 ml, afegir la quantitat requerida de metanol i posar el baló en un agitador magnètic, tapat amb un sèptum mantenint el interior en atmosfera d'Ar. Un cop dissoltes les sals, es poden filtrar directament a un vial proveït d'atmosfera inert, obtenint una solució llesta per a la deposició.

Es van seleccionar diferents sals metal·lorgàniques de Y, Ba i Cu, algunes d'elles fluorades, i es van barrejar de manera que el contingut de fluor total fos menor que a la solució estàndard. La primera sal a la que es va mirar d'eliminar el contingut en fluor va ser la sal de coure, que es la que més fluor aporta a la solució. De cara a estabilitzar aquestes solucions, es va afegir una amina per ajudar a la dissolució dels ions; en aquest cas es va usar la trietanolamina, el qual es un additiu de propietats i comportament conegut. [5], [6]

Totes les mostres realitzades es van calcular per obtenir una dissolució final de concentració 1,5 M i una estequiometria 1:2:3 de Y, Ba i Cu.

La majoria de les proves realitzades van presentar problemes de solubilitat, i només es van arribar a depositar quatre; a continuació es mostren les seves composicions:

SSP1	Trifluoroacetat de Y Trifluoroacetat de Ba Acetat de Cu
------	---

SSP5	Trifluoroacetat de Y Hexafluoroacetilacetona de Ba Acetat de Cu
------	---

SSP8	Acetat de Y Trifluoroacetat de Ba Acetat de Cu
------	--

SSP7	Acetat de Y Hexafluoroacetilacetona de Ba Acetat de Cu
------	--

De totes aquestes proves, els únics resultats fins ara comparables amb la dissolució estàndard són els corresponents a les mostres anomenades SSP5 i SSP7, les quals s'han pogut dipositar i créixer amb èxit i han donat resultats acceptables de corrent crítica, tenint en compte que es partia de precursors diferents utilitzant el tractament tèrmic estàndard i sense cap tipus d'optimització. Els resultats d'aquestes dues mostres es mostraran més endavant comparant-se amb els de la solució estàndard.

Respecte a les altres proves realitzades, tan sols es van poder pirolitzar dos mostres més:

- La mostra SSP1 es va poder diluir, però un cop pirolitzada es va observar que mostrava una superfície totalment granulada:

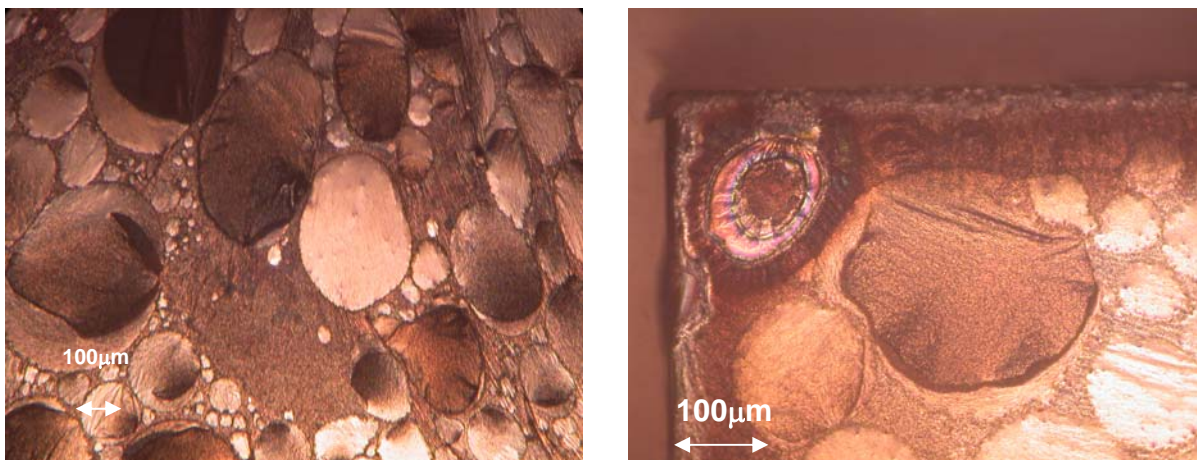


Figura 2.14: Superfície granulada de la mostra SSP1

- La mostra SSP8 també es va poder arribar a pirolitzar, però la superfície mostrava nombrosos defectes, com es pot observar a la figura 2.15.

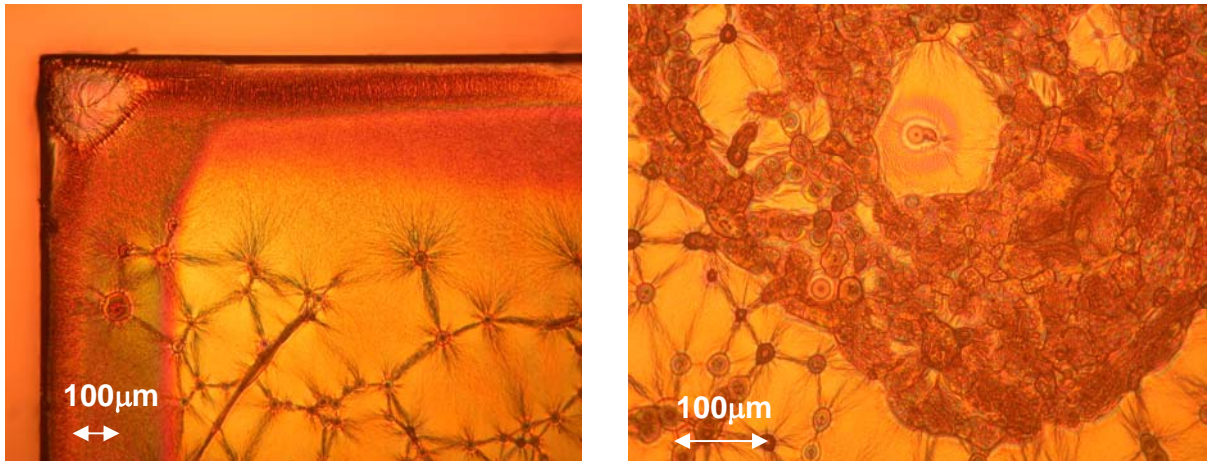


Figura 2.15: Superfície de la mostra SSP8

Cap d'aquestes dues mostres es va arribar a créixer.

Analitzant les possibles causes que poden haver provocat aquest resultat, s'observa que la principal diferència entre les solucions SSP1 i SSP8, i les SSP5 i SSP7 radica en la sal de bari utilitzada.

Això fa pensar que el $\text{Ba}(\text{TFA})_2$ comercial utilitzat podria contenir una certa quantitat d'aigua, i que aquesta sigui la causa de la presència d'inhomogeneïtats a la capa pirolitzada, tal i com s'ha esmentat abans sobre els seus efectes a la dissolució.

2.4 - RESULTATS: COMPARACIO ENTRE CAPES

Els resultats corresponents a les modificacions de la solució estàndard ja han estat esmentats abans.

A continuació s'exposarà la comparació entre els resultats experimentals obtinguts de la capa realitzada a partir de la solució estàndard de YBCO i els corresponents a les solucions SSP5 i SSP7.

- **Viscositat i angle de contacte:**

o Viscositat:

Mostra	Viscositat [Pa·s]
YBCO	0,003165
SSP5	0,004735
SSP7	0,004458

Els valors de viscositat del YBCO estàndard s'acostumen a trobar entre 3 i 4 mPa·s. Les mostres SSP5 i SSP7 tenen uns valors de viscositat lleugerament superiors als del YBCO estàndard, esperables degut a la major viscositat de la trietanolamina (aproximadament 0,69 Pa·s) afegida com a additiu.

o Angle de contacte:

Mostra	Theta [deg]
YBCO	14,5
SSP5	23,1
SSP7	21,8

Els resultats de la mesura de l'angle de contacte mostren uns valors de theta significativament superiors per al cas de les noves solucions respecte a la estàndard de YBCO, deguts segurament a la presència de la trietanolamina, tot i que també s'ha de tenir en compte la variació en la composició de les sals. Aquests valors més elevats indiquen una menor "mullabilitat" de la solució, que pot afectar a la homogeneïtat de la capa depositada i al seu gruix.

- **ICP:**

Els anàlisis d'ICP tan sols es van realitzar per a les solucions estàndards, ja que son anàlisis cars i costosos de realitzar, i que requereixen d'una certa quantitat de volum que en el cas de les solucions de sals precursors era massa elevat. En aquest cas s'ha realitzat l'assaig per a dos mostres de YBCO estàndard.

Mostra	Concentració		
	Y[ppm]	Ba[ppm]	Cu[ppm]
YBCO 6'	1,067 ± 0,007	3,638 ± 0,007	2,286 ± 0,03
YBCO 7	1,083 ± 0,007	3,276 ± 0,007	2,29 ± 0,03

A partir d'aquests valors i tenint en compte les dilucions realitzades, hem pogut obtenir la concentració en mols per litre i la estequiometria de la dissolució.

Mostra	Concentració			Relació estequiomètrica
	Y[M]	Ba[M]	Cu[M]	
YBCO 6'	0,240	0,531	0,720	1,00 : 2,21 : 3,00
YBCO 7	0,243	0,478	0,721	1,00 : 1,97 : 2,97

- **Microscopi òptic:**

· YBCO Estàndard:

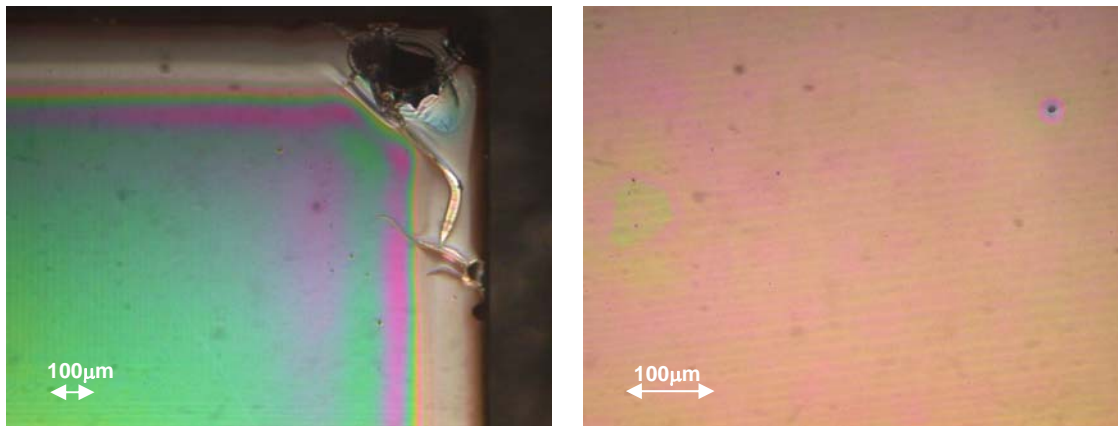


Figura 2.16: Superfície de la mostra pirolitzada de YBCO estàndard

En les fotografies corresponents a la capa estàndard, es pot comprovar la homogeneïtat de la superfície només interrompuda per alguns punts característics (també cal tenir en compte que algunes de les taques observables corresponen a brutícia present a l'objectiu). S'observa en els laterals de la capa uns canvis de color deguts a diferències d'alçada. Es normal que pel spin coating el gruix de la capa no sigui del tot homogeni, formant aquest relleu característic en els laterals i a les cantonades.

· SSP 5:

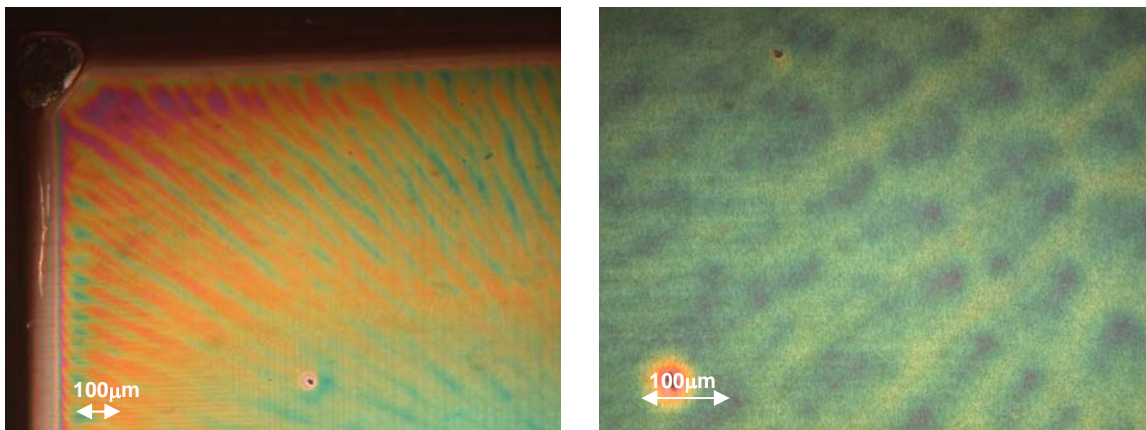


Figura 2.17: Superfície de la mostra pirolitzada de YBCO SSP5

En aquest cas, la deposició sembla molt diferent a l'anterior, destacant, la distribució de punts blaus al centre de la capa i a les cantonades al dipositar-se i que pot ser degut a que no ha mullat be el substrat, amb una distribució d'estries deguda a la força centrífuga del spin coating. Aquest tipus d'efecte sembla ser degut a algun tipus d'heterogeneïtat de la dissolució.

· SSP7:

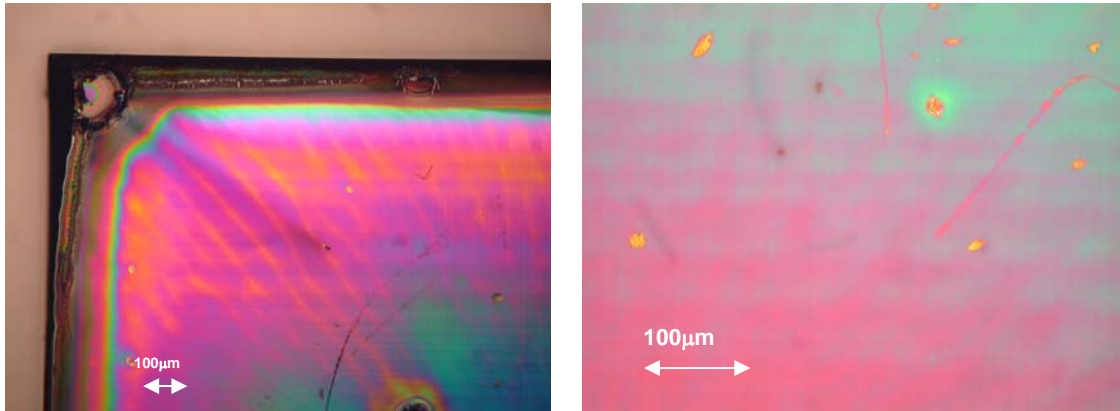


Figura 2.18: Superfície de la mostra pirolitzada de YBCO SSP7

En aquesta capa es pot destacar principalment una gradació de colors des del centre cap a les vores. Els canvis de color acostumen a ser deguts a diferències en el gruix de la capa.

- *Mesures de magnetització i corrent crítica*

YBCO estàndard (YBCO 6')

Gruix(μm)	$J_c(\text{A}/\text{cm}^2)5\text{k}$	$J_c(\text{A}/\text{cm}^2) 77\text{k}$	Ratio 5/77	M5c(EMU)	M77c(EMU)
0,180	3,34E+07	4,28E+06	7,8	1,07	0,137

YBCO estàndard (YBCO 7)

Gruix(μm)	$J_c(\text{A}/\text{cm}^2)5\text{k}$	$J_c(\text{A}/\text{cm}^2) 77\text{k}$	Ratio 5/77	M5c(EMU)	M77c(EMU)
0,275	2,880E+07	3,680E+06	7,8	1,41	0,18

Nota: Gruix no mesurat

SSP 5

Gruix(μm)	$J_c(\text{A}/\text{cm}^2)5\text{k}$	$J_c(\text{A}/\text{cm}^2) 77\text{k}$	Ratio 5/77	M5c(EMU)	M77c(EMU)
0,188	1,86E+07	2,06E+06	9,0	0,62	0,069

SSP7

Gruix(μm)	Jc(A/cm ²)5k	Jc(A/cm ²) 77k	Ràtio 5/77	M5c(EMU)	M77c(EMU)
0,275	1,39E+07	1,52E+06	9,2	0,68	0,074

Nota: Gruix no mesurat

Tant en el cas de la mostra YBCO 7 com per a la SSP7, els gruixos no han estat mesurats i per això no es poden comparar directament amb les altres dos. En aquests casos s'ha agafat un gruix estimat de 0,275 μm com a valor arbitrari. Així i tot, es pot observar que els valors de magnetització són més elevats que els de les respectives mostres anàlegs, la qual cosa vol dir que per a un gruix similar la corrent crítica seria superior.

En aquestes taules es mostra el Ràtio 5/77, que es el quocient entre la magnetització a 5K i 77K. Un ràtio més gran de 10 indicaria que la mostra es troba mal oxigenada i que cal fer una reoxigenació.

Les deposicions s'han repetit un mínim de dos cops per cada mostra. S'han agafat els valors més elevats de cada una.

- SEM

· YBCO estàndard (YBCO 6')

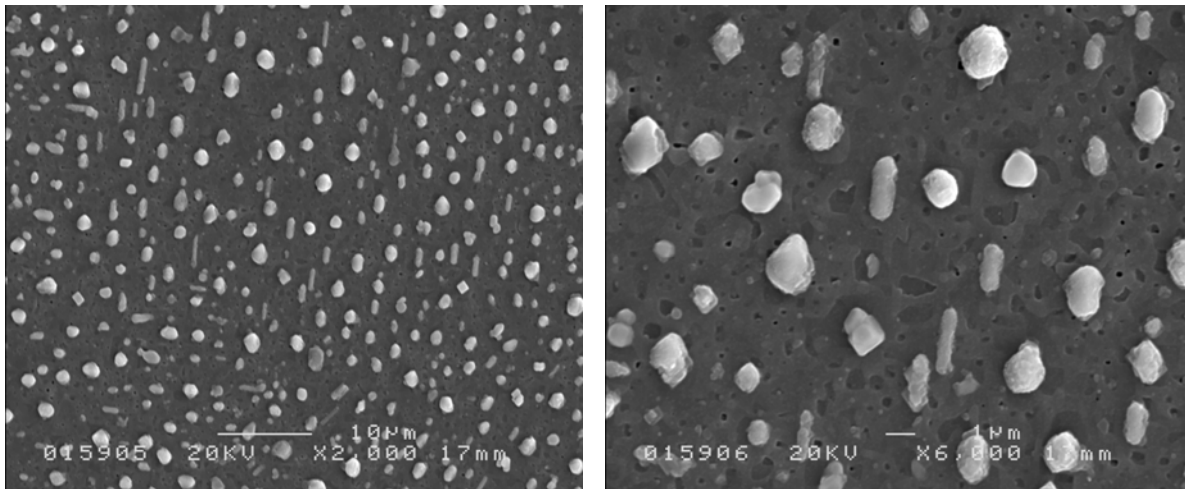


Figura 2.19: Imatges per SEM de la superfície de la mostra crescuda de YBCO estàndard

En aquest cas, corresponent a una capa d'YBCO estàndard amb un cert excés de Ba, es pot observar la presència de precipitats distribuïts quasi homogèniament sobre la superfície. Es poden distingir dos tipus de precipitats, uns més arrodonits i altres de forma allargada.

Per tal de conèixer la composició dels precipitats i si hi ha alguna diferència entre els dos, es va fer un EDX a sobre de cada tipus de precipitat i sobre una zona neta d'aquests per poder comparar. El EDX permet una quantificació aproximada, tot i que els valors obtinguts a continuació diferien tan poc (entorn el 0,5 %) que no permeten fer un judici definitiu.

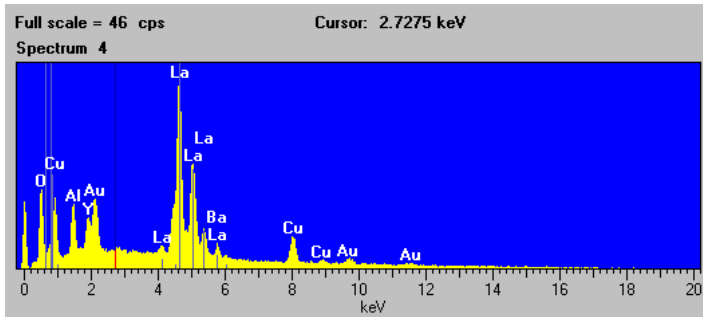


Figura 2.20: Anàlisi EDX sobre una superfície lliure de precipitats

A la figura 2.20 es poden observar els pics corresponents al Y, Ba, Cu i O. També s'aprecien pics corresponents al alumini i al lantà i que pertanyen al substrat, ja que l'anàlisi per EDX mostra una certa profunditat dins la capa. A més, també s'observen pics corresponents al Au; això es degut a que es va donar el cas que es va haver de fer l'anàlisi per SEM després de l'assaig de perfilometria, i el substrat de LAO va quedar al descobert. Com per utilitzar un SEM la mostra ha de ser conductora, aquesta es va haver de recobrir amb una capa de Au, que es el causant d'aquests pics, però que no interfereix sobre els pics del YBCO.

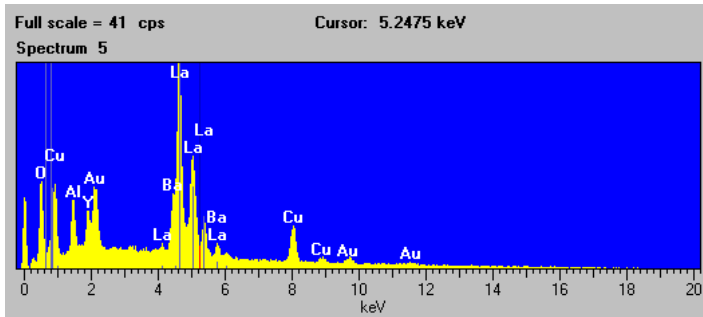


Figura 2.21: Anàlisi EDX sobre una illa

La figura 2.21 mostra que es molt semblant a la composició de la superfície, però sembla que hi ha una mica més de presència de coure, tot i que res destacable.

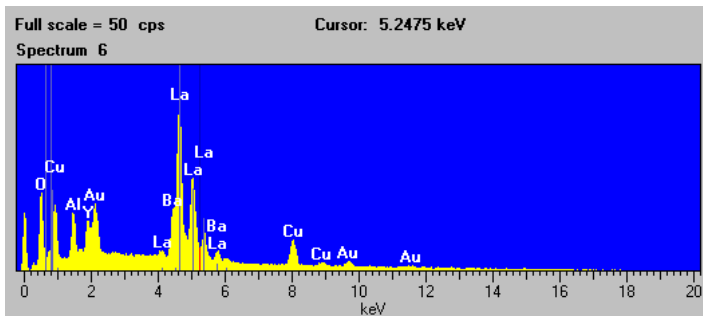


Figura 2.22: Anàlisi EDX sobre un precipitat allargat

En aquest cas tampoc es poden apreciar grans diferències amb les anteriors. Tan sols una mica més de Y i Ba, però continua sent poc significatiu.

· YBCO estàndard (YBCO 7)

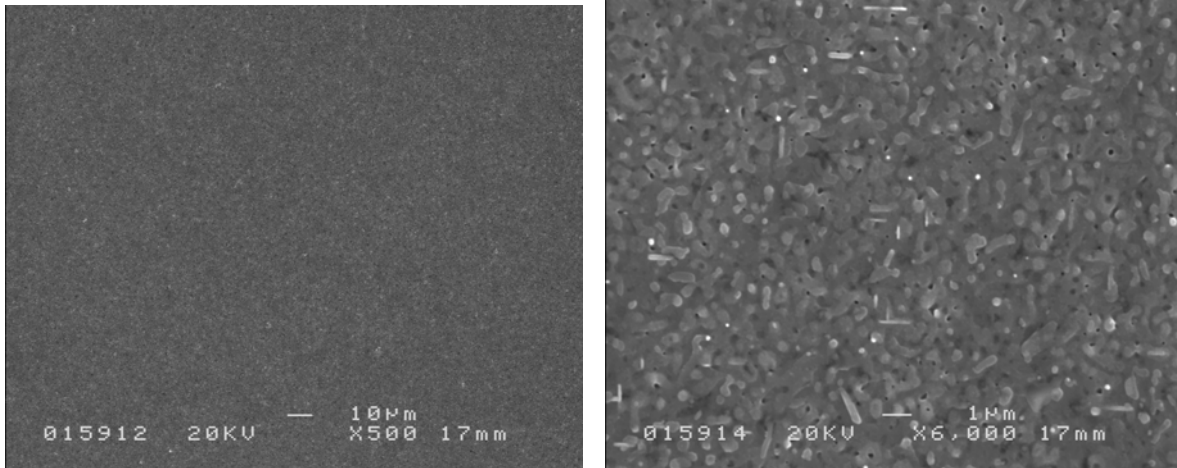


Figura 2.23: Imatges per SEM de la superfície d'altre mostra crescuda de YBCO estàndard

Aquesta es una altra capa estàndard d'YBCO que es va poder realitzar i que va donar bons resultats. Es pot advertir que la superfície de la capa es molt més homogènia i llisa, sense precipitats destacades ni heterogeneïtats importants. Es pot observar la porositat de la capa, que afavoreix la incorporació d'oxigen al interior i afavoreix el canvi de fase del YBCO.

· SSP5:

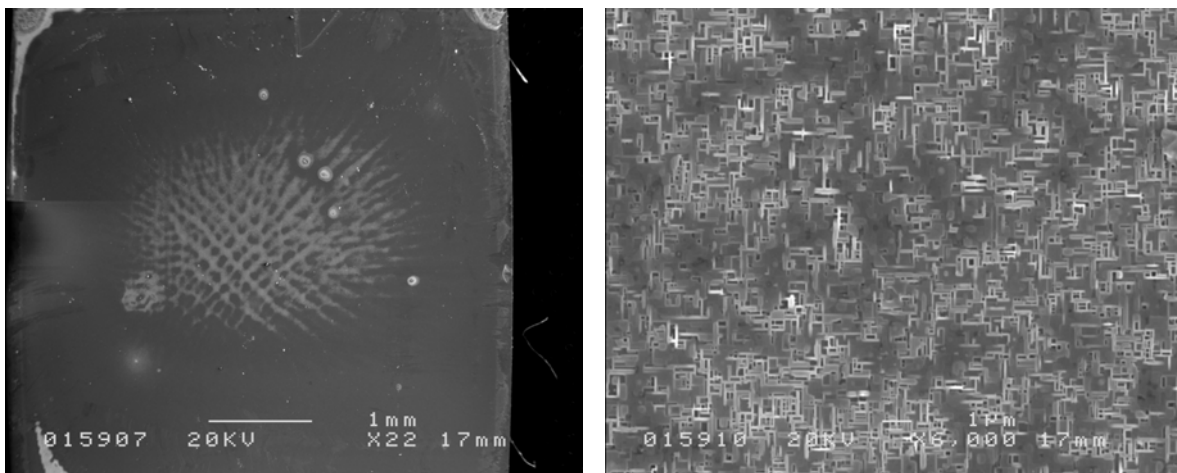


Figura 2.24: Imatges per SEM de la superfície de la mostra crescuda de YBCO SSP5

En aquest cas destaca la presència al centre de la capa una zona amb nombrosos plans *ab*, que presenten aquesta forma característica. Aquest tipus de plans creixen paral·lels als eixos *a* o *b*, definits pel substrat.

· SSP 7:

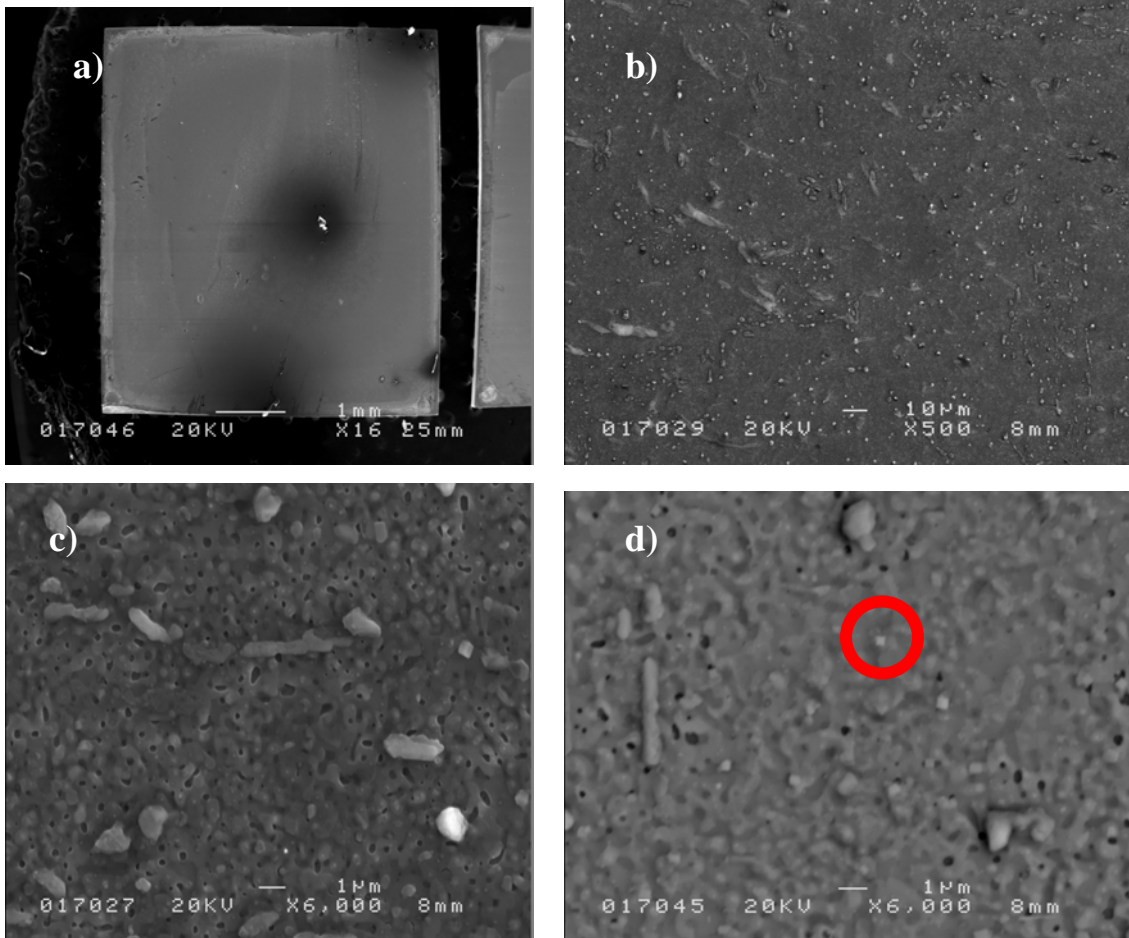


Figura 2.25: Imatges per SEM de la superfície de la mostra crescuda de YBCO SSP7

Una imatge general de la superfície d'aquesta mostra – imatge a)- demostra la presència d'una inclusió cap al centre de la mostra (potser una partícula de pols o similar) que ha deformat part de la superfície en una zona relativament ampla – imatge b)-. Així i tot, no es considera una zona representativa de la superfície i per tant les següents fotografies es realitzaran fora d'aquesta àrea.

La microfotografia c) a 6000 augments reflecteix la heterogeneïtat de la superfície, on són presents nombroses illes o segregacions. Per tal de verificar si son degudes a canvis en la composició es va realitzar un anàlisi per electrons retrodispersats –imatge d)- que mostra que la superfície es poc porosa i bastant uniforme. Així i tot, es poden apreciar petites heterogeneïtats en forma de cubs o quadrats (cercle vermell) que semblen mostrar una composició diferent. A sobre d’una d’aquestes segregacions es va realitzar un anàlisi per EDX, que es va comparar amb un altre realitzat sobre una àrea general:

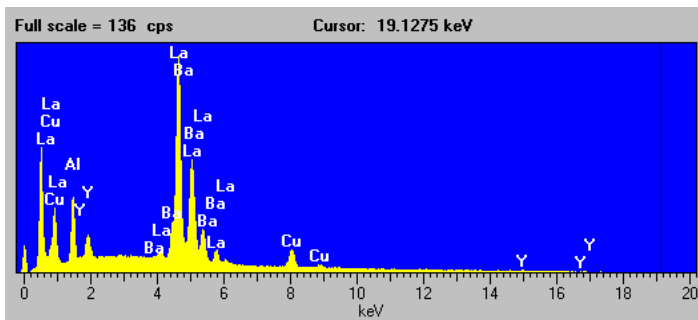


Figura 2.26: Anàlisi EDX sobre la superfície

Anàlisi realitzat sobre una zona general de la superfície de la capa. Es pot observar la presència de pics similar al cas de la mostra estàndard, tot i que en aquest cas no va fer falta usar or per recobrir la capa i per això no apareixen aquests pics.

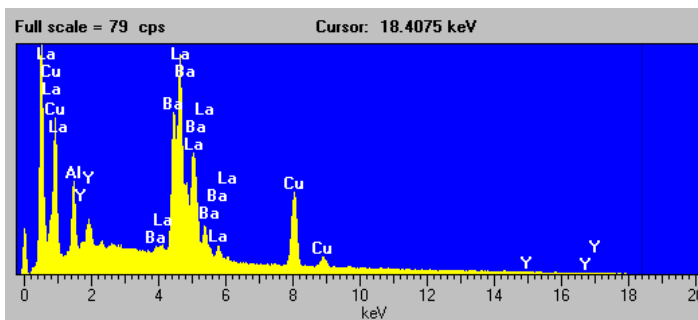


Figura 2.27: Anàlisi EDX sobre un “cub”

En aquesta gràfica es representen els pics de difracció que es van realitzar focalitzant el feix d’electrons sobre uns de les heterogeneïtats en forma de cub que l’anàlisi d’electrons retrodispersats va identificar com a zona de diferent composició.

Sembla observar-se la presència d'un excés de Cu i potser de Ba, la qual cosa demostra que son els elements presents de forma majoritària en aquests "cubs".

- **DRX**

· **YBCO estàndard:**

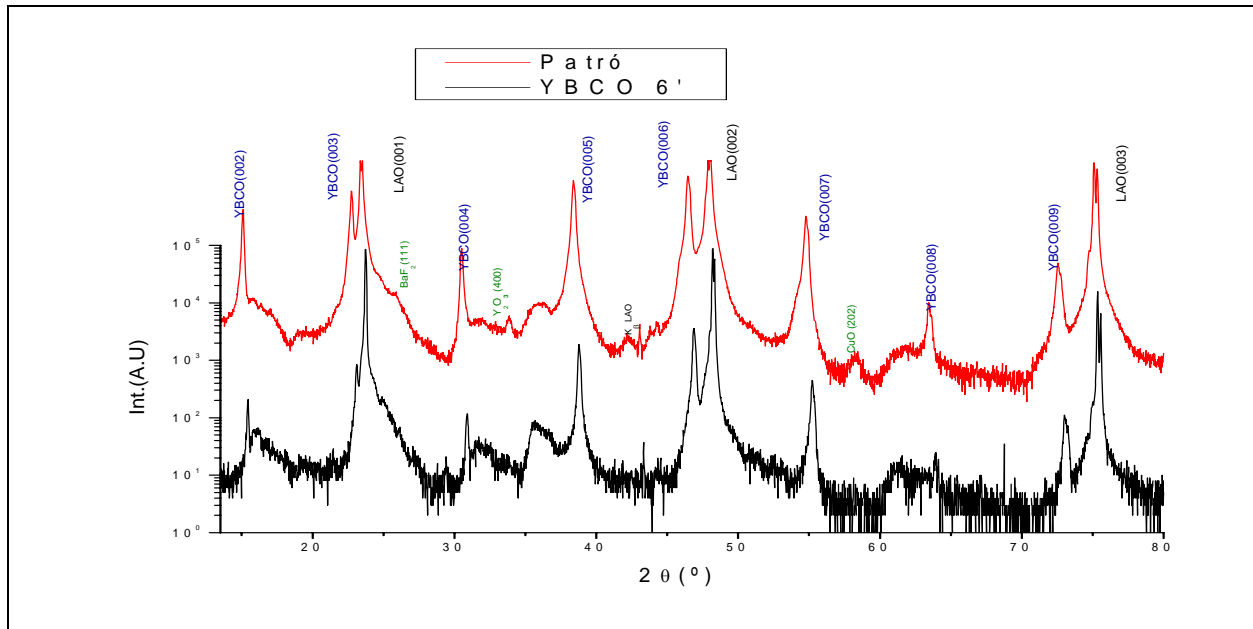


Figura 2.28: Espectre de difracció on es comparen els pics de la mostra (negre) amb un patró de referència indexat (vermell)

L'espectre esta agafat en uns valors de 2θ de entre 10° i 80° que es l'interval on apareixen la majoria dels pics del YBCO.

S'ha utilitzat un patró que identifica els pics més importants per poder comparar millor amb el resultat experimental.

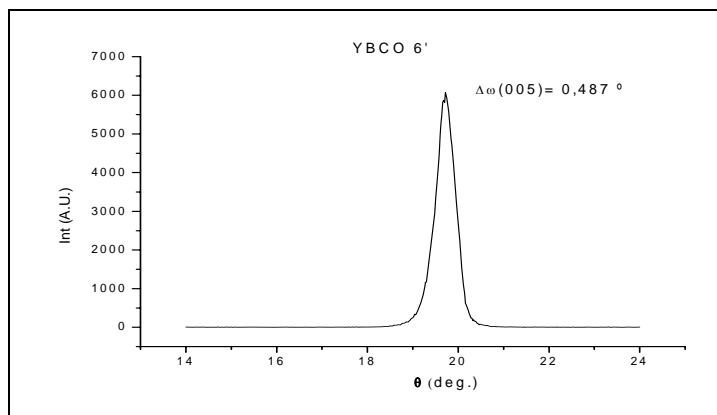


Figura 2.29: Escombrat en ω (Rocking curve)

La rocking curve de la figura 2.29 es realitza a $2\theta = 38,5^\circ$ i correspon al pla (005), que es el pic concret que dona més informació sobre la qualitat de la capa. Llavors es busca el gruix a mitja alçada del pic, i el seu valor ens dona una idea de lo ben texturada que està la capa i si hi ha orientació fora del pla de la capa texturada. Els valors normals oscil·len entre 0,5 i 1, i quan més estret sigui el pic millor.

Gadds

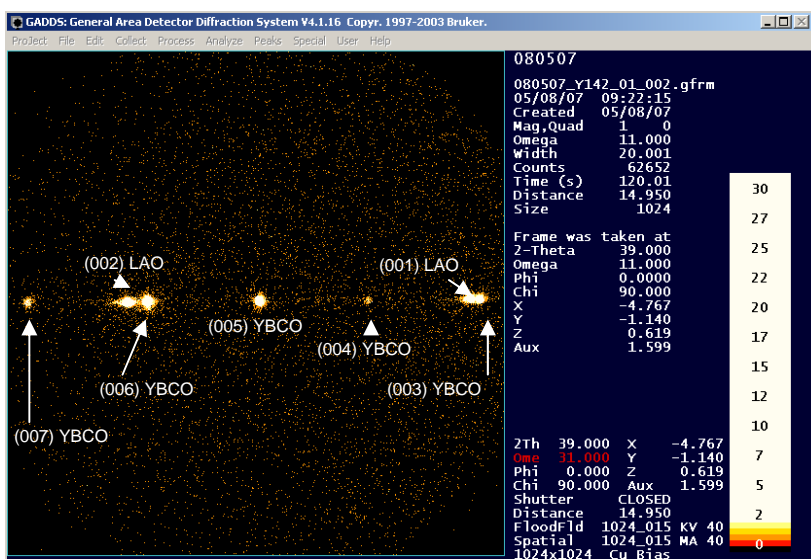


Figura 2.30: Imatge de GADDS, amb els índex tabulats per a cada reflexió.

La figura 2.30 per a uns valors de $\theta - 2\theta$ de 24 a 54 graus (sense filtre de Ni)

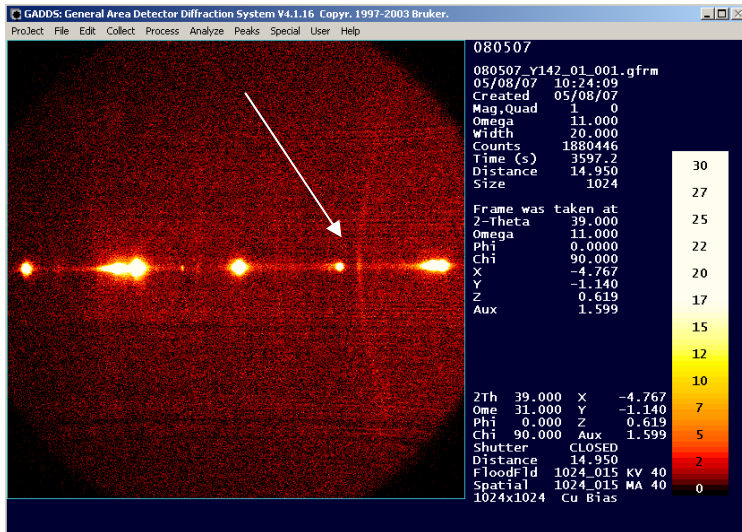


Figura 2.31: Imatge de GADDS on es poden apreciar les desorientacions de la capa
 En aquesta mostra surt a $2\theta = 29$ una fase no orientada, es comença a veure el con.

Mirant les taules dels índex de miller tabulats per a diverses substàncies possibles, sembla que aquesta fase a $2\theta = 29$ correspondria a l'òxid de itri, el qual es una fase precursora i voldria dir que no ha evolucionat en la formació del YBCO.

· SSP5:

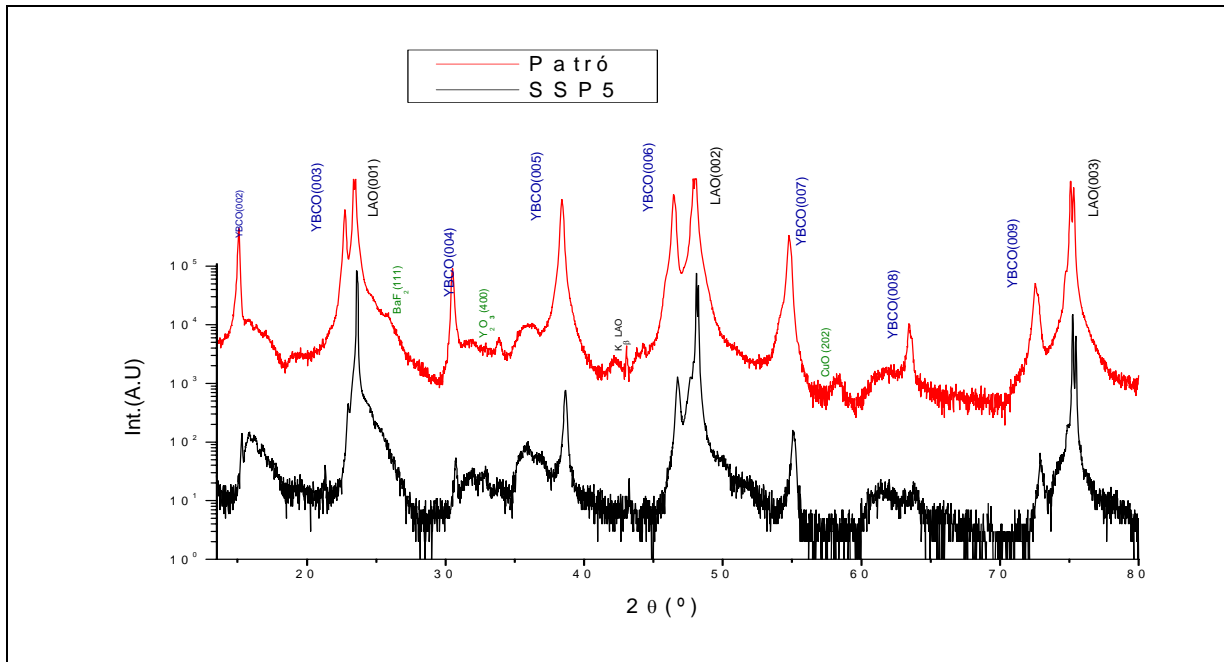


Figura 2.32: Espectre de difracció on es comparen els pics de la mostra (negre) amb un patró de referència indexat (vermell)

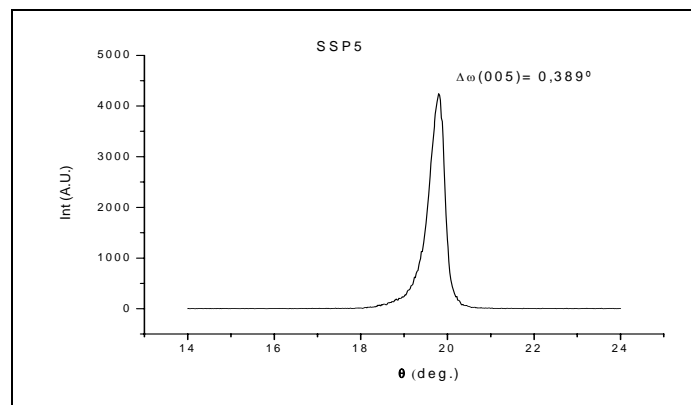


Figura 2.33: Escombrat en ω (Rocking curve)

L'amplada a mitja alçada es menor que en el cas anterior, la qual cosa significa que la qualitat de la capa es major.

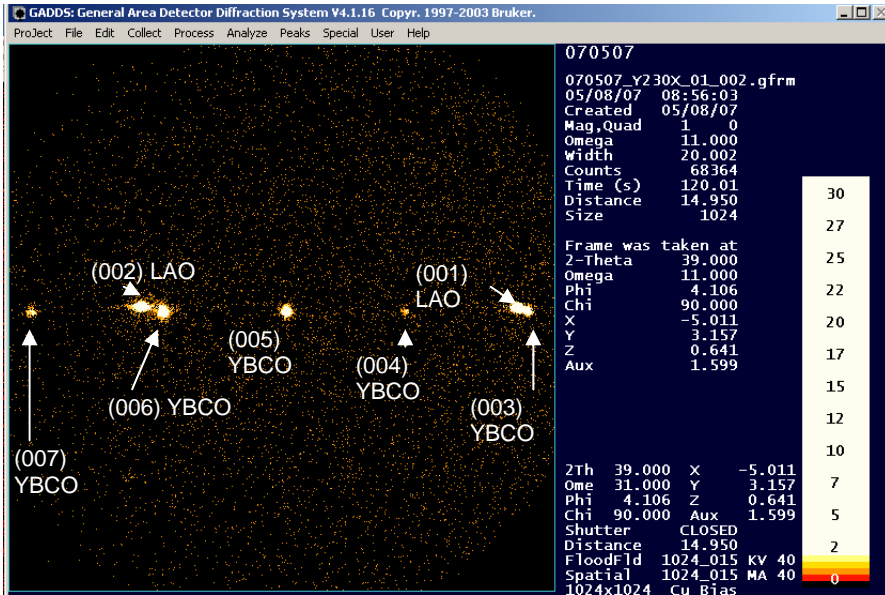


Figura 2.34: Imatge de GADDS amb les indexacions de cada reflexió, en un Th-2th de 24 a 54 graus (sense filtre de Ni)

Anàlisi realitzat durant 120 segons, es poden veure bé les reflexions de cada material

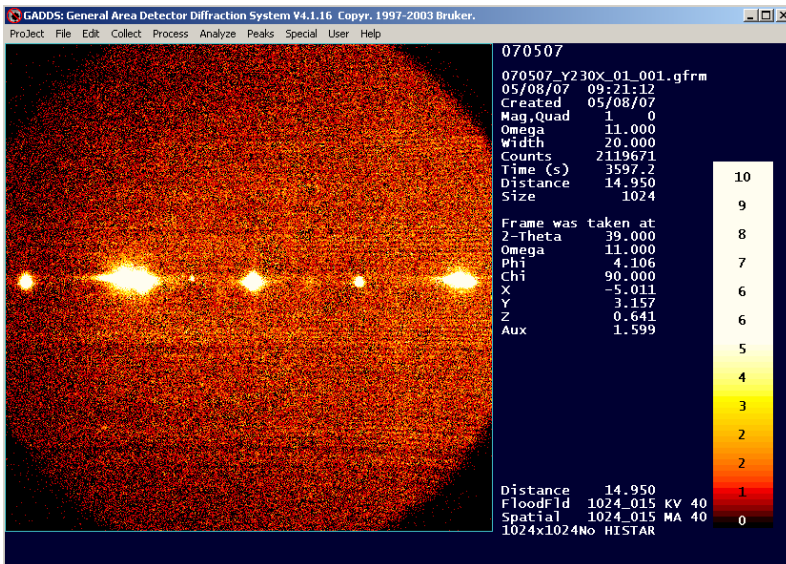


Figura 2.35: Imatge de GADDS on es pot apreciar la orientació de la capa

Amb les mateixes condicions però durant una hora, així es pot veure si surt material desorientat; en aquest cas no n'hi ha.

· SSP7:

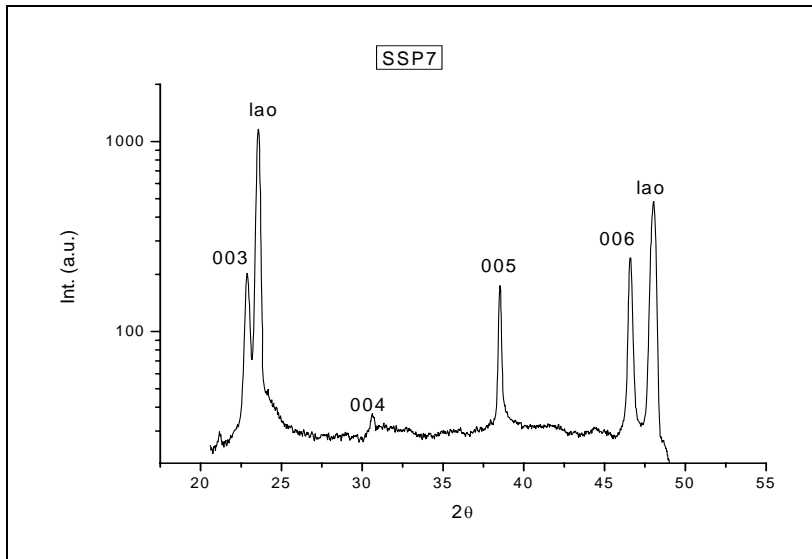


Figura 2.36: Espectre de difracció on es poden apreciar els pics indexats de cada reflexió

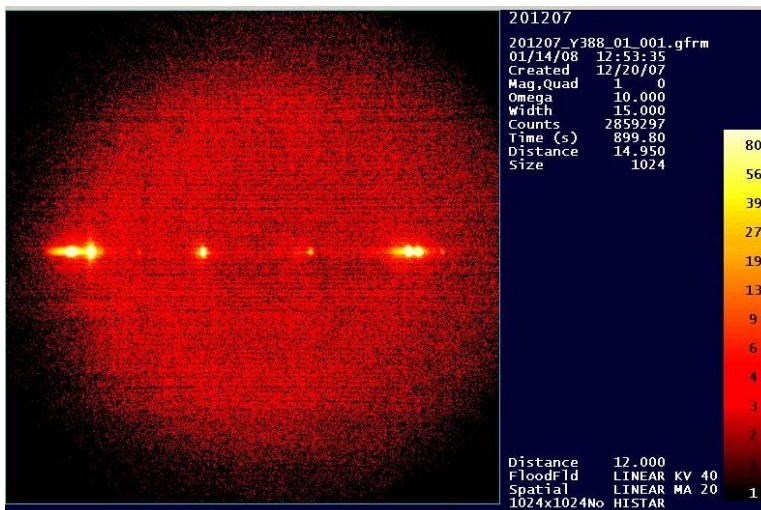


Figura 2.37: Imatge de GADDS on es pot apreciar la texturació de la capa

Per a la mostra SSP7, tant l'espectre de difracció com l'anàlisi per GADDS mostren una bona texturació de la capa i l'absència de fases secundàries.

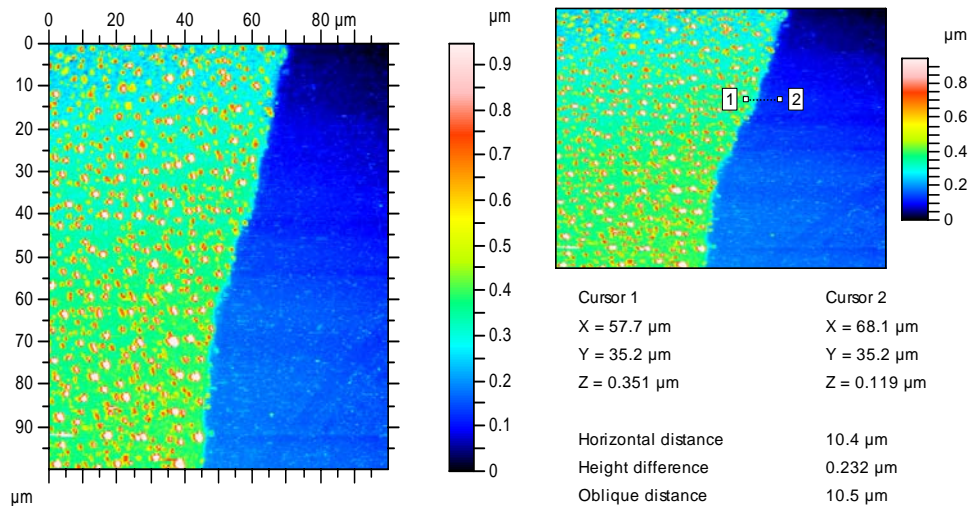
- **Perfilometria:**

A continuació es mostren les imatges obtingudes amb el Nanopics NPX200 per a l'assaig de perfilometria. La primera figura correspon a una representació general de l'àrea escanejada, on es pot diferenciar clarament la part corresponent a la capa d'YBCO i la corresponent al substrat.

Seguidament es realitzen diferents tractaments amb el programa informàtic Mountains per tal d'obtenir el perfil de la zona seleccionada que mostri el desnivell entre la capa i el substrat.

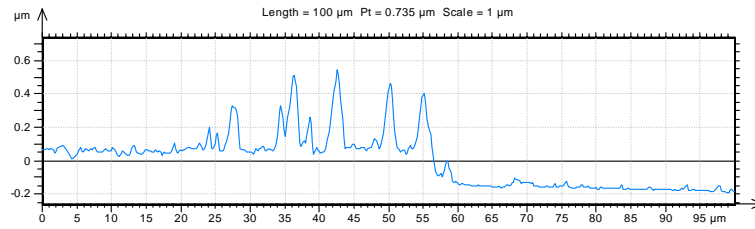
Hi ha diverses operacions informàtiques que permeten extreure un valor de l'alçada, a continuació es mostraran les usades i que permeten fer-se una idea de l'alçada real.

· YBCO estàndard:



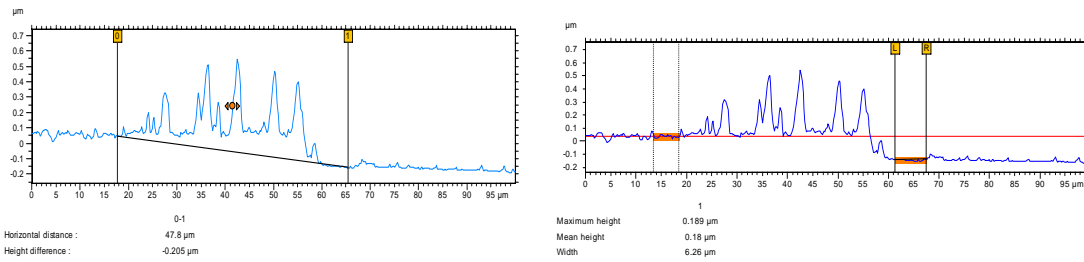
La imatge superior es una representació de l'àrea rastrejada pel picoscan, on es pot apreciar el desnivell entre la superfície de la capa depositada (verd) i la superfície del substrat (blau). També permet fer una aproximació qualitativa de la superfície de la capa, on es pot apreciar la presència de gran quantitat de illes, que es van poder observar a les

imatges del SEM. L'anàlisi d'alçada es realitza en un perfil seleccionat per l'usuari entre 2 punts d'alçada diferent entre la superfície dipositada i el substrat atacat:



Imatge. Perfil seleccionat que mostra el desnivell, així com pics corresponents a les illes.

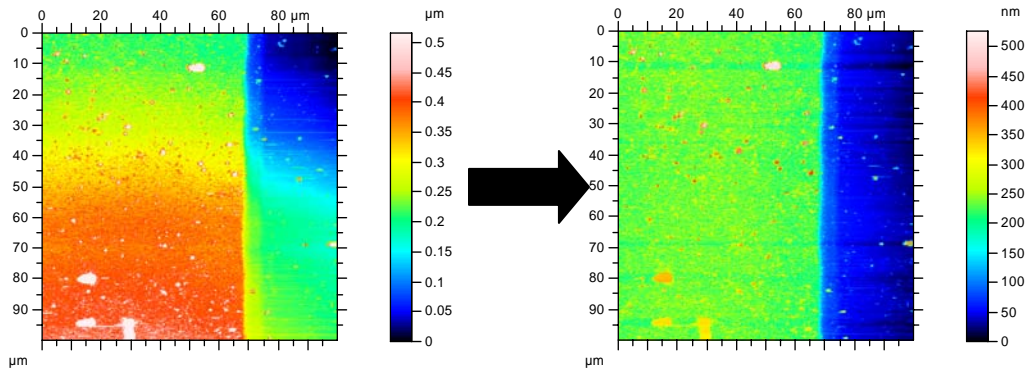
Hi ha diverses opcions de software que faciliten l'anàlisi d'alçada, com les mostrades a continuació:



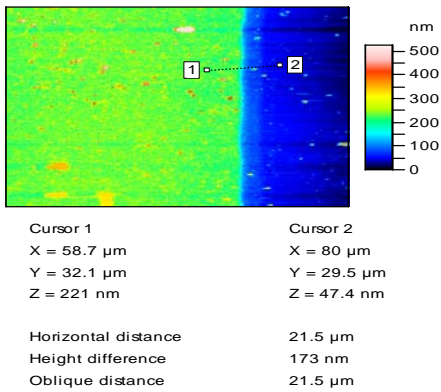
El gruix agafat es de 180 nm.

· SSP5:

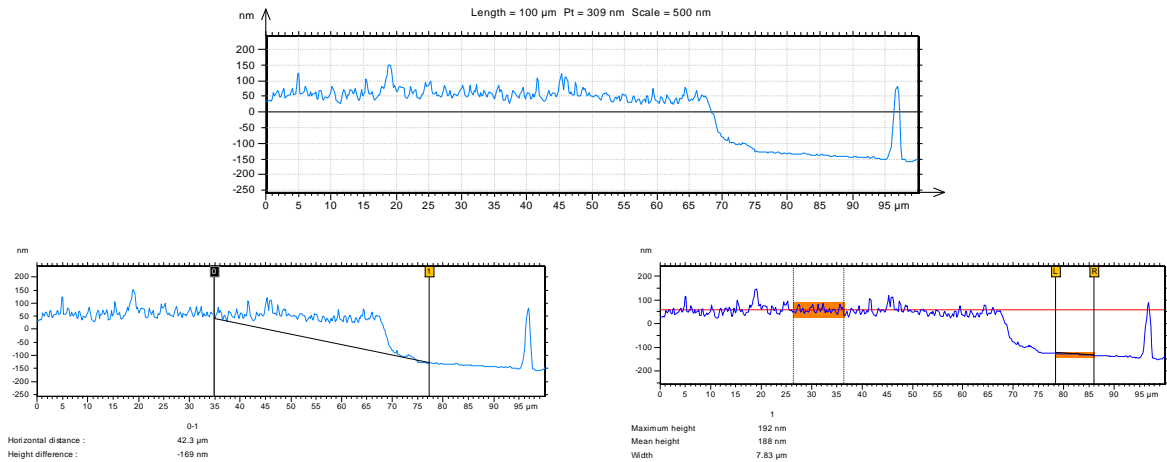
En aquest cas la primera imatge agafada no estava ben presa, ja que la mostra devia estar inclinada. Es va haver de fer una correcció informàtica per tal d'homogeneïtzar les alçades.



Un cop realitzada la correcció, ja es va poder fer l'anàlisi de perfil entre dos punts seleccionats:



En aquest cas es pot apreciar que la superfície es molt més homogènia que en el cas anterior, en el sentit que hi ha molt poques illes, tot i la presència d'algunes zones d'alts desnivells.



El gruix agafat per a aquesta mostra es de 188 nm.

A la mostra SSP7 no s'ha pogut mesurar l'alçada ja que el Picoscan va quedar fora de servei.

3. - CONCLUSIONS

A continuació s'enumeren les conclusions finals del projecte.

3.1 - OBJECTIUS ASSOLITS I NO ASSOLITS

L'objectiu inicial del projecte era la disminució en la quantitat de fluor en la solució precursora necessària per a l'elaboració de la capa superconductora d'YBCO; aquest objectiu s'ha assolit parcialment. Així, s'ha pogut créixer amb èxit una capa superconductora partint d'uns precursors i d'un procediment diferent al estàndard, i amb una quantitat global de fluor inferior a aquest.

3.2 - DISMINUCIO DE LA QUANTITAT DE FLUOR A PARTIR DE LA VARIACIÓ DE LES SALS PRECURSORES

Després de nombrosos intents i diverses modificacions del mètode original es van poder obtenir varies solucions que presentaven una quantitat de fluor inferior a la corresponent al mètode estàndard. De totes aquestes solucions es van poder arribar a créixer amb èxit un parell, suficients com a establir un punt de partida. Per això, en aquests moments els únics resultats comparables son entre la solució estàndard anhidre de trifluoroacetats i la formada per trifluoroacetat (o acetat) de itri, hexafluoroacetilacetonat de bari i acetat de coure. Tot i que els resultats de la primera son evidentment millors al correspondre a un procés totalment estandarditzat i optimitzat al llarg dels anys, els resultats de les altres no son menyspreables i tenen el mèrit de que no han requerit cap modificació del procediment prèviament establert per a la solució estàndard.

Així, comparant el contingut de fluor entre la solució estàndard i la SSP5, tenint en compte la relació següent:



per a la solució estàndard de TFA, considerem la quantitat d'àtoms de fluor (39) com a un 100%. Mentre a la solució SSP5 en principi haurien 33 àtoms de fluor (corresponent a una reducció d'un 16% en la quantitat de fluor). En el cas de la SSP7, el contingut en fluor baixa fins a 24 (un 38,5% menys de F), i s'ha obtingut un valor de magnetització major, fet que, encara lluny del nostre objectiu, es un bon resultat i permet fer de partida cap a la recerca de noves solucions igual d'efectives i menys contaminants, evitant els efectes nocius que es poden derivar de la utilització de fluor [7].

3.3 - CARACTERISTIQUES DEL NOU PROCÉS

Avantatges:

- Reducció en l'impacte ambiental a l'hora de preparar les solucions, al permetre la disminució en la quantitat de fluor del medi, tant per l'estalvi en la utilització de reactius fluorats, com en les pròpies sals precursoras utilitzades. A més ens estalviem un pas intermedi de la preparació de la solució, l'atac de les sals en el reflux, on podem estalviar-nos el consum d'aigua de la recirculació, l'energia consumida per l'agitador, i els diversos dissolvents i reactius utilitzats.
- Mètode més simple i ràpid de preparar les solucions; al mètode estàndard es necessiten uns quatre dies abans de fer la redissolució en metanol, mentre per aquest sistema es pot realitzar unes hores abans de la deposició.
- Viabilitat en l'experimentació amb altres sals precursoras.

Desavantatges:

- Control de la humitat més difícil.
- Procés encara per optimitzar (rampes adequades, temperatura de descomposició de les noves sals, etc)
- No hi ha un control directe sobre la puresa de les sals i la qualitat de la solució.
- Necessitat de deshidratació d'algunes de les sals comercials.

A nivell econòmic, tal com es mostra als annexes, el preu de cada capa prima es molt similar, però sí que el cost de la solució precursora es unes quatre vegades més elevat.

4. - REFERÈNCIES

[1] http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/064/htm/sec_8.htm

[2] N Roma, S Morlens, S Ricart, K Zalamova, JMMoreto, A Pomar, T Puig and X Obradors, *Supercond. Sci. Technol.* **19** (2006) 521–527

[3] O Castaño Linares, *Preparación y estudio de capas superconductoras de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ obtenidas por SOL-GEL* (2002)

[4] K Zalamova, *Calcination of Trifluoroacetate precursors for chemical solution $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ film growth* (2006)

[5] X M Cui, B W Tao, Z Tian, J Xiong, X Z Liu and Y R Li, *Supercond. Sci. Technol.* **19** L13-L15 (2006)

[6] V T Yilmaz, Y Topcu, A Karadag, *Thermochimica Acta* **383** (2002) 129-135

[7] <http://www2.udec.cl/OFEM/remedica/VOL2/fluor/fluor.htm>

5. - ANNEXES

Costos monocapa

YBCO Estàndard

Etapa	Matèria primera	Cost
Solució (50 ml)		
	YBCO comercial	69,14
	TFAA	12,25
	TFAH	19,9
	Acetona	0,55
	Ar (2 litres)	0,018
	MeOH anhidre	1,75
Total		103,61
Total deposició (14 μ l)		0,029
Piròlisi		
	Substrat LAO tractat	8,84
	O ₂	0,14
Total		8,98
Creixement		
	N ₂	2,68
	O ₂	2,87
Total		5,55
Cost total capa		14,57

SSP 5

Etapa	Matèria primera	Cost €
Solució (50 ml)		
	Y(TFA)3	24,13
	Ba(Hexafloroacetilacetona)2	355,5
	Cu(Oac)2	101
	Trietanolamina	0,54
	Ar (1 litre)	0,009
	MeOH anhidre	1,4
Total		482,58
Total deposició (14µl)		0,14
Piròlisi		
	Substrat LAO tractat	8,84
	O2	0,14
Total		8,98
Creixement		
	N2	2,68
	O2	2,87
Total		5,55
Cost total capa		14,68

SSP 7

Etapa	Matèria primera	Cost €
Solució (50 ml)		
	Y(OAc)3	3,89
	Ba(Hexafloroacetilacetona)2	355,5
	Cu(Oac)2	101
	Trietanolamina	0,54
	Ar (1 litre)	0,009
	MeOH anhidre	1,4
Total		462,34
Total deposició (14µl)		0,13
Piròlisi		
	Substrat LAO tractat	8,84
	O2	0,14
Total		8,98
Creixement		
	N2	2,68
	O2	2,87
Total		5,55
Cost total capa		14,67

XAVIER PALMER PARICIO

L'objectiu d'aquest projecte es la obtenció de capes primes superconductores de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ mitjançant el procés de descomposició metal·lorgànica, a partir de la combinació de sals precursors amb un contingut en fluor inferior a l'estàndard utilitzat pel grup de superconductivitat de l'ICMAB, així com l'estudi i caracterització d'aquestes capes mitjançant les tècniques utilitzades pel mateix grup.

Per tal de poder analitzar els resultats, es realitzarà una comparació entre aquesta capa obtinguda a partir de la nova solució i una altra desenvolupada pel mètode estàndard.

Sobre aquestes dues mostres es realitzaran tots els assaigs necessaris per tal d'obtenir les seves propietats físiques i químiques per tal d'analitzar la qualitat de la capa i avaluar la viabilitat de la nova solució.