

**Ingeniería de Materiales.**

**Proyecto Final de Carrera:**

Obtención de capas finas y/o dibujos de  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  sobre sustrato de  $\text{LaAlO}_3$  mediante la deposición de disoluciones metalorgánicas precursoras (MOCSD) utilizando la técnica de Ink Jet Printing.

**Alumno: M<sup>a</sup> de la Sierra Arjona**

**Tutores: Dr. Xavier Granados y Dra. Susana Ricart.**

El Dr. **Xavier Granados** y la Dra. **Susana Ricart**, investigadores del CSIC en el Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona,

CERTIFICAN

que **Mª de la Sierra Arjona**, licenciada en Ciencias Químicas, ha realizado bajo nuestra dirección el trabajo que lleva como título,

**“Obtención de capas finas y/o dibujos de  $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$  sobre sustrato de  $\text{LaAlO}_3$  mediante la deposición de disoluciones metalorgánicas precursoras (MOCSD) utilizando la técnica de Ink Jet Printing”.**

como Proyecto Final de la Carrera de Ingeniería de Materiales realizada en la Universidad Autónoma de Barcelona.

Y para que así conste, firman el presente certificado.

**Dr. Xavier Granados**

**Dra. Susana Ricart**

Bellaterra, 10 de Septiembre de 2010.

# Índice.

Capítulo 0: Motivación y objetivo.

Capítulo 1: Introducción.

- 1.1.- Estructura y propiedades de las Perovskitas.
  - 1.1.1.- Interacción de Doble Intercambio y Magnetorresistencia.
  - 1.1.2. Diagrama de fases.
- 1.2.- Métodos de producción de capas cerámicas.

Capítulo 2: Técnicas experimentales.

- 2.1.- Ink Jet Printing.
- 2.2.- Caracterización de las disoluciones.
  - 2.2.1.- Medida de la densidad.
  - 2.2.2.- Medida del ángulo de contacto y tensión superficial.
  - 2.2.3.- Medida de viscosidad.
- 2.3.- Caracterización de superficies.
  - 2.3.1.- Microscopía óptica.
  - 2.3.2.- Microscopía electrónica de rastreo (SEM).
  - 2.3.3.- Difracción de rayos X (GADDS).
  - 2.3.4.- Microscopía de fuerzas atómicas (AFM).
  - 2.3.5. Caracterización magnética.

Capítulo 3: Estudio Previo.

- 3.1.- Disoluciones basadas en Nitratos.
  - 3.1.1.- Obtención de la disolución.
  - 3.1.2.- Resultados de las pruebas realizadas.
- 3.2.- Disoluciones basadas en Propionatos.
  - 3.2.1.- Obtención de la disolución.
  - 3.2.2.- Impresión de la disolución y resultados.
- 3.3.- Disoluciones basadas en acetatos y nitratos.
  - 3.3.1.- Obtención de la disolución.
  - 3.3.2.- Tratamiento térmico.
  - 3.3.3.- Impresión de la disolución y resultados.
- 3.4.- Disoluciones basadas en acetatos.
  - 3.4.1.- Obtención de la disolución.
  - 3.4.2.- Pruebas y resultados.

Capítulo 4: Desarrollo de las disoluciones basadas en acetatos.

- 4.1.- Disolución LSMO15.

- 4.2.- Disoluciones LSMO15 con Tritón X-100.
- 4.3.- Tratamiento térmico.
- 4.4.- Impresión de la disolución LSMO15T1.
  - 4.4.1.- Muestra 1. 20x20.
  - 4.4.2.- Muestra 2. 23x23.
  - 4.4.3.- Muestra 3. 26x26.
- 4.5.- Cálculo del espesor del recubrimiento.
- 4.6.- Reducción del espesor del recubrimiento.
  - 4.6.1.- Prueba I.
  - 4.6.2.- Prueba II.
- 4.7.- Aumento de la viscosidad.
  - 4.7.1.- Impresión de líneas (tracks).
  - 4.7.2.- Impresión de la disolución 3.
  - 4.7.3.- Impresión de una disolución sin etanol.
  - 4.7.4.- Impresión de una disolución con un alcohol de cadena más larga (Butanol).

Capítulo 5: Conclusiones.

Capítulo 6: Presupuesto.

Capítulo 7: Bibliografía.

# Capítulo 0.

## Motivación y objetivo.

El descubrimiento de la magnetorresistencia gigante en el grupo de las perovskitas, concretamente en los óxidos mixtos de manganeso y lantano dopados con Sr o Ca, abrió la puerta a la realización de sensores magnetorresistivos cuya simplicidad, sobre todo en la electrónica de soporte, los hace particularmente atractivos.

La facilidad de fabricación mediante tecnologías de capa gruesa, como es el caso de la serigrafía que utiliza pastas con cargas de manganita de lantano-estroncio, permite la integración en el mismo circuito del sensor i la electrónica básica.

La eclosión, sin embargo, de tecnologías más flexibles que permiten el recubrimiento controlado tanto en capas finas, epitaxiales, o capas más gruesas o multicapas de composición heterogénea a partir del depósito de soluciones precursoras mediante la técnica de chorro de tinta (Inkjet printing), han dado un impulso a la fabricación de dispositivos cuyas expectativas desbordan los procesos convencionales por la facilidad de cambio de series en continuo, sin detener la producción, y adaptación inmediata entre el diseño asistido por ordenador y su manufactura (CAD-CAM). Esta combinación permite la producción del sensor y de la electrónica de control en el mismo sustrato, bajo demanda.

Esta técnica podría permitir obtener capas finas, multicapas y también se podrían dibujar plantillas con la ventaja de que el diseño de la plantilla se puede modificar sin que ello suponga un coste adicional mayor que el del propio diseño. Esta gran versatilidad reduce mucho el coste de fabricación de tiradas cortas.

El desarrollo de la producción de recubrimientos cerámicos epitaxiales a partir de deposición de soluciones químicas (CSD) precursoras y de la descomposición de compuestos metalorgánicos precursores (MOD) abre camino a la utilización de disoluciones estratégicamente concebidas como tintas en sistemas de inyección adecuados para la realización de depósitos cerámicos funcionales monocristalinos y de dispositivos basados en ellos

El objetivo de este trabajo ha sido el de contribuir a la comprensión y al desarrollo de tintas (disoluciones metalorgánicas precursoras) para finalmente poder obtener capas finas y dibujos de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LSMO) mediante la deposición por Ink-Jet Printing.

# Capítulo 1.

## Introducción.

Las manganitas de lantano y estroncio,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , con las que hemos desarrollado este proyecto pertenecen a la familia de las perovskitas las cuales se describen a continuación. Asimismo se explican los diferentes métodos de producción de estas cerámicas.

### 1.1.- Estructura y propiedades de las Perovskitas.

Las perovskitas son óxidos mixtos con estequiometría  $\text{ABO}_3$ . Una de las características distintivas de las perovskitas respecto de otras familias de óxidos es la gran variedad de sustituciones que puede aceptar su estructura cristalográfica. El Ba, el K y los lantánidos son ejemplos de los aproximadamente 25 elementos que pueden ocupar la posición A. Por otra parte, se conocen casi 50 elementos diferentes (más de la mitad de los elementos estables de la tabla periódica) capaces de ocupar el sitio B.

En la figura 1.1.1 se muestra la estructura cúbica ideal (grupo espacial  $Pm\bar{3}m$ ) de un óxido con estructura de perovskita.

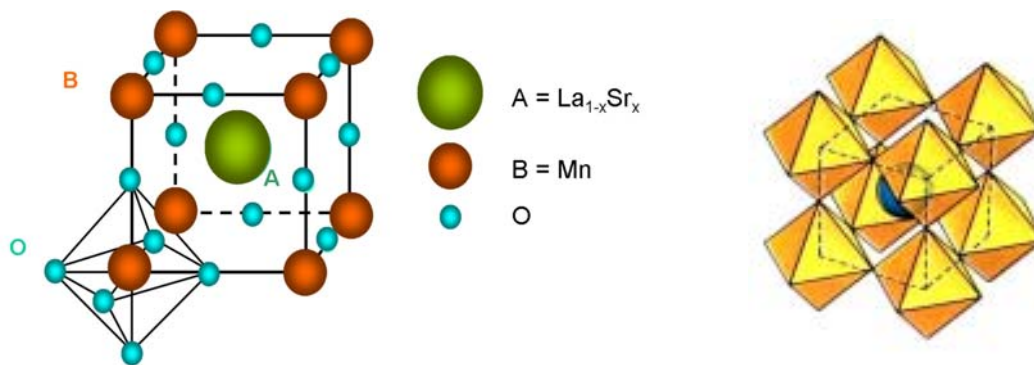


Fig. 1.1.1: Estructura cristalográfica tipo perovskita.

En esa representación, el catión A ocupa la posición central del cubo, los cationes B los vértices y los oxígenos las posiciones medias de las aristas.

Respecto al oxígeno, el catión A presenta coordinación dodecaédrica, mientras que el catión B presenta coordinación octaédrica. En esa estructura los cationes B se encuentran rodeados de seis aniones oxígeno, formando octaedros regulares  $\text{BO}_6$ , de tal forma que el ángulo de enlace B-O-B es de  $180^\circ$ .

Sin embargo, aunque suelen presentar esa estructura cúbica a altas temperaturas, los compuestos  $ABO_3$  sufren transiciones estructurales que reducen su simetría por debajo de una cierta temperatura crítica. En general, en las perovskitas  $ABO_3$  aparecen tres distorsiones fundamentales:

- Desplazamientos de los cationes de su posición de equilibrio.
- Distorsión de los octaedros  $BO_6$ .
- Giro cooperativo de los octaedros  $BO_6$  debido a un tamaño demasiado pequeño del catión A.

Esta última distorsión debida al giro de los octaedros es la de mayor importancia a la hora de determinar el grupo espacial de simetría al que pertenece la perovskita. Cuando uno de los octaedros de la perovskita gira, causa el giro de los octaedros vecinos. Todas las combinaciones de giros posibles dan lugar a una gran cantidad de grupos espaciales.

Un requisito indispensable para que se pueda formar la estructura de perovskita es que el catión B pueda soportar una coordinación octaédrica y el catión A una coordinación dodecaédrica. Goldschmidt caracterizó los límites de tolerancia de la estructura al tamaño de los cationes a través de la siguiente expresión:

$$t = \frac{(r_A + r_O)}{\sqrt{2}(r_B + r_O)}$$

donde  $t$  es lo que se conoce como “factor de tolerancia”, y  $r_A$ ,  $r_B$  y  $r_O$  son los radios de los respectivos iones. La estructura cúbica ideal presenta un valor de  $t=1$ . Un valor del factor de tolerancia  $< 1$  produce una compresión de los enlaces B-O, a la vez que los enlaces A-O se estiran. La estructura puede aliviar esa tensión a través de un giro cooperativo de los octaedros  $MnO_6$ .

Para  $0.9 < t < 1$  el giro de los octaedros se produce alrededor del eje cúbico  $[111]$  dando lugar a la aparición de la estructura romboédrica  $R\bar{3}c$ , característica del  $LaAlO_3$  con  $t = 0,96$ . También es el caso del compuesto  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ , con  $t = 0,91$ .

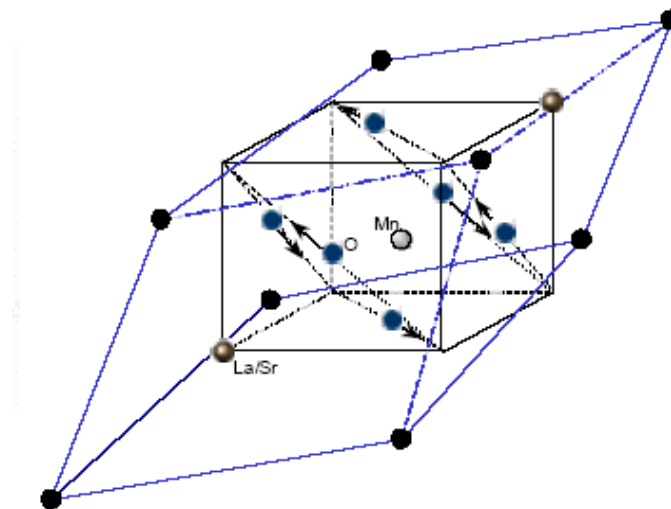


Figura 1.1.2: Representación de la celda unidad romboédrica  $R\bar{3}c$  para el caso del  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ . Las flechas representan los desplazamientos de los O.

### 1.1.1.- Interacción de Doble Intercambio y Magnetorresistencia.

La manganita sin dopaje de ion divalente tipo  $\text{LaMnO}_3$ , presenta carácter aislante y antiferromagnético. Si se sustituyen una parte de los iones trivalentes de  $\text{La}^{3+}$  por iones divalentes  $\text{Sr}^{2+}$  se crean huecos, presentando metalicidad y ferromagnetismo. Al dopar la manganita  $\text{LaMnO}_3$  lo que ha sucedido es que el Mn pasa de un estado de valencia  $\text{Mn}^{3+}$ , a un estado de valencia mixta del tipo  $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$  en un compuesto tipo  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . En este estado mixto de valencias los huecos generados son los que permiten la conducción electrónica del sistema.

Las propiedades magnéticas de las manganitas de valencia mixta son gobernadas por las interacciones de intercambio entre los iones de Mn. Estas interacciones se producen según el modelo de doble intercambio a través de la transferencia de carga que se produce entre  $\text{Mn}^{3+}$  y  $\text{Mn}^{4+}$  por medio del solapamiento de los orbitales  $d$  del Mn y los  $p$  del oxígeno. De este modo, los iones Mn cambian su valencia con un salto de los electrones del  $\text{Mn}^{3+}$  al orbital  $p$  del O, y de este al orbital vacío del  $\text{Mn}^{4+}$  (ver figura 1.1.1.1). Esta transferencia de carga sólo puede darse cuando los espines de los dos iones manganeso son paralelos, es decir, cuando existe un ordenamiento ferromagnético.

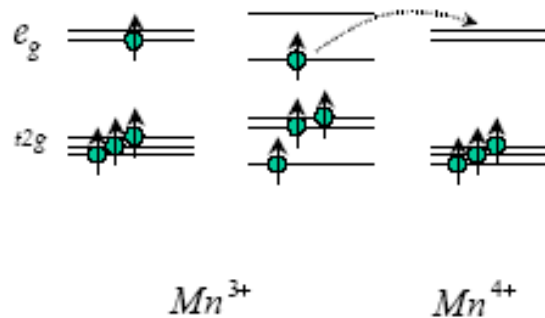


Figura 1.1.1.1: Estructura electrónica del  $\text{Mn}^{3+}$  en coordinación octaédrica (izquierda);  $\text{Mn}^{4+}$  en coordinación octaédrica (derecha). La flecha representa la transferencia electrónica  $\text{Mn}^{3+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$  en el modelo de doble intercambio.

Esta simple relación ilustra el origen de la magnetorresistencia observable en las manganitas de valencia mixta. Si se aplica un campo magnético lo suficientemente fuerte como para alinear los momentos magnéticos, la resistencia cae drásticamente.

En la figura 1.1.1.2 se muestra el comportamiento magnetorresistivo del  $\text{La}_{0.67}\text{A}_{0.33}\text{MnO}_3$  [A: Ca, Ba, Sr] en una película policristalina (a) y el comportamiento magnetorresistivo del  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  para una capa monocristalina (b).



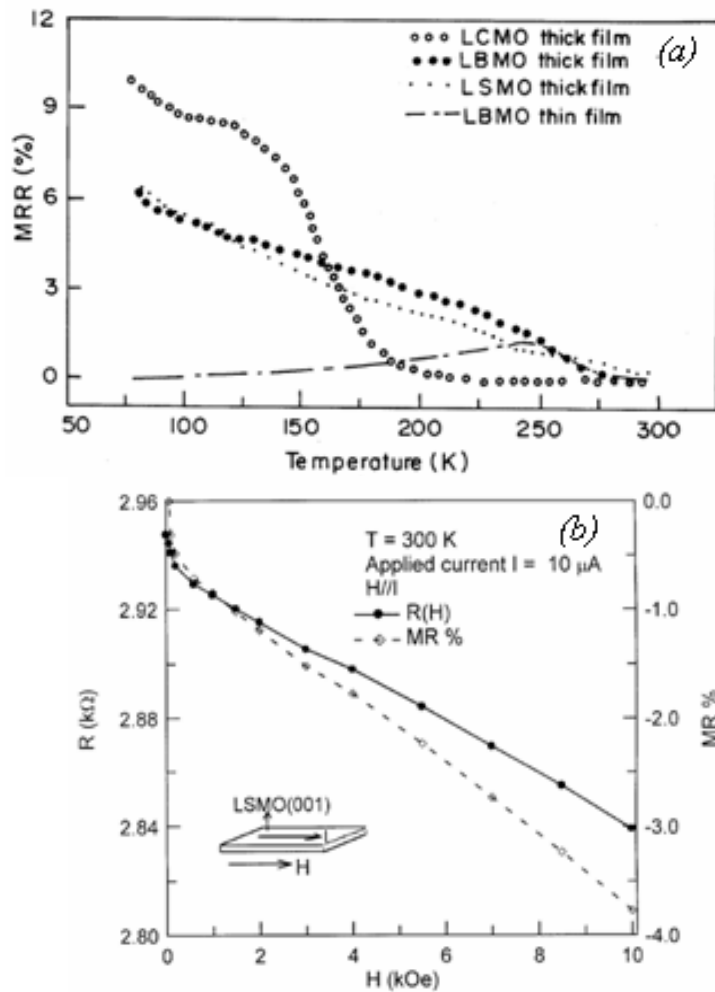


Figura 1.1.1.2: (a) Comportamiento magnetorresistivo del  $La_{0.67}A_{0.33}MnO_3$  [ $A$ : Ca, Ba, Sr] en una película gruesa obtenida por serigrafía. Medida realizada con un valor de  $H = 1$  kOe. (b) Comportamiento magnetorresistivo del  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  para una capa monocristalina.

### 1.1.2. Diagrama de fases.

Las propiedades estructurales, magnéticas y eléctricas dependen del valor  $x$  (fracción de  $Sr^{3+}$  y por lo tanto también de  $Mn^{4+}$ ).

Urushibara et al. ha determinado experimentalmente los diagramas de fase estructural, magnético y de transporte eléctrico para la manganita  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  en función de la cantidad de dopaje de ion divalente (figura 1.1.2.1).

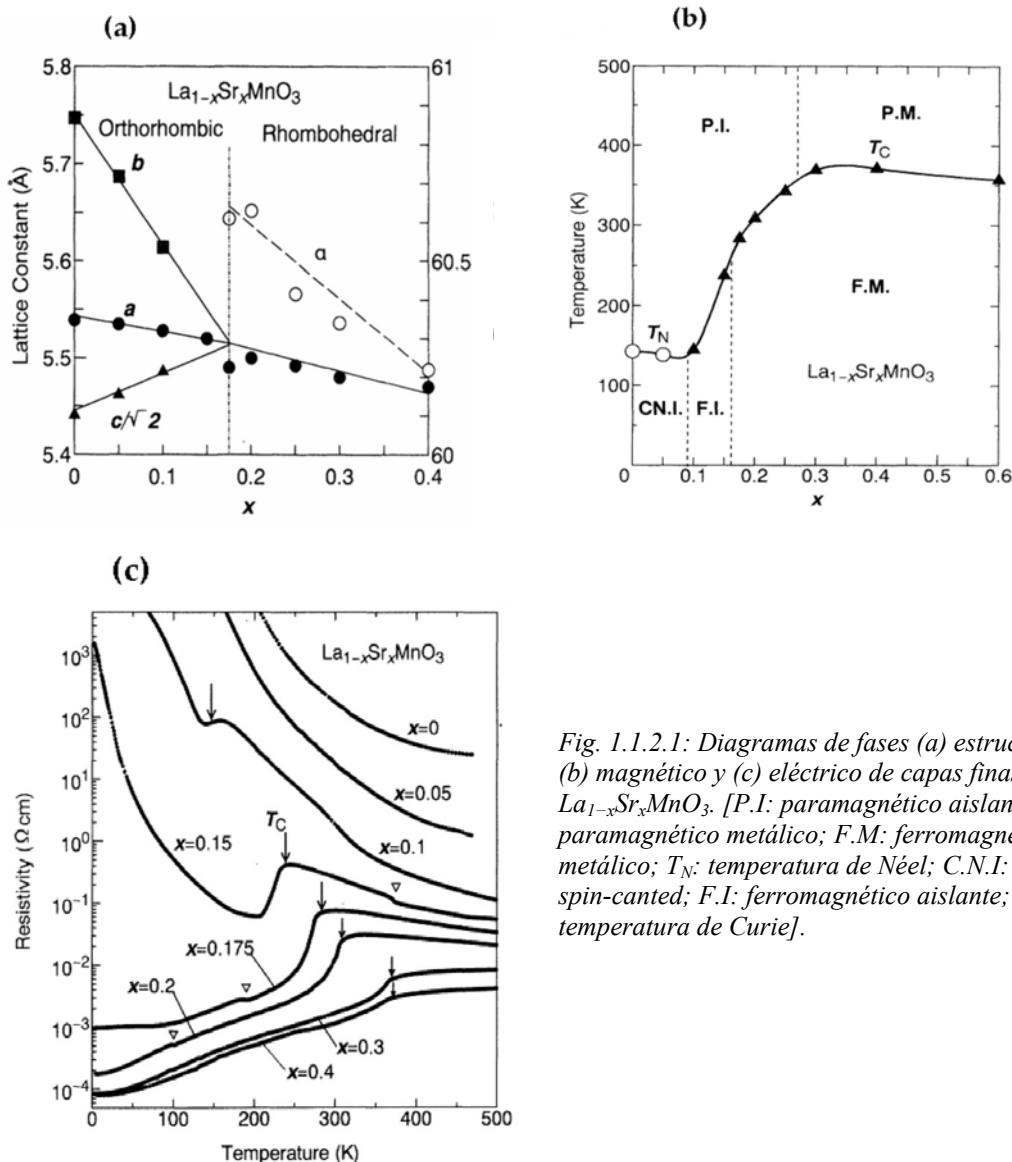


Fig. 1.1.2.1: Diagramas de fases (a) estructural, (b) magnético y (c) eléctrico de capas finas de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . [P.I.: paramagnético aislante; P.M.: paramagnético metálico; F.M.: ferromagnético metálico;  $T_N$ : temperatura de Néel; C.N.I.: aislante spin-canted; F.I.: ferromagnético aislante;  $T_C$ : temperatura de Curie].

De acuerdo con las figuras 1.1.2.1, en las que se muestra el comportamiento estructural, magnético y eléctrico en función de la concentración de Sr, se comprende el interés de este tipo concreto de manganita, ya que posee una  $T_C$  elevada, presentando ferromagnetismo y metalicidad a temperatura ambiente en un rango amplio de  $x$  en el diagrama de fases. Para la composición  $x=0.3$  podemos ver que presenta estructura romboédrica y es ferromagnético en un amplio intervalo de temperaturas.

## 1.2.- Métodos de producción de capas cerámicas.

Se pueden obtener capas cerámicas por reacción en estado sólido a partir de polvo o de pastas construidas a partir de la propia cerámica o de los óxidos precursores. El método de obtención sería sinterización. La serigrafía sería una de las técnicas por las que se pueden obtener capas cerámicas utilizando este método. Se obtienen capas gruesas y policristalinas.

Para conseguir una capa cerámica monocristalina, la vía más efectiva es la del crecimiento epitaxial, utilizando la estructura del sustrato. Los métodos más ampliamente utilizados son:

- Métodos de alto vacío.
  - Técnicas de deposición química en fase de vapor (CVD): consiste en la reacción de una mezcla de vapores precursores en el interior de una cámara de vacío (reactor) para dar lugar a la formación de un material en forma de capa delgada.
  - Deposición a partir de la fase vapor (PLD) generado por un laser: se basa en la formación de un vapor del material que se pretende depositar en capa delgada.
  - Sputtering: consiste en la extracción de átomos de la superficie de un electrodo debido al intercambio de momento con iones que bombardean los átomos de la superficie. En el proceso de sputtering se produce el vapor del material del electrodo que posteriormente se depositará sobre la superficie a recubrir.
- Métodos químicos
  - (CDS – MOD), Consiste en la deposición en fase líquida de disoluciones de compuestos metal-orgánicos. Una vez impregnado el sustrato del líquido se lleva a cabo su descomposición pirolítica, eliminando los componentes orgánicos y permitiendo la reacción de los metales. La impregnación se suele realizar por las técnicas
    - Spin coating.
    - Dip coating.

En este trabajo contribuimos al uso de una técnica más flexible

- Inkjet printing

Los métodos de alto vacío son costosos y con una tecnología bastante compleja. Sin embargo las técnicas de deposición de soluciones químicas permiten conseguir capas finas a bajo coste. El “spin coating” no es escalable a producciones industriales y el “dip coating” tiene los siguientes inconvenientes:

- 1) La deposición se realiza en las dos caras del sustrato.
- 2) La disolución está contenida en un recipiente abierto lo que conlleva pérdidas de disolvente y cambios en la concentración y en las propiedades reológicas de la disolución.

Sin embargo, con la técnica de inkjet printing podemos depositar sólo en una cara del sustrato, tenemos control del espesor de la capa, la disolución (tinta) está contenida en un lugar cerrado (control atmosférico) y además, se pueden realizar dibujos.

En el capítulo 2, dedicado a las técnicas experimentales utilizadas, se explica ampliamente esta técnica.



# Capítulo 2.

## Técnicas experimentales.

### 2.1.- Ink Jet Printing.

Este método permite realizar recubrimientos monocristalinos sobre sustratos que pueden ser desde monocristales hasta cintas metálicas texturadas o hacer dibujos en superficies, planas o no, mediante la inyección de líquidos: las tintas. Las tintas pueden ser disoluciones para procesados sol-gel o suspensiones de nanopartículas. Las grandes ventajas de esta técnica respecto su alternativas (sputtering, CVD, PLD, etc) son que no requiere la utilización de alto vacío, es escalable a procesos industriales, su coste es bajo y optimiza la cantidad de disolución utilizada si se compara con técnicas de inmersión (dip coating).

El sistema consta habitualmente de dos subsistemas, el cabezal de inyección y el sistema mecánico de posicionamiento que centra la muestra (o el cabezal de impresión) en la posición adecuada para lanzar una gota de la tinta empleada.

En nuestro sistema, el inyector se encuentra fijo a cierta altura de la superficie a recubrir y en posición perpendicular a dicha superficie. La parte móvil es una plataforma donde colocamos la superficie que queremos recubrir. El sistema con el que trabajamos, realizado en el propio laboratorio, dispone de dos cabezales de impresión de tecnologías diferentes:

- Un cabezal de apertura electromagnética (cabezal electromagnético) en el que una microválvula abre y cierra un orificio de salida (tobera) por el que se proyecta la tinta previamente presurizada. La tobera tiene un diámetro de 100 micras y la válvula se acciona mediante una bobina con excitaciones eléctricas del orden de unos 500-700 $\mu$ s.

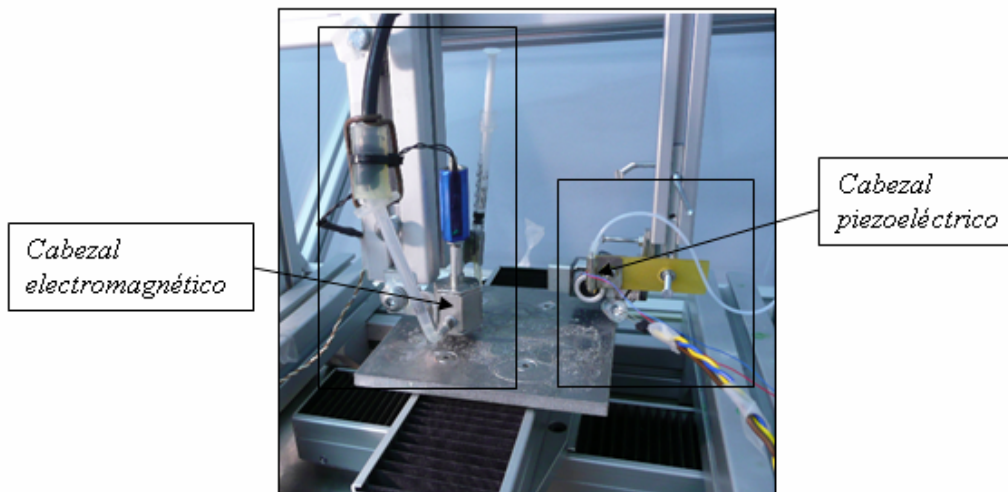


Fig. 2.1.1: Diferentes cabezales utilizados en Ink Jet Printing.

- Un cabezal de accionamiento piezoeléctrico que consta de una micro-pipeta con una tobera de  $60\mu\text{m}$

La diferencia esencial entre los dos sistemas de inyección estriba en el volumen de la gota expelida. En el cabezal electromagnético, la gota tiene un volumen del orden de nanolitros, llegando casi hasta el microlitro mientras que en el cabezal piezoeléctrico la gota tiene un volumen del orden de unas decenas de picolitro.

En la figura 2.1.1 podemos ver con detalle el sistema con los dos cabezales: el cabezal piezoeléctrico y el electromagnético. El cabezal piezoeléctrico consta de las siguientes partes:

- Un inyector del modelo MJ-AB-01 de la firma MicroFab Technologies.
- Un tubo de teflón mediante el cual se suministra la tinta al inyector.
- Un LED para poder visualizar la forma y la trayectoria de las gotas que imprimimos mediante luz estroboscópica.
- Una cámara de video USB.

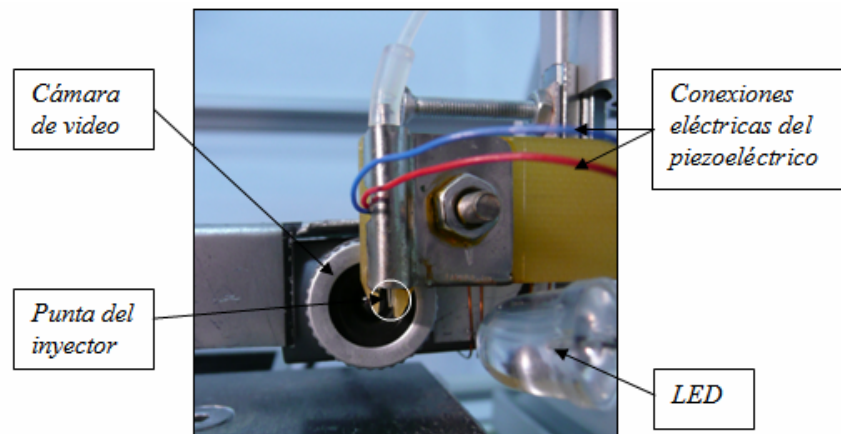


Fig. 2.1.2: Cabezal piezoeléctrico.

En la figura 2.1.3 podemos ver el inyector utilizado y sus dimensiones. Consta de las siguientes partes:

- Un capilar de vidrio de  $60\mu\text{m}$  de diámetro con recubrimiento hidrófobo (también los hay de más pequeños, hasta de  $10\mu\text{m}$ )
- Un cilindro metálico donde se aloja el dispositivo piezoeléctrico.
- Un tubo abocardado donde se inserta el tubo de teflón para la entrada de la tinta o disolución.

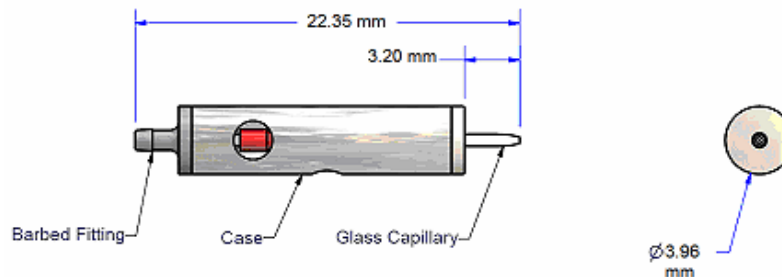


Fig. 2.1.3: Inyector MJ-AB-01.

Este tipo de inyector está diseñado para dispensar gotas de disoluciones (acuosas o a base de disolventes) hasta una temperatura de unos  $50^{\circ}\text{C}$ .

Se pueden inyectar disoluciones con viscosidades de hasta 20 mPa·s y tensión superficial entre 20-70 mN/m.

Con la ayuda del software Microfab JetServer se ajustan los diferentes parámetros que definen el perfil de la señal que se le enviará al dispositivo piezoeléctrico y con la función “strobe delay” se controla el recorrido de las gotas y su correcta inyección.

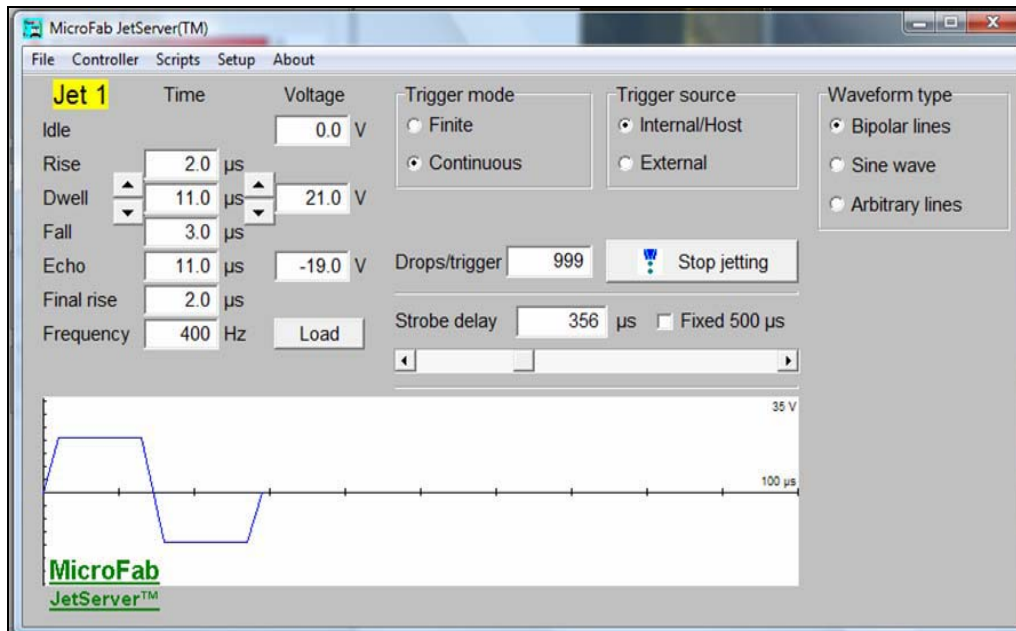


Fig. 2.1.4: Imagen del software utilizado.

A través de la cámara de video y con la ayuda de la luz estroboscópica que emite el LED se puede observar el tamaño, la forma y el recorrido de las gotas inyectadas tal como se muestra en la siguiente fotografía.

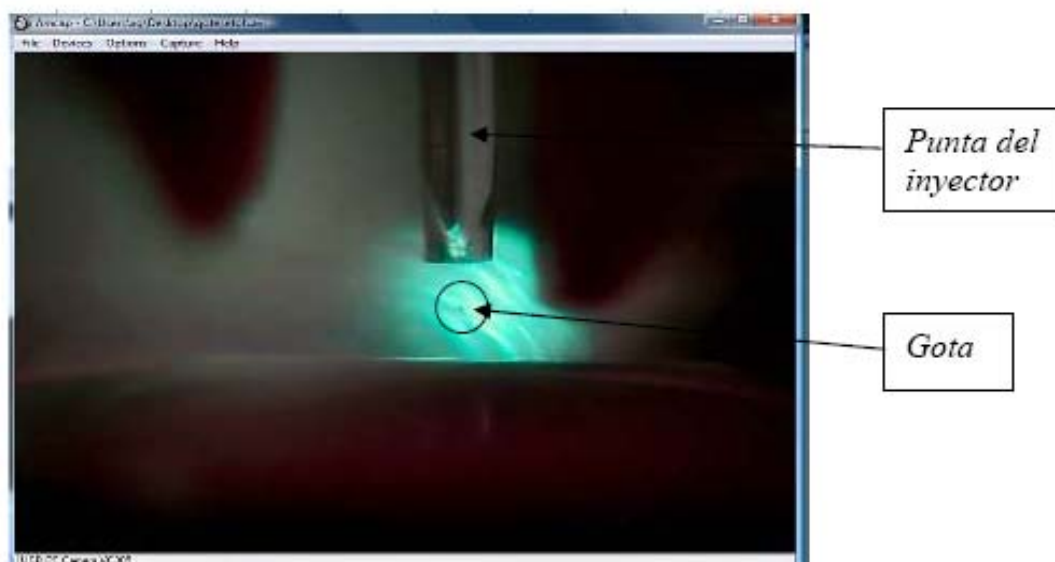


Fig. 2.1.5: Imagen de la punta del inyector y de las gotas inyectadas

Hay que tener en cuenta que la imagen que vemos no es de una gota, sino que está formada por decenas de gotas que, gracias a la luz estroboscópica, son observadas en el mismo instante de su trayectoria. Dada la gran estabilidad del sistema, las diferencias en tamaño y velocidad entre

gotas no producen figuras borrosas ni móviles lo que confirma la gran reproducibilidad del proceso de formación de las gotas

Variando el tiempo de retardo entre los pulsos de disparo de iluminación y los de disparo de la gota podemos observar todo el recorrido de las gotas desde que salen de la punta del inyector hasta que se depositan en el sustrato.

El voltaje aplicado provoca la contracción y expansión del dispositivo piezoeléctrico que genera unas oscilaciones en la columna de líquido que se encuentra en el interior del capilar de la punta y obliga a la gota a desprenderse y caer.

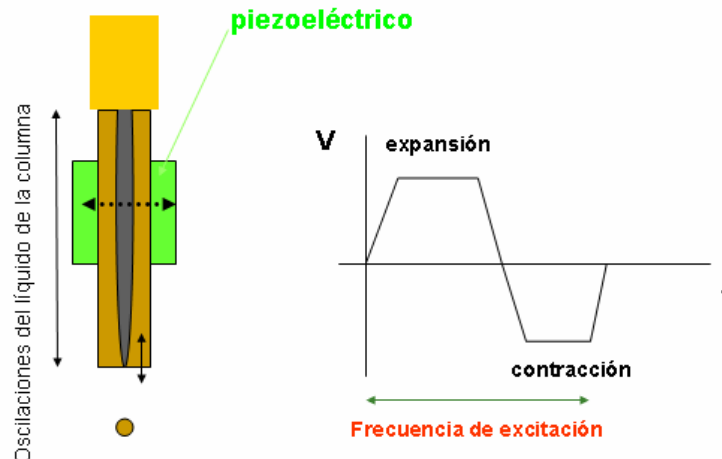
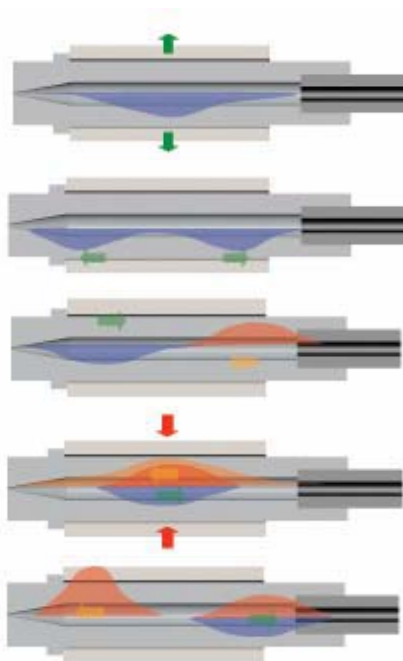


Fig. 2.1.6: Perfil de la señal de voltaje que se le aplica al dispositivo piezoeléctrico.

La contracción y expansión del dispositivo piezoeléctrico provoca una serie de oscilaciones en la columna de líquido que hay en el interior del capilar que van desplazándose a lo largo de la columna y cuando dos oscilaciones coinciden y su interferencia es positiva, se inyecta una gota al comprimirse el piezoeléctrico.



*Primero se produce la expansión del piezoeléctrico lo cual provoca una oscilación en la columna de líquido que hay en el interior de la punta.*

*Esta onda se desplaza por toda la columna en ambos sentidos.*

*Cuando dos ondas de signo opuesto se encuentran en la columna...*

*...y su interferencia es constructiva, cuando el piezoeléctrico se contrae...*

*...se eyecta una gota.*



Con este sistema se consigue eyectar gotas de tinta con intervalos de tiempo muy pequeños (hasta 20.000 gotas por segundo) y con volúmenes muy pequeños (pícolitros).



*Fig. 2.1.7: Eyección de una gota.*

En la figura 2.1.7 podemos observar la formación de la gota a la salida del inyector. La viscosidad, la tensión superficial y la intensidad y anchura del impulso de excitación son los términos más influyentes en las características de la eyección.

Variables que hay que controlar para una correcta inyección:

- Frecuencia del pulso (cada cuanto tiempo se inyecta una gota): Tiene relación con la distancia entre gotas ya que la plataforma donde se encuentra el sustrato se desplaza con velocidad constante.
- Amplitud de los pulsos: Tiene relación con la expansión y contracción del piezoeléctrico y por lo tanto con el volumen y la velocidad de salida de la gota.
- Depresión en el interior del tubo. Contrarresta el efecto de la gravedad y de la tensión superficial del líquido ajustando la posición del menisco en la base del orificio de salida.

Estas variables afectan en:

- Eyección de la gota.
- Volumen de la gota.
- Velocidad de salida de la gota.
- Formación de gotas satélite.

## 2.2.- Caracterización de las disoluciones.

Las propiedades reológicas de la disolución que queremos imprimir (tinta) influyen en la forma de la gota, en su inyección, en cómo impacta con la superficie, en la interacción de la tinta con el sustrato y en la interacción entre gotas. Por todo ello es importante caracterizar y determinar las propiedades de la tinta.

La viscosidad, la densidad y la tensión superficial afectan en la inyección de la gota, en su velocidad de salida y en su tamaño. La interacción de la tinta con el sustrato depende del ángulo de contacto y de la tensión superficial. Si la tinta tiene buena mojabilidad tendrá una tensión superficial y un ángulo de contacto pequeños.

Dependiendo del ángulo de contacto que forma la gota con el sustrato habrá una mejor o peor interacción entre gotas. Si la distancia entre gotas es la correcta, las gotas se extienden sobre el

sustrato y se fusionan unas con otras formando así una película homogénea. Si la distancia entre gotas no es la idónea pueden pasar dos cosas:

- Distancia grande entre gotas: Las gotas no llegan a fusionarse unas con otras y no se consigue recubrir homogéneamente el sustrato.
- Distancia pequeña entre gotas: Se obtiene una capa demasiado gruesa y policristalina.

La viscosidad de la tinta es muy importante porque con disoluciones viscosas se reduce la formación de gotas satélite y mantiene la distribución de la tinta sobre el sustrato durante el secado (evaporación del disolvente).

El disolvente de la tinta también juega un papel importante dependiendo de su volatilidad ya que si es muy volátil se evapora demasiado deprisa sin dar tiempo a que se homogenice la película impresa.

### 2.2.1.- Medida de la densidad.

Para medir la densidad tomamos 1 mL de disolución con una micropipeta RAININ PR- 5000, se deposita en un vial previamente tarado en una balanza analítica KERN 770 y se anota el peso. Con esto determinamos la densidad en  $\text{g/cm}^3$ .

### 2.2.2.- Medida del ángulo de contacto y tensión superficial.

La medida del ángulo de contacto y la tensión superficial se realizó con un analizador de forma de gota (Drop Shape Analyser) de la firma Krüss modelo DSA 100.

Para la medición del ángulo de contacto se emplea el método de la gota sésil. Con una micropipeta se deja caer una gota de  $7 \mu\text{L}$  sobre el sustrato de LAO. Se toma una imagen de la forma de la gota con una cámara fotográfica que hay incorporada en el instrumento. Con la ayuda del software se ajusta su contorno y se mide el ángulo de contacto.



Fig. 2.2.2.1: DSA 100 Drop Shape Analysis (Analizador de forma de gota)

Fig. 2.2.2.2: Imagen de una gota sésil sobre sustrato de LAO.

La medida de tensión superficial ( $\text{mN/m}$ ) se realiza utilizando el método de la gota colgante. Se deja caer lentamente una gota de disolución con una aguja de 1.8 mm de diámetro.

La gota cuelga de la aguja por el efecto de la tensión superficial hasta que cae.

Se realiza un video con la cámara para poder congelar la imagen justo antes de que la gota caiga.

Se colocan las líneas de color rojo en una zona de la aguja para calibrar las dimensiones de la imagen en número de píxeles ya que conocemos su diámetro. La línea de color verde se coloca donde termina la aguja y comienza la gota.

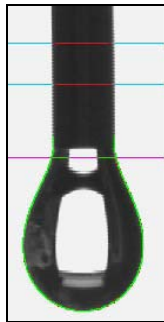


Fig. 2.2.2.3: Imagen de una gota colgante.

Después, con la ayuda del software se ajusta el contorno de la gota y se obtiene el valor de tensión superficial.

### 2.2.3.- Medida de viscosidad.

La viscosidad se mide con un reómetro HAAKE modelo RheoStress 600 que tienen un motor de torsión de baja inercia. Este motor tiene centrado su eje de transmisión con un cojinete de aire que garantiza el movimiento rotacional sin fricción donde en un extremo del eje de transmisión se halla un disco acoplado.

El reómetro dispone de un plato inferior (fijo) y un disco superior (móvil) entre los cuales se deposita 1 mL de disolución. Los platos se acercan hasta una distancia prefijada ( $100\ \mu\text{m}$  en nuestro caso) y el disco superior empieza a girar.

Mediante un decodificador digital y un sistema de detección se mide el torque que ejerce el líquido sobre el disco. Se asume que el líquido es newtoniano de modo que el esfuerzo de cizallamiento es proporcional al grado de cizallamiento. La constante de proporcionalidad no es más que el coeficiente de viscosidad ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ). La viscosidad se determina midiendo el esfuerzo de cizallamiento en función del tiempo (hasta 30s) con el grado de cizallamiento constante.

El mínimo torque medible en este equipo es de  $0.1\ \mu\text{N}\cdot\text{m}$  y se puede medir hasta valores máximos de  $0.2\ \text{N}\cdot\text{m}$ , con una resolución angular de  $0.012\ \mu\text{rad}$ .



Mediante un software se evalúa el impedimento que muestra el líquido al movimiento del disco giratorio que se traduce en el valor de viscosidad (mPa·s).

*Fig. 2.2.3.1: Reómetro HAAKE RheoStress®RS600.*

## 2.3.- Caracterización de superficies.

### 2.3.1.- Microscopía óptica.

Mediante microscopia óptica se obtienen imágenes de las capas impresas. Se ha utilizado un microscopio óptico OLYMPUS BX51.

Este microscopio puede trabajar con luz transmitida o con luz reflejada.

Tiene una lámpara halógena de 12V/100W. Su alta intensidad de luz y el botón de preselección aseguran una óptima brillantez para el trabajo fotográfico.

El campo de visión es de 22mm, lo cual reduce el tiempo de observación.

Tiene un condensador universal de 8 posiciones que permite la observación continua sobre todos los rangos de magnificación para uso en campo claro, campo oscuro, contraste de fase, polarización y contraste de fase diferencial DIC (Nomarski).



*Fig. 2.3.1.1: Microscopio óptico OLYMPUS BX51*

### 2.3.2.- Microscopía electrónica de rastreo (SEM).

Mediante microscopia electrónica de rastreo se obtienen imágenes de la topografía de las capas impresas. El microscopio electrónico utilizado es un FEI QUANTA 200F ESEM.

Está compuesto de una columna montada en la consola principal, un sistema de control y visualización de imágenes, una unidad de suministro de energía, y una bomba de vacío.

La consola principal incluye el sistema de vacío, el sistema de control y visualización de imágenes que consta del panel de control, teclado, y monitores de visualización.

El funcionamiento del SEM se basa en el bombardeo de una superficie mediante electrones a gran velocidad, que se genera mediante un filamento de wolframio sometido a un alto voltaje y aumentando su temperatura. Un ánodo cargado situado enfrente arranca los electrones del cátodo de wolframio aumentando su velocidad.



Fig. 2.3.2.1: Microscopio electrónico FEI Quanta 200F ESEM

El haz de electrones colima utilizando diferentes lentes y bobinas magnéticas hasta incidir el haz de electrones en la muestra que se encuentra al vacío y con un recubrimiento de oro o grafito si ésta no es conductora, para generar una vía a tierra.

El vacío se realiza para dar una mejor estabilidad al haz de electrones debido a que son absorbidos por la atmósfera y para evitar ionizaciones de gases. Los electrones que interaccionan con la muestra se recogen en diferentes sensores dependiendo del análisis a realizar.

El SEM que se ha utilizado permite los siguientes análisis:

- Imágenes mediante electrones secundarios: Son las imágenes resultantes de la interacción inelástica del haz de electrones con los electrones de la superficie de más baja energía. La imagen creada da idea de la topografía de la superficie, es decir, del relieve.
- Imagen de electrones retrodispersados: da idea de la densidad de los componentes. Las zonas negras indican que hay abundancia de electrones con masa molecular pequeña; en cambio, las zonas claras son señal de electrones pesados.
- Microanálisis por Rayos X (EDAX): Cuando el haz de electrones interacciona con la superficie, estos excitan los electrones de la superficie que saltan a estados energéticos superiores. Éstos al relajarse, emiten una radiación que es propia de cada elemento. La fracción de esta radiación que se encuentra dentro de la banda de rayos-X se recoge en un sensor y se representa mediante un ordenador. Cada pico del espectro representa la energía de transición para un átomo determinado. Es posible cuantificar estos átomos de una manera aproximada. La imagen formada a partir de los rayos X sirve para generar mappings. Nos da una idea de la distribución de los elementos en la muestra. Se hace un escaneo por cada elemento, que se seleccionan previamente con el ordenador.

### 2.3.3.- Difracción de rayos X (GADDs).

La difracción de rayos X se basa en la incidencia de un haz monocromático de rayos X sobre una superficie con un ángulo  $\theta$  respecto a los planos cristalográficos y difractando un ángulo  $2\theta$ . Supongamos un haz incidente sobre una familia de planos.

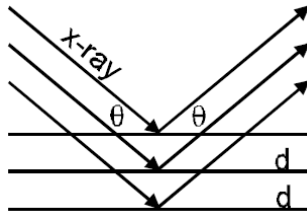


Fig. 2.3.3.1: El haz incidente de rayos X choca contra el cristal y se refleja con un ángulo de incidencia y de reflexión  $\theta$ .

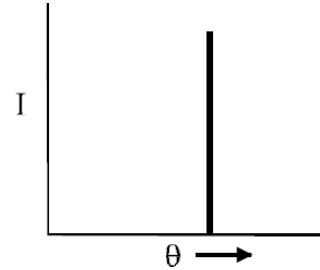


Fig. 2.3.3.2: Observamos un pico de difracción en el ángulo de Bragg  $\theta$ .

Los rayos X tienen un gran poder de penetración en la materia, por lo que este fenómeno no se limita a los planos superficiales exclusivamente. Puesto que hay muchos planos paralelos implicados en la dispersión de los rayos X, las reflexiones procedentes de los sucesivos planos interferirán entre sí, y habrá una interferencia constructiva sólo cuando la diferencia de longitud de camino entre los rayos procedentes de planos sucesivos es igual a un número entero de veces la longitud de onda:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta$$

dónde  $\lambda$  es la longitud de onda incidente,  $d_{hkl}$  es el espaciado entre planos cristalinos, (hkl) son los índices de Miller y n un número entero denominado orden de la reflexión. Esta ecuación se conoce como la ley de Bragg.

La caracterización de los recubrimientos obtenidos se realizó con un difractómetro bidimensional de haz paralelo (General Area Detector Diffraction System, GADDS).

Este equipo tiene un tubo de rayos X de cobre tipo KLF que opera a 40 kV y 40mA ( $\lambda$  [Cu-K $\alpha$ ] = 0.1541840 nm) y un colimador de 0.3 mm.



Fig. 2.3.3.3: Difractómetro de rayos X con detector GADDS de la firma Bruker-AXS modelo D8 Advance



El detector es un contador proporcional con forma de red bidimensional, sensible a longitudes de onda de rayos X en el rango de energías de 3 – 15 keV. La muestra puede rotar según los ángulos  $\omega$ ,  $\Phi$  y  $\chi$ . El haz de rayos X incide según la dirección del eje x.

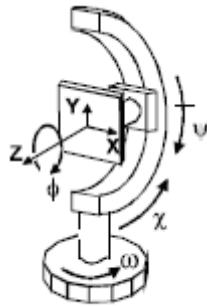


Fig. 2.3.3.4: Ángulos de rotación de la muestra en el difractómetro GADDS.

La figura 2.3.3.5 muestra la difracción de un monocristal (a) y la difracción de una muestra policristalina (b).

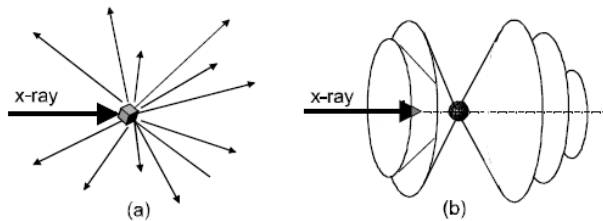


Fig. 2.3.3.5: Patrones de difracción de rayos X (a) de un monocristal y (b) de una muestra policristalina.

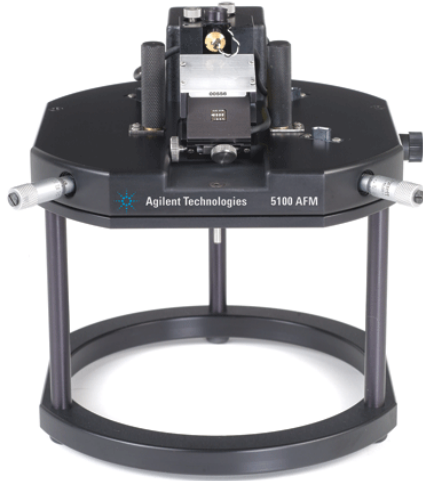
Los haces de difracción de un monocristal en un punto dado tienen direcciones discretas cada una correspondiente a una familia de planos de difracción (puntos o manchas). El patrón de difracción de un cristal policristalino es una serie de conos de difracción debido al gran número de cristales con orientaciones aleatorias que chocan con el haz de rayos X. Cada cono corresponde a la difracción de una misma familia de planos cristalinos de todos los granos cristalinos sobre los que incide el haz de rayos X.

El detector GADDS es capaz de recoger estos conos de difracción y como resultado nos muestra una imagen y/o también un difractograma. Para el caso de crecimientos de capas epitaxiales sobre monocristales o sustratos texturados, el interés de esta técnica radica en que se pueden detectar fácilmente, con la observación de la imagen obtenida, si la textura del sustrato se ha transmitido o no a la capa.

#### 2.3.4.- Microscopía de fuerzas atómicas (AFM).

Con la microscopía de fuerzas atómicas determinamos el grosor de los recubrimientos y también podemos observar su topografía.

El microscopio de fuerzas atómicas utilizado es un equipo de la firma Agilent Technologies modelo 5100.

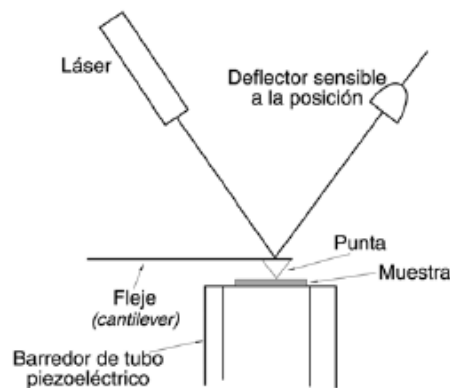


*Fig. 2.3.4.1: Microscopio de fuerzas atómicas Agilent Technologies 5100.*

Permite la resolución de átomos individuales tanto de superficies conductoras como aislantes. En este equipo un sensor de fuerza, conjunto fleje - punta, realiza un barrido en un rastreo programado sobre la superficie de la muestra. El campo de fuerzas actúa entre la superficie de la muestra y la punta provocando ligeras desviaciones del fleje que se detectan mediante un sistema óptico.

El movimiento de la pieza o del conjunto fleje - punta se logra mediante un tubo piezoeléctrico. En la figura 2.3.4.2 se muestra un esquema del sistema óptico que permite detectar la desviación del conjunto. Un haz procedente de una fuente de radiación láser es reflejado por el fleje a un fotodiodo segmentado que detecta el movimiento de la sonda. La lectura de salida del fotodiodo controla el campo de fuerzas aplicado en la punta de tal manera que éste permanezca a una distancia constante de la superficie.

El sistema de movimiento es un dispositivo tubular piezoeléctrico que desplaza la muestra bajo la punta.



*Fig. 2.3.4.2: Vista lateral de un detector óptico de la flexión del fleje.*

La señal del detector láser es realimentada en un transductor piezoeléctrico que está en contacto con la muestra, lo que provoca el movimiento de la muestra hacia arriba y hacia abajo para mantener constante el campo de fuerzas entre la punta y la muestra (barrido en modalidad de contacto).



### 2.3.5. Caracterización magnética.

El elemento sensor de estos magnetómetros es una espira superconductora con una unión débil (unión de dos superconductores a través de una lámina aislante muy delgada  $\leq 10^{-5}$  cm). En un magnetómetro SQUID, la muestra se desplaza con ayuda de un motor a través de unas bobinas secundarias, en las que se induce una corriente proporcional al momento magnético de la muestra. Esta corriente se hace pasar a través de unas bobinas de entrada que están acopladas inductivamente al anillo SQUID y generan el flujo externo que queremos medir.

El magnetómetro SQUID utilizado es de Quantum Design, modelo MPMS. El campo magnético está generado por una bobina superconductora que alcanza 5.5 Teslas. El rango de temperaturas en el que puede trabajar es de 4.2 a 400 K. La sensibilidad del momento magnético es de  $10^{-7}$  emu.

En general el valor de la magnetización de las películas delgadas ferromagnéticas de  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  es muy débil ( $1 - 7 \times 10^{-4}$  emu), de aquí la importancia de minimizar la señal magnética del portamuestras y del sustrato. Por otro lado hay que tener en cuenta la señal del sustrato, sobre el que crecemos la película delgada. Respecto a la susceptibilidad magnética, tanto los valores del sustrato sólo como el sustrato con la película delgada crecida sobre él poseen valores entorno a  $10^{-8}$ . Pudiendo concluir, que dicha susceptibilidad es debida únicamente al sustrato diamagnético.

# Capítulo 3.

## Estudio Previo.

Las disoluciones utilizadas en el estudio previo fueron realizadas con el fin de obtener capas finas homogéneas de LSMO como primer objetivo, reservando la realización de dibujos para una segunda fase. Los criterios utilizados para la elaboración de las disoluciones fueron los siguientes:

- Posibilidad de obtener la estructura cristalina de LSMO crecido epitaxialmente sobre un monocristal de LAO aplicando un tratamiento térmico.
- De fácil manejo y modificable para ajustar los parámetros reológicos y alcanzar los requerimientos de inyección.
- Químicamente compatible con los cabezales de impresión utilizados.

Teniendo en cuenta estos criterios, se han trabajado con tres tipos de disoluciones las cuales se describen a continuación.

- Disoluciones basadas en Nitratos.
- Disoluciones basadas en Propionatos.
- Disoluciones basadas en Acetatos.

### 3.1.- Disoluciones basadas en Nitratos.

El punto de partida del estudio realizado es intentar imprimir con la disolución de nitratos que se utiliza en las otras técnicas de deposición.

#### 3.1.1.- Obtención de la disolución.

Se pesan los óxidos y carbonatos de Manganeso (Mn), Lantano (La) y Estroncio (Sr) en las proporciones 1:0.7:0.3 respectivamente y se disuelven en ácido nítrico hasta conseguir una concentración 1M.

Se realizan diluciones con agua miliQ para obtener disoluciones de concentración 0.3M, 0.2M, 0.1M, 0.05M y 0.02M.

Esta disolución contiene los nitratos de Mn, La, Sr en las proporciones adecuadas como precursores para obtener capas de LSMO.

### 3.1.2.- Resultados de las pruebas realizadas.

Se procedió a realizar una sencilla prueba que trata de depositar una gota de 30  $\mu\text{L}$  y observar el efecto producido por el tratamiento térmico.

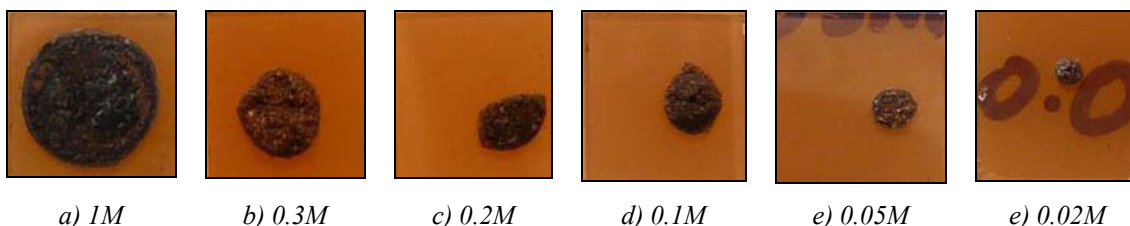
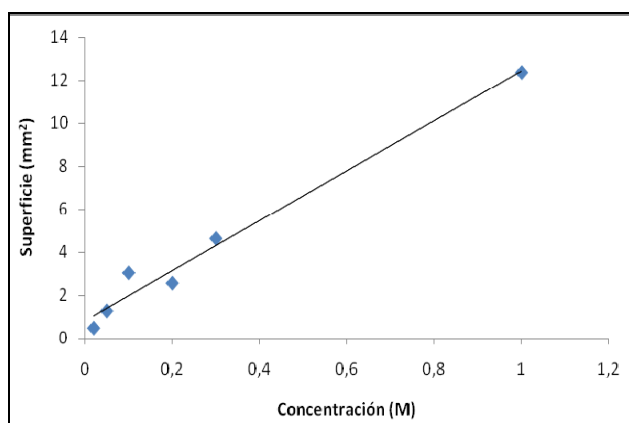


Fig. 3.1.1: Resultados de pruebas con las soluciones de nitratos, depositando una gota de 30  $\mu\text{L}$ . Fotos tomadas con cámara digital. En las fotografías se muestra la superficie completa del sustrato (0.5mmx0.5mm).

Obsérvese la contracción de la gota con la disminución de la concentración. Durante la evaporación del disolvente que tiene lugar al realizar el tratamiento térmico, la gota va disminuyendo su volumen (se va contrayendo, y por lo tanto su concentración en metales va aumentando) hasta que se supera el límite de solubilidad de estos metales en disolución y precipitan. En ese momento es cuando se fija la distribución de los metales sobre el sustrato. Es precisamente este fenómeno el que hay que controlar.



Graf. 3.1.2.1: Contracción de la gota en función de la concentración de la disolución.

En este gráfico se puede observar la fuerte dependencia que hay entre la superficie final de la gota y la concentración de la disolución. La gota se retrae hasta el anclaje producido por la precipitación.

Para fijar el límite de gota es necesario incluir algún aditivo para promover la gelificación evitando así la contracción de la disolución durante la evaporación disolvente.

### 3.2.- Disoluciones basadas en Propionatos.

El siguiente paso que se realizó fue trabajar con las disoluciones de ácido propiónico ya que en otras técnicas de deposición química dan resultados satisfactorios.

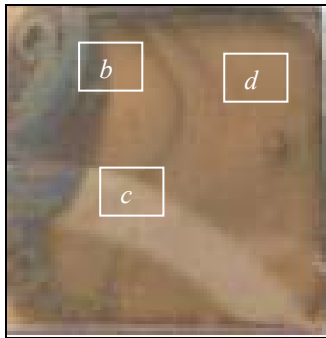
### 3.2.1.- Obtención de la disolución.

Se pesa la cantidad adecuada de propionatos de Mn, La y Sr en la proporción  $1:0.7:0.3$  respectivamente para obtener 10 mL de disolución con una concentración de  $0.03M$ . Esta disolución contiene los propionatos de lantano, manganeso y estroncio en las proporciones adecuadas como precursores para obtener capas de LSMO y el disolvente es ácido propiónico.

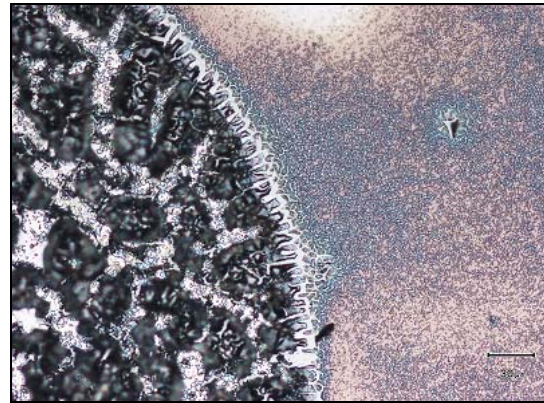
### 3.2.2.- Impresión de la disolución y resultados.

#### Impresión de 1 capa:

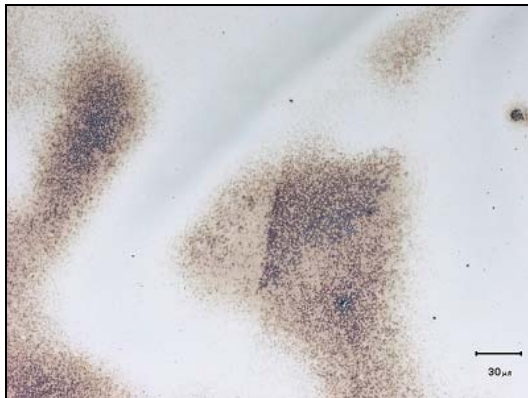
Se procede a la impresión de esta disolución con el cabezal electromagnético y se obtienen los siguientes resultados, los cuales se muestran a continuación.



a) Fotografía obtenida con cámara digital.



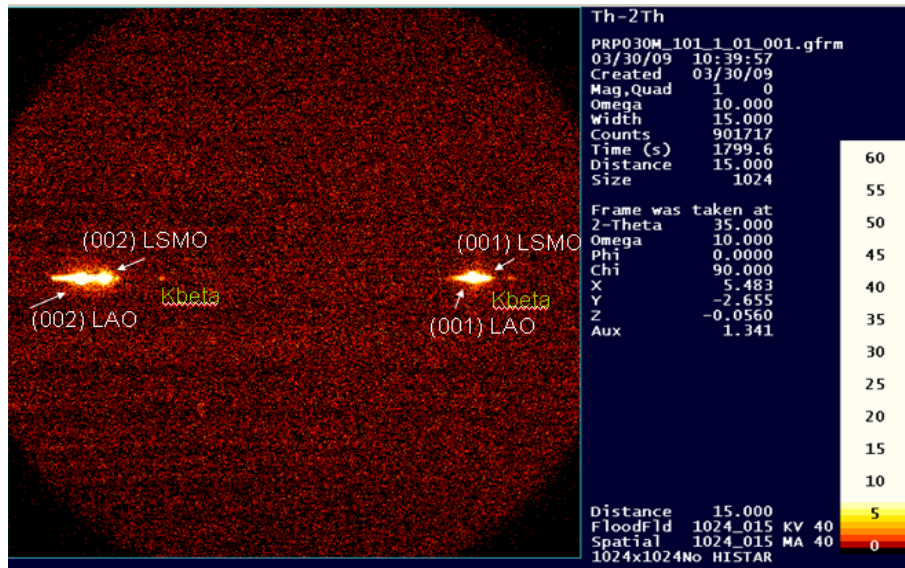
b) Microscopio óptico 200x



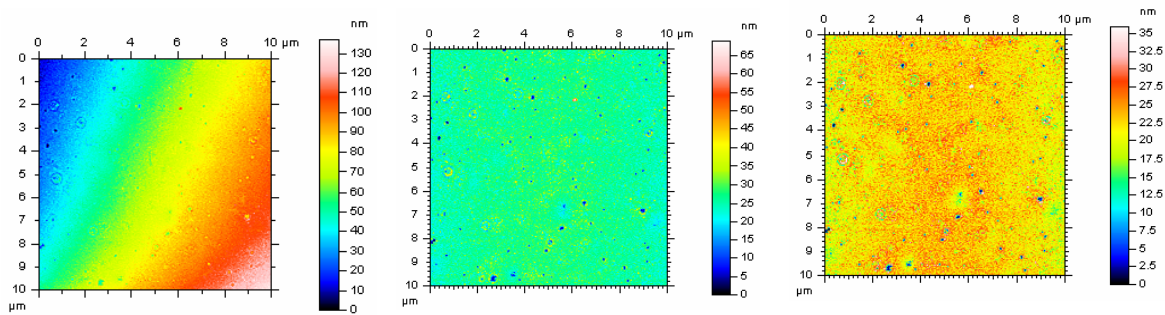
c) Microscopio óptico 200x



d) Microscopio óptico 200x



e) DRX realizada con el detector GADDS en una de las zonas donde no se ha producido acumulación de disolución (fotografía d)

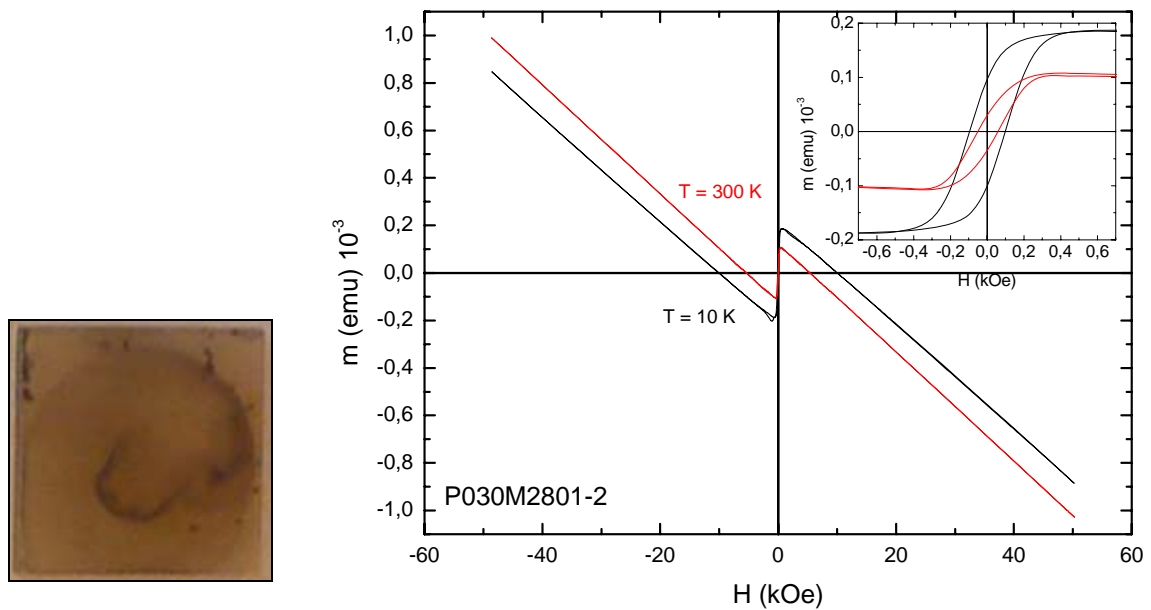


f) Microscopía de fuerzas atómicas (AFM) realizada en las tres zonas fotografiadas con el microscopio óptico. Izquierda: fot. (b) del MO, centro: fot. (c) del MO y derecha: fot. (d) del MO.

**Fig. 3.2.2.1: Resultados de las pruebas con la disolución de ácido propiónico 0,03 M en LSMO depositada mediante Ink-jet printing. Muestra PRP030M1901-1.**

Los resultados de DRX muestran que en las zonas donde no hay acumulación de disolución la capa es epitaxial, sin embargo, como se puede apreciar en las fotografías, se producen movimientos de la disolución depositada durante la evaporación del disolvente, y se obtiene una capa no homogénea ni uniforme.

En la prueba de AFM se pueden observar los diferentes espesores de capa en las tres zonas.



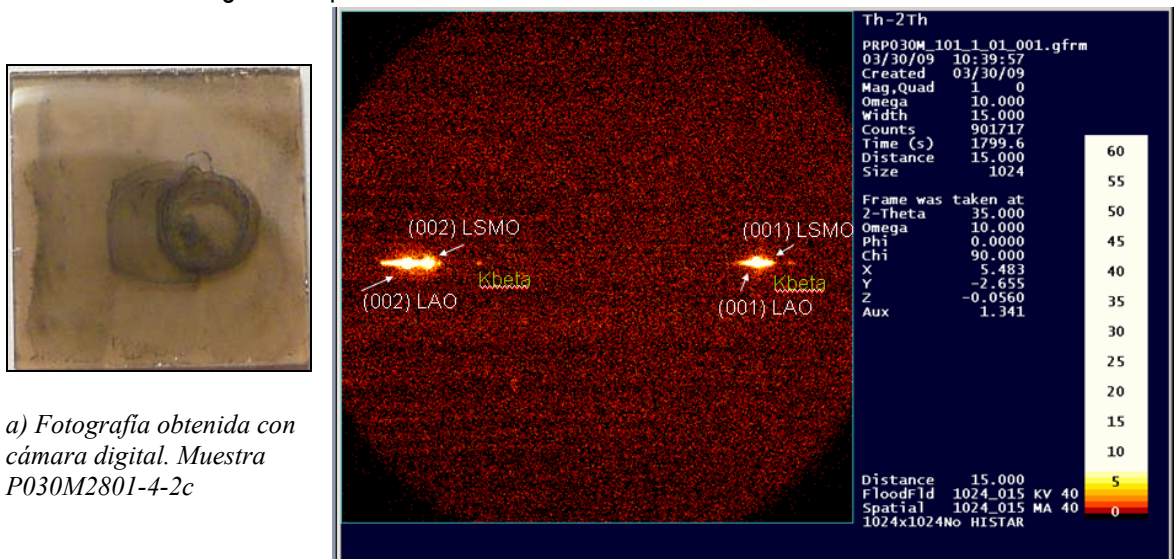
**Fig. 3.2.2.2: Resultados de las pruebas de magnetización a  $T=10$  K y  $T= 300$  K con la disolución de ácido propiónico 0,03 M en LSMO depositada mediante Ink-jet printing. Fotografía tomada con cámara digital. Muestra P030M2801-2.**

Con las pruebas de magnetización se puede observar que las propiedades magnéticas de la capa obtenida coinciden con las del LSMO. Obtenemos un ciclo de histéresis típicamente ferromagnético. También se observa que la magnetización de saturación disminuye con la temperatura.

La inclinación del ciclo es debida a que el sustrato (LAO) es diamagnético.

#### Impresión de 2 capas:

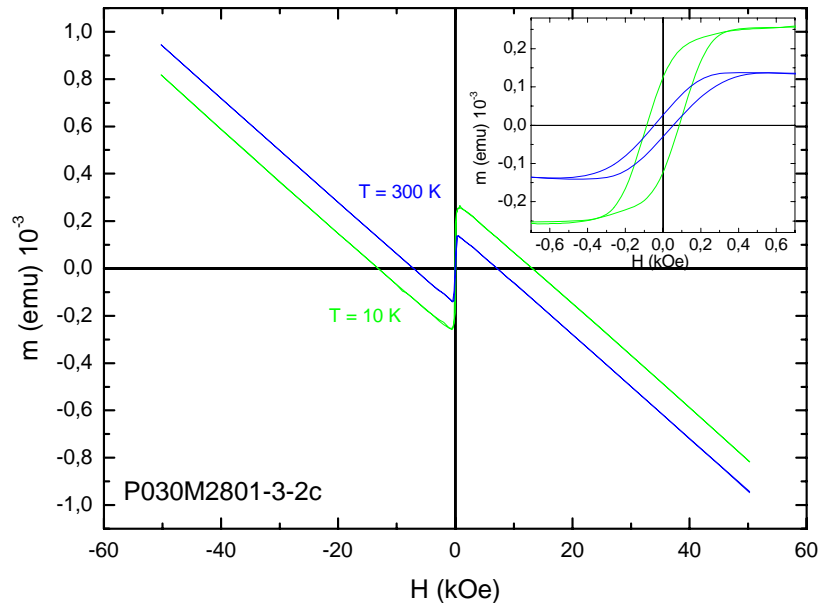
Más tarde se intenta imprimir una segunda capa sobre un sustrato ya cubierto para estudiar la estructura de la segunda capa obtenida.



**a) Fotografía obtenida con cámara digital. Muestra P030M2801-4-2c**

**b) DRX realizada con el detector GADDS. Muestra P030M2801-4-2c**





c) Pruebas de magnetización a  $T=10\text{K}$  y  $T=300\text{K}$ . Muestra P030M2801-3-2c.

**Fig. 3.2.2.3: Resultados de las pruebas con la disolución de ácido propiónico 0,03 M en LSMO depositando 2 capas mediante Ink-jet printing. Muestras P030M2801-4-2c y P030M2801-3-2c**

Como se puede observar en estas pruebas, la segunda capa depositada crece epitaxialmente a la primera y sus propiedades magnéticas no varían.

Con las pruebas realizadas se llega a la misma conclusión que obtuvimos con la disolución de nitratos. El crecimiento epitaxial de la capa de LSMO es viable con este tipo de disoluciones, incluso el crecimiento de varias capas, pero es necesario incluir algún aditivo para promover la gelificación evitando así el movimiento de la disolución durante la evaporación del disolvente.

Más tarde se descartó trabajar con este tipo de disoluciones debido a los fuertes olores que desprendía y a su elevada acidez que podría contribuir a la corrosión de los útiles de impresión. Se opta por buscar una tinta con menor impacto ambiental.

### 3.3.- Disoluciones basadas en acetatos y nitratos.

La necesidad de disminuir el impacto ambiental sugiere la utilización de disolventes de bajo impacto, esencialmente de tipo acuoso.

Se realiza una primera disolución Ac01 utilizando los acetatos de Sr y Mn y el nitrato de La. La solución reológica es a base de etanol con un bajo contenido de agua. Este tipo de disoluciones tienen menor impacto ambiental ya que no son ácidas y la pirólisis de los acetatos sólo generan dióxido de carbono y agua.

#### 3.3.1.- Obtención de la disolución.

Se pesan los acetatos y nitratos de Mn, La y Sr en las proporciones 1:0.7:0.3 respectivamente, para obtener 10 mL de una disolución con una concentración 0.1 M:

Cuando los metales estén disueltos, adicionar  $C_6H_8O_7$  (ácido cítrico), que al disociarse formará un agente quelante. Se le añade un agente quelante (en este caso es el ion citrato) para estabilizar los metales en disolución y evitar su precipitación. Existe una gran variedad de agentes quelantes. La selección del agente quelante adecuado depende de las características de cada metal.

Obsérvese que para estabilizar 1 mol de M se necesitan 2 moles de citrato.

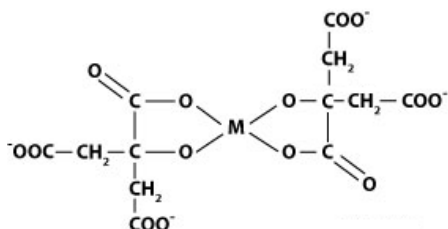


Fig. 3.3.1.1: Estructura del complejo formado por la quelación de 2 moles de ion citrato con un metal con coordinación plano-cuadrada.

Adicionar la solución reológica previamente preparada. La solución debe ser añadida lentamente en el transcurso de una semana o más para evitar la precipitación.

La solución reológica contiene un 80% de etanol, 20% de agua y 6% de polietilenglicol (PEG) con un peso molar de 8000 g/mol.

Con la adición de un polímero se aumenta la viscosidad de la disolución y con ello se pretende evitar el movimiento de la tinta sobre el sustrato durante el secado.

#### *Disolución Ac01M:*

Así pues la disolución obtenida contiene una concentración de 0.1M, ión citrato como agente quelante, 20% agua, 80% etanol y 6% PEG (MW 8000).

Para obtener disoluciones con menos concentración de metales se realizan las siguientes diluciones en etanol.

#### *Disolución Ac0038M:*

40% Ac01M + 60% EtOH

#### *Disolución Ac001M:*

10% Ac01M + 90% EtOH

Las propiedades reológicas de estas disoluciones se muestran a continuación.

<i>Disolución</i>	<i>Viscosidad (mPa·s)</i>	<i>Tensión superficial (mN/m)</i>	<i>Ángulo de contacto (°)</i>	<i>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</i>
<i>Ac01M</i>	7.80	27.95	10.20	1.05
<i>Ac0038M</i>	3.15	25.30	4.00	0.92
<i>Ac001M</i>	1.60	24.01	1.00	0.87

### 3.3.2.- Tratamiento térmico.

A todas las muestras realizadas se les aplicó el siguiente tratamiento térmico. En la primera parte se evapora el disolvente (hasta 105°C), en la siguiente se produce la pirólisis de la parte orgánica (hasta 500°C) y por último se eleva la temperatura hasta 1000°C y se mantiene durante 5 horas para que tenga lugar el crecimiento de la capa.



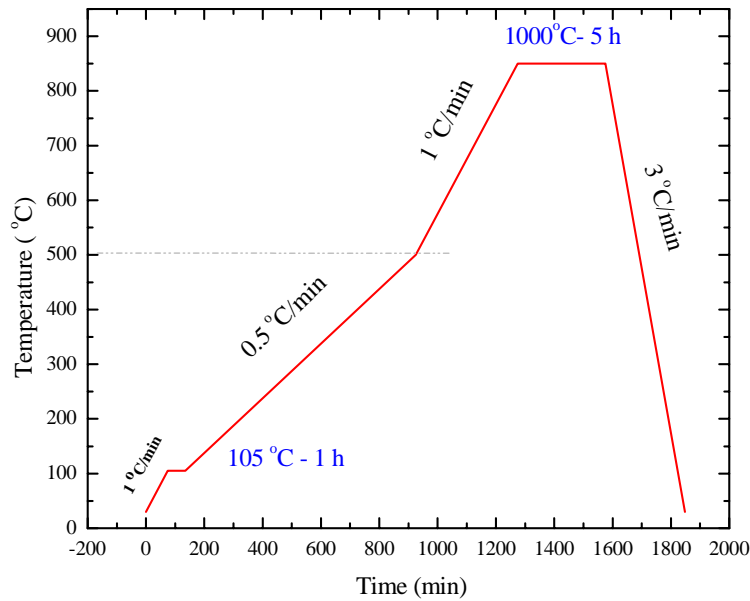
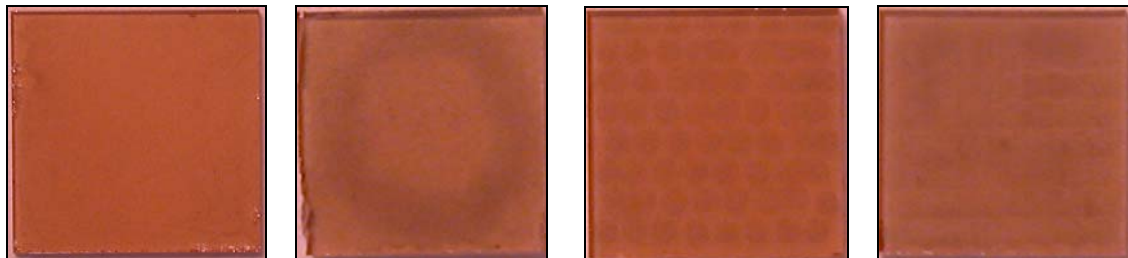


Fig. 3.3.2.1: Tratamiento térmico realizado.

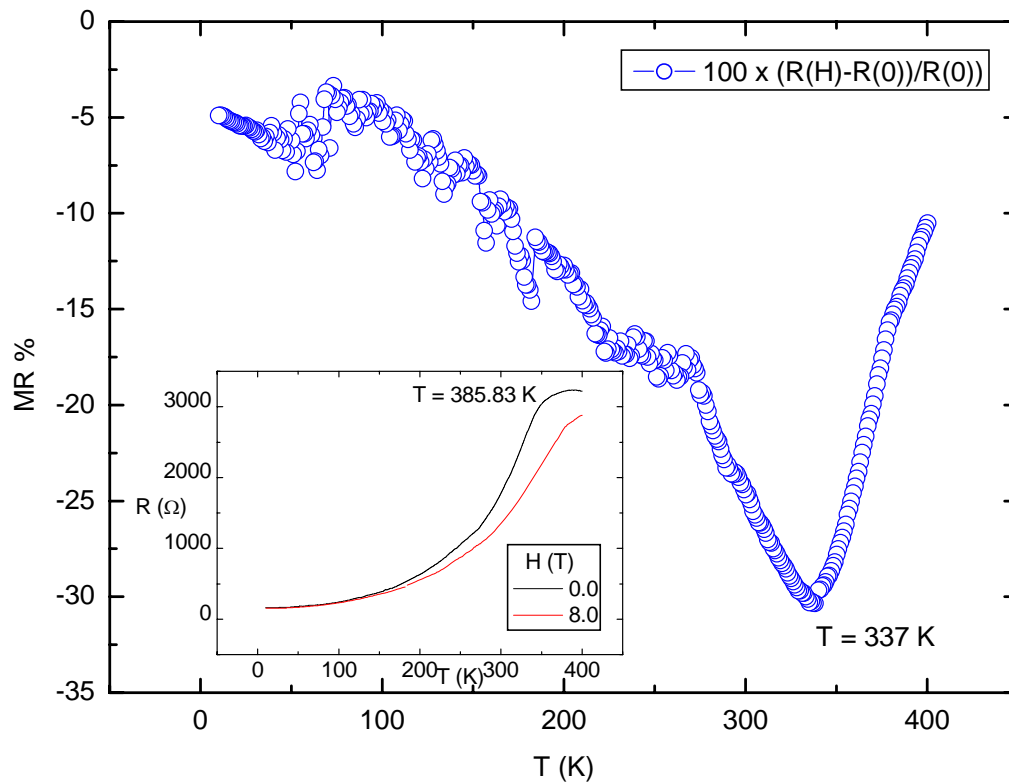
### 3.3.3.- Impresión de la disolución y resultados.

Se procede a la impresión de las disoluciones con el cabezal electromagnético y se obtienen los siguientes resultados, los cuales se muestran a continuación.



a) Muestra Ac01-01: Capa impresa con la disolución Ac001M. b) Muestra Ac038-02: Capa impresa con la disolución Ac0038M. c) Muestra Ac038-03: Capa impresa con la disolución Ac0038M. Impresión de gotas. d) Muestra Ac038-04: Capa impresa con la disolución Ac0038M. Impresión de líneas.

Fig. 3.3.3.1: Muestras impresas. Fotografías tomadas con cámara digital.

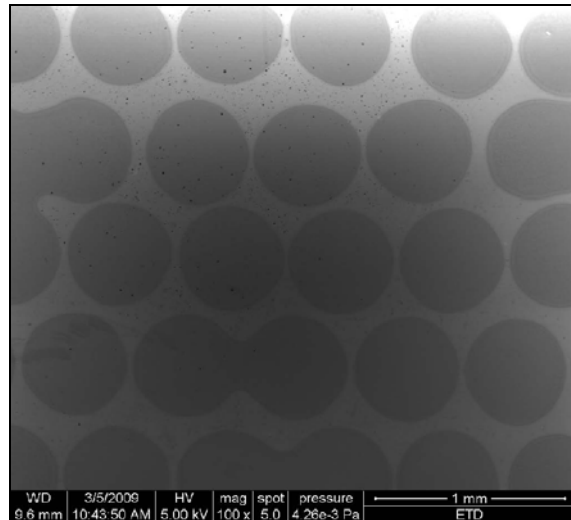


**Fig. 3.3.3.2: Medida de magnetorresistenciaa 8T en la muestra Ac038-02: Capa impresa con la disolución Ac0038M.**

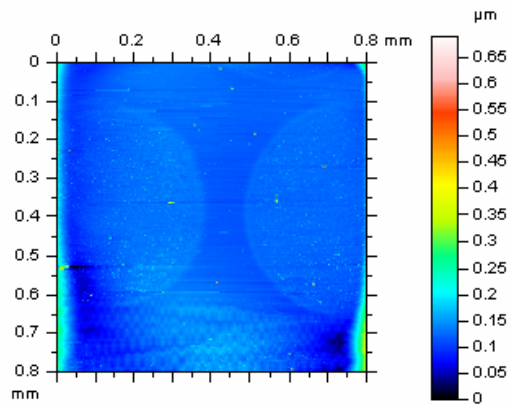
El valor máximo de magnetorresistencia se observa en 337 K.



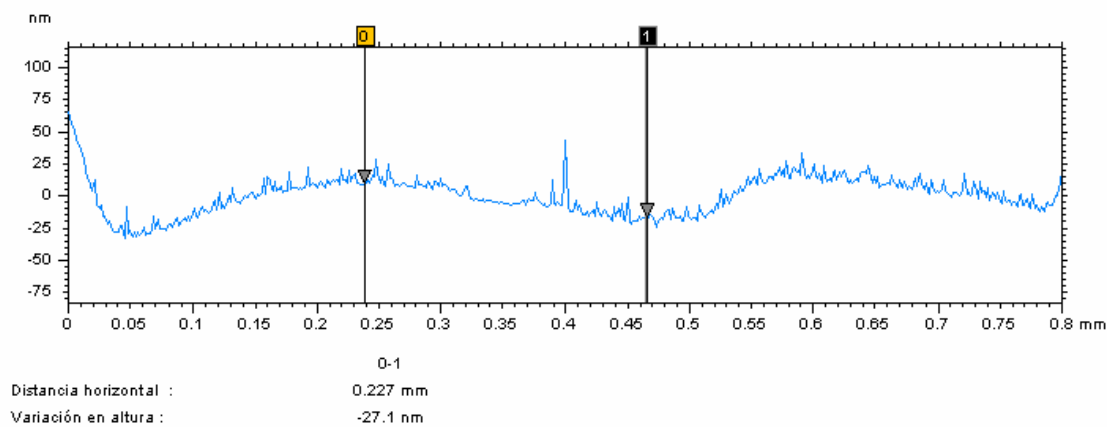
a) Fotografía tomada mediante microscopio óptico. 50x



b) Fotografía tomada mediante microscopio electrónico. 100x



c) Microscopía de fuerzas atómicas (AFM).



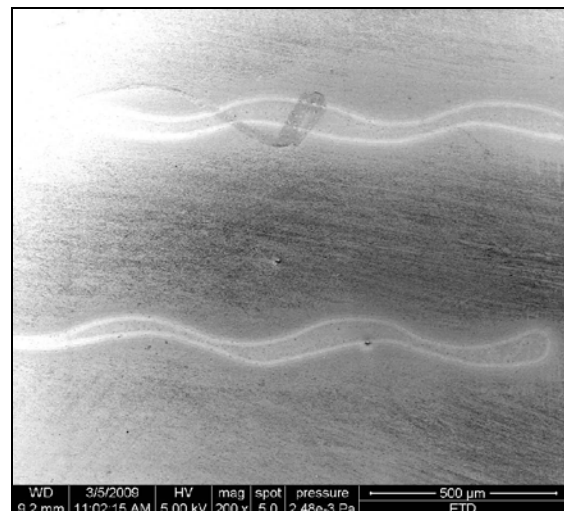
e) Perfilometría.

**Fig. 3.3.3.3: Muestra Ac038-03: Resultados de las pruebas realizadas a la capa impresa con la disolución Ac0038M. Impresión de gotas.**

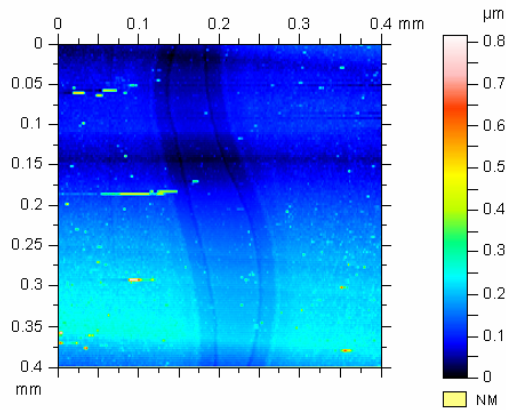
Se obtienen gotas de unos 27 nm de espesor.



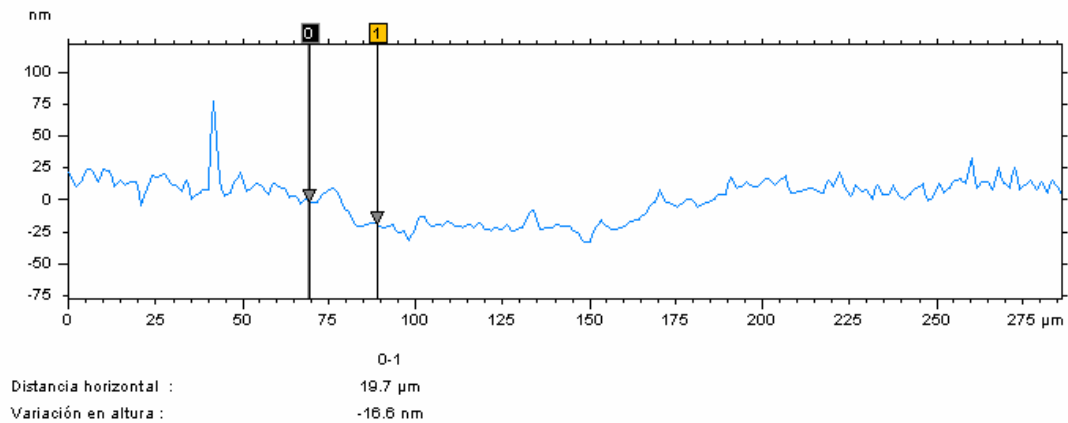
a) Fotografía tomada mediante microscopio óptico. 50x



b) Fotografía tomada mediante microscopio electrónico. 200x



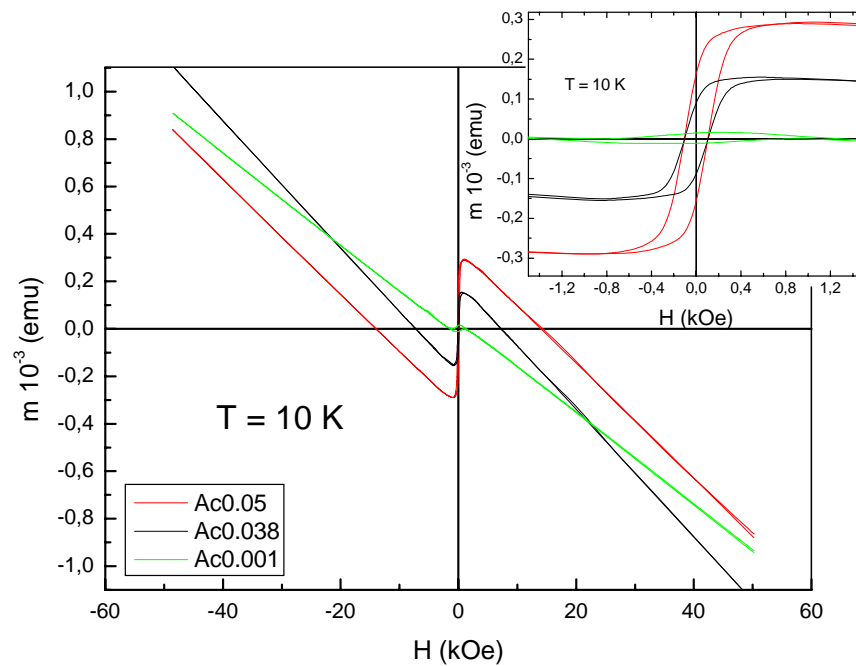
c) Microscopía de fuerzas atómicas (AFM).



d) Perfilometría.

**Fig. 3.3.3.4: Muestra Ac038-04: Resultados de las pruebas realizadas a la capa impresa con la disolución Ac0038M. Impresión de líneas.**

Se obtienen líneas de unos 16 nm de espesor.



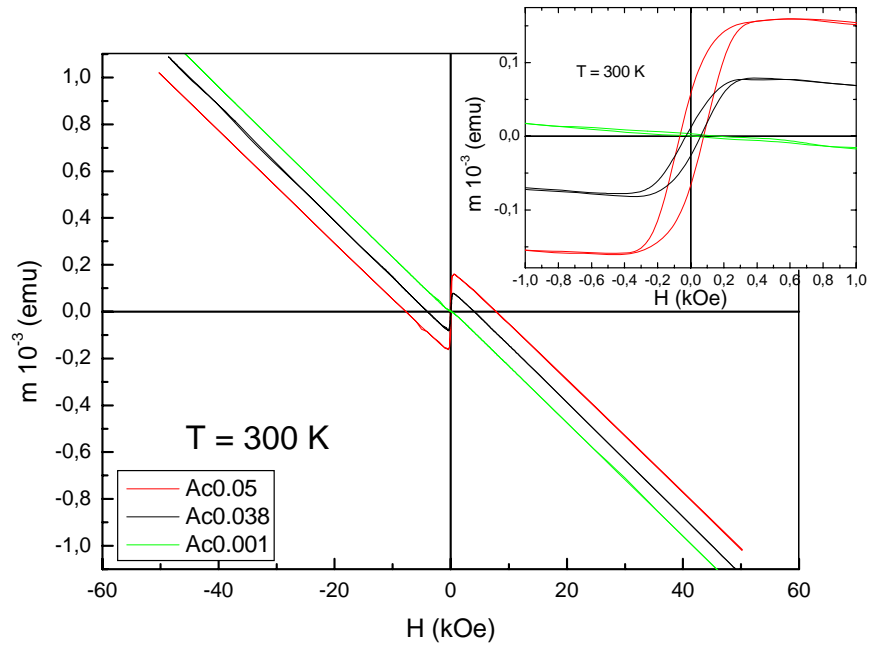


Fig. 3.3.3.5: Pruebas de magnetización a  $T=10\text{ K}$  y  $T=300\text{ K}$ . Muestras Ac038-02, Ac01-01 y Ac05-01.

Dependiendo de la concentración la magnetización cambia ya que depende de la masa del recubrimiento. También cambia con la temperatura.

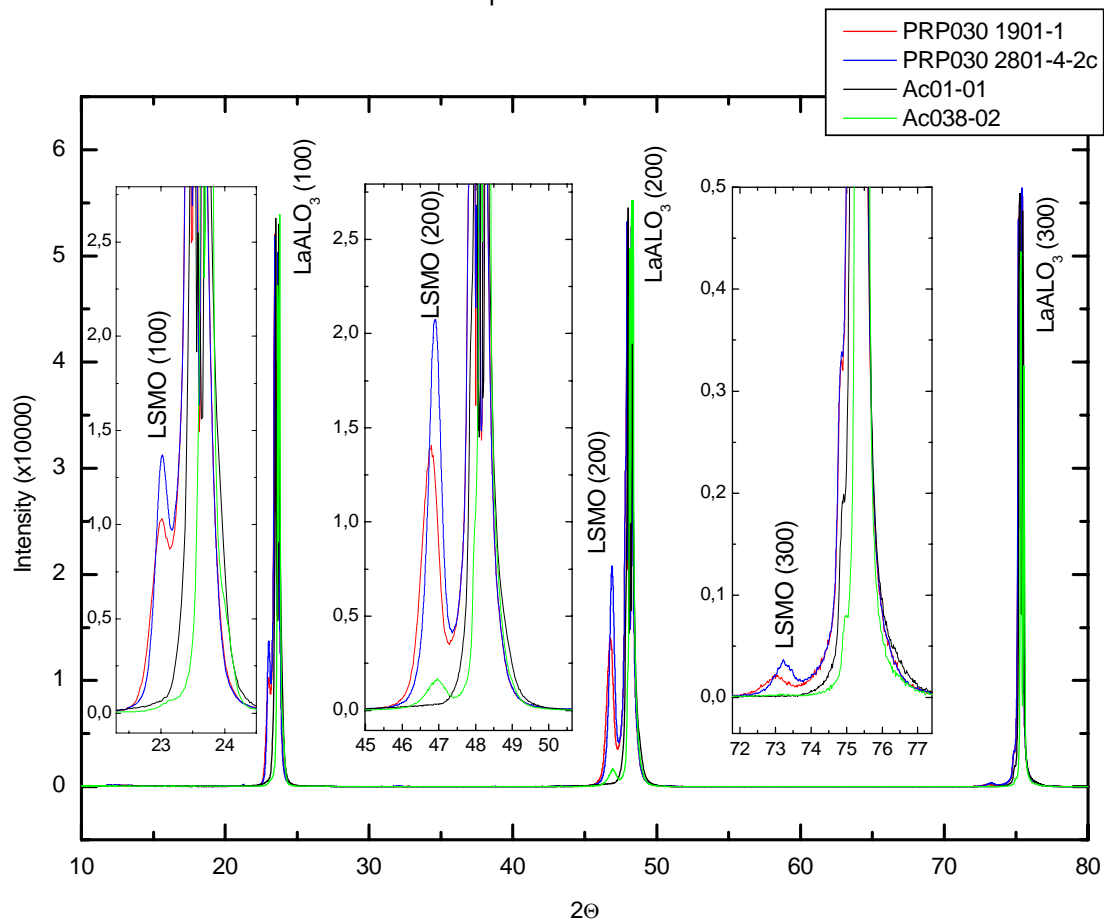


Fig. 3.3.3.6: Difracción de rayos X de las disoluciones basadas en acetatos y nitratos y comparación con las disoluciones basadas en propionatos. Debido al bajo espesor de la muestra Ac01-01, no se pueden detectar los picos de dicha muestra.

La capa obtenida con estas disoluciones son epitaxiales con el sustrato igual que las capas obtenidas con las disoluciones basadas en propionatos.

### 3.4.- Disoluciones basadas en acetatos.

Se realiza la disolución utilizando los acetatos de Sr, Mn y La. La solución reológica es a base de etanol con un bajo contenido de agua. La molaridad puede ser rebajada usando simplemente etanol, aunque si se desean mantener las propiedades reológicas de la disolución se debería reducir la molaridad usando la solución reológica. La solución reológica debe contener las cantidades adecuadas de Etanol / Agua / Polímero de manera que no se modifiquen las propiedades físicas de la solución de LSMO a la que será añadida.

Estas disoluciones son las de menor impacto ambiental. No són ácidas y la pirólisis de los acetatos genera dióxido de carbono y agua.

#### 3.4.1.- Obtención de la disolución.

Los acetatos de Mn, Sr y La se disuelven en agua. Es importante esperar el tiempo suficiente hasta que los acetatos estén completamente disueltos. Como el  $H_2O$  aumenta considerablemente la tensión superficial, es necesario usar la cantidad mínima que garantice la completa disolución de los acetatos. La relación Agua / Etanol de 2:8 (v/v) le confiere a la disolución buenas propiedades de tensión superficial y ángulo de contacto.

Una vez que los acetatos están disueltos se adiciona un agente quelante para formar un quelato.

La anterior disolución de acetatos obtenida (*AcOIM*) fue preparada formando un quelato con el agente quelante proveniente del ácido cítrico (ion citrato). Pero la disolución utilizando ácido cítrico como agente quelante se torna inestable al añadir la solución reológica. Así pues, se intentan buscar otros agentes quelantes.

Más adelante se decidió sustituir el ácido cítrico por glicina y ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). El EDTA es un ligando hexadentado y la quelación involucra los dos átomos de nitrógeno y los cuatro átomos de oxígeno en los distintos grupos carboxilo. El uso de EDTA formando múltiples enlaces con el metal le confiere una mayor estabilidad al metal.

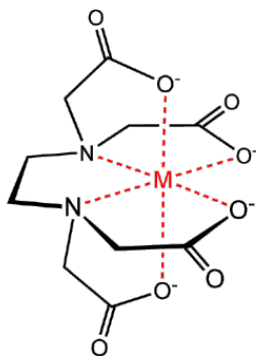


Fig. 3.4.1.1: Estructura del complejo formado por la quelación de EDTA y un metal con coordinación octaédrica.

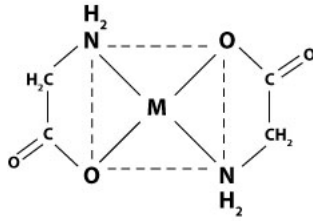


Fig. 3.4.1.2: Estructura del complejo formado por la quelación de 2 moles de glicina con un metal con coordinación plano-cuadrada.

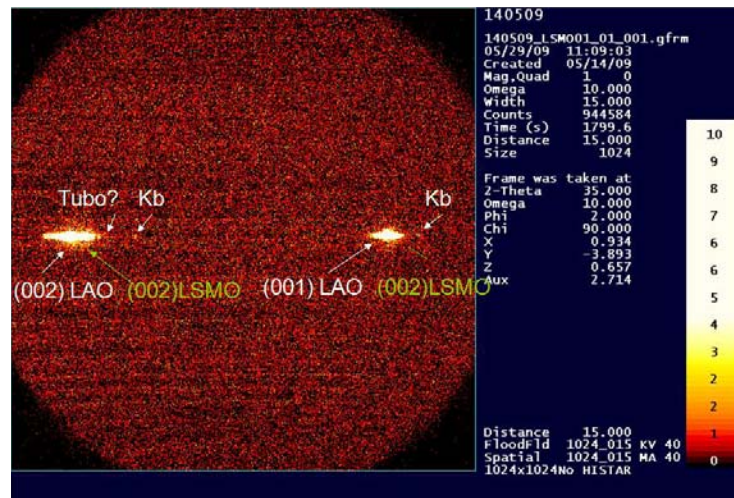
Se adiciona una solución reológica que contiene las cantidades adecuadas de etanol / agua / polímero que garanticen las propiedades físicas necesarias de viscosidad, tensión superficial y ángulo de contacto. La solución reológica debe ser adicionada lentamente para evitar la precipitación.

### 3.4.2.- Pruebas y resultados.

Más tarde se procede a la realización de dos sencillas pruebas.

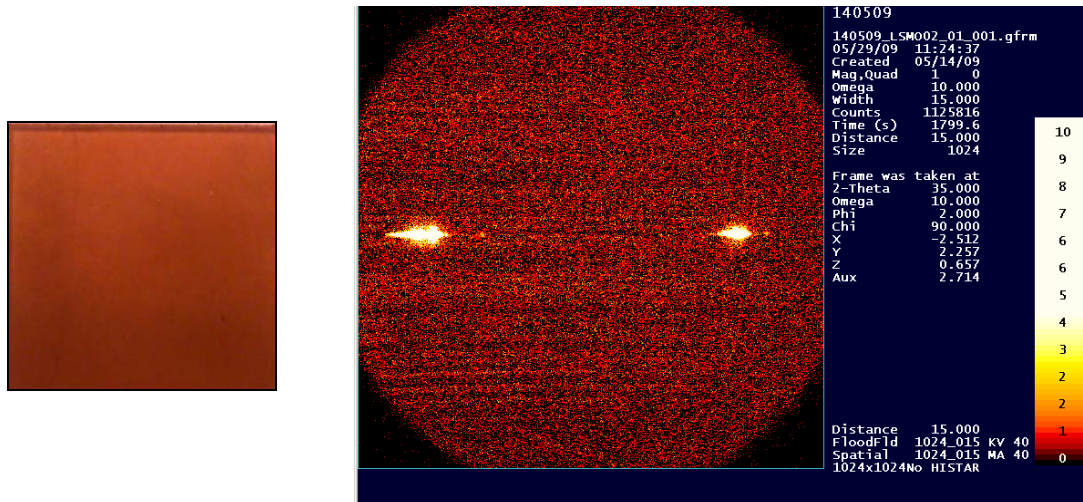
Prueba I: Se deposita una gota de disolución sobre un sustrato y se desliza una cuchilla sobre la superficie para quitar el sobrante.

Prueba II: Se deposita una gota de disolución sobre un sustrato y se desliza una cuchilla sobre la superficie para quitar el sobrante. Después de su secado al aire, se deposita una segunda gota y igualmente se elimina el sobrante. Se esperó un tiempo relativamente corto para depositar la segunda gota (~10 min). No se realizó ningún tratamiento térmico entre las deposiciones.

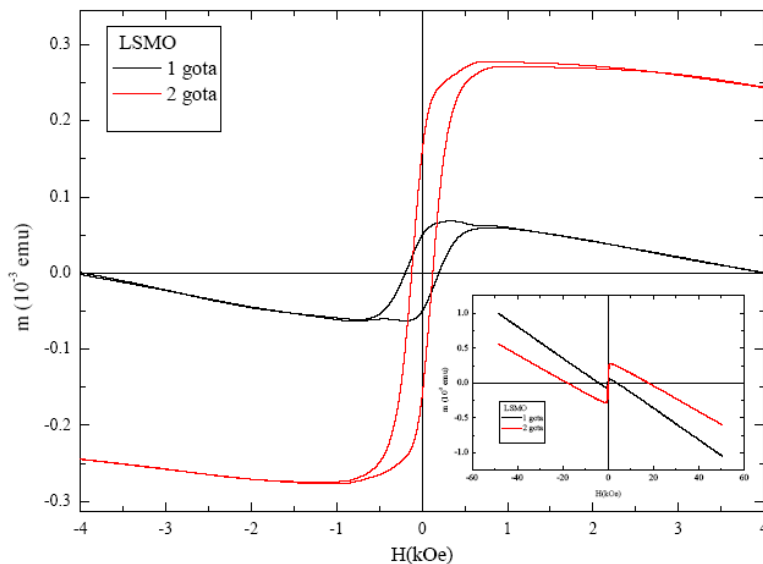


a) Prueba I: Se deposita una gota de la disolución sobre un sustrato LAO. DRX realizada en la muestra I con el detector GADDS.





b) Prueba II: Depositar dos gotas de la disolución sobre un sustrato LAO. Se esperó un tiempo relativamente corto para depositar la segunda gota (~10 min). No se realizó ningún tratamiento térmico entre las deposiciones. DRX realizada en la muestra I con el detector GADDS.



(c) Medidas de magnetización de las pruebas realizadas. Prueba I (línea negra) y prueba II (línea roja).

**Fig. 3.4.2.1: Resultados de las pruebas realizadas con las disoluciones basadas en acetatos. Las fotos de los apartados (a) y (b) han sido tomadas con cámara digital después del tratamiento térmico.**

Como la masa de la capa en la prueba con 2 gotas es mayor, la magnetización de saturación también es mayor.

Como se puede comprobar del análisis de los resultados, se obtienen capas de LSMO homogéneas y epitaxiales incluso en el crecimiento de dos capas.

Estas tintas no desprenden olores fuertes ni desagradables, no son ácidas ni corrosivas y son las de menor impacto ambiental ya que su pirólisis sólo genera dióxido de carbono y agua. Así que se decide desarrollarlas y optimizarlas para la obtención de recubrimientos de LSMO mediante la técnica de Ink Jet Printing.



# Capítulo 4.

## Desarrollo de las disoluciones basadas en acetatos.

Basándonos en los resultados obtenidos con la deposición de la disolución de acetatos en el capítulo de estudios previos, se decide desarrollar las disoluciones basadas en acetatos y proceder a su deposición con la técnica de Ink Jet printing.

### 4.1.- Disolución LSMO15.

Para mejorar la estabilidad de la disolución basada en acetatos se ajusta la cantidad de EDTA y Glicina. Después de varios intentos fallidos, se consigue obtener una disolución que parece estable, la disolución LSMO15.

#### Preparación de la disolución LSMO15:

Para preparar 100 mL de disolución 0.1 M se han de pesar las siguientes cantidades:

- 1) 2.4509 g  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y disolverlo en 5 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ . Añadir 1 g de EDTA para formar el quelato.
- 2) 0.6171 g  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Sr}\cdot \text{H}_2\text{O}$  y disolverlo en 5 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ . Añadir 1 g de Glicina para formar el quelato.
- 3) 2.2124 g  $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{La}\cdot \text{H}_2\text{O}$  y disolverlo en 10 mL  $\text{H}_2\text{O}$ . Añadir 1 g de Glicina para formar el quelato.
- 4) Preparar la solución reológica con 10 mL  $\text{H}_2\text{O}$  / 80 mL EtOH / 2 g polietilenimina (PEI - MW 20000)
- 5) Mezclar las disoluciones de los acetatos y añadir la disolución reológica lentamente para evitar la precipitación de los metales.

Nótese que en las disoluciones basadas en acetatos y nitratos utilizamos polietilenglicol (PEG) y en estas se utiliza polietilenimina (PEI). Se decide realizar este cambio porque la PEI tiene N que es mejor ligando que el O del PEG, lo cual ayuda a la estabilización de la disolución.

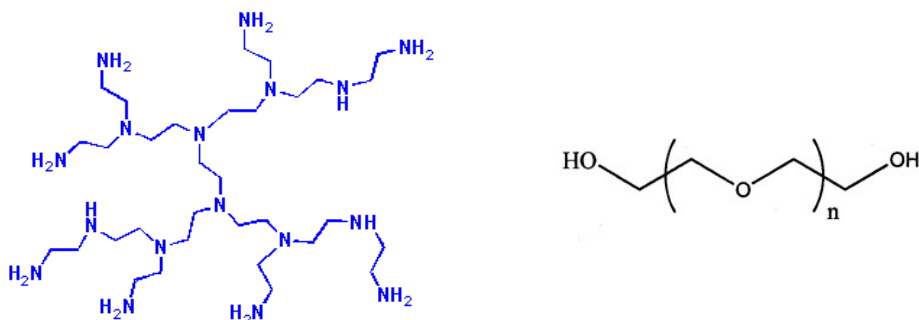


Fig. 4.1.1: Izquierda, fórmula química de la polietilenimina (PEI). Derecha fórmula química del polietilenglicol (PEG).

Así pues, la disolución LSMO15 tiene una concentración 0.1M, un 20% de agua, un 80% de etanol, un 2% de PEI y los aditivos quelantes. Las propiedades reológicas de esta disolución se muestran en la siguiente tabla:

Disolución	Concentración LSMO (M)	Viscosidad (mPa·s)	Tensión superficial (mN/m)	Ángulo de contacto (°)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
LSMO15	0.1	2.9	24.54	16	0.88

Tabla 4.1.1: Propiedades reológicas de la disolución LSMO15. Ángulo de contacto medido justo después de caer la gota (2μL) sobre el sustrato de LAO.

#### 4.2.- Disoluciones LSMO15 con Tritón X-100.

Se preparan cuatro disoluciones a partir de la LSMO15 añadiendo diferentes cantidades de Tritón X-100 para ver cómo varía la tensión superficial y ángulo de contacto con la cantidad de surfactante.

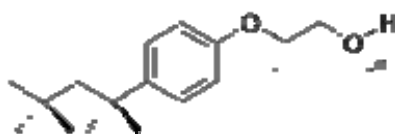


Fig. 4.2.1: Fórmula química del Tritón X-100  
n= 9 – 10.  
Es un surfactante no iónico.

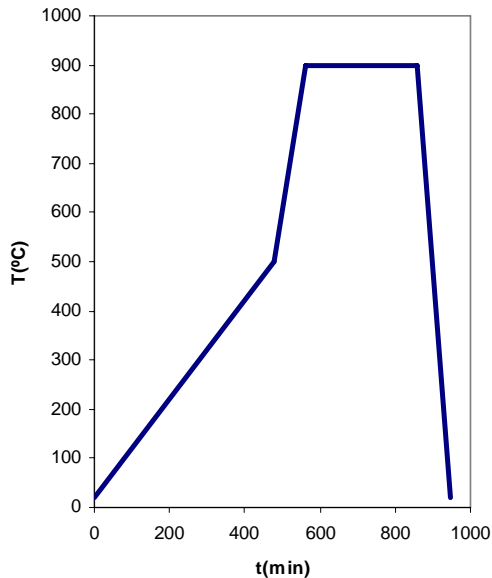
Se añaden 0.25 mg, 0.50 mg, 1.00 mg, 1.50 mg de Tritón X-100 en 4 mL de disolución LSMO15. Las disoluciones obtenidas se nombrarán LSMO15T1, LSMO15T2, LSMO15T3 y LSMO15T4 respectivamente. La concentración de surfactante y las propiedades reológicas se muestran en la siguiente tabla.

Disolución	Concentración LSMO (M)	Concentración Tritón X-100 (M)	Viscosidad (mPa·s)	Tensión superficial (mN/m)	Ángulo de contacto (°)	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )
LSMO15T1	0.1	0.062	2.1	24.68	17	0.89
LSMO15T2	0.1	0.125	2.1	24.62	<10	0.88
LSMO15T3	0.1	0.250	2.3	23.42	<10	0.89
LSMO15T4	0.1	0.375	2.3	23.56	<10	0.89

Tabla 4.2.1: Propiedades reológicas de las disoluciones de LSMO15 con tritón X-100. Ángulo de contacto medido justo después de caer la gota (2μL) sobre el sustrato de LAO.

#### 4.3.- Tratamiento térmico.

El tratamiento térmico utilizado es el que se muestra en el siguiente gráfico. Consta de cinco segmentos.



Graf. 4.3.1: Tratamiento térmico utilizado.

Comienza calentando a una velocidad de 1°C/min hasta una temperatura de 500°C. En este tramo se realiza la pirólisis de la parte orgánica. Después continúa calentando hasta 900°C a una velocidad de 5°C/min y Se mantiene a esta temperatura durante 5 horas para dar tiempo suficiente al crecimiento de la capa y por último se enfría a una velocidad de 10°C/min hasta temperatura ambiente.

Se suprime el tramo inicial de evaporación del disolvente porque este proceso se ha decidido realizarlo en una placa calefactora situada cerca de la impresora.

#### 4.4.- Impresión de la disolución LSMO15T1.

Se procede a la impresión de esta disolución con el cabezal piezoeléctrico. Se realizan tres muestras con diferentes distancias entre gotas y líneas para poder vislumbrar la distancia óptima. La nomenclatura de las muestras (nxm) nos indica la distancia en  $\mu\text{m}$  entre las diferentes gotas impresas (n) y la distancia en  $\mu\text{m}$  entre las diferentes líneas (m).

##### 4.4.1.- Muestra 1. 20x20.

Se procede a la impresión de la muestra 1 utilizando los siguientes parámetros en el perfil de la señal enviada al dispositivo piezoeléctrico. Estos parámetros se han definido en el capítulo de técnicas experimentales.

<i>Rise</i> ( $\mu\text{s}$ )	<i>Dwell</i> ( $\mu\text{s}$ )	<i>Fall</i> ( $\mu\text{s}$ )	<i>Echo</i> ( $\mu\text{s}$ )	<i>Final rise</i> ( $\mu\text{s}$ )	<i>Frequency</i> (Hz)	<i>Voltaje</i> (v)	<i>Voltaje</i> (v)
2.0	9.0	3.0	9.0	2.0	500	+25.0	-20.0

Tabla 4.4.1: Parámetros utilizados en la definición del perfil de la señal enviada al dispositivo piezoeléctrico.

A continuación se muestran las fotografías de la capa obtenida y su análisis.

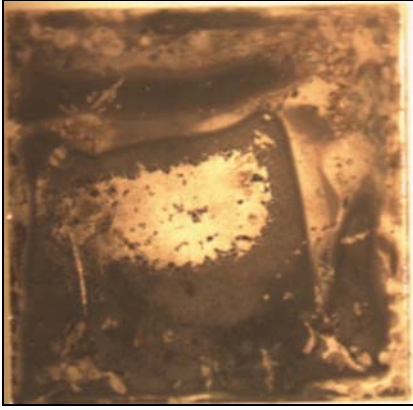


Fig. 4.4.1.1: Fotografía tomada mediante lupa binocular después de tratamiento térmico.

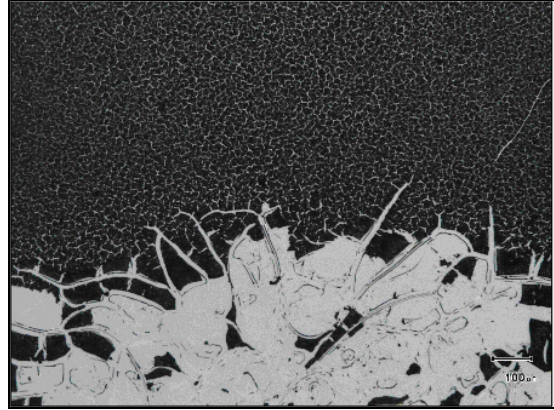


Fig. 4.4.1.2: Fotografía tomada mediante microscopio óptico. 50x.

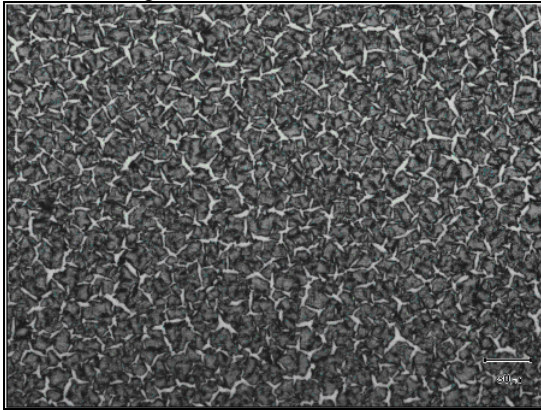


Fig. 4.4.1.3: Fotografía tomada mediante microscopio óptico. 200x.

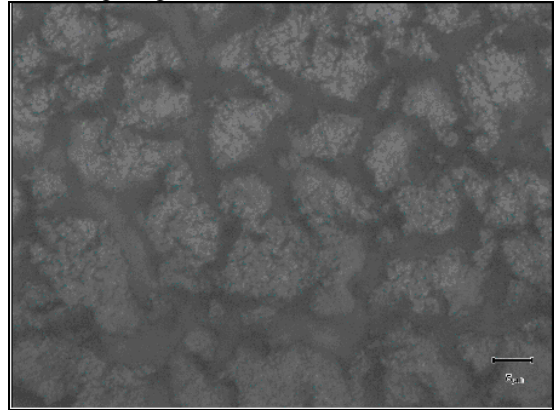


Fig. 4.4.1.4: Fotografía tomada mediante microscopio óptico. 1000x.

En la fotografía de la figura 4.4.1.1 se puede observar que el recubrimiento se ha acumulado en el centro del sustrato y ha llegado incluso a desprenderse. En la zona inferior de la fotografía de la figura 4.4.1.2 se observa el estado de la muestra después del desprendimiento de la capa. Las fotografías de las figuras 4.4.1.3 y 4.4.1.4 muestran la morfología del recubrimiento que no se ha desprendido. Se observan una gran cantidad de grietas provocadas seguramente por la gran tensión sufrida por la red cristalina durante el crecimiento de esta gruesa capa.

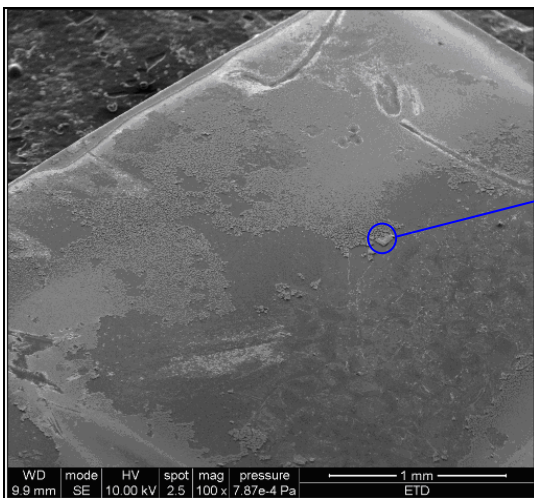


Fig. 4.4.1.5: Fotografía tomada mediante SEM con un ángulo de 45°. 100x

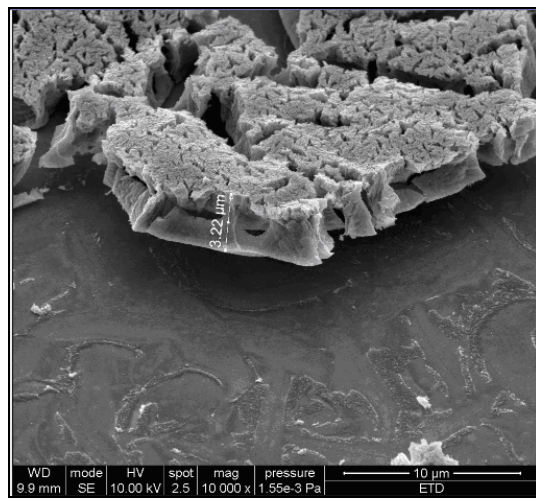


Fig. 4.4.1.6: Fotografía tomada mediante SEM con un ángulo de 45°. 10000x. Espesor 2.28  $\mu\text{m}$

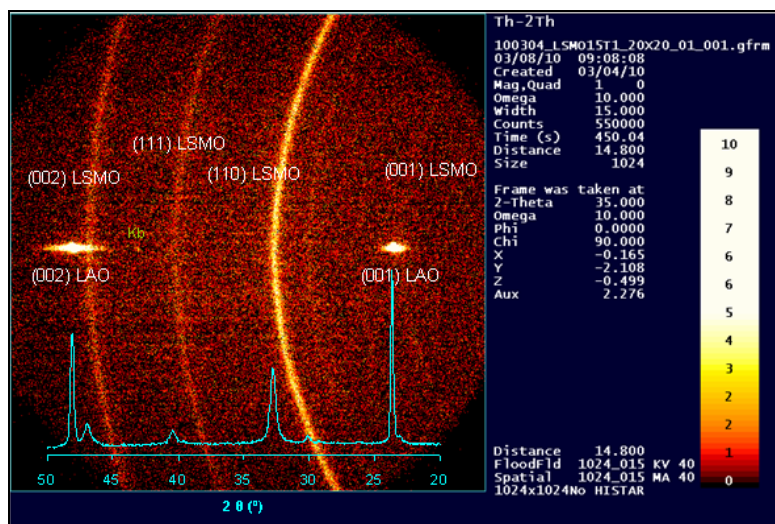


Fig. 4.4.1.7: DRX realizada con el detector GADDs.

La fotografía de la figura 4.4.1.5 muestra una imagen tomada con un ángulo de  $45^\circ$  mediante microscopía electrónica de barrido en la que se observa el estado del recubrimiento y del consiguiente desprendimiento de la capa. En la fotografía de la figura 4.4.1.6 vemos la ampliación de una pequeña zona de la fotografía de la figura 4.4.1.5 en la que se ha medido el espesor de la capa  $3.22\ \mu\text{m}$ . Si tenemos en cuenta que esta imagen está tomada a  $45^\circ$  y aplicamos trigonometría, obtenemos un espesor de  $2.28\ \mu\text{m}$ . Hay que tener en cuenta que al estar el recubrimiento despegado del sustrato, el ángulo de medida no es exactamente  $45^\circ$  sino que es menor. Así pues, el espesor medido será mayor de  $2.28\ \mu\text{m}$ . Obsérvese también que en la zona donde se ha desprendido la capa ha quedado adherida una fina película. En el difractograma se observa que el recubrimiento obtenido es claramente policristalino y por lo tanto tampoco es epitaxial con el sustrato. Esto es debido seguramente al gran espesor del recubrimiento obtenido.

#### 4.4.2.- Muestra 2. 23x23.

Se procede a la impresión de la muestra 2 utilizando los siguientes parámetros en el perfil de la señal enviada al dispositivo piezoeléctrico.

<i>Rise</i> ( $\mu\text{s}$ )	<i>Dwell</i> ( $\mu\text{s}$ )	<i>Fall</i> ( $\mu\text{s}$ )	<i>Echo</i> ( $\mu\text{s}$ )	<i>Final rise</i> ( $\mu\text{s}$ )	<i>Frequency</i> (Hz)	<i>Voltaje</i> (v)	<i>Voltaje</i> (v)
2.0	9.0	3.0	9.0	2.0	435	+25.0	-22.0

Tabla 4.4.2: Parámetros utilizados en la definición del perfil de la señal enviada al dispositivo piezoeléctrico.

A continuación se muestran las fotografías de la capa obtenida y su análisis.



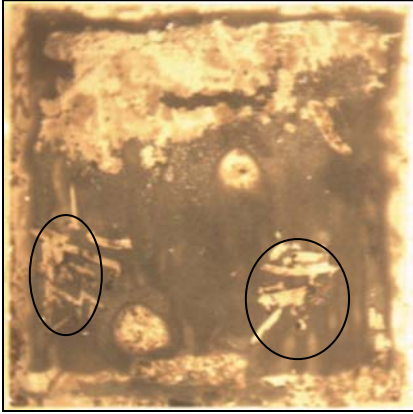


Fig. 4.4.2.1: Fotografía tomada mediante lupa binocular después de tratamiento térmico.

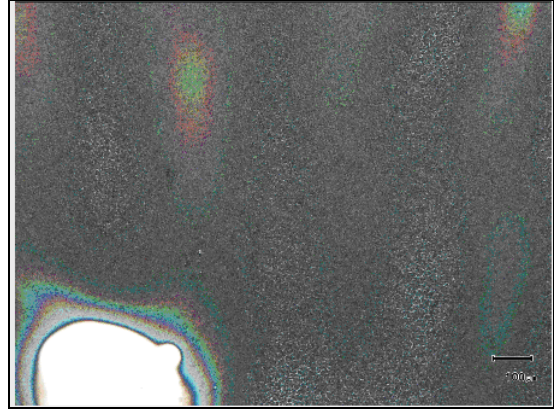


Fig. 4.4.2.2: Fotografía tomada mediante microscopio óptico. 50x.

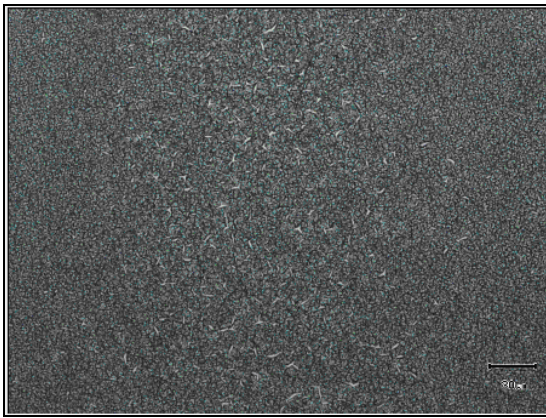


Fig. 4.4.2.3: Fotografía tomada mediante microscopio óptico. 200x. Zona central de la muestra.

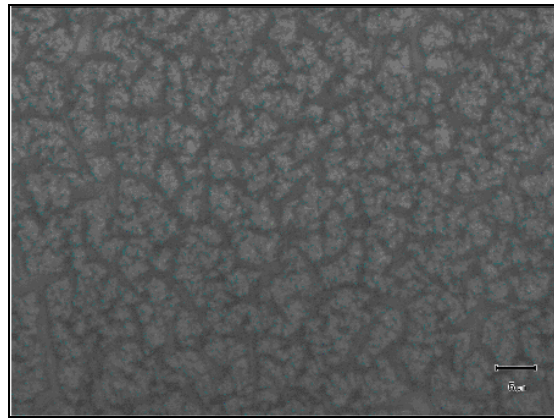


Fig. 4.4.2.4: Fotografía tomada mediante microscopio óptico. 1000x. Zona central de la muestra.

En la fotografía de la figura 4.4.2.1 se puede observar que el recubrimiento se ha acumulado en la parte superior del sustrato y también ha habido desprendimiento de parte del recubrimiento. Las marcas en el interior de los círculos son producidas durante la medida de la resistencia de la capa. La fotografía de la figura 4.4.2.2 muestra la zona central de la fotografía de la figura 4.4.2.1. En la parte inferior izquierda se puede ver una zona en la que el recubrimiento se ha desprendido. En el resto de la fotografía se observan diferentes tonalidades de color en el recubrimiento debido a los diferentes espesores logrados. En las fotografías de las figuras 4.4.2.3 y 4.4.2.4 se muestra la morfología del recubrimiento obtenido. Como en la muestra 1, hay una gran cantidad de grietas provocadas por la gran tensión sufrida durante el crecimiento de la capa, aunque el tamaño de las islas es algo menor debido a que este recubrimiento es más fino que el anterior.

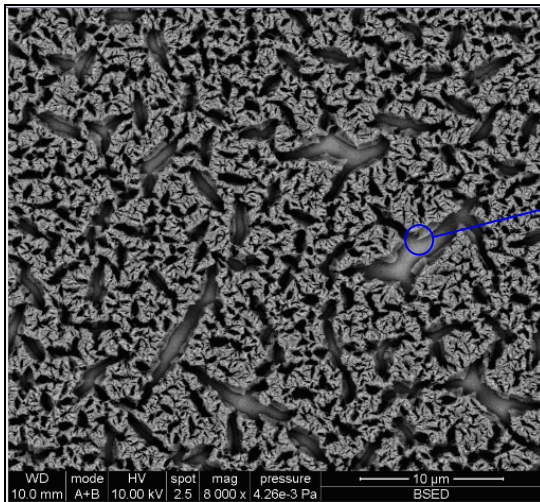


Fig. 4.4.2.5: Fotografía tomada mediante SEM. 8000x

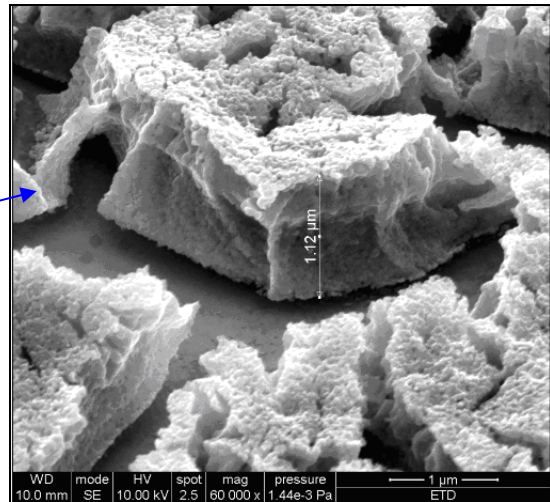


Fig. 4.4.2.6: Fotografía tomada mediante SEM con un ángulo de 45°. 60000x. Espesor 0.79 μm

La fotografía de la figura 4.4.2.5 muestra una imagen tomada mediante microscopía electrónica de barrido en la que se observa el estado del recubrimiento y del agrietamiento producido. En la fotografía de la figura 4.4.2.6 vemos la ampliación de una pequeña zona de la fotografía de la figura 4.4.2.5 en la que se ha medido el espesor de la capa 1.12 μm. Si tenemos en cuenta que esta imagen está tomada a 45° y aplicamos trigonometría, obtenemos un espesor de 0.79 μm. Obsérvese también que el recubrimiento está despegado del sustrato.

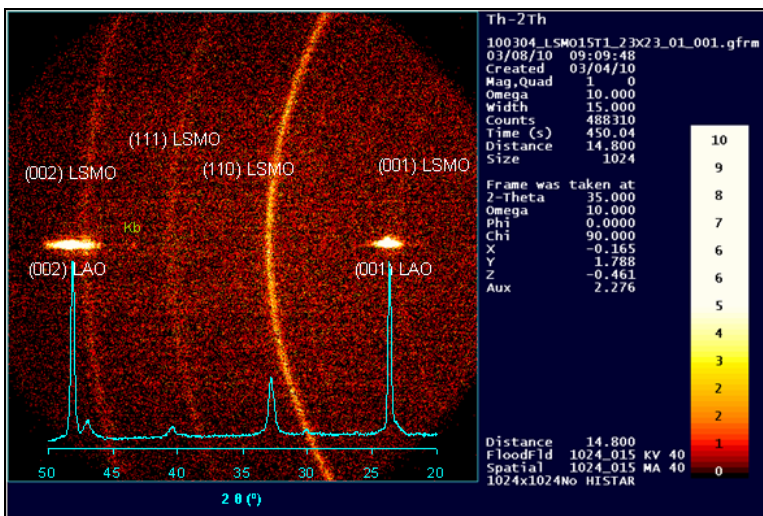


Fig. 4.4.2.7: DRX realizada con el detector GADDS.

En el difractograma se observa que el recubrimiento obtenido también es policristalino y tampoco es epitaxial con el sustrato debido seguramente al gran espesor del recubrimiento.

#### 4.4.3.- Muestra 3. 26x26.

Se procede a la impresión de la muestra 1 utilizando los siguientes parámetros en el perfil de la señal enviada al dispositivo piezoeléctrico. Estos parámetros se han definido en el capítulo de técnicas experimentales.



<i>Rise (<math>\mu</math>s)</i>	<i>Dwell (<math>\mu</math>s)</i>	<i>Fall (<math>\mu</math>s)</i>	<i>Echo (<math>\mu</math>s)</i>	<i>Final rise (<math>\mu</math>s)</i>	<i>Frequency (Hz)</i>	<i>Voltaje (v)</i>	<i>Voltaje (v)</i>
2.0	9.0	3.0	9.0	2.0	385	+25.0	-22.0

Tabla 4.4.3: Parámetros utilizados en la definición del perfil de la señal enviada al dispositivo piezoeléctrico.

A continuación se muestran las fotografías de la capa obtenida y su análisis.

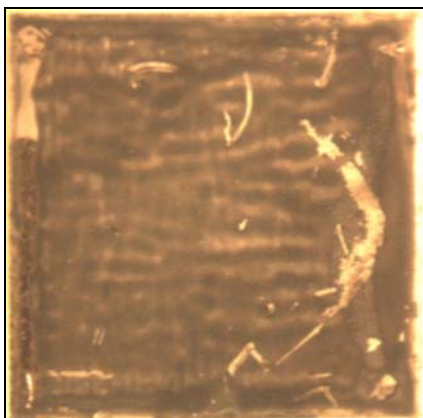


Fig. 4.4.3.1: Fotografía tomada mediante lupa binocular después de tratamiento térmico.

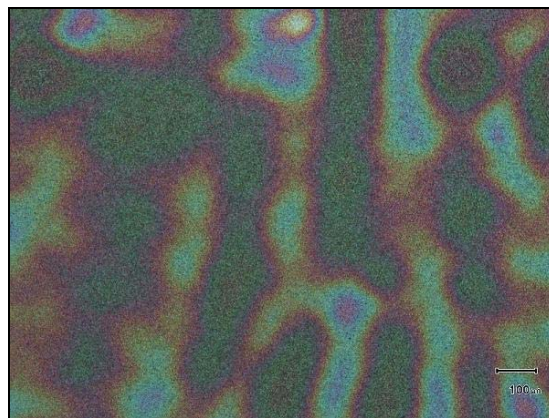


Fig. 4.4.3.2: Fotografía tomada mediante microscopio óptico. 50x.

En la fotografía de la figura 4.4.3.1 se puede observar que se ha recubierto todo el sustrato sin que se haya desprendido ninguna zona por el grosor de la capa, pero aparecen diferentes surcos bien diferenciados. Esto puede ser debido a la afinidad de la disolución a agruparse cuando cambian las propiedades reológicas de ésta durante el secado. Las marcas que se observan son producidas durante la medida de la resistencia de la capa. La fotografía de la figura 4.4.3.2 muestra la zona central de la fotografía de la figura 4.4.3.1. En esta fotografía se observan diferentes tonalidades de color debidas a los diferentes espesores existentes en cada surco formado.

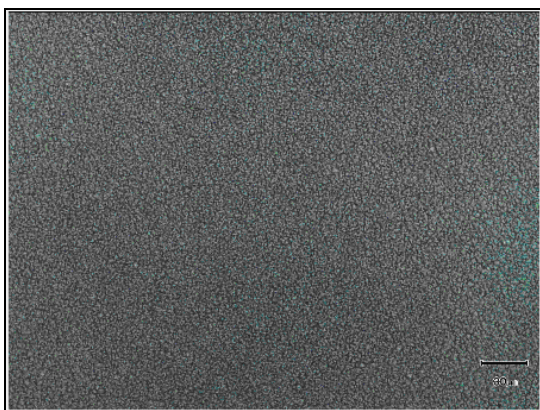


Fig. 4.4.3.3: Fotografía tomada mediante microscopio óptico. 200x.

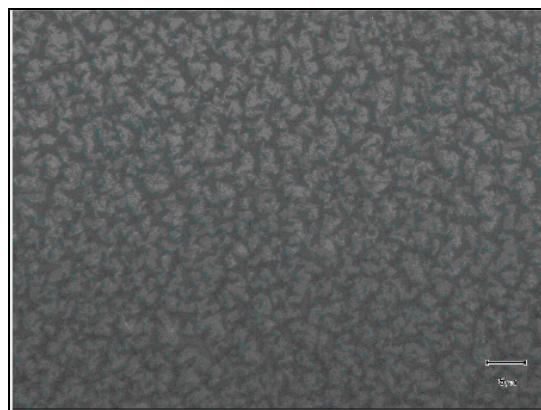


Fig. 4.4.3.4: Fotografía tomada mediante microscopio óptico. 1000x.

En las fotografías de las figuras 4.4.3.3 y 4.4.3.4 se muestra la morfología del recubrimiento obtenido. Como en las muestras anteriores, también hay una gran cantidad de grietas, aunque el tamaño de las islas es menor debido a que este recubrimiento es el más fino de las tres muestras.



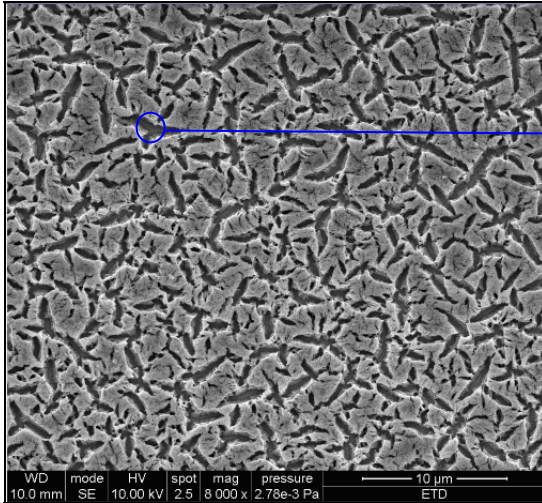


Fig. 4.4.3.5: Fotografía tomada mediante SEM. 8000x

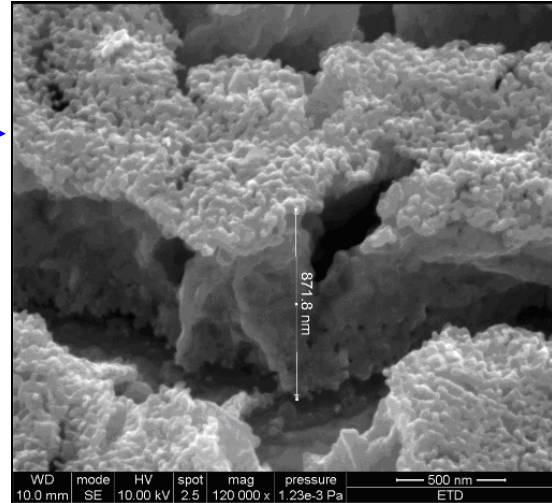


Fig. 4.4.3.6: Fotografía tomada mediante SEM con un ángulo de 45°. 120000x. Espesor 0.62 µm

La fotografía de la figura 4.4.3.5 muestra una imagen tomada mediante microscopía electrónica de barrido en la que se observa el estado del recubrimiento y del agrietamiento producido. En la fotografía de la figura 4.4.3.6 vemos la ampliación de una pequeña zona de la fotografía de la figura 4.4.3.5 en la que se ha medido el espesor de la capa 0.87 µm. Si tenemos en cuenta que esta imagen está tomada a 45° y aplicamos trigonometría, obtenemos un espesor de 0.62 µm.

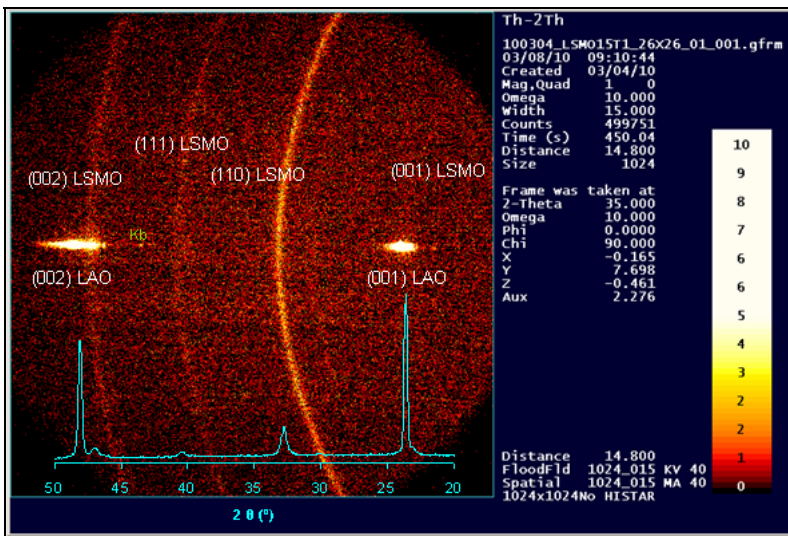


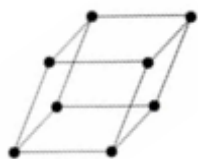
Fig. 4.4.3.7: DRX realizada con el detector GADDS.

En el difractograma se observa que el recubrimiento obtenido también es policristalino y tampoco es epitaxial con el sustrato debido al gran espesor del recubrimiento.

#### 4.5.- Cálculo del espesor del recubrimiento.

El espesor del recubrimiento es directamente proporcional a la concentración de la disolución y inversamente proporcional al cuadrado de la distancia entre gotas tal como muestra la siguiente ecuación.

$$h = \frac{V_g \cdot C \cdot N_A \cdot V_c}{d^2}$$



*Fig. 4.5.1: Celdilla unidad romboédrica.*

$V_g$ : volumen de gota.

$C$ : concentración de la disolución.

$N_A$ : número de Avogadro.

*Vc*: volumen celdilla unidad.

$d$ : distancia entre gotas.

*Según el diagrama de fases estructural que se muestra en el capítulo de introducción, para el  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ,  $a = 5.485 \text{ \AA}$ .*

$$V_c = a^3 = (5.485 \text{ \AA})^3 = 165.0 \text{ \AA}^3$$

El volumen de gota se calcula midiendo el volumen de tinta gastado en un tiempo determinado. Cuanto mayor sea el tiempo de la medida, menor será el error cometido. En las pruebas realizadas el volumen de gota medio es de unos 40 pL.

Teniendo en cuenta la concentración de la disolución, en este caso 0.1 M, y la distancia entre gotas y líneas, podemos calcular el espesor del recubrimiento de las muestras impresas en el apartado 4.4.

<i>Muestra</i>	<i>Distancia entre gotas (<math>\mu\text{m}</math>)</i>	<i>Espesor teórico (<math>\mu\text{m}</math>)</i>	<i>Espesor obtenido (<math>\mu\text{m}</math>)</i>
1	20	0.99	2.28
2	23	0.75	0.79
3	26	0.59	0.62

En esta tabla se puede ver que en las muestras 2 y 3 en espesor obtenido y el teórico coinciden bastante, sin embargo, en la muestra 1 se observa que el espesor obtenido es mucho mayor que el teórico. Esto nos indica que al crecer un recubrimiento tan grueso se obtiene un alto grado de porosidad (43%).

#### 4.6.- Reducción del espesor del recubrimiento.

Después de los resultados obtenidos, se decide disminuir el espesor de la capa para ver si con un espesor menor se consigue un recubrimiento epitaxial con el sustrato y sin grietas.

Tenemos dos opciones para reducir el espesor de la capa a la mitad. La primera es diluir la disolución a la mitad de su concentración (LSMOT1dil) y la segunda es imprimir con la disolución anterior (LSMOT1) pero aumentando la distancia entre gotas en  $\sqrt{2}$ .

#### 4.6.1.- Prueba I.

Se prepara la disolución LSMO15T1dil a partir de 1 mL de disolución LSMO15T1 añadiéndole un 80% de etanol y un 20% de agua, es decir, 0.8 mL de etanol y 0.2 mL de agua. No se le ha añadido PEI ni tritón-x100, por lo tanto su concentración quedará menguada a la mitad.

Se diluyen también el resto de disoluciones y se miden las propiedades reológicas, las cuales se muestran a continuación.

<i>Disolución</i>	<i>Concentración LSMO (M)</i>	<i>Concentración Tritón X-100 (M)</i>	<i>Viscosidad (mPa·s)</i>	<i>Tensión superficial (mN/m)</i>	<i>Ángulo de contacto (°)</i>	<i>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</i>
LSMO15T1dil	0.05	0.031	1.8	31.69	20	0.974
LSMO15T2dil	0.05	0.062	1.9	28.10	15	0.974
LSMO15T3dil	0.05	0.125	1.9	27.85	<10	0.971
LSMO15T4dil	0.05	0.250	1.9	27.32	<10	0.975

Tabla 4.6.1.1: Propiedades reológicas de las disoluciones de LSMO con Tritón-X100 con una concentración de 0.5M. Ángulo de contacto medido justo después de caer la gota (2μL) sobre el sustrato de LAO.

Se procede a la impresión de la disolución LSMOT1dil. Se imprime con una distancia entre gotas y líneas de 26x26 micras, utilizando los siguientes parámetros en el perfil de la señal enviada al dispositivo piezoeléctrico.

<i>Rise (μs)</i>	<i>Dwell (μs)</i>	<i>Fall (μs)</i>	<i>Echo (μs)</i>	<i>Final rise (μs)</i>	<i>Frequency (Hz)</i>	<i>Voltaje (v)</i>	<i>Voltaje (v)</i>
2.0	9.0	3.0	9.0	2.0	385	+23.0	-20.0

Tabla 4.5.1.2: Parámetros utilizados en la definición del perfil de la señal enviada al dispositivo piezoeléctrico.

A continuación se muestran las fotografías de la capa obtenida y su análisis.

Fig. 4.6.1.1: Fotografías y análisis de la Prueba I.

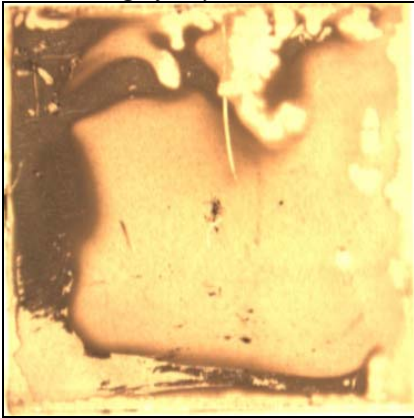


Fig. 4.6.1.1: Fotografía tomada mediante lupa binocular después de tratamiento térmico.



Fig. 4.6.1.2: Fotografía tomada mediante microscopio óptico. 50x.

En la fotografía de la figura 4.6.1.1 se puede observar que la tinta se ha retraído hacia ciertas zonas del sustrato debido a la falta de interacción de la tinta con el sustrato, a la falta de viscosidad y al exceso de agua existente en la disolución.

Durante el proceso de secado de la muestra o de evaporación del disolvente, llega un momento en el que el soluto supera el límite de solubilidad del disolvente restante y precipita. Si la concentración es elevada esto sucederá rápidamente impidiendo la redistribución de la disolución sobre el sustrato, pero si la concentración es más baja el soluto tardará más en precipitar y se producirá la redistribución o retraimiento de la disolución hacia una zona del sustrato.

La fotografía de la figura 4.6.1.2 muestra la zona central de la fotografía de la figura 4.6.1.1. En esta fotografía se observan diferentes tonalidades de color debidas a los diferentes espesores existentes y una marca realizada con unas pinzas que se utilizará más adelante para realizar una perfilometría.





Fig. 4.6.1.3: Fotografía tomada mediante microscopio óptico. 200x.



Fig. 4.6.1.4: Fotografía tomada mediante microscopio óptico. 1000x.

En las fotografías de las figuras 4.6.1.3 y 4.6.1.4 se muestra la morfología del recubrimiento obtenido en la parte central del sustrato. A diferencia de las muestras anteriores, se observa un recubrimiento bastante uniforme.

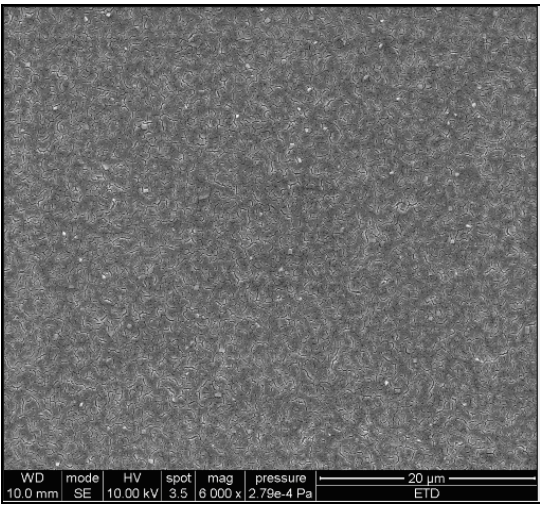


Fig. 4.6.1.5: Fotografía tomada mediante SEM. 6000x

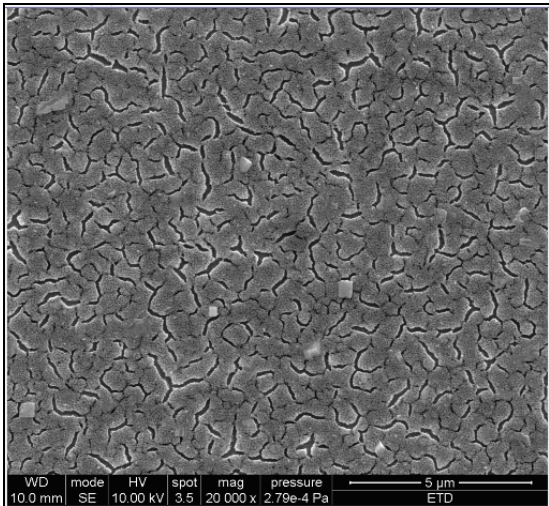


Fig. 4.6.1.6: Fotografía tomada mediante SEM. 20000x

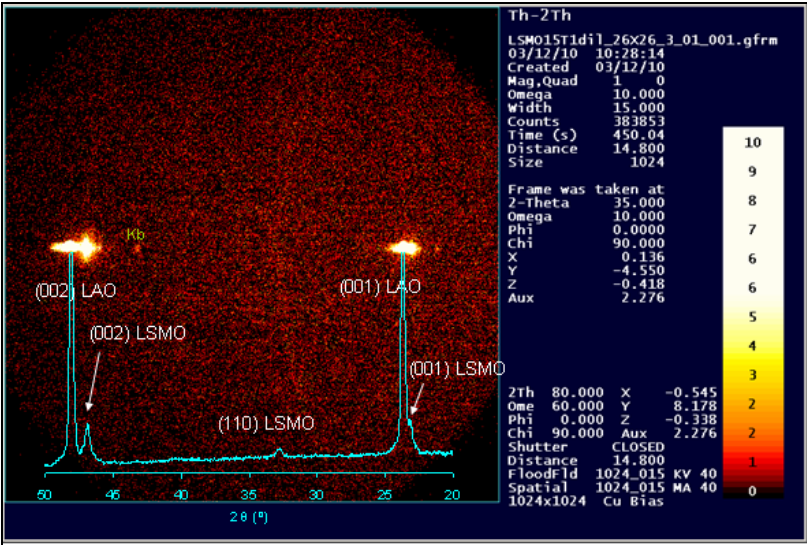


Fig. 4.6.1.7: DRX realizada con el detector GADDS en una zona sin acumulación de disolución.

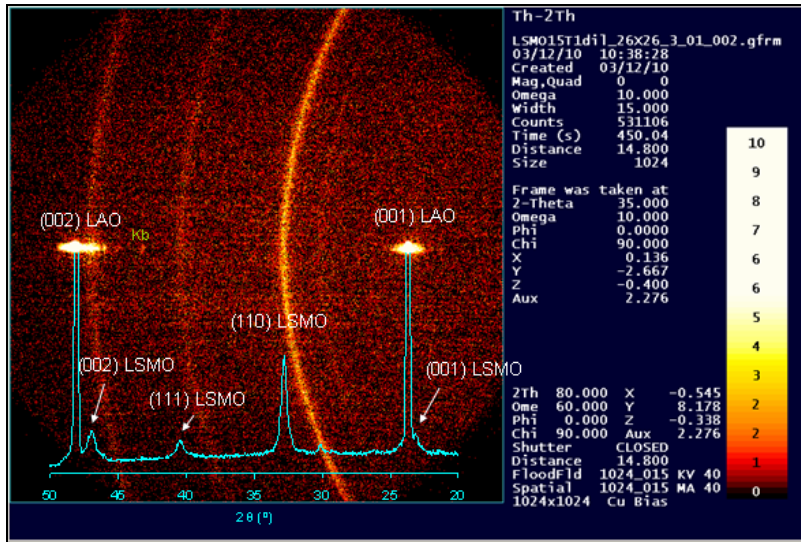


Fig. 4.6.1.8: DRX realizada con el detector GADDS en una zona con acumulación de disolución.

La fotografía de la figura 4.6.1.5 muestra una imagen tomada mediante microscopía electrónica de barrido en la que se observa un recubrimiento bastante uniforme. En la fotografía de la figura 4.6.1.6 vemos la ampliación de una pequeña zona de la fotografía de la figura 4.6.1.5 en la que se puede observar el agrietamiento producido. Si tenemos en cuenta la escala de la fotografía, vemos que las grietas producidas son mucho menores que en las muestras anteriores. También se observa la presencia de unos pequeños cristales que han quedado atrapados durante el crecimiento de la capa. Estos cristales deben haber sido formados justo antes del crecimiento de la capa.

En el difractograma de la figura 4.6.1.7 realizado en la zona central del sustrato donde no ha habido acumulación de disolución, se observa que el recubrimiento obtenido tiene un elevado porcentaje de epitaxialidad aunque no lo sea del todo debido al espesor todavía considerable de la capa como se puede ver en la perfilometría realizada.

Sin embargo, en el difractograma de la figura 4.6.1.8 realizado en la zona donde ha habido acumulación de disolución se muestra un recubrimiento policristalino y no epitaxial con el sustrato como es de esperar.

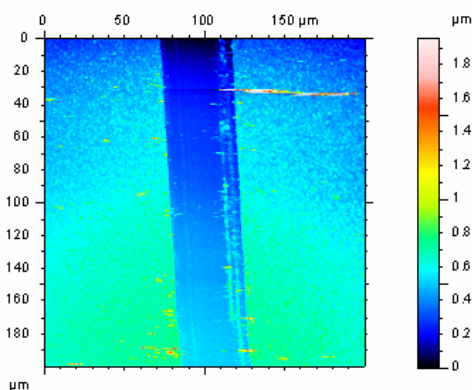
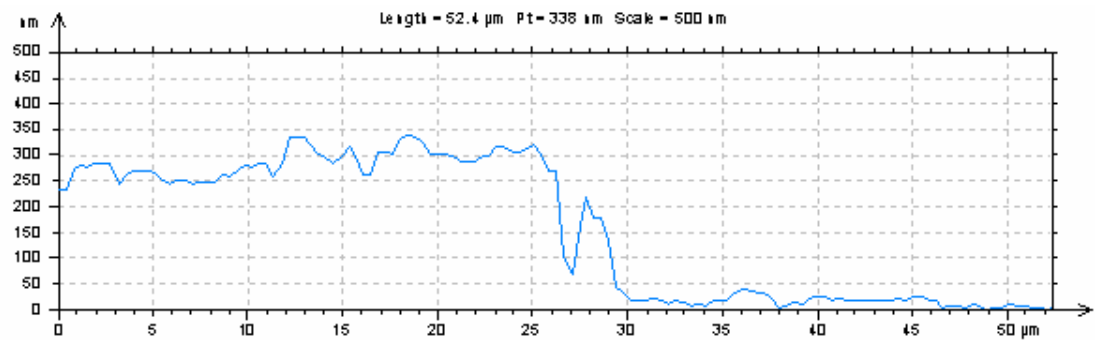


Fig. 4.6.1.9 Perfilometría realizada en la marca que se observa en la fotografía de la figura 4.6.1.2.



Con la perfilometría se obtiene un espesor de unas 250 – 300 µm y como hemos visto en la prueba de DRX el recubrimiento no es del todo epitaxial. Habría que reducirlo aún más para conseguirlo.

4.6.2.- Prueba II.

Se procede a la impresión de la disolución LSMOT1. Se imprime con una distancia entre gotas y líneas de  $26\sqrt{2} \times 26\sqrt{2}$  micras, es decir, 37x37 micras utilizando los siguientes parámetros en el perfil de la señal enviada al dispositivo piezoeléctrico.

<i>Rise (µs)</i>	<i>Dwell (µs)</i>	<i>Fall (µs)</i>	<i>Echo (µs)</i>	<i>Final rise (µs)</i>	<i>Frequency (Hz)</i>	<i>Voltaje (v)</i>	<i>Voltaje (v)</i>
2.0	9.0	3.0	9.0	2.0	270	+22.0	-20.0

Tabla 4.6.2.1: Parámetros utilizados en la definición del perfil de la señal enviada al dispositivo piezoeléctrico.

A continuación se muestran las fotografías de la capa obtenida y su análisis.

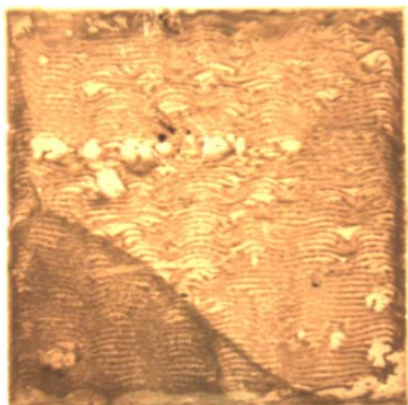


Fig. 4.6.2.1: Fotografía tomada mediante lupa binocular después de tratamiento térmico.

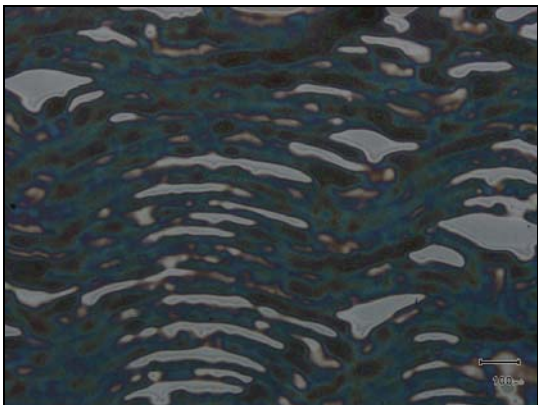


Fig. 4.6.2.2: Fotografía tomada mediante microscopio óptico. 50x.



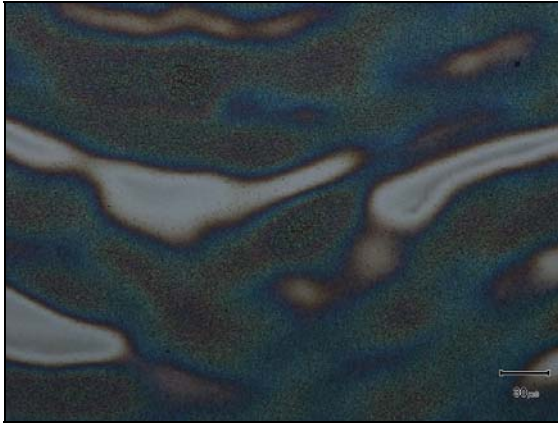


Fig. 4.6.2.3: Fotografía tomada mediante microscopio óptico. 200x.

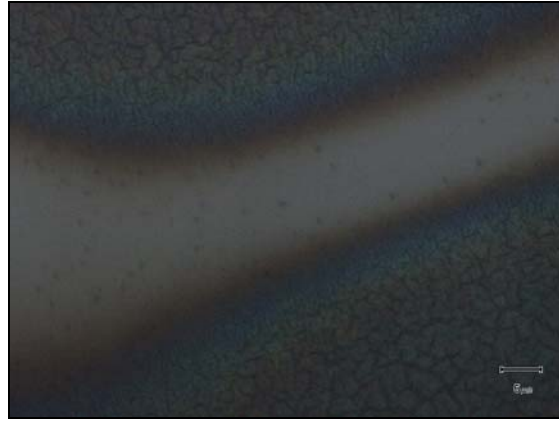


Fig. 4.6.2.4: Fotografía tomada mediante microscopio óptico. 1000x.

En la fotografía de la figura 4.6.2.1 se observan las diferentes pasadas realizadas durante la impresión. La tinta no ha sido capaz de mojar el espacio entre líneas y/o gotas y han quedado zonas sin recubrir.

Las fotografías de las figuras 4.6.2.2, 4.6.2.3 y 4.6.2.4 muestran la zona central de la fotografía de la figura 4.6.2.1. En estas fotografías se observan las diferentes pasadas de tinta, los espacios que han quedado sin recubrir y el movimiento de la tinta sobre el sustrato que se ha producido durante el secado.

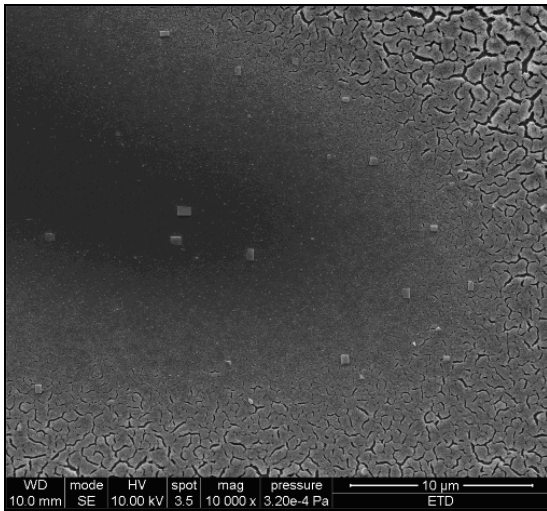


Fig. 4.6.2.5: Fotografía tomada mediante SEM. 10000x

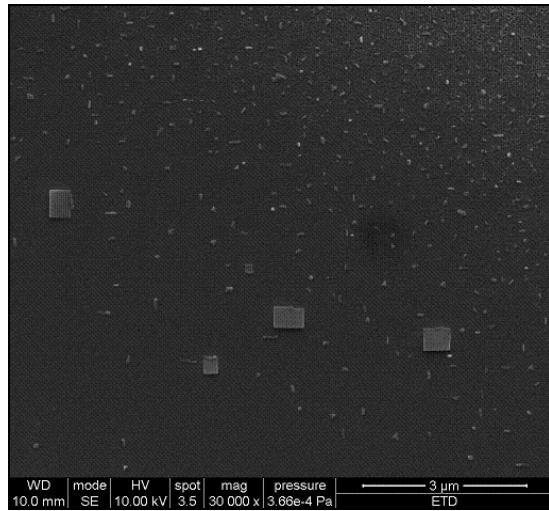


Fig. 4.6.2.6: Fotografía tomada mediante SEM. 30000x

La fotografía de la figura 4.6.2.5 muestra una imagen tomada mediante microscopía electrónica de barrido en la que se observa la diferente morfología que presentan las zonas con diferentes espesor. También se observan los mismos cristales que en la muestra anterior. En la fotografía de la figura 4.6.2.6 vemos la ampliación de una pequeña zona de la fotografía de la figura 4.6.2.5 en la que se pueden observar estos cristales crecidos antes de la formación de la capa.

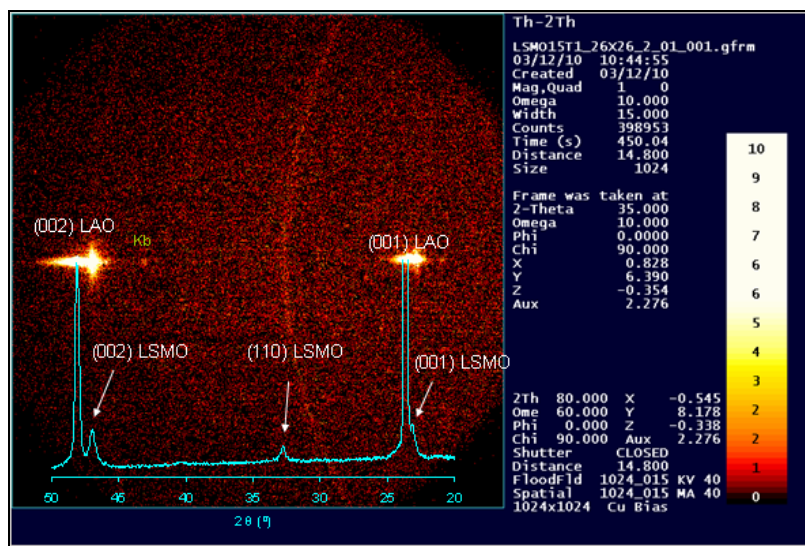


Fig. 4.6.2.7: DRX realizada con el detector GADDS.

En el difractograma de la figura 4.6.2.7 se observa cierta epitaxialidad. Debido al espesor todavía considerable de la capa como se puede ver en la perfilometría realizada, el recubrimiento no es totalmente monocristalino.

Según el lugar donde se realice el análisis de DRX tendremos más o menos policristalinidad dependiendo del espesor del recubrimiento en ese lugar.

Después de realizar todas estas pruebas se descartó seguir trabajando con esta disolución ya que al contacto con el aire se oxidaba precipitando así los óxidos de manganeso. Esta disolución se puede utilizar siempre y cuando no llegue a entrar en contacto con el aire.

Trabajando con disoluciones diluidas de concentraciones inferiores a 0.05 M, con una distancia entre gotas de unas 25  $\mu\text{m}$ , y con la viscosidad y la mojabilidad suficientes para que la interacción con el sustrato sea la correcta, se podrían llegar a obtener recubrimientos homogéneos, monocristalinos y epitaxiales con el sustrato.

#### 4.7.- Aumento de la viscosidad.

Debido a la poca estabilidad de esta disolución, se decide probar con otro tipo de disoluciones y se intenta aumentar la viscosidad añadiendo etilenglicol para evitar el movimiento de la tinta sobre el sustrato después de la impresión y durante el secado.

Se realiza una disolución madre de LSMO con una concentración de 0.5M.

##### Preparación de la disolución madre de LSMO:

Para preparar 50 mL de disolución 0.5 M se han de pesar las siguientes cantidades:

- 1) 6.1273 g  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Mn}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y disolverlo en 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ . Añadir 1 g de EDTA para formar el quelato.
- 2) 1.6426 g  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Sr}\cdot \text{H}_2\text{O}$  y disolverlo en 10 mL de  $\text{H}_2\text{O}$ . Añadir 1 g de Glicina para formar el quelato.
- 3) 5.5309 g  $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{La}\cdot \text{H}_2\text{O}$  y disolverlo en 20 mL  $\text{H}_2\text{O}$ . Añadir 1.5 g de Glicina para formar el quelato.



- 4) Mezclar las disoluciones de los acetatos y añadir 10 mL más de agua para completar los 50 mL de disolución.

#### Disoluciones con agua, etanol y etilenglicol:

A partir de la disolución madre se realizan diferentes diluciones con una concentración de 0.025M y un 30% de agua. El 70% restante es etanol y etilenglicol (1,2-etanodiol) en diferentes proporciones.

Las propiedades reológicas de estas disoluciones se muestran en la siguiente tabla:

<i>Disolución</i>	<i>Concentración ETG (%)</i>	<i>Concentración EtOH (%)</i>	<i>Viscosidad (mPa·s)</i>	<i>Tensión superficial (mN/m)</i>	<i>Ángulo de contacto (°)</i>	<i>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</i>
0	70	0	6.0	53.21	39.5	1.13
1	60	10	4.4	41.90	24.7	1.08
2	50	20	4.0	37.87	11.8	1.05
3	40	30	3.6	35.11	<7	1.02
4	30	40	3.0	33.60	<7	0.98
5	20	50	2.6	32.20	<7	0.93
6	10	60	2.1	31.68	<7	0.91

*Tabla 4.7.1: Propiedades reológicas de las disoluciones de LSMO con etilenglicol con una concentración de 0.025M y un 30% de agua. Ángulo de contacto medido justo después de caer la gota (7μL) sobre el sustrato de LAO. EtOH (etanol), ETG (etilenglicol).*

En esta tabla se observa como disminuye la viscosidad, tensión superficial, ángulo de contacto y densidad con el aumento de etanol y la consiguiente disminución de etilenglicol.

Las disoluciones 5 y 6 son inestables y precipita un sólido blanco a los pocos días de su elaboración tal como se puede ver en las siguientes fotografías.



*Fig. 4.7.1: Disolución nº 5 precipitada.*



*Fig. 4.7.2: Disolución nº 6 precipitada.*

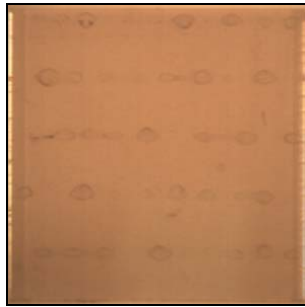
#### 4.7.1.- Impresión de líneas (tracks).

Se intentan imprimir unas líneas con la disolución 0 ya que su elevado ángulo de contacto evitará que la disolución se esparza por el sustrato, aguantando así la distribución de las gotas impresas. Se imprime con una distancia entre líneas de 1000 micras utilizando los siguientes parámetros en el perfil de la señal enviada al dispositivo piezoeléctrico.

<i>Rise (<math>\mu</math>s)</i>	<i>Dwell (<math>\mu</math>s)</i>	<i>Fall (<math>\mu</math>s)</i>	<i>Echo (<math>\mu</math>s)</i>	<i>Final rise (<math>\mu</math>s)</i>	<i>Voltaje (v)</i>	<i>Voltaje (v)</i>
2.0	11.0	3.0	11.0	2.0	+21.0	-19.0

*Tabla 4.7.1.1: Parámetros utilizados en la definición del perfil de la señal enviada al dispositivo piezoeléctrico.*

A continuación se muestran las fotografías de las líneas obtenidas.



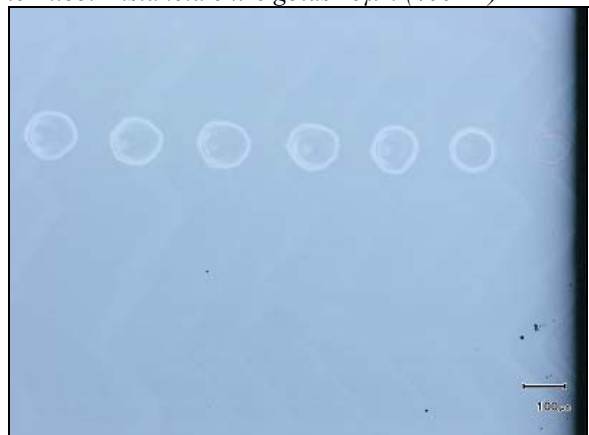
*Fig. 4.7.1.1: Fotografía tomada con cámara digital después del tratamiento térmico. Distancia entre gotas 25 $\mu$ m (400 Hz)*



*Fig. 4.7.1.2: Fotografía tomada con microscopía óptica. 50x. Muestra después del tratamiento térmico. Distancia entre gotas 25 $\mu$ m (400 Hz)*



*Fig. 4.7.1.3: Fotografía tomada con cámara digital después del tratamiento térmico. Distancia entre gotas 40 $\mu$ m (250 Hz)*



*Fig. 4.7.1.4: Fotografía tomada con microscopía óptica. 50x. Muestra después del tratamiento térmico. Distancia entre gotas 40 $\mu$ m (250 Hz)*

En la fotografía de la figura 4.7.1.1 se puede observar como las diferentes gotas se fusionan entre ellas y forman gotas de un tamaño mucho mayor que evidentemente están separadas una distancia mucho mayor que la deseada. En la fotografía de la figura 4.7.1.2 se observan dos gotas de gran tamaño formadas por la unión de varias gotas, y entre ellas se encuentra una zona donde las gotas impresas se han quedado colocadas en su lugar, solapándose entre sí pero sin desplazarse de su sitio. Así se obtiene la línea (track).

En la fotografía de la figura 4.7.1.3 se observan gotas de tamaño más pequeño que en la fotografía de la figura 4.7.1.1 ya que en esta muestra la distancia entre las diferentes gotas impresas es de 40  $\mu$ m, y por lo tanto, la distancia a recorrer para fusionarse entre ellas es mayor. En la fotografía de la figura 4.7.1.4 se puede observar el tamaño de estas gotas y la distancia entre ellas, por lo que se deduce que cada gota está formada por la unión de varias gotas.

#### 4.7.2.- Impresión de la disolución 3.

Se intenta imprimir con la disolución 3 ya que de las disoluciones con ángulo de contacto  $<7^\circ$  es la que tiene mayor viscosidad. Se imprime con una distancia entre gotas y líneas de 25 x 25 micras utilizando los siguientes parámetros en el perfil de la señal enviada al dispositivo piezoeléctrico.

<i>Rise (<math>\mu</math>s)</i>	<i>Dwell (<math>\mu</math>s)</i>	<i>Fall (<math>\mu</math>s)</i>	<i>Echo (<math>\mu</math>s)</i>	<i>Final rise (<math>\mu</math>s)</i>	<i>Frequency (Hz)</i>	<i>Voltaje (v)</i>	<i>Voltaje (v)</i>
2.0	11.0	3.0	11.0	2.0	400	+21.0	-19.0

Tabla 4.7.2.1: Parámetros utilizados en la definición del perfil de la señal enviada al dispositivo piezoeléctrico.

A continuación se muestran las fotografías de la capa obtenida.

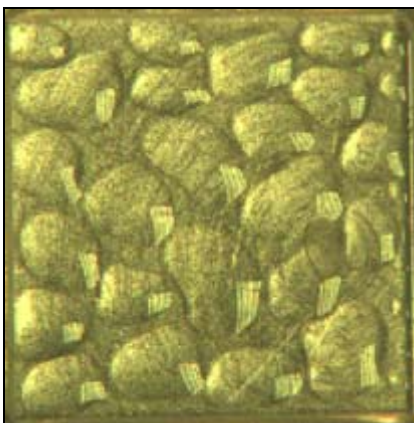


Fig. 4.7.2.1: Fotografía tomada con cámara digital después de la impresión.

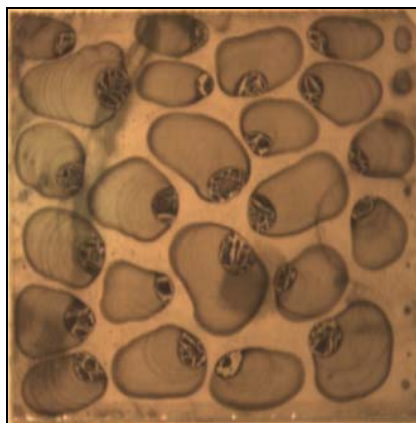


Fig. 4.7.2.2: Fotografía tomada con cámara digital. Muestra después del tratamiento térmico.

En la fotografía de la figura 4.7.2.1 se puede observar la retracción de la disolución formando grandes gotas sobre el sustrato. Justo después de la impresión el etanol comienza a evaporarse provocando así un aumento de la tensión superficial y ángulo de contacto de la disolución, lo que conlleva a la formación de estas grandes gotas.

En la fotografía de la figura 4.7.2.2 vemos el aspecto de estas gotas después del tratamiento térmico.

#### 4.7.3.- Impresión de una disolución sin etanol.

Para evitar que con la evaporación del etanol varíen tanto las propiedades reológicas de la disolución, se realiza una disolución sin etanol y añadiendo Tritón x-100 para disminuir la tensión superficial y el ángulo de contacto.

Se prepara una serie de disoluciones con diferentes concentraciones de Tritón x-100, un 30% de etilenglicol, un 70% de agua y una concentración de 0.025M en LSMO. En la siguiente tabla se muestran sus propiedades reológicas.

<b>Disolución</b>	<b>Concentración Tritón x-100 (g/L)</b>	<b>Viscosidad (mPa·s)</b>	<b>Tensión superficial (mN/m)</b>	<b>Ángulo de contacto (°)</b>	<b>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</b>
1	0.05	3.63	50.76	47.7	1.07
2	0.10	3.58	43.73	38.5	1.06
3	0.20	3.60	37.56	35.6	1.07
4	0.40	3.60	31.68	25.1	1.06
5	0.60	3.60	29.65	21.4	1.05
6	0.80	3.62	29.72	19.7	1.07

Tabla 4.7.3.1: Propiedades reológicas de las disoluciones de LSMO con una concentración de 0.025M, un 30% de etilenglicol y un 70% de agua. Ángulo de contacto medido justo después de caer la gota (7  $\mu$ L) sobre el sustrato de LAO.

En esta tabla se puede ver que la viscosidad y la densidad se mantienen constantes independientemente de la concentración de Tritón x-100. Sin embargo, la tensión superficial y el ángulo de contacto disminuyen.

Se decide trabajar con una concentración de Tritón x-100 de 0.60 g/L. Se imprime con una distancia entre gotas y líneas de 25 x 25 micras utilizando los siguientes parámetros en el perfil de la señal enviada al dispositivo piezoeléctrico.

<b>Rise (<math>\mu</math>s)</b>	<b>Dwell (<math>\mu</math>s)</b>	<b>Fall (<math>\mu</math>s)</b>	<b>Echo (<math>\mu</math>s)</b>	<b>Final rise (<math>\mu</math>s)</b>	<b>Frequency (Hz)</b>	<b>Voltaje (v)</b>	<b>Voltaje (v)</b>
2.0	11.0	3.0	11.0	2.0	400	+20.0	-17.0

Tabla 4.7.3.2: Parámetros utilizados en la definición del perfil de la señal enviada al dispositivo piezoeléctrico.

A continuación se muestran varias fotografías de la capa obtenida.



Fig. 4.7.3.1: Fotografía tomada mediante microscopio óptico. 50x. Muestra después del tratamiento térmico.



Fig. 4.7.3.2: Fotografía tomada mediante microscopio óptico. 50x. Muestra después del tratamiento térmico.

En estas fotografías se pueden observar las diferentes bandas formadas al evaporarse el etilenglicol. En esta muestra la disolución se ha distribuido correctamente sobre el sustrato durante la impresión pero al producirse la evaporación del disolvente se van formando estas bandas.

#### 4.7.4.- Impresión de una disolución con un alcohol de cadena más larga (Butanol).

Para evitar la rápida evaporación del alcohol se intenta imprimir con una disolución que tenga un alcohol de cadena más larga y por lo tanto un punto de ebullición mayor que el etanol.

Se imprime con una disolución que tiene un 30% de etilenglicol, un 30% de agua, un 40% de butanol y una concentración de 0.025M en LSMO. En la siguiente tabla se muestran sus propiedades reológicas.

<i>Disolución</i>	<i>Viscosidad (mPa·s)</i>	<i>Tensión superficial (mN/m)</i>	<i>Ángulo de contacto (°)</i>	<i>Densidad (g/cm<sup>3</sup>)</i>
1	4.4	25.50	8.3	0.98

Tabla 4.7.4.1: Propiedades reológicas de la disolución de LSMO con un 30% de etilenglicol, un 40% de butanol, una concentración de 0.025M y un 30% de agua. Ángulo de contacto medido justo después de caer la gota (7 $\mu$ L) sobre el sustrato de LAO.

En esta tabla se puede ver que la tensión superficial y al ángulo de contacto son bastante favorables para la obtención de una capa homogénea.

Se imprime con una distancia entre gotas y líneas de 25 x 25 micras utilizando los siguientes parámetros en el perfil de la señal enviada al dispositivo piezoeléctrico.

<i>Rise (<math>\mu</math>s)</i>	<i>Dwell (<math>\mu</math>s)</i>	<i>Fall (<math>\mu</math>s)</i>	<i>Echo (<math>\mu</math>s)</i>	<i>Final rise (<math>\mu</math>s)</i>	<i>Frequency (Hz)</i>	<i>Voltaje (v)</i>	<i>Voltaje (v)</i>
2.0	11.0	3.0	11.0	2.0	400	+21.0	-19.0

Tabla 4.7.4.2: Parámetros utilizados en la definición del perfil de la señal enviada al dispositivo piezoeléctrico.

A continuación se muestran varias fotografías de la capa obtenida.

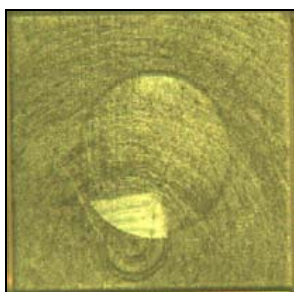


Fig. 4.7.4.1: Fotografía tomada mediante cámara digital. Muestra 2 minutos después de la impresión.

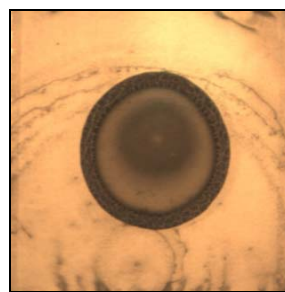


Fig. 4.7.4.2: Fotografía tomada mediante cámara digital. Muestra después del tratamiento térmico.

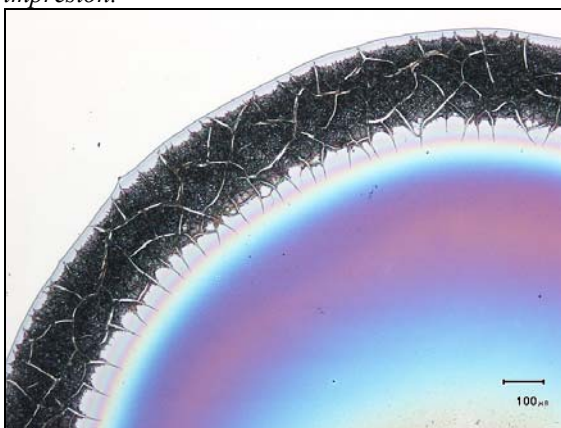


Fig. 4.7.4.3: Fotografía tomada mediante microscopio óptico. 50x. Muestra después del tratamiento térmico.

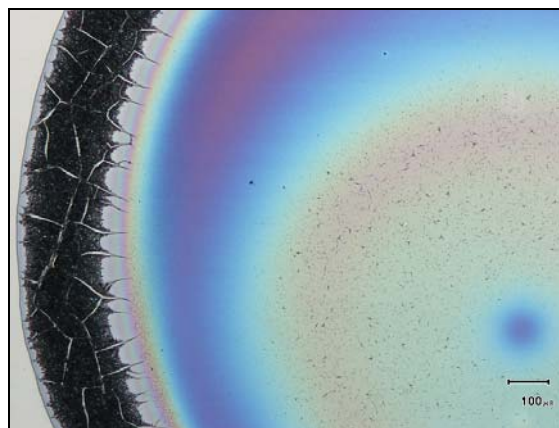


Fig. 4.7.4.4: Fotografía tomada mediante microscopio óptico. 50x. Muestra después del tratamiento térmico.

En la fotografía de la figura 4.7.4.1 se puede observar como se ha retraído la disolución formando una única gota en el centro del sustrato. Al evaporarse el butanol la tensión superficial y el ángulo de contacto han aumentado, y por lo tanto, la disolución se retrae. Aunque el butanol se evapore más lentamente que el etanol no es suficiente.

En la fotografía de la figura 4.7.4.2 se muestra el recubrimiento obtenido después del tratamiento térmico, tal y como se esperaba después de ver el retraimiento de la disolución tras la impresión. En las fotografías de las figuras 4.7.4.3 y 4.7.4.4 se observa una gran acumulación en los bordes de la gota con su consiguiente agrietamiento y su elevado espesor.

Para que esto no sucediera se debería conseguir que toda la mezcla de disolventes se evaporara conjuntamente. Así se evitaría el cambio de propiedades reológicas en la disolución durante el secado. Pero esto no es fácil de conseguir debido a las diferentes volatilidades de los disolventes utilizados.

# Capítulo 5.

## Conclusiones.

En este trabajo se reflejan los resultados obtenidos en la deposición de capas finas de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LSMO) sobre sustrato de  $\text{LaAlO}_3$  (LAO) mediante la deposición de disoluciones metalorgánicas precursoras utilizando la técnica de Ink Jet Printing.

De los estudios previos se concluía que era viable el crecimiento epitaxial de capas finas de LSMO sobre LAO aunque había que perfeccionar la tinta para evitar el movimiento de ésta sobre el sustrato durante el secado.

Las disoluciones basadas en propionatos dieron un resultado satisfactorio pudiéndose obtener capas epitaxiales con el sustrato y con las propiedades características de las manganitas, incluso con la deposición de multicapas. Pero debido a las molestias causadas por los fuertes olores desprendidos durante la deposición de la disolución y durante su caracterización se decidió probar con disoluciones basadas en acetatos.

Se partió con una disolución formada por los acetatos de estroncio y manganeso y por el nitrato de lantano concluyendo también que se podían obtener capas finas de LSMO y multicapas epitaxiales con el sustrato de LAO y con buenas propiedades magnéticas (ferromagnéticas y magnetorresistentes).

Sin embargo, como los nitratos dan lugar a óxidos de nitrógeno durante su pirólisis, se decide intentar trabajar con disoluciones únicamente basadas en acetatos las cuales sólo generan dióxido de carbono y agua cuando se piroliza. Estas disoluciones son estables siempre y cuando tengan la suficiente cantidad de agua para disolver dichos acetatos. Cuanto mayor sea la concentración de la disolución, mayor ha de ser la cantidad de agua. La complicación reside en ese punto debido a la elevada tensión superficial y ángulo de contacto del agua lo cual nos obliga a añadir algún componente que los disminuya.

Si añadimos algún alcohol hemos de asegurarnos que no desestabilice la disolución y que sea miscible en agua en la proporción deseada. Una disolución que contenga un 80% de etanol posee unos valores de tensión superficial y ángulo de contacto adecuados para la obtención de una capa homogénea, es decir, que la disolución tiene buena mojabilidad y se distribuye homogéneamente encima del sustrato. Sin embargo, las disoluciones con una concentración tan elevada de etanol no mantienen la estabilidad durante suficiente tiempo.

Otra opción para mejorar la mojabilidad es la adición de algún surfactante. En este trabajo se ha probado la utilización de Tritón x-100 que es un tensoactivo no iónico. Se ha podido comprobar que la adición de dicho tensoactivo a las disoluciones con un elevado porcentaje de etanol no



mejora su mojabilidad apreciablemente, sin embargo, en las disoluciones donde el disolvente mayoritario es agua sí se aprecia la disminución de la tensión superficial y ángulo de contacto. Un inconveniente asociado a la adición de surfactantes es la formación de espuma y/o burbujas. Si durante la impresión se forma alguna burbuja dentro de la columna de líquido que hay en la punta del inyector, se pierde el control sobre la formación y la salida de la gota. Para evitar esto habría que añadir algún antiespumante como por ejemplo algún alcohol.

Para intentar solucionar el problema del movimiento de la disolución sobre el sustrato durante el secado se ha probado a imprimir con disoluciones que contengan etilenglicol (ver apartado 4.7) y se ha podido comprobar que aunque se consiga aumentar la viscosidad con la adición de etilenglicol, no se consiguen evitar los movimientos de la disolución durante el secado. Al producirse la evaporación del alcohol, la tensión superficial y el ángulo de contacto aumentan mucho, disminuyendo por lo tanto la mojabilidad de la disolución y provocando su retraimiento. También se ha probado con disoluciones sin alcohol, sólo agua y etilenglicol como disolventes, y tampoco se ha conseguido evitar el movimiento.

El mayor inconveniente con el que nos encontramos es, por tanto, el hecho de tener que trabajar con una mezcla de disolventes. Las diferentes temperaturas de evaporación de dichos disolventes es lo que provoca el cambio de las propiedades reológicas de la disolución durante el secado.

Las disoluciones han de contener agua obligatoriamente, lo que nos obliga a añadir algún componente que disminuya su elevada tensión superficial.

- La adición de alcohol consigue disminuirla pero se desestabiliza la disolución.
- La adición de un surfactante también la disminuye pero se produce espuma, lo que nos obliga a añadir un antiespumante.

Una posible vía de trabajo podría ser la de utilizar disoluciones con agua, surfactante y alcohol como antiespumante. Al añadir una pequeña cantidad de alcohol se evitaría la formación de espuma, y al evaporarse no afectaría a las propiedades reológicas ya que están controladas por el surfactante.

La viabilidad del uso de la tecnología inkjet para la deposición de soluciones precursoras queda demostrada tanto para la realización de capas continuas como para la realización de deposición según patrones para dibujo de componentes funcionales basados en materiales cerámicos.



# Bibliografía.

[1] J.G. Bednorz and K.A. Müller. IBM Zürich Research Laboratory, Rüschlikon, Switzerland. Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system. *Zeitschrift für Physik B. Condensed Matter*, volume 64, pages 189-193 (1986).

[2] Ken-ichi Chahara, Toshiyuki Ohno, Masahiro Kasai, and Yuzoo Kozono. Hitachi Research Laboratory Hitachi Ltd., Hitachi 319-12, Japan. Magnetoresistance in magnetic manganese oxide with intrinsic antiferromagnetic spin structure. *Applied Physics Letters*, volume 63, page 1990 (1993).

[3] R. von Helmolt <sup>(1,2)</sup>, J. Wecker <sup>(1)</sup>, B. Holzapfel <sup>(1)</sup>, L. Schultz <sup>(1)</sup>, and K. Samwer <sup>(2)</sup>. (1) Siemens AG, Research Laboratories, D-8520 Erlangen, Germany. (2) Institute of Physics, University of Augsburg, D-8900 Augsburg, Germany. Giant negative magnetoresistance in perovskite like  $\text{La}_{2/3}\text{Ba}_{1/3}\text{MnO}_x$  ferromagnetic films. *Physical Review Letters* volume 71, number 14, page 2331 (1993).

[4] Mahmoud Al Ahmad, Young Aek Lee, Chae Il Cheon, Eui-Jung Yun and Robert Plana. Tunable (La, Sr) $\text{MnO}_3$  (LSMO) ferromagnetic thin films for radio frequency applications. *Microwave and Wireless Components Letters*, volume 19, num. 1, pages 36-38 (2009).

[5] Ayan Roy Chaudhuri, S. B. Krupanidhi, P. Mandal and A. Sundaresan. Investigation of biferroic properties in  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3/0.7\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-0.3\text{PbTiO}_3$  epitaxial bilayered heterostructures. *Journal of Applied Physics* 106,054103 (2009).

[6] Theo Hahn, editor. International tables for crystallography, Volume A: Space group symmetry (IUCr, Kluwer Academic Publications., Londres 1992).

[7] A. M. Glazer. Crystallographic Laboratory, Cavendish Laboratory, Cambridge, England. The classification of tilted octahedra in perovskites. *Acta Crystallographic*. B28, page 3384 (1972)

[8] V. M. Goldschmidt, T. Barth, G. Lundl, W. Zachariasen. Pt. VII *Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo*, I, Mat. Naturv. K. I. n°2, 1926.

[9] C. Zener. Institute for the study of metals, University of Chicago, Chicago, Illinois. Interaction between the d-shells in the transition metals. *Physical Review*, volume 81, number 4, page 440, (1951).

[10] Urushibara, Y. Moritomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, and Y. Tokura. Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . *Physical Review B*, volume 51, page 14103, (1995).

---

- [11] A. M. Glazer. Wolfson Unit for the Study of Phase Transitions in Dielectrics, Cavendish Laboratory, Cambridge, England. Simple ways of determining perovskite structures. *Acta Crystallographic*. A31, page 756 (1975).
- [12] Dong-Youn Shin, Paul Grassia, Brian Derby "Oscillatory limited compressible fluid flow induced by the radial motion of a thick-walled piezoelectric tube", *The Journal of the Acoustical Society of America*. Volume 114, Issue 3, pages 1314-1321 (2003)
- [13] Patrick J. Smith. An Introduction to Inkjet. IMTEK, University of Freiburg Eindhoven University of Technology & Dutch Polymer Institute.
- [14] Product description. Low temperature dispensing devices. Microfab equipment.
- [15] Product drawings. Microfab equipment. MJ-AB/MJ-AB-01-XXX
- [16] Product description. Olympus microscopy. Materials\_Science Microscopes BX51 - BX51M
- [17] Product description. FEI Electron Microscopy.
- [18] GADDS User Manual-© 1999, 1998 Bruker AXS Inc.
- [19] MULTEX AREA User's Manual -© 2002 Bruker AXS Inc.
- [20] Product description. Agilent Technologies.
- [21] User Manual SQUID. CSIC.
- [22] Product description. Quantum Design. Automated temperature and magnetic field testing platforms for materials characterization.
- [23] Neeraj Khare, U. P. Moharil, B. Singh and A. K. Gupta. "Study of low field magnetoresistance in  $\text{La}_{0.67}\text{A}_{0.33}\text{MnO}_3$  [A: Ca, Ba, Sr] screen printed films". *Indian Journal of Pure and Applied Physics*. Volume 42, pages 62-66 (2004).
- [24] S.Y. Yang, W. L. Kuang C. H. Ho, W. S. Tse, M. T. Lin, S. F. Lee, Y. Liou, Y. D. Yao. "Magnetoresistance of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  film at room temperature". *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. 226-230 (2001) 690-692.
-