PRODUCCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DEL SISTEMA Y-BA-CU-O PRODUCIDOS POR MEDIO DE LA TÉCNICA DE ROCÍO PIROLÍTICO

Maestría en Ingeniería, Materiales y Procesos

Luis Bernardo Monroy Jaramillo

Director:

Dr. Jhon Jairo Olaya Flórez
Universidad Nacional de Colombia

Codirector:

Dr. Guillermo Santana
Universidad Nacional Autónoma de México

UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA
Facultad de Ingeniería
Departamento de Mecánica y Mecatrónica
2009

AGRADECIMIENTOS

A mi *Madre* por ser la semilla, el suelo, el agua y la luz de mi vida, por dar la suya sin reparos, por cada noche y cada día de mi existencia. Por ser el comienzo de mi *camino*.

A mi *Taita* por *caminar* conmigo desde el inicio, siempre a mi lado instándome a seguir la *senda*, a no claudicar, a dejar *huellas* profundas.

A mis hermanos *Mauricio* y *María de la Esperanza*, por mostrarme el *camino* correcto con sus *huellas*.

A mi familia por el apoyo incondicional, en especial a *Xtina*, *Efi* y a mi *Socia Gil*.

A *Sebastián Calderón* y *Giovanni Ramírez* por su amistad transparente.

A *David Jaramillo* y a *Libardo Jiménez* por las palabras.

A mis amigos de *Der Teufel* por la música y de forma especial a *Jorge A. Jaramillo* y *Julián D. Arias*.

Al *Maestro* por cada kilómetro en dos ruedas, sus palabras de aliento, sus anécdotas y hasta sus regaños; a *Matesa* y a *Cat* por compartirlo conmigo.

A *Zina* por cada segundo de su luz en este tramo de mi *camino*.

A mi asesor, el Dr. *Jhon Jairo Olaya* por su exigencia y a mis compañeros de Maestría.

A los funcionarios técnicos y administrativos de la Universidad Nacional de Colombia, en especial a la DIB con el proyecto número 20101008927, la Unidad Administrativa de la Facultad de Ingeniería y la ORI que brindaron los recursos para la investigación y permitieron realizar la pasantía; al doctor *Edgar Alfonso* por su colaboración en el Proceso de Espectroscopia XRD; al Grupo del Laboratorio de Física de Nuevos Materiales por su apoyo en la realización de la caracterización eléctrica; A la Universidad Nacional de Colombia sede Manizales especialmente al Doctor *Andrés Rosales* y su grupo de estudiantes del Laboratorio de Magnetismo y Materiales Avanzados y al Grupo de Física del Plasma y su director el profesor *Pedro Arango*, grupos que me apoyaron en las primeras caracterizaciones.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, en especial a la Oficina de Posgrados, al cuerpo técnico y administrativo del IIM y a los Doctores *Guillermo Santana, Armando Ortiz, Mario Fidel García, Abdellah Benami, Raúl Escamilla, Sandra Rodil y Margarita Rivera*. Todo lo que aprendí en esta investigación fue por su incansable apoyo y experiencia.

TABLA DE CONTENIDO

1. RESUMEN 1

2. INTRODUCCIÓN 2
- **2.1. Spray Pyrolysis** 2
- **2.2. Superconductores** 2
- **2.3. Proyecto** 2

3. OBJETIVOS 4
- **3.1. Objetivo General** 4
- **3.2. Objetivos Específicos** 4

4. ANTECEDENTES 5

5. MARCO TEÓRICO 7
- **5.1. La técnica de Spray Pyrolysis** 7
  - ***a. Concentración de la solución.*** 9
  - ***b. Temperatura de la solución.*** 9
  - ***c. Flujo de los gases de transporte.*** 10
  - ***d. Diámetro de la tobera.*** 10
  - ***e. Altura de la tobera.*** 10
  - ***f. Temperatura del sustrato.*** 10
- **5.1.1. Preparación del Equipo de Rocío Pirólisis** 11
  - **a. El horno** 11
  - **b. El nebulizador** 11
  - **c. La campana** 11
  - **d. Medidores de caudal** 12
  - **e. Extractor de gases** 12
  - **f. Recomendaciones finales** 12
  - **g. Horno de Recocidos** 12
  - **h. Exploración de una mejora técnica al equipo: DUSP (Rocío Pirólisis Ultrasónico Dinámico)** 12
- **5.2. Mecanismos de nucleación y crecimiento de capas delgadas** 13
- **5.3. Historia y fenomenología de los superconductores** 17
  - a. ***La resistividad*** 17
  - ***b. Temperatura crítica o de transición Tc*** 18
  - ***c. Flujo magnético constante:*** 19
  - ***d. Resistividad AC*** 20
  - ***e. Diamagnetismo perfecto*** 21
  - ***f. Permeabilidad y susceptibilidad de un superconductor*** 22

g. Corrientes superficiales 23
h. campo dentro de un cilindro superconductor hueco 23
i. Longitud de penetración y longitud de coherencia 24
j.Primeros acercamientos a una teoría de la superconductividad 24
k. Termodinámica del fenómeno de la superconductividad 25
l. Interacción electrón – fonón 28
m. La teoría BCS 28
n. El superconductor YBa2Cu3O7-x 31
5.4. Fundamentos teóricos en las técnicas de caracterización 32
5.4.1. Caracterización morfológica 32
a. Perfilometría 32
b. Microscopía de fuerza atómica (AFM) 34
5.4.2. Caracterización estructural y composición química 35
a. Difracción de rayos x (XRD) 35
b. Espectrometría de Energía de Dispersión (EDS) 36
5.4.3. Caracterización eléctrica 36
a. Resistencia eléctrica por el método de dos puntas 36
b. Resistencia eléctrica por el método de cuatro puntas 36

6. METODOLOGÍA 38
6.1. Tipos de sustratos utilizados 38
6.2. Producción de los recubrimientos de YSZ (ZrO_2/Y_2O_3) 40
6.2.1. Preparación de reactivos para elaborar la solución de YSZ 40
6.2.2. Parámetros de depósito para las capas de YSZ 40
6.3. Producción de las películas de Y-Ba-Cu-O: 41
6.3.1. Reactivos para elaborar la solución de Y-Ba-Cu-O: 41
6.3.2. Parámetros para depositar recubrimientos de Y-Ba-Cu-O 44
6.4. Equipos de caracterización utilizados 45
a. Perfilometría (Sloan (Veeco) Dektak IIA) 45
b. Elipsometría (Gaertner 117A) 45
c. Microscopía de Fuerza Atómica, AFM (Jeol JSPM 4210) 45
d. Espectrometría de Energía de Dispersión EDS. (SEM FEI Quanta 200) 46
e. Método de cuatro puntas 46
f. Difracción de Rayos X (Siemens D500, Bruker AXS 8, X-perpro Panalytical) 46
6.5. Codificación de las muestras 47
6.6. Construcción de un equipo de Rocío Pirólisis en la Universidad Nacional de Colombia 48

7. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS 51
7.1. Estudios del crecimiento de las películas con relación al tiempo de depósito y a la concentración de la solución 51
7.2. Caracterización del crecimiento de las capas búfer de YSZ 53
7.3. Consumo de solución por depósito 54
7.4. Espesores de capa sobre diferentes tipos de sustrato: 54
7.5. Análisis de composición elemental con EDS 55
7.6. Difracción de rayos X 60
7.6.1. Espectros de XRD de los sustratos utilizados 60
7.6.2. Espectros de XRD para los recubrimientos depositados sobre MgO 62
7.6.3. Espectros de XRD de los recubrimientos depositados sobre Si 66
7.8.4. Espectros de XRD de los recubrimientos depositados sobre SiO_2 68
7.7. Caracterización morfológica 73
7.7.1. Caracterización morfológica de los sustratos 73
7.7.2. Caracterización morfológica de la capa búfer de YSZ sobre los diferentes sustratos 75
7.7.3. Caracterización morfológica del depósito de Y-Ba-Cu-O sobre MgO y YSZ/MgO 77
7.7.4. Caracterización morfológica de películas de Y-Ba-Cu-O sobre Si y YSZ/Si 81
7.7.5 Caracterización de películas de Y-Ba-Cu-O sobre SiO_2 y YSZ/SiO_2 84
7.8. Comportamiento eléctrico de los recubrimientos de Y-Ba-Cu-O 91

8. CONCLUSIONES 101

9. ANEXOS 105
9.1. Participaciones en congresos y publicaciones derivadas d de esta investigación 105
9.1.1. Congresos 105
9.1.2. Publicaciones 105

10. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS 106

1. RESUMEN

La investigación realizada en esta tesis de maestría consiste en el depósito de ytrio, bario y cobre en una solución acuosa por medio de la técnica de Rocío Pirólisis Ultrasónico (USP por sus siglas en inglés) sobre sustratos de MgO [100], Si [100] y SiO_2, para la producción de películas de Y-Ba-Cu-O. Las relaciones atómicas de estos elementos fueron variadas junto con su concentración molar en el solvente, el cual para algunos precursores fue ácido nítrico en agua desionizada. Los depósitos se realizaron sobre los diferentes sustratos con y sin capa búfer de YSZ.

Inicialmente se realizaron pruebas de perfilometría que mostraron que las soluciones con mayor concentración molar de las especies generan las tasas de depósito más altas. Las relaciones molares de los metales precursores del compuesto fueron variadas empezando con la relación molar estequiométrica del compuesto Y:Ba:Cu = 1:2:3, hasta una relación 1:2:1. La relación molar en la solución 1:2:3 mostró según XRD un exceso de CuO. Las pruebas previas también mostraron que entre el rango de temperatura utilizado, los resultados mejoraban con el aumento de la temperatura de depósito.

Un proceso riguroso de recocido en atmósfera controlada de oxígeno se realizó a todas las muestras obtenidas por Rocío Pirólisis, para aumentar el tamaño de grano, la óptima oxigenación del compuesto y permitir la formación del compuesto cuaternario.

La primera etapa de caracterización consisitió en determinar la tasa de depósito y su relación con el tiempo y la concentración de especies en la solución. La siguiente etapa de caracterización consistió en el análisis de composición elemental de las muestras por medio de EDS. Con este análisis se encontraron los porcentajes en peso de los diferentes metales sobre cada una de las muestras. Según estos resultados, las películas poseen un exceso de Cu y defecto de Ba, principales causas de no obtener el compuesto supercondcuctor YBCO. El siguiente paso en la caracterización de las muestras fue la realización de difracción de rayos X a las muestras para determinar la estructura del compuesto depositado y las fases presentes, mostrando que la fase predominante es la tenorita y que la capa búfer presenta cristalinidad, además que en las muestras sobre sílica se encontró la fase del compuesto $YBa_2Cu_4O_8$. Tanto los sustratos, las capas búfer depositadas sobre ellos y las películas fabricadas con los diferentes precursores fueron analizadas topográficamente con Microscopía de Fuerza Atómica, AFM en modo AC Tapping. Con esta técnica de caracterización se estudiaron las superficies y la forma del crecimiento de las películas en cada uno de los sustratos y sobre la capa búfer, con los diferentes precursores utilizados, dando como resultado que el material se deposita principalmente con el mecanismo de nucleación de islas correspondiente al Modelo Volmer - Weber. Por último, se realizó la medición de resistencia en función de temperatura por el método de cuatro puntas no invasivo, para determinar si algunas de las películas crecidas presentaban comportamiento superconductor pero se encontró que presentan un comportamiento semiconductor semejante al del CuO.

2. INTRODUCCIÓN

2.1. Rocío Pirólisis

La técnica de Rocío Pirólisis utiliza un flujo de gas que transporta un material disuelto en un líquido de bajo punto de ebullición a través de una tobera, para ser depositado sobre un sustrato que puede estar caliente. Cuando la solución se deposita sobre la superficie, el solvente se evapora y sobre el sustrato queda el material con el que se quiere recubrir. Los beneficios de la técnica incluyen bajo costo, rapidez y simplicidad. Pueden agregarse fácilmente dopantes a la solución de rocío y recubrirse grandes áreas y superficies irregulares.

2.2. Superconductores

Estos materiales superconductores se descubrieron a principios del siglo XX luego de la licuefacción del Helio. Los científicos de la época al lograr tan bajas temperaturas comenzaron a realizar experimentos del comportamiento de los materiales, uno de ellos fue la resistencia eléctrica a bajas temperaturas. Con este experimento se descubrió que el Mercurio no presenta resistencia eléctrica a 4,2 K. de ahí en adelante la búsqueda de materiales que presentaran cero resistividad fue exhaustiva, tanto que en poco más de un siglo resultó en el descubrimiento de materiales que presentan este comportamiento por encima de los 100 K.

La historia de los materiales superconductores fue partida en dos cuando en 1986 se descubrió un compuesto que presenta superconductividad a 90 K. Este compuesto es el $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, abreviado a YBCO y es uno de los materiales más estudiados en este campo.

Los superconductores basados en cupratos son materiales cerámicos, por ello la producción de aplicaciones tecnológicas con ellos es difícil y costosa. Por ejemplo, uno de los principales elementos que se necesita hacer con superconductor es cable eléctrico, con éste la elaboración de bobinas superconductoras conduciría a la producción de campos magnéticos muy altos con lo que se mejoraría, entre otras cosas, la eficiencia de los motores eléctricos.

2.3. Proyecto

La presente investigación se basa en explorar la producción de este material con una técnica sencilla y de bajo costo, con la que se pueden recubrir fácilmente superficies irregulares o con características mecánicas apropiadas para las aplicaciones tecnológicas de un elemento superconductor.

El conocimiento reportado sobre la producción de este material con esta técnica es escaso, la técnica de Rocío Pirólisis aunque sencilla, involucra muchas variables tanto del proceso de depósito como de la reacción química de los compuestos que se depositan, no

obstante, es quizá una de las técnicas más flexibles y de bajo costo para depositar este tipo de compuestos ya que no requiere reactivos muy costosos o equipos de alta complejidad para su operación. Por ello se detectó la necesidad de ahondar en el conocimiento de la técnica, sobre todo por el casi nulo conocimiento de la misma en nuestro entorno académico local y en adición investigar sobre la producción de un material con tanta importancia tecnológica de una manera eficiente en cuanto a costo económico.

El proyecto es novedoso porque se investiga en temáticas interesantes en el área de los nuevos materiales como la utilización de YSZ como capa búfer, depositada sobre los sustratos utilizados con la misma técnica de depósito y porque el depósito del material se realizó a temperaturas bajas y diferentes a las publicadas en la literatura. También es novedosa la caracterización de las superficies por medio de microscopía de Fuerza Atómica, una caracterización topográfica que no se ha realizado a películas depositadas por esta técnica según la investigación bibliográfica.

Consideramos que el depósito de este compuesto sobre las superficies reportadas no constituye una ayuda significativa al uso práctico del material, ya que son sustratos excesivamente costosos. Esta investigación busca alternativas de superficies como el silicio o el óxido de silicio, que pueden ayudar al depósito del material en sustratos menos costosos y que pueden orientar la investigación al uso de sustratos de tipo flexible.

De manera complementaria al proyecto, se construyó en la Universidad Nacional de Colombia un equipo de Rocío Pirólisis Ultrasónico con el cual se espera ampliar las capacidades de investigación en recubrimientos con técnicas de bajo costo.

Este trabajo está distribuido de la siguiente forma: Objetivos (capítulo 3), estado del arte de la investigación (capítulo 4), Marco teórico (capítulo 5), luego se presentan los parámetros experimentales tratados en el proyecto (capítulo 6). Posteriormente, se presentan los resultados obtenidos y su discusión (capítulo 7), las conclusiones obtenidas del trabajo realizado (Capítulo 8) y por último los anexos (capítulo 9) y los recursos bibliográficos.

La investigación comprueba muchos de los resultados de las películas de YSZ presentadas a la comunidad científica y aplica estos resultados para producir películas de un material más complejo. Los depósitos de YBCO realizados sobre Si son también escasos en la literatura y con este trabajo se ha demostrado que, dada su compatibilidad en parámetros cristalinos con la capa búfer utilizada, es un sustrato que puede ser utilizado para el crecimiento del compuesto y deja abierto el camino para la utilización de sustratos flexibles para la aplicación tecnológica del mismo.

3. OBJETIVOS

3.1. Objetivo General

Producción y caracterización de películas del sistema Y-Ba-Cu-O depositadas por la técnica de Rocío Pirólisis Ultrasónico.

3.2. Objetivos Específicos

1. Obtener una solución precursora de Y-Ba-Cu-O con diferentes relaciones estequiométricas y concentraciones molares a partir de diferentes precursores.

2. Producir y caracterizar estructuralmente los recubrimientos de Y-Ba-Cu-O sobre diferentes superficies por rocío pirolítico ultrasónico, con temperaturas de substrato entre 400°C y 600°C.

3. Realizar tratamientos térmicos de recocido en el rango de 500ºC a 900ºC en atmósfera de oxígeno.

4. Realizar caracterizaciones morfológicas de las películas para determinar espesores, rugosidad y defectos en las películas depositadas

5. Determinar por medio de la caracterización eléctrica con el método de 4 puntas, si las películas presentan un comportamiento superconductor con las condiciones de depósito utilizadas.

6. Evaluar la correlación entre los parámetros de depósito, las propiedades eléctricas obtenidas en las muestras y la caracterización morfológica.

4. ANTECEDENTES

Los superconductores de alta temperatura crítica fueron descubiertos en 1986 por J.G. Bednörz y K.A. Müller [1]. Uno de los primeros de estos compuestos cuaternarios fue el $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) que presenta una temperatura crítica de ~90 K. Con el descubrimiento de estos materiales basados en cupratos, la utilización de los materiales superconductores empezó a tener una aplicación tecnológica factible ya que presentan este comportamiento por encima de la temperatura del Nitrógeno líquido, un elemento muy abundante en nuestro planeta y de fácil licuefacción. Muy pronto el interés científico en estos materiales se dirigió a la producción de películas delgadas para la elaboración de dispositivos eléctricos superconductores. Con el desarrollo de aplicaciones tecnológicas de los materiales superconductores se desarrollaron equipos médicos (Tomografía Axial Computarizada) y técnicas de caracterización (Physical Property Measurement System, PPMS); Incluso se empezaron a utilizar recientemente en trenes de levitación magnética.

El interés sobre la producción de estos materiales con técnicas económicas como lo es Rocío Pirólisis empezó poco tiempo después de su descubrimiento y fue comprobado que la técnica es apta para producir películas de este material [2]. Estos primeros experimentos fueron llevados a cabo con un equipo Rocío Pirólisis de tipo neumático [3,4,5] y sólo hasta 1990 fueron reportados resultados de películas hechas con Rocío Pirólisis Ultrasónico [6].

Los reactivos utilizados para depositar este tipo de películas son por lo general óxidos disueltos en soluciones de ácido propiónico [9] o nitratos metálicos [8, 27], en relaciones estequiométricas y no estequiométricas, con concentraciones variadas en el rango de solubilidad de estos compuestos en agua (uno de los principales solventes usados). También se utiliza ácido nítrico para disolver los óxidos [10-11]. Igualmente se encuentran publicaciones en las que utilizan acetatos o incluso polvos de YBCO [9], o carbonatos, especialmente el carbonato de bario [10-11] junto con los otros dos óxidos de ytrio y cobre.

Las superficies utilizadas para depositar este material son por lo regular sustratos monocristalinos con parámetros de red parecidos al del YBCO, entre los que se cuentan: YSZ [6], MgO [7, 11], $SrTiO_3$ y $LaAlO_3$ como sustratos rígidos y Ag policristalino [11, 12] como sustrato flexible. También se han utilizado capas búfer de compuestos con baja tasa de difusión para evitar la pérdida especialmente de Cu de las películas. Estas capas búfer comúnmente son: CeO_2, Y_2O_3 y CuO [28].

Las temperaturas del sustrato pueden estar entre 120°C y 630°C [9,27]. También se ha reportado en algunas publicaciones temperaturas cercanas o iguales a la temperatura de formación del compuesto (900°C) que terminan el proceso con un revenido a 500°C [21], con enfriamientos controlados en atmósfera de oxígeno [28] o sin ella [34]. Después del depósito los recubrimientos generalmente son sometidos a un tratamiento térmico de recocido, por lo general en atmósfera de oxígeno con rampas de calentamiento controladas, para favorecer la absorción de oxígeno por parte de la película. Algunos

autores utilizan Argón [6] o Nitrógeno [9] a temperaturas altas por períodos de tiempo cortos, para pasar a la oxigenación de las muestras a temperaturas entre 450 °C y 550°C. Casos especiales en los que la atmósfera del proceso de recocido tiene 1,1,1,2 tetrafluoroetano, son llevados a cabo a temperaturas de 630°C [27].

La tabla 4.1 resume los datos experimentales de algunos autores que han utilizado la técnica USP para el depósito de YBCO. El uso de MgO es recurrente y la utilización de capas búfer de YSZ es escasa. Los parámetros experimentales de las referencias que se muestran en la tabla 4.1 son los que se tuvieron en cuenta en esta investigación para seleccionar los sustratos, precursores, relaciones atómicas y concentraciones de la solución y temperaturas de sustrato.

Tabla 4.1. Resumen de algunos parámetros experimentales para producir YBCO con la técnica de Rocío Pirólisis Ultrasónico (USP)

Ref	34	31	28	27	21	9	6
SP	USP 1.5 MHz	USP 1.5 MHz	USP	USP 2 MHz	USP	USP 1.7 MHz	USP
Reactivos	Nitratos	óxidos y BaCO3	óxidos y BaCO3 Ce(NO3)3	Nitratos	Nitratos	a) YBCO b) óxidos c) Acetatos	Nitratos
Relación Molar Concentración	0.9:2:0.4, 0.15 M	x, 0.015 M 1:2:0.6, 0.015 M	1:2:1, 0.3 M	1:2:0.5, 0.01 M	x, 0.03 M	1:2:3 a) 0.04M b) x M c) 0.08 M	1:2:3, 0.1 M
Solvente Gas transporte	H2O destilada, Ar	HNO3 en H20, Etanol	HNO3 en H20, Ar	H2O destilada, Aire	H2O Desionizada	a) CH3CH2COOH:H2O, 90:10 b) CH3CH2COOH c) H2O destilada	A) H2O-Glicerol 70-30 B) H2O
Sustratos	Ag poly	MgO (100), A y B Ag poly	SrTiO3 CeO2/Y2O3/x CuO/MgO(100) 400nm/MgO	SrTiO3, CeO2/LaNiO3	SrTiO3 (100)	MgO	YSZ
T° del Sustrato	1) 900°C, 30 min 2) 700°C y 900°C	<500 550-900°C	850°C	630°C	900°C	120 - 180°C	300
Espesor Tasa	1) 800 nm, 30 min 2) 1 um	10 um	1 um, 10 min,	1 um, 20 mL sin 2 nm/s	1 .3um, 0.3 um/hrr	1 - 5 um	1 - 3 um
Tratamientos Térmicos	920-1000, 0.5 h, O2	A) 20 a 920-1000°C, 5°C/min 920-1000, 0.5 h, O2 920-1000 a 550°C, 2°C/min 550°C, 2h, O2 550 a 20 °C, 2°C/min 550°C, 2h, O2 B) 20 a 850°C, 5°C/min 850°C, 0.5 h, O2 850 a 970-1000°C, 2°C/min 970-1000, 5 min, Ar 970-1000 a 550°C, 2°C/min 550°C, 2h, O2	850°C - 20 °C, O2	600°C, 4 Torr CH2FCF3, 0.2 Torr O2, 735 °C, 40 Torr vapor de agua, 0.1 Torr O2	500°C, 240 min	910 °C, 5°C/ min, N2; dwell 5 min, N2; 910-450°C, 1 °C/min, O2; dwell, 2 h; 450-20°C, 1 °C/min	A) 20 a 880°C, 5 h, Ar 880°C, 4 min Ar, 2 min O2 880 - 450°C, 90 min, O2 450°C, 7 h, O2 450 - 20 °C, 5 h, O2 B) 20 a 940°C, 5 h, Ar 940°C, 7 min Ar, 7 min O2 940 - 450°C, 90 min, Ar 450°C, 7 h, O2 450 - 20 °C, 5 h, O2
Análisis	SEM EDS	SEM XRD EDAX Perfilómetro R vs T, 4P, sold Ag	SEM, XRD, Susceptibilidad AC R vs T 4P		XRD, SEM, VSM, R vs T, Hall	XRD SEM R vs T, 4P	XRD SEM R vs T, 4P
Resultados Tc, Tc On, DT		A) 80 K, x K, x K B) 89 K, x K, x K	90 K, x K, 1 K	x K, 91 K	91 K, x K, 3 K	x K, 78 K	A) 90.5 K, 93 K B) 83 K, 88 K
Otros Resultados	Buffer a 700°C1E4 A/cm2	Sostiene que el CuO se forma de nitratos a 200°C Mejor annealing A) 950 °C, 1 E2 A/cm2 B) 980 °C, 1 E5 A/cm2	CuO: 300°C, Y2O3: 550°C BaO: 700°C, 1 MA/cm2	0.5 MA/cm2, 77 K	5E5 A/cm2	En películas delgadas, Cu se difunde en el sustrato, produciéndose Y2BaCuO5	

5. MARCO TEÓRICO

En este capítulo se presenta el soporte teórico de la técnica de depósito, una breve introducción a la fenomenología de los superconductores y los fundamentos físicos sobre los que se sostienen las técnicas de caracterización.

5.1. La técnica de Rocío Pirólisis

Esta técnica consiste básicamente en rociar un compuesto disuelto sobre una superficie, la cual puede estar caliente o luego de rociada puede calentarse para efectuar el proceso de pirólisis. Por los comienzos de la técnica, se asemeja tanto en procedimiento como en equipos a un proceso de pintura común utilizando aire a presión para rociar la pintura sobre la superficie, pintura que consta de un solvente y el colorante que es lo que se adhiere a la superficie. La evaporación del solvente es un paso común en ambos procesos.

En la figura 5.1.1 se muestra un equipo de Rocío Pirólisis Neumático, en el que se mezcla el gas con la solución antes de ser expulsada por la boquilla y la mezcla es depositada sobre un sustrato caliente. La atomización de la solución antes de ser transportada al sustrato se hace comúnmente con aire a presión forzando la solución a pasar por un pequeño agujero que produce un chorro de finas gotas.

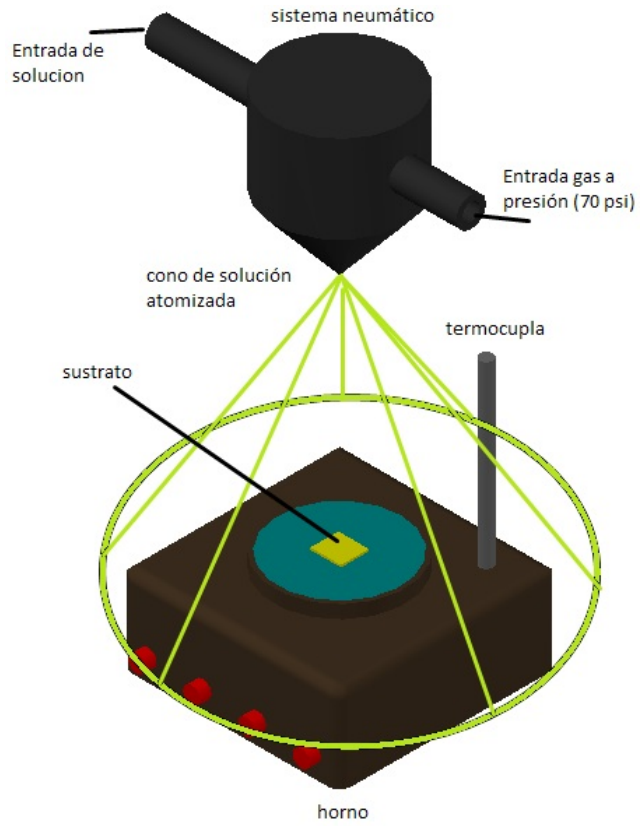

Figura 5.1.1. Esquema de un sistema de Rocío Pirólisis Neumático

Una variante en la técnica es la nebulización ultrasónica de la solución, que consiste en excitar el precursor con un nebulizador ultrasónico (100 W, 2.56 MHz). Este precursor se transporta con gas (aire) hasta el sustrato caliente, el solvente se evapora y el precursor se deposita en el sustrato.

La técnica de Rocío Pirólisis Ultrasónico (figura 5.1.2) garantiza un tamaño de gota más uniforme que el clásico sistema de atomización por presión neumática ya que es la energía de excitación sónica la que determina el tamaño de la gota. Siendo un parámetro controlado, las variables en el experimento se reducen y aumenta la reproducibilidad del experimento.

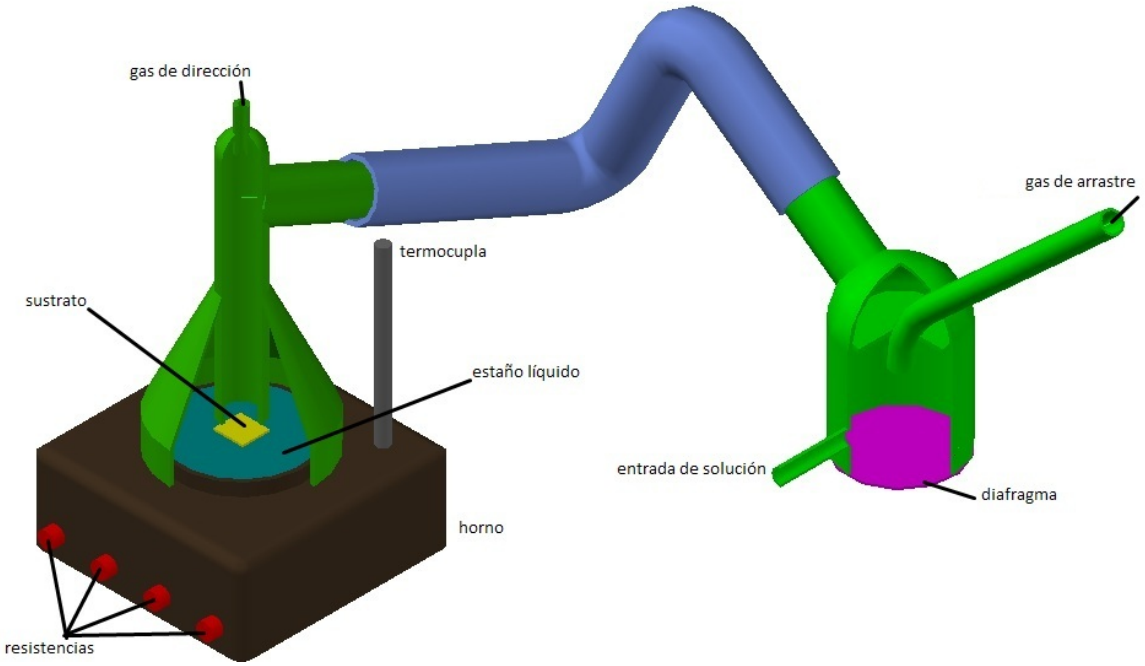

Figura 5.1.2. Esquema del sistema de Rocío Pirólisis Ultrasónico

Mientras que la atomización neumática produce un chorro en forma de cono, en la técnica de rocío pirólisis ultrasónico es la forma de la tobera que transporta la solución nebulizada lo que determina el área transversal. El cono del atomizador neumático no tiene uniformidad radial en el área donde se ubica el sustrato, en el centro el tamaño de las gotas y la velocidad de las mismas es mayor que en los alrededores, obligando al sustrato a estar firmemente ajustado para no ser desplazado por el chorro y a ubicarse en el centro para lograr mayor homogeneidad de crecimiento.

Para la variante ultrasónica la limitante es el tamaño de la tobera, se necesita una alta tasa de nebulización para conformar un frente de depósito uniforme frente al sustrato. Los gases de dirección y transporte deben tener un flujo determinado que garantice la uniformidad de ese frente de depósito y la tobera debe estar lo más cerca posible del sustrato para garantizar un depósito uniforme.

En todas las variantes de la técnica el choque térmico que sufre la solución al entrar en contacto con el sustrato es un factor que presenta ventajas y desventajas. Un sustrato sujeto a alta temperatura puede romperse por el impacto frío de la solución e incluso la solución puede evaporarse antes de tocar la superficie, lo que produciría un depósito en forma de polvo con muy mala adherencia al sustrato.

Dado que el compuesto que se quiere depositar es el soluto de la solución es necesario que el soluto y el solvente no reaccionen con el gas de transporte, y que la calidad de "solución química" se mantenga entre el soluto y el solvente, esto es, que no reaccionen entre sí y sean separables. De esta manera se necesita un gas inerte con respecto a la solución y el flujo de éste determina el tamaño de la gota.

También es necesario que el solvente tenga alta pureza para evitar que los residuos se depositen en la superficie y tenga un punto de ebullición bajo para disminuir la temperatura de trabajo del sistema.

Un factor ventajoso del Rocío Pirólisis es que pueden depositarse los precursores del compuesto que se busca mezclando las soluciones de cada uno de ellos, teniendo en cuenta los factores de concentración y temperatura de descomposición del precursor. La técnica no demanda altos costos de producción, puede en teoría depositarse cualquier compuesto soluble en una atmósfera fácilmente controlada (no requiere alto vacío) y las películas que se producen pueden tratarse térmicamente una vez hecho el proceso.

Los parámetros que deben controlarse en la técnica son:

a. Concentración de la solución.
La concentración de la solución tiene una relación directamente proporcional con la tasa de crecimiento de las películas, sin embargo, hay que tener en cuenta que los compuestos tienen un límite de solubilidad y ya que este límite varía con la temperatura, es necesario establecer temperaturas de solución que aseguren la perfecta solubilidad del material en el solvente. Ahora, si bien es claro que una solución sobresaturada puede ser utilizada como solución precursora de depósito, debe establecerse con precisión la cantidad de material precipitado para garantizar que el experimento sea reproducible.

También se debe asegurar la ausencia de reacciones entre los compuestos utilizados. De manera general, el sustrato o el medio en que se trabaja debe evaporar el solvente por lo que se deben asegurar temperaturas por encima de su punto de ebullición.

b. Temperatura de la solución.
Como se dijo anteriormente, la solubilidad depende de la temperatura del solvente. Aunque es un poco complicado, pueden realizarse experimentos en los que se controle la temperatura de la solución con el fin de garantizar una solución insaturada con la mayor concentración posible. Esto se puede lograr colocando el vaso de precipitado que contiene la solución sobre una superficie de calentamiento que la mantenga a una temperatura constante durante el depósito.

c. Flujo de los gases de transporte.
Un parámetro complicado de establecer es el flujo de los gases de transporte, por varias razones:

Un flujo muy alto en el gas de transporte opaca la producción de solución nebulizada.
La campana de nebulización tiene unas dimensiones fijas en las cuales la producción de nebulización es constante. Si se arrastra la solución muy rápido, la campana se desocupa y no hay homogeneidad en el flujo de solución a través de la tobera, por ello se debe utilizar un flujo menor que la tasa de producción de nebulización, determinado por la potencia del nebulizador. Se debe garantizar que la campana siempre contenga solución nebulizada y se transporte a la tobera una parte de ella sin desocupar la campana.

Un flujo muy alto en el gas de dirección vuelve inestable el flujo de solución.
En la segunda campana, la cual tiene la tobera que dirige el material de depósito hacia el sustrato, se encuentra la entrada del gas de dirección. La utilidad de este segundo gas es dirigir de manera homogénea a través de la porción final del tubo la solución para que el calor del horno no evapore la solución antes de caer al sustrato y asegurar un flujo continuo en la sección transversal de la tobera. El frente de depósito de la solución no puede ser muy fuerte ya que la solución nebulizada chocaría con la superficie del sustrato sin tener suficiente tiempo para depositarse y tampoco puede ser muy débil para evitar la evaporación del solvente antes de llegar a la superficie. Un flujo elevado del gas de dirección vuelve turbulento el transporte de la solución y el frente de depósito se vuelve irregular en su sección transversal.

d. Diámetro de la tobera.
El diámetro de la tobera determina el área de la sección transversal del frente de depósito del equipo. Si es muy pequeño, el área de depósito es pequeña pero a su vez la tasa de depósito es alta, para un área mayor, la cantidad de solución que llega a la superficie debe recubrir una mayor superficie y por lo tanto la tasa de depósito disminuye. Un área muy grande hace necesario que la cantidad de solución nebulizada llene la parte final del tubo sin turbulencias y que el frente de depósito sea estable. Para ello es necesario un nebulizador más potente que garantice la producción de suficiente nebulización.

e. Altura de la tobera.
Se define como la distancia que hay desde el extremo de la tobera hasta el sustrato. Esta distancia no puede ser muy grande, pues lo que hace que el flujo de solución sea homogéneo en el frente de depósito son las paredes de la tobera; una vez en espacio libre, la solución nebulizada se esparce de forma radial. Esta altura también puede afectar la tasa de depósito, ya que si la distancia es muy pequeña y el flujo es adecuado puede depositarse en mayor cantidad el material sobre el sustrato.

f. Temperatura del sustrato.
Este parámetro rige muchos procesos en el depósito. El primero de ellos radica en la dificultad de calentar puntualmente el sustrato. Por lo regular se utilizan hornos que disipan mucho calor en los alrededores, entre ellos se encuentra la tobera y por consiguiente la solución nebulizada. Si esta temperatura es muy alta, puede ocurrir la

evaporación de la solución antes de tocar el sustrato, hecho que produciría capas mal adheridas, que se desprenden con la menor fricción ya que se depositan como polvo. La segunda y más importante es que en el caso de soluciones de varios compuestos, la temperatura a la cual se encuentra el sustrato determina la tasa de descomposición de los reactivos; los reactivos pueden cambiar su estado químico a determinada temperatura. Si la temperatura del sustrato es menor que la temperatura de descomposición de todos los compuestos de la solución, éstos se depositarán preferiblemente en el estado químico en el cual se encontraban en la solución y posteriormente, con un recocido se logra la transformación en el compuesto deseado. Si por el contrario la temperatura está por encima de la temperatura de descomposición de algunos de los compuestos de la solución y por debajo del resto, se producirá la reacción de descomposición en los primeros, dando como resultado una relación entre la cantidad de los compuestos en el sustrato diferente a la relación de estos compuestos en la solución. Si se trabaja por encima de la temperatura de descomposición de los compuestos es más factible que se depositen con una relación cercana a la relación de la solución utilizada. Sin embargo, estas temperaturas para los compuestos normalmente depositadas por esta técnica son elevadas y se necesitan equipos especializados para realizarlo.

Como las películas que se obtienen no son precisamente duras, esta técnica se aplica principalmente a recubrimientos con propiedades optoeléctricas, semiconductoras o superconductoras y no para recubrimientos sometidos a esfuerzos mecánicos.

5.1.1. Preparación del equipo de Rocío Pirólisis.

La puesta en marcha del equipo es sencilla, sin embargo, es bueno seguir ciertas recomendaciones y tener las diferentes partes listas para hacer los depósitos de manera rápida.

a. El horno:
El horno se calienta inicialmente a 250 °C, temperatura superior al punto de fusión del estaño, para eliminar restos de óxido de estaño de la superficie y llenar si es el caso con estaño hasta que el nivel alcance el límite de la urna que contiene el estaño. Si se necesitara calibrar el control de temperatura, es recomendable hacerlo antes de los depósitos.

b. El nebulizador:
Este elemento necesita ser llenado con agua para funcionar correctamente. El nivel está determinado por un flotador en el recipiente que a la vez funciona como interruptor en el caso que no haya suficiente agua en la cavidad. Para garantizar la durabilidad del generador ultrasónico se recomienda usar agua desionizada o destilada y siempre después de los procesos secar el equipo.

c. La campana de nebulización:
Ésta se prepara colocando un trozo de plástico delgado (polipropileno) que resista la corrosión de ácido. Dicho plástico se asegura con bandas de caucho en la superficie longitudinal del cilindro que forma la campana. La función del plástico delgado es

separar el agua del nebulizador de la solución y transmitir como un diafragma las vibraciones del equipo ultrasónico. La campana debe tener una entrada para la solución en caso de depósitos que lo requieran.

d. Medidores de caudal:
Tanto el flujo de gas de transporte como de dirección deben ser controlados con caudalímetros con válvula de graduación y esfera para asegurar la reproducibilidad del experimento y debe garantizarse que los flujos permanezcan constantes en el experimento. La escala de los caudalímetros es arbitraria y su calibración la brinda el fabricante para los diferentes gases.

e. Extractor de gases:
El equipo de Rocío Pirólisis está dentro de una cámara que posee un extractor el cual elimina los gases o la solución nebulizada que se evapora en la campana de depósito y se escapa. La extracción se cualifica con el hecho que la puerta de la cámara quede sellada por la diferencia de presiones.

f. Recomendaciones finales:
Después de terminados los depósitos, el equipo debe dejarse lo más limpio posible. No obstante, el material de vidrio utilizado en el equipo es frágil y no resiste choques térmicos con el agua fría. Lo más recomendable es dejarlos enfriar en la cámara y preparar una solución de HCl para sumergir en especial la campana de depósito y así eliminar fácilmente el material adherido a las paredes.

g. Horno de recocidos:
Para realizar estos tratamientos térmicos se utiliza una mufla de resistencias con control de rampas de temperatura y un horno de tubo de cuarzo con control de rampas de temperatura con atmósfera controlable. La atmósfera utilizada es en este caso oxígeno para facilitar la oxidación de las películas.

h. Exploración de una mejora técnica al equipo: DUSP (Rocío Pirólisis Ultrasónico Dinámico)

En la figura 5.1.2 se muestra el equipo básico de Rocío Pirólisis que está diseñado para cortos tiempos de depósito en los que la solución de trabajo se puede almacenar en el fondo de la campana de nebulización. Para depósitos un poco más largos, se introduce solución dentro de la campana por medio de un balón de decantación, haciéndolo periódicamente para mantener un volumen adecuado de solución. Este proceso puede afectar el depósito y para evitar esto en esta investigación se implementó un sistema que mantuviera el volumen en la campana constante y que a su vez estuviera dentro de la campana para lograr un equilibrio termodinámico. La variación de la técnica se muestra en la figura 5.1.3. Se nombró de esta manera ya que la solución permanece fluyendo a través de las mangueras y dentro de la campana de nebulización.

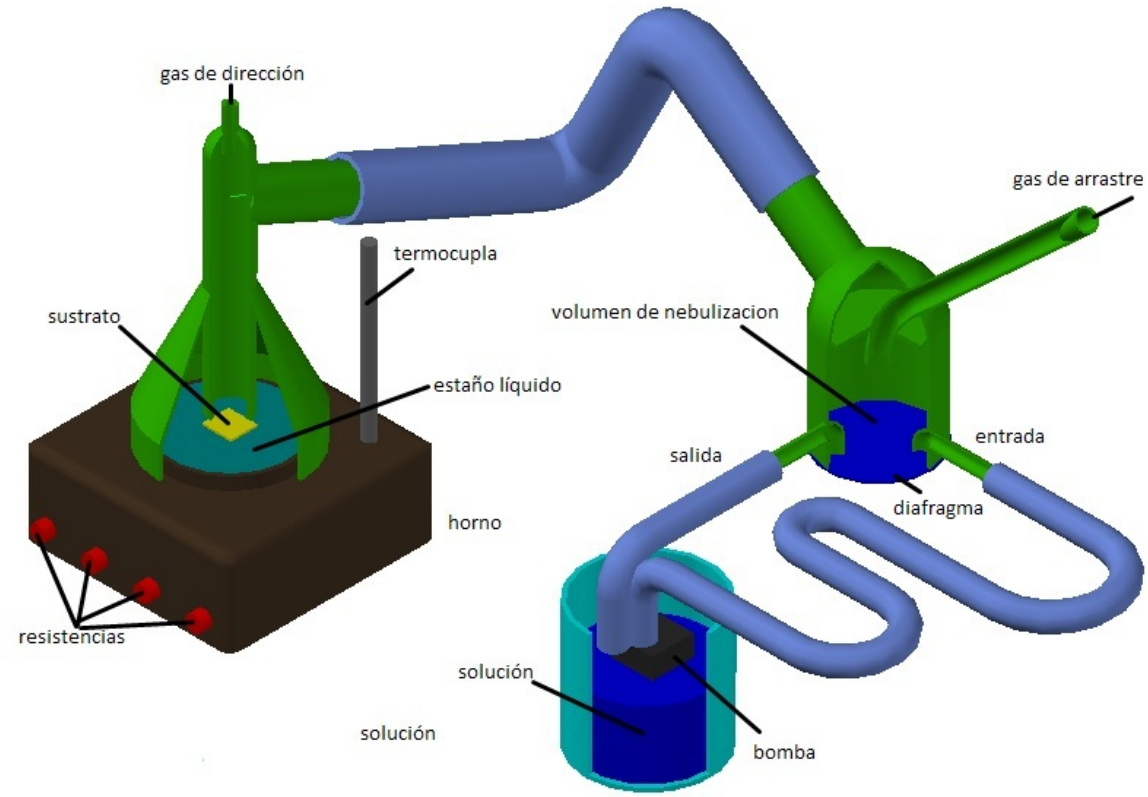

Figura 5.1.3. Equipo DUSP. Implementación desarrollada en la investigación.

5.2. Mecanismos de nucleación y crecimiento de capas delgadas

El crecimiento de una capa delgada ocurre por la acumulación de átomos sobre la superficie de un sustrato. Las características físicas del sustrato así como las condiciones en las que se encuentra afectan la manera en la que los átomos se acumulan en la superficie.

En términos generales, el proceso que ocurre en el depósito de una capa es el siguiente (ver figura 5.2.1):

El átomo incide a una velocidad, temperatura y ángulo de incidencia con respecto a la normal del sustrato (a). Por sus parámetros de incidencia y las condiciones del sustrato, El átomo puede ser reflejado prácticamente sin presentarse una interacción (b). Por otro lado, si las condiciones son adecuadas, el átomo puede ser adsorbido y difundido a lo largo de la superficie (c) hasta que encuentra un punto adecuado para acomodarse (d), llamado sitio de nucleación, alrededor del cual se acomodan otros átomos adsorbidos (e). Por último, cuando los sitios de nucleación se llenan por completo, los sitios de nucleación sufren coalescencia y se forma la primera capa (f).

Una vez en la superficie, el átomo puede ser sufrir adsorción o desorción dependiendo del tipo de interacción que tenga con los átomos del sustrato: si es fuerte, el tiempo de permanencia puede ser alto y el átomo puede terminar adsorbido por el sustrato. Si la interacción es débil el átomo puede ser reflejado. Mientras la partícula alcanza el

equilibrio térmico con la superficie, puede moverse hasta perder su energía cinética y ser adsorbido o en alguno de sus saltos de posición puede aún tener suficiente energía como para dejar el sustrato en un proceso de desorción, que puede ser causado por la temperatura del sustrato. La frecuencia de desorción obedece la relación:

$$\nu_{des} = \nu_0 e^{\frac{-E_{ads}}{K_B T}} \qquad (1)$$

Siendo ν_0 la frecuencia de oscilación de la red y E_{ads} la energía de interacción de la molécula con la superficie. Cuanto menor sea la frecuencia de oscilación de la red y mayor sea la energía de interacción, menor es la cantidad de partículas que abandona la superficie.

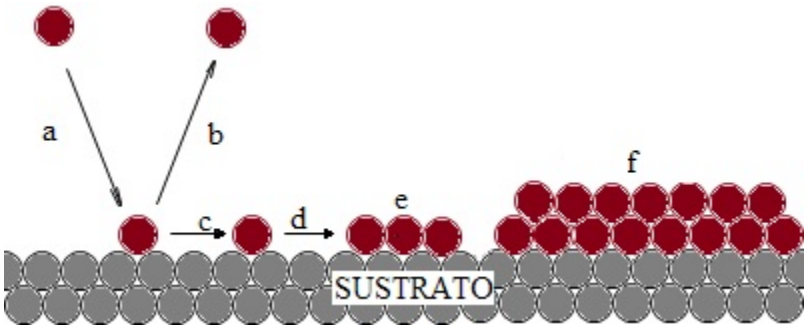

Figura 5.2.1. Mecanismo de crecimiento de una capa

El proceso de difusión ocurre durante el tiempo en el que la partícula encuentre un lugar con mayor energía de enlace en la superficie del sustrato. Estos sitios son generalmente vacancias en el arreglo cristalino del sustrato o enlaces no saturados que por lo regular se encuentran en defectos superficiales como escalones o bordes. En este lugar ocurre la nucleación de las partículas que van a formar la capa. Por esta razón, en el depósito de capas se buscan superficies de baja rugosidad o que tengan una distribución superficial uniforme de estos defectos para que la nucleación tenga una probabilidad de ocurrir en toda la superficie al mismo tiempo. La difusión de partículas en la superficie en sitios con mayores energías de enlace ocurre para partículas con mayor energía cinética ya que si las partículas incidentes tienen baja energía, pueden depositarse en sitios que no necesariamente poseen la mayor energía de enlace. Por último, para que la difusión no termine en desorción de la partícula, el tiempo promedio de permanencia en la superficie debe ser mayor que el tiempo promedio de difusión de la partícula entre dos puntos de fuerte adsorción.

Un parámetro de fácil medición que determina la probabilidad de adsorción de las partículas en la superficie es el *coeficiente de captura:*

$$\sigma = \frac{\#\acute{a}tomos_incorporados}{\#atomos_incidentes} \qquad (2)$$

El cual puede ser determinado a partir del espesor de la película, y de la tasa de depósito de la técnica de depósito utilizada. Para capas que involucren varios elementos este parámetro no es preciso y el error aumenta si la película es porosa o no es homogénea. No obstante, si $\sigma \sim 1$ implica que el tiempo de permanencia es mucho mayor que el tiempo de difusión de las partículas en la superficie, lo que implica que la energía de

adsorción E_{ads} es alta o que la temperatura del sustrato es baja. Si esto ocurre, las partículas pueden acomodarse en sitios cercanos al lugar de incidencia y el resultado es la producción de capas porosas.

Si por el contrario $\sigma \sim 0$ hay deserción de gran cantidad de partículas incidentes, de las cuales sólo se depositan las que encuentran sitios con altas energías de enlace en la superficie. Ya que el proceso tiene una menor probabilidad de ocurrencia, las tasas de depósito son bajas pero la densidad de las capas es más alta.

Una vez difundidas en sitios de alta energía de enlace en la superficie o en el sitio de acomodación inicial, las partículas tienden a acumularse alrededor de estos lugares donde la energía potencial es mínima y puede suceder la nucleación. En los sitios de nucleación, las energías de enlace entre las partículas E_{enlace} y la energía de adsorción E_{ads} compiten para determinar la forma en la que la película crece:

a) $E_{enlace} > E_{ads}$ (Modelo de Volmer - Weber): las partículas prefieren aglomerarse primero en pequeños sitios de nucleación, los cuales crecen en dirección normal al sustrato. Una vez estos sitios de nucleación coalescen, se forma una capa continua. Este mecanismo es el más frecuente y ocurre cuando existen diferencias de tipo cristalino entre la capa y el sustrato. La consecuencia de esto son películas con granos gruesos. En este modelo ocurre: la coalescencia de núcleos de tamaño pequeño para formar un núcleo de mayor tamaño, la emigración de núcleos pequeños hacia sitios cercanos a núcleos de mayor tamaño y la fusión de núcleos por el depósito de partículas incidentes en los espacios aún vacíos entre ambos núcleos.

b) $E_{enlace} < E_{ads}$ (Modelo de Frank – van der Merwe): Las partículas tienden a cubrir primero la superficie del sustrato ya que la energía de interacción es mayor y hay muy baja difusión. Los sitios de nucleación se extienden homogéneamente y puede producirse una monocapa. El crecimiento se reproduce de esta manera en las demás capas. Ocurre para sustratos y capas con parámetros cristalinos similares, favoreciendo el crecimiento epitaxial en depósitos que tienen la misma estructura cristalina que el sustrato y si el desajuste de red (la diferencia entre los parámetros de red) es pequeño, puede ocurrir un crecimiento de capa homoepitaxial (la capa continúa creciendo con la forma de la superficie inicial del sustrato como si hiciera parte del mismo).

c) Modelo Stranski – Krastanov: El crecimiento empieza en forma de monocapas y después de la generación de algunas de ellas, la energía de la superficie es igual a la energía de enlace de las partículas, lo que convierte al sistema de crecimiento en uno de tipo Volmer – Weber, terminando en islas que coalescen.

d) Modelo de Movcham y Demchysim: Este modelo supone que los átomos en la superficie de la capa tienen cierta movilidad y que ella depende de la temperatura a la que ocurra el depósito. En el modelo inicial se distinguen tres zonas en el rango de 0 a 1 de la relación T/T_{fus} al cual le fue agregado una cuarta zona por Thornton.

Zona I ($0<T/T_{fus}<0.1$):
La temperatura de depósito es al menos 10 veces más pequeña que la temperatura de fusión del compuesto. El crecimiento es epitaxial y se asemeja a las condiciones del modelo de Frank – van der Merwe.

Zona T ($0.1<T/T_{fus}<0.3$):
Si el depósito ocurre en dirección normal al sustrato y la superficie tiene una muy baja rugosidad, puede existir una difusión superficial. Este método de crecimiento tiene las mismas características que el método Volmer – Weber, donde los sitios de nucleación son pequeños y ocurre coalescencia de núcleos. En las proximidades a la superficie, los granos terminan en forma de V y se alargan en dirección normal al sustrato.

Zona II ($0.3<T/T_{fus}<0.5$):
En esta zona el crecimiento depende predominantemente de la migración de partículas entre granos. El tamaño de los granos es mayor por la coalescencia de núcleos, alcanzando hasta un tamaño cercano al del espesor de la película; el crecimiento es epitaxial y denso.

Zona III ($0.5<T/T_{fus}<1$):
Este modo de crecimiento se asemeja al crecimiento de un material en bloque cuando la relación de las temperaturas se acerca a 1 y conserva cierta característica columnar cerca de 0.5. El material crece de esta manera ya que se encuentra cerca de su transición a estado líquido, con lo que la recristalización de granos es notoria.

Las diferentes zonas del modelo TM pueden apreciarse en la figura 5.2.2.

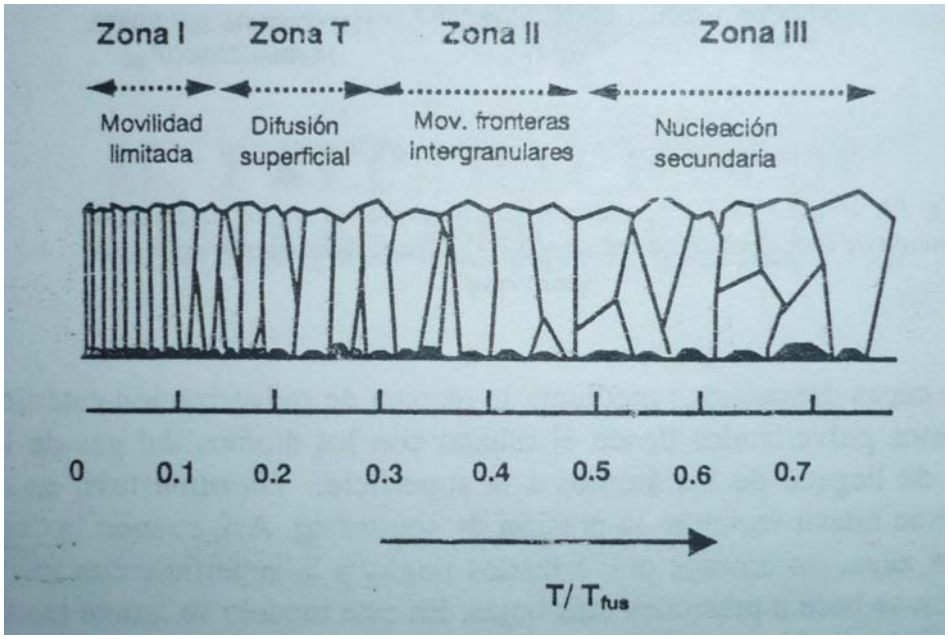

Figura 5.2.2. Esquema de las diferentes zonas de crecimiento de capas delgadas en función de la temperatura reducida [38]

5.3. Historia y fenomenología de los superconductores

La teoría de la superconductividad es muy extensa y sobrepasa los límites de interés de esta tesis. A continuación se muestra una introducción sencilla acerca de los comportamientos especiales de estos materiales y algunos ejemplos de ellos.

Superconductividad es el nombre que se le da al comportamiento electromagnético de ciertos materiales cuando se enfrían a temperaturas bajas, en principio, por el descubrimiento del fenómeno en algunos metales a temperaturas cercanas al cero absoluto.

En 1908 Heike Kammerlingh Onnes en Heiden, licuó el Helio y pudo obtener temperaturas de hasta 1 K [13]. Onnes estudió la conductividad de metales a baja temperatura, empezando con el Platino, el cual tenía una resistencia residual. Onnes la asoció con la pureza del metal y por ello investigó con Mercurio y descubrió que a temperaturas muy bajas la resistividad del Mercurio se vuelve inmesurablemente pequeña. Sólo hasta 1911 pudo obtener la curva R vs T del Mercurio, la cual tiene una pendiente suave hasta 4,2 K donde la resistencia cae drásticamente a $0\ \Omega$. A este estado lo llamó "estado superconductor". Un poco después se descubrió que este estado puede destruirse con un campo magnético si éste es suficientemente fuerte.

a. La resistividad

Es una propiedad microscópica de un material que determina la dificultad de los electrones para desplazarse dentro del material. Esta propiedad describe el comportamiento de un material frente al paso de una corriente. Por la naturaleza ondulatoria de la materia se puede decir que estos electrones libres se mueven siguiendo la trayectoria de una onda plana con período determinado. Si el material tiene una estructura cristalina periódica, dicha onda puede atravesar el material sin dispersiones. De este modo, no sólo la pureza del material sino su cristalinidad influyen en la resistividad. Además, las vibraciones térmicas de la red dislocan los átomos de sus posiciones de equilibrio, por lo que una separación considerable de su posición puede dispersar un electrón. A bajas temperaturas estos movimientos de la red cristalina son pequeños (a 0 K no existen). Si el material es puro, sólo las vibraciones de la red contribuyen a la resistividad.

La resistencia eléctrica es una propiedad macroscópica que involucra la geometría del material. Es directamente proporcional a la longitud e inversamente proporcional al área transversal del material que se somete al paso de la corriente. Así mismo, La variación de la temperatura produce una variación en la resistencia. Experimentalmente se comprueba que para temperaturas no muy elevadas, la resistencia de un metal a un determinado valor de temperatura viene dada por la expresión (3) con:

R_0 = Resistencia de referencia a 20°C.
α = Coeficiente Olveriano de temperatura.
ΔT = Diferencia de temperatura respecto a los 20°C.

$$R(T) = R_0(1 + \alpha\Delta T) \qquad (3)$$

No obstante, este comportamiento no sucede en materiales semiconductores en los que la resistencia aumenta cuando la temperatura se disminuye y viceversa. La ecuación del comportamiento de la resistencia en función de la temperatura para semiconductores intrínsecos está dada por:

$$R(T) = R_0 * e^{\frac{a}{T}} \qquad (4)$$

El fenómeno de la superconductividad es, por otro lado, diferente al descrito anteriormente para los metales y los semiconductores. El comportamiento de la resistividad en materiales superconductores no es cero sólo a T = 0 K, sino que hay una temperatura por debajo de la cual y en ausencia de campo magnético la resistividad es extremadamente pequeña y no depende de la pureza tan drásticamente como en un conductor ideal, por lo que el material puede tener impurezas y aún presentar resistividad cero.

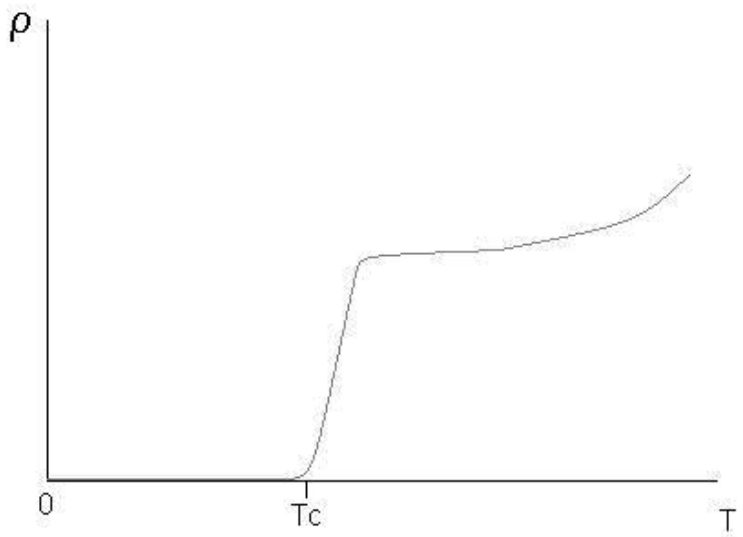

Figura 5.3.1. Curva ρ vs T de un superconductor.

Sorpresivamente los buenos conductores a temperatura ambiente no presentan estado superconductor, cerca de la mitad de los metales se ha hallado que son superconductores y que a ellos se les suman aleaciones de metales que en estado puro no presentan buena conductividad.

b. Temperatura crítica o de transición Tc

Es la temperatura en la cual un material muestra resistividad nula. Este valor es diferente para cada uno de los materiales superconductores y varía con la aplicación de un campo

magnético o con la adición de impurezas magnéticas. La temperatura crítica depende de la intensidad del campo aplicado al material en estado superconductor, ya que un campo magnético suficientemente alto puede destruir el estado superconductor. En este orden de ideas, también existe un campo magnético crítico B_c al cual la temperatura crítica T_c se aproxima a 0 K. Esta relación se puede observar en la figura 5.3.2. la cual fue descubierta experimentalmente.

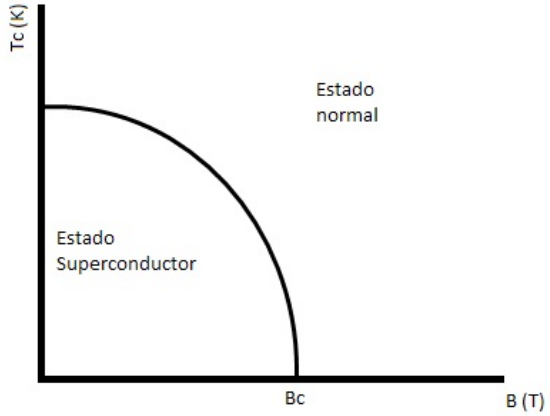

Figura 5.3.2. T_c vs B de un material superconductor

La mejor manera de determinar que la resistividad de un material superconductor es en esencia cero es induciendo una corriente por medio de un campo magnético en un anillo superconductor y después retirar la fuente de campo magnético con el que se indujo tal corriente; luego, ver si hay cambio en la intensidad de la corriente en un tiempo. Esto es un circuito RL el cual tiene la siguiente ecuación:

$$i(t) = i(0)e^{-\frac{R}{L}t} \qquad (5)$$

La corriente se puede medir de manera no invasiva por medio del campo magnético. Se han medido resistividades tan bajas como 10^{-26} Ω-m.

c. Flujo magnético constante:

Ya que no hay pérdida aparente en la corriente inducida, el flujo magnético atravesando el interior de una anillo superconductor no cambia.

Por la ley de Lenz:

$$-A\frac{dB_a}{dt} = iR + L\frac{di}{dt} \qquad (6)$$

Con R = 0, tenemos que el cambio en el flujo es igual al potencial en la inductancia:

$$-A\frac{dB_a}{dt} = L\frac{di}{dt} \qquad (7)$$

$$-A * B_a = L * i$$

En términos de flujo magnético:

$$\phi = L * i + A * B_a \qquad (8)$$

Si se hace $B_a = 0$, es decir, se retira el campo magnético, el factor *L*i* debe aumentar para conservar el valor de flujo constante. Ya que la inductancia L es constante, la corriente *i* aumenta.

En el caso de inducir una corriente ya estando en estado superconductor, el anillo de este material mantendría un flujo neto (cero) induciendo una corriente contraria para cancelar el flujo inducido. De igual forma, dentro de un cilindro largo hueco nunca habrá campo magnético, hecho que puede usarse para aislar magnéticamente un material.

Por este hecho, una corriente inducida en un superconductor permanecerá indefinidamente en el tiempo. Esto puede aplicarse para generar un campo magnético permanente en un solenoide, como se ve en la figura 5.3.3 donde se induce una corriente y luego se enfría el material por debajo de su temperatura de transición.

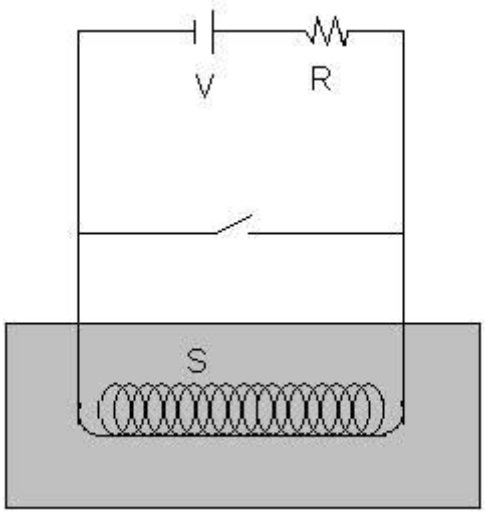

Figura 5.3.3 Circuito para generar un campo inducido en un solenoide de alambre superconductor.

d. Resistividad AC

En un circuito DC, un elemento superconductor no presenta caída de voltaje cuando la corriente pasa a través de él y no se genera potencia por este hecho. Sin embargo, en circuitos AC se genera un campo eléctrico debido a la variación de la corriente.

Supongamos que un material posee dos portadores de carga diferentes, uno de ellos los electrones normales que pueden sufrir dispersiones y electrones en un *estado especial* que no tienen dichas dispersiones. Cerca de la temperatura crítica, la fracción de *electrones especiales* disminuye a medida que la de *electrones normales* aumenta, y de forma contraria, al acercarse a T = 0 K, la fracción de *electrones especiales* aumenta. El concepto de *electrones que no sufren dispersiones* hace parte del *modelo de los dos fluidos*, propuesto a partir de las propiedades termodinámicas de estos materiales.

Según este modelo, la corriente continua es transportada sólo por estos *electrones especiales*, ya que, si la corriente debe permanecer constante, no puede existir un campo eléctrico que acelere los electrones ya que esto aumentaría la corriente indefinidamente y consecutivamente, si no hay campo no hay qué mueva los electrones normales a través del material.

Desde este punto de vista, un superconductor es como dos elementos en paralelo, uno con resistencia cero y el otro con resistencia normal. En condiciones DC, toda la corriente la transportan estos *electrones especiales*; para el caso AC, hay un campo eléctrico generado por la variación de la corriente, con lo que en el lazo superconductor se presentará una impedancia inductiva y existirá una parte de la corriente que es transportada por los electrones normales. De allí podemos representar a un superconductor en un circuito AC como una inductancia perfecta en paralelo con una resistencia. Sin embargo, aunque es evidente este comportamiento, la inductancia de un superconductor es 10^{12} veces más pequeña que su resistencia. Por ejemplo, a 1 KHz sólo 10^{-8} del total de la corriente es conducida por electrones normales. No obstante, la superconductividad puede perderse por encima de los 10^{11} Hz.

Lo que se ha denominado en esta pequeña descripción como *electrones especiales* o *electrones que no sufren dispersión* en el modelo de los dos fluidos fue explicado después por la teoría BCS, desarrollada por J. Bardeen, L.N Cooper y J. R. Schrieffer en 1957. Quienes unieron sus contribuciones en lo que ahora se llama la teoría BCS que se discutirá posteriormente cuando se describa lo que se conocía experimentalmente antes del desarrollo de la teoría.

e. Diamagnetismo perfecto

Ya que el flujo magnético debe ser constante:

$$\phi = B * A \qquad (9)$$

Como el área es constante, B es por consiguiente constante y $\frac{dB}{dt} = 0$, con lo que no hay inducción de campo eléctrico; si no hay campo eléctrico inducido, por la ley de ohm ($j = \sigma E$) tenemos que la conductividad es infinitamente grande o que la resistividad es 0 aunque la corriente tenga algún valor.

Esto se aplica para conductores perfectos y para superconductores, no obstante, el comportamiento cambia dependiendo del estado inicial del cual se parte. La figura 5.3.3 muestra el fenómeno descrito por Meissner y Ochsenfeld en 1933.

Un conductor perfecto en ausencia de campo magnético se enfría y luego se sumerge en un campo magnético, el campo es expulsado del material para mantener el flujo cero y una vez se retira el campo el conductor perfecto vuelve a su estado inicial. Lo mismo ocurre para un superconductor.

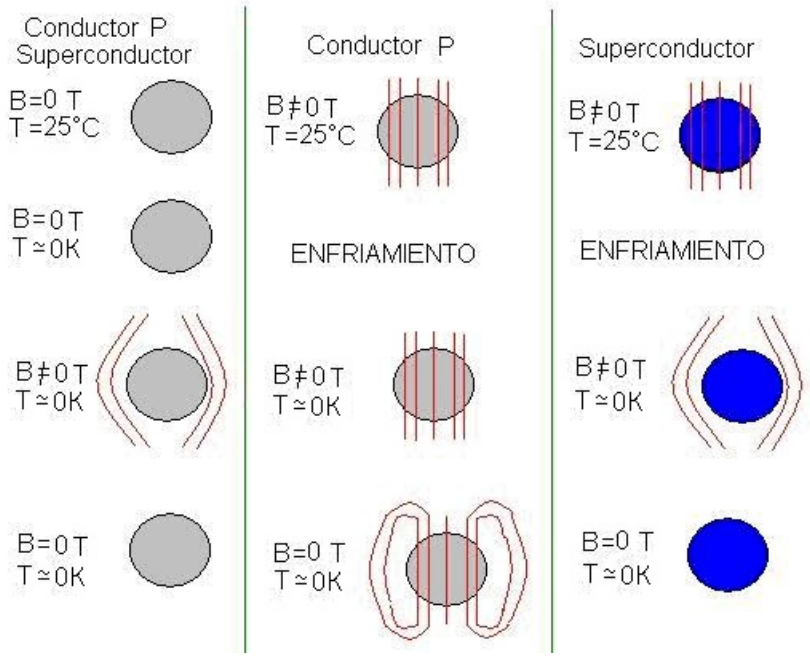

Figura 5.3.4 Effecto Meissner

Por otro lado, si comenzamos el experimento con el conductor perfecto inmerso en un campo magnético, al enfriarse no se expulsa el campo del interior ya que el flujo debe permanecer constante, pero una vez retirado el campo se induce un campo interno para mantener el flujo igual que al comienzo del ensayo. Esto no ocurre para los superconductores, estos materiales al enfriarse siempre expulsan el campo magnético y no inducen campos internos. Esta pequeña diferencia hace que para los conductores perfectos el campo interno es siempre constante pero para los superconductores el campo interno SIEMPRE ES CERO.

Las condiciones iniciales para un superconductor no afectan su estado mientras que un conductor perfecto se comportaría de formas diferentes comenzando desde situaciones diferentes.

f. Permeabilidad y susceptibilidad de un superconductor

En una barra de superconductor se aplica un campo B_a paralelo a su longitud, que induce un campo μB_a, donde μ es la permeabilidad relativa del material. Como el campo dentro de un superconductor es cero, se inducen unas corrientes superficiales que originan un campo magnético de la misma magnitud pero en sentido contrario, para cancelar la densidad de campo aplicado. De esta forma el campo B dentro del material es cero:

$$B = 0 = \mu B_a \quad (10)$$

Obteniendo que μ es cero. Esto se puede demostrar de la siguiente manera:

Dado que el campo interno es cero

$$B = \mu_0 (H_a + M) = 0 \quad (11)$$

Con lo que:

$$M = -H_a = \chi H_a \qquad (12)$$

$$\chi = -1 \qquad (13)$$

Siendo χ la susceptibilidad magnética. La permeabilidad magnética relativa es:

$$\mu = \mu_0(1+\chi) = 0 \qquad (14)$$

g. Corrientes superficiales

Es de esperarse que si no hay campo al interior de un superconductor, tampoco habrá corriente dentro del material. De esta forma, la corriente en un superconductor sólo pasa a través de la superficie y no dentro del material como en un conductor normal. Esta conclusión se deriva de la ley de Maxwell:

$$\nabla \times B = \mu_0 J \qquad (15)$$

h. Campo dentro de un cilindro superconductor hueco

En un cilindro hueco hecho de material superconductor que se encuentre en este estado no habrá campo magnético dentro del material. Esta afirmación está un poco incompleta, ya que la condición que se debe cumplir es que el flujo permanezca constante. Supongamos un cilindro hueco a temperatura ambiente y sin campo magnético aplicado como en la figura 5.3.5.a Una vez se enfría por debajo de su temperatura crítica le es aplicado un campo magnético. Las corrientes que se inducen en la superficie del material expulsan el campo de tal forma que se conserve el flujo constante. En la figura 5.3.4.b. las corrientes se orientan de forma diferente en las paredes para poder sostener el flujo constante y asegurar al tiempo que el campo interno sea cero.

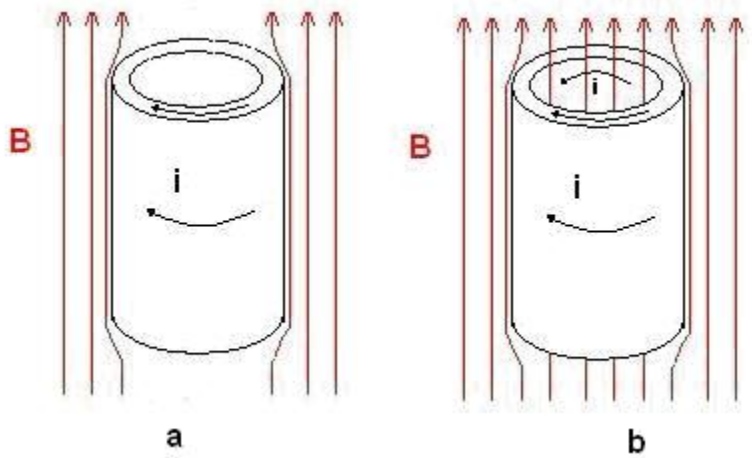

Figura 5.3.5 Campo Magnético aplicado a un cilindro superconductor a. Después de bajar la temperatura; b. Antes de bajar la temperatura

i. Longitud de penetración y longitud de coherencia

La longitud de penetración es aquella capa superficial del material por la cual pasa la corriente, de esta forma también se puede decir que es la longitud a la cual penetra el campo magnético aplicado. Tiene un comportamiento exponencial inverso y varía con la temperatura, aumenta a medida que se acerca a la temperatura de transición, sin embargo, a temperaturas mucho más bajas que la crítica, tiende a permanecer constante. La longitud de penetración se ajusta suficientemente bien con la ecuación:

$$\lambda(T) = \frac{\lambda_0}{1 - \frac{T}{T_c}} \qquad (16)$$

Donde λ_0 es la longitud de penetración a T = 0 K.

j. Primeros acercamientos a una teoría de la superconductividad

Las ecuaciones de London describen las propiedades electrodinámicas de un superconductor, siendo:

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \frac{n_s e^2}{m}\vec{E} \qquad (17)$$

La ecuación que describe la ausencia de resistencia de un superconductor y

$$\vec{B} = -\frac{m}{n_S e^2}\nabla \times \vec{J} \qquad (18)$$

La ecuación que describe el diamagnetismo.

Si en la ecuación (15) reemplazamos la densidad de corriente por el término equivalente según las ecuaciones de Maxwell:

$$\vec{B} = -\frac{m}{n_S e^2}\nabla \times \vec{J} = -\frac{m}{n_S e^2}\nabla \times \frac{(\nabla \times B)}{\mu_0} = -\frac{m}{\mu_0 n_S e^2}\nabla \times (\nabla \times B)$$
$$\vec{B} = -\frac{m}{\mu_0 n_S e^2}\nabla \times (\nabla \times B) = \frac{m}{\mu_0 n_S e^2}\nabla^2 \vec{B} \qquad (19)$$

Obtenemos una ecuación diferencial con un factor llamado longitud de London y se expresa de la forma:

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{m}{\mu_0 n_s e^2}} \qquad (20)$$

Ahora, de la ecuación (19) podemos resolver la ecuación diferencial haciendo una aproximación al caso unidimensional en el que el campo magnético sólo varíe en una dirección:

$$\frac{\partial^2 B_x}{\partial x^2} = \frac{1}{\lambda^2}B(x) \qquad (21)$$

Obteniendo que el campo dentro del material varía de la forma:

$$B(x) = B_a e^{\frac{-x}{\lambda_L}} \qquad (22)$$

Con lo que se predice la rápida caída del valor del flujo magnético dentro del material superconductor. Dicha predicción de la longitud de penetración hecha por London se acerca a lo visto experimentalmente, sin embargo, los valores empíricos difieren de los predichos por estas ecuaciones en un factor de dos o más.

k. Termodinámica del fenómeno de la superconductividad

El fenómeno superconductor puede verse a la luz de la termodinámica como un proceso que a determinada temperatura obtiene las condiciones favorables para que ocurra. De esta forma se puede decir que cuando un material cambia a estado superconductor es porque la energía libre es menor que la energía libre en estado normal. El estado superconductor depende tanto de la temperatura como del campo aplicado, por consiguiente podemos escribir la densidad de energía libre así:

$$\Delta g(H_a) = -\mu_0 \int_0^{H_a} M dH_a \qquad (23)$$

$$\Delta g(H_a) = g_\sigma(T,H) - g_\sigma(T,0) \qquad (24)$$

De la ecuación (12), podemos reemplazar la magnetización por el campo aplicado:

$$g_\sigma(T,H) = g_\sigma(T,0) + \mu_0 \int_0^{H_a} H_a dH_a$$
$$g_\sigma(T,H) = g_\sigma(T,0) + \mu_0 \frac{{H_a}^2}{2} \qquad (25)$$

Lo que se puede describir como que un material en estado superconductor cuando se le aplica un campo magnético H_a, incrementa su energía libre. El estado normal no se ve afectado por la inducción del campo, así que la energía libre del estado normal no depende de H_a. De este modo, si se aumenta el campo lo suficiente, el material cambiará de estado superconductor a estado normal:

$$\mu_0 \frac{{H_a}^2}{2} + g_\sigma(T,0) > g_n(T,0) \qquad (26)$$

Con lo que se establece que debe haber un campo magnético límite el cual destruye el estado superconductor.

$$H_c(T) = \sqrt{\frac{2}{\mu_0}\left(g_n(T,0) - g_\sigma(T,0)\right)} \qquad (27)$$

La variación del campo magnético crítico en función de la temperatura se describe con:

$$H_c(T) = H_0\left(1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right) \qquad (28)$$

Que también puede verse como la dependencia de la temperatura con el campo magnético (ver figura 5.3.2). H_0 es el campo a T = 0 K con el cual se pierde la superconductividad.

Con estos resultados, se puede pensar que el cambio de estado normal a estado superconductor es un cambio de fase. La densidad de energía libre del estado normal puede verse como la energía libre del estado superconductor con un campo aplicado igual al campo crítico (29):

$$g_n = \frac{\mu_0}{2} H_c^{\,2} \qquad (29)$$

De modo que la energía libre entre los dos estados es:

$$g_n - g_\sigma(H_a) = \frac{\mu_0}{2}\left(H_c^{\,2} - H_a^{\,2}\right) \qquad (30)$$

La energía libre de un cuerpo magnético puede escribirse de la forma:

$$G = U - TS + pV - \mu_0 H_a A \qquad (31)$$

Siendo A el momento magnético. Si se mantienen presión y campo magnético constantes pero se varía en un dT, habrá un cambio en la energía:

$$dG = dU - TdS - SdT + pdV - \mu_0 H_a dM \qquad (32)$$

No obstante, el incremento en la energía interna, dU es:

$$dU = TdS - pdV + \mu_0 H_a M \qquad (33)$$

De modo que la energía libre es tan sólo el factor de la entropía por el incremento en la temperatura:

$$dG = -SdT \Leftrightarrow S = -\left(\frac{dG}{dT}\right)_{H_a, p} \qquad (34)$$

Ahora, la entropía por unidad de volumen se podría escribir de la forma:

$$s = -\left(\frac{dg}{dT}\right)_{H_a, p} \qquad (35)$$

Reemplazando (35) en (30), y asumiendo que el campo magnético aplicado no depende de la temperatura:

$$s_n - s_\sigma = \frac{\mu_0}{2}\left(-\frac{dH_c^{\,2}}{dT}\right) = -\mu_0 H_c \frac{dH_c}{dT} \qquad (36)$$

Ahora bien, $\frac{dH_c}{dT}$ siempre es negativo por (28) por lo que la diferencia de entropías entre el estado normal y el superconductor es un valor positivo. De esta forma, vemos que la entropía del estado normal es mayor que la entropía del estado superconductor. Como puede verse en la figura 5.3.6, en el caso especial cuando la temperatura es igual a la temperatura crítica, ambas entropías son iguales. Esto también se cumple a T = 0 K ya que el campo magnético crítico es constante y su derivada contra la temperatura es por ende cero.

Como a la temperatura crítica las entropías del estado normal y del estado superconductor son iguales:

$$\frac{\partial g_n}{\partial T} = \frac{\partial g_\sigma}{\partial T} \qquad (37)$$

Se le llama transición de fase de segundo orden si se cumple que la función de la energía libre *g*, es continua y su primera derivada con respecto a la temperatura también lo es. Si la transición es de segundo orden: a) no hay calor latente en la transición; b) hay un salto en el calor específico. El calor latente es la energía absorbida o emitida por un material cuando ocurre una transición, también llamada *entalpía de transformación*. El calor

específico es la cantidad de energía necesaria para calentar un material a determinada temperatura. Esto significa que un material superconductor no absorbe calor en la transición y es menos susceptible al calentamiento.

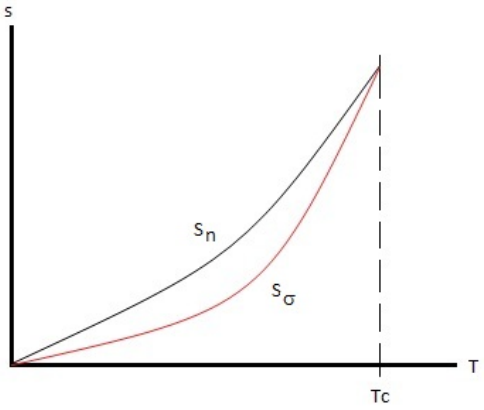

Figura 5.3.6. Entropía del estado normal (s_n) y del estado superconductor (s_σ) en función de la temperatura

El calor específico se expresa de la forma:

$$C = \nu T \frac{\partial S}{\partial T} \qquad (38)$$

ν es el inverso de la densidad

$$C_\sigma - C_n = -\nu T \frac{\partial}{\partial T}(s_n - s_\sigma) = -\nu T \frac{d}{dT}\left(-\mu_0 H_c \frac{dH_c}{dT}\right) \qquad (39)$$

$$C_\sigma - C_n = \nu T \mu_0 \frac{d}{dT}\left(H_c \frac{dH_c}{dT}\right) = \nu T \mu_0 \left(\frac{dH_c}{dT}^2 + H_c \frac{d^2 H_c}{dT^2}\right) \qquad (40)$$

Ya que se trata del calor específico en la transición, $H_c = 0$ T, se cancela el término y se obtiene (fórmula de Rutgers):

$$C_\sigma - C_n = \nu T_c \mu_0 \left(\frac{dH_c}{dT}\right)^2_{T_c} \qquad (41)$$

Y la ecuación del calor latente es de la forma:

$$L = \nu T \Delta s = -\nu T \mu_0 H_c \frac{dH_c}{dT} \qquad (42)$$

El comportamiento del calor específico se muestra en la figura 5.3.7. La parte exponencial de la curva desde T = 0 hasta T = T_c es lo que llevó a J. Bardeen a proponer que esta transición de fase involucraba una brecha de energía, similar al que ocurre en los semiconductores en donde el fenómeno de conducción ocurre a partir de la excitación de los electrones a la banda de conducción mediante luz o con la aplicación de un potencial eléctrico que sobrepasa la brecha de energía necesaria para que los electrones pasen a la región de conducción.

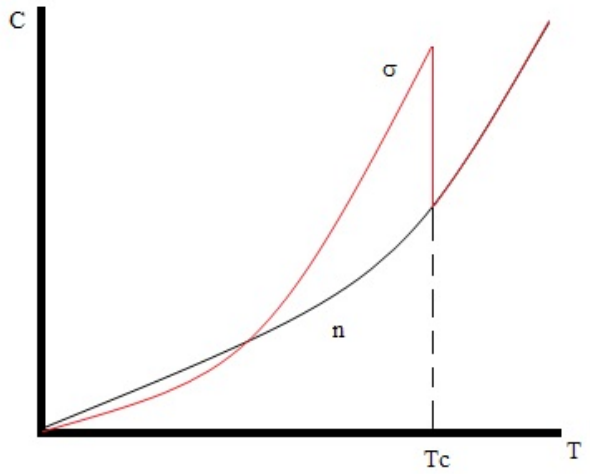

Figura 5.3.7. Comportamiento del calor específico un material superconductor

El calor específico de un superconductor tiene la ecuación de la forma:

$$C_s = A\left(\frac{T}{\theta}\right)^3 + ae^{\frac{-b}{KT}} \qquad (43)$$

l. Interacción electrón - fonón

En 1950, Fröhlich sostuvo que una interacción entre un electrón y la red cristalina, vista como una interacción electrón – fonón, puede acoplar dos electrones en una forma tal que se comporten como si estuvieran en una interacción de tipo atractiva. En la postulación de Fröhlich, un electrón emite un fonón el cual es absorbido por otro y demostró que en ciertas circunstancias este proceso puede llevar a una atracción débil entre los electrones de tal forma que se pueda producir una brecha de energía para alcanzar dicha interacción. Este resultado llevó a predecir el efecto isótopo antes de ser descubierto experimentalmente y explicó por qué un buen conductor a temperatura ambiente no se comporta como superconductor y por qué los superconductores no son buenos conductores eléctricos a temperatura ambiente.

El efecto isótopo se encontró que obedece a la relación:

$$T_c M^a = \text{constante} \qquad (44)$$

Donde M es la masa del isótopo y para la mayoría de los superconductores, a ~ 0,5. El efecto isótopo muestra que los iones de la estructura cristalina forman parte importante del fenómeno de la superconductividad.

m. La teoría BCS

A pesar de toda la información que se tenía de los materiales superconductores, la relación del estado superconductor con el campo magnético aplicado, el efecto Meissner y el comportamiento de un material superconductor en condiciones de corriente alterna, no se había desarrollado una teoría que explicara por qué un material superconductor es

diferente de un conductor perfecto (efecto Meissner), por qué los isótopos de los materiales superconductores tenían diferentes temperaturas críticas (efecto isótopo), el comportamiento del calor específico de un superconductor y cómo un campo magnético puede destruir el estado superconductor de la forma en la que se describió en la sección 5.3.b (figura 5.3.2).

En 1957 J. Bardeen, L. N. Cooper y J. R. Schrieffer publicaron la teoría que explica estos fenómenos a partir de la unión de sus contribuciones al estudio de la superconductividad. Esta teoría se basa principalmente en los trabajos de F. y H. London, Fröhlich, J. Bardeen y N. L. Cooper. Los componentes principales de la teoría son que el estado superconductor tiene una brecha de energía propia y que en el estado superconductor, los electrones se aparean en presencia de una fuerza atractiva de tal forma en que la energía del par es menor que la de cada uno de los electrones por separado.

Considérese un metal a T = 0 K, a esta temperatura no hay fonones. Sin embargo, un electrón con vector de onda k moviéndose en la red puede provocar una excitación de la red creando un fonón *q* y cambiando su valor de k a k´. Por la ley de la conservación del momentum:

$$k_1 = k_1` + q \qquad (45)$$

Este fonón *q* es inmediatamente absorbido por otro electrón que cambia entonces de estado:

$$k_2 + q = k_2` \qquad (46)$$

Sumando (42) y (43) obtenemos que:

$$k_1 + k_2 = k_1` + k_2` \qquad (47)$$

No obstante, para que un electrón pase de un estado *k* a *k´,* por el principio de exclusión de Pauli dicho estado debe estar libre y esto sólo es posible cerca de la superficie de Fermi (representada por una esfera de radio k_f). La base de la teoría BCS se soporta en que *electrones con energías que difieren de la energía de Fermi por no más de* $h\omega_D$ *son atraídos entre sí.* Este par de electrones atraídos se conocen como *pares de Cooper.* La energía $h\omega_D$ es la energía característica del sistema iónico y ω_D es la frecuencia de Debye. El espesor de la capa $2\Delta k$ se determina por esta frecuencia:

$$\frac{\Delta k}{k_f} \sim \frac{h\omega_D}{\varepsilon_f} \qquad \varepsilon_f = \frac{h^2 k_f^2}{2m} \qquad (48)$$

A T=0 K, el estado de menor energía es aquel en el cual todos los estados electrónicos por debajo del nivel de Fermi están ocupados y los demás vacíos. La energía cinética de este estado es mínima y la energía potencial es 0. Para un par de Cooper, su energía asociada debida a la atracción efectiva es por consiguiente negativa y por ende la energía del sistema es reducida pero esto solo puede ocurrir si los electrones pasan de los estados (k_1, k_2) a los estados $(k_1`, k_2`)$ y estos estados deben estar vacíos para que esto ocurra. Sin embargo, esta condición no se cumple cuando todos los niveles por debajo de la

superficie de Fermi están llenos, es decir, este estado no corresponde al de mínima energía.

La naturaleza arriesga la pérdida de un poco de energía cinética con la esperanza de ganarla en energía potencial. La energía total es mínima cuando algunos estados en el espacio k por debajo del nivel de Fermi están vacíos mientras que otros por encima de este nivel están llenos. Cuando estos estados se llenan, ocurren en pares: si el estado de un electrón $(k,\uparrow)$ *se ocupa, el estado* $(-k,\downarrow)$ *también lo hace.*

Este análisis sencillo lleva a la conclusión que los pares de Cooper son electrones cuyos momentos *k* y momentos de spin son opuestos llevan a una atracción efectiva de estos que produce una reducción en la energía del sistema lo que lleva en términos de la termodinámica a que el fenómeno ocurra porque es un estado de mínima energía. Un esquema que muestra de forma sencilla el acoplamiento de electrones y la cantidad de estados que pueden participar en las transiciones se muestra en la figura 5.3.8. Si $k_1 + k_2 = q$, la minimización de q es la que maximiza la zona $2\Delta k$ cerca de la superficie de Fermi, es decir, maximiza la cantidad de estados posibles para la transición.

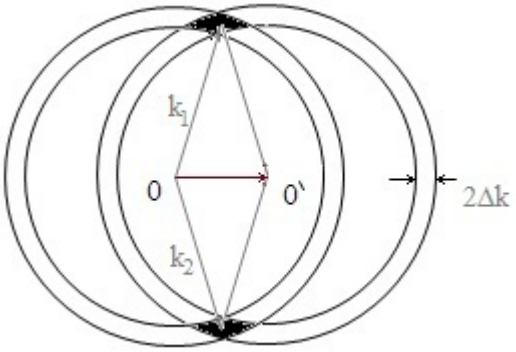

Figura 5.3.8. Esquema de los posibles estados k para dos electrones con vectores de onda k_1 y k_2 cuya suma es *q*.

De este modo, si $k_1 = -k_2$ todos los estados en la zona $2\Delta k$ contribuirán a la reducción de la energía del sistema. En conclusión los pares de Cooper están formados por electrones en estados $(k,\uparrow)$ y $(-k,\downarrow)$.

Las predicciones de la teoría BCS concuerdan con los resultados experimentales, entre otros que la energía de la brecha se comporta de manera dependiente de la temperatura según:

$$E = 3.2K_B T_C \sqrt{1 - \frac{T}{T_c}} \qquad (49)$$

De igual forma, predice la temperatura crítica en función del potencial de acoplamiento electrón – fonón ($N(0)V$) y de la energía de Debye E_D:

$$T_c = \frac{1.14}{K_B} E_D e^{\frac{-1}{N(0)V}} \qquad (50)$$

Esta ecuación predice el efecto isótopo ya que la energía de Debye es un factor que depende de la masa del material.

La teoría BCS predice con muy buena precisión el comportamiento de los llamados superconductores tipo I que se caracterizan por tener temperaturas críticas muy bajas. No obstante, falla en la descripción de superconductores con temperaturas críticas más altas que presentan un comportamiento un poco diferente (estado intermedio). De igual forma no puede explicar el comportamiento de los materiales superconductores de alta temperatura crítica como el YBCO y hasta el momento no hay un modelo que describa el comportamiento de estos materiales.

n. El superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

Este material es quizá el más representativo de los superconductores de alta temperatura, ya que posee cinco características que lo hacen el más apropiado para utilizarlo en aplicaciones tecnológicas:

- Es el único compuesto cuaternario estable conocido hasta ahora con una T_c por encima de 77 K, con un valor cercano a 90 K.
- No tiene elementos tóxicos o compuestos volátiles
- Es fácil de obtener en monofase
- Presenta propiedades de anisotropía menos pronunciadas que otros superconductores de su tipo.
- Conduce altas corrientes a altos campos magnéticos de hasta 300 T.

Su estructura es de tipo perovskita, como se muestra en la figura 5.3.9. Esta estructura está dividida en capas. La más importante en este compuesto son los planos de CuO_2, ubicados entre la celda que contiene el ion de Ytrio y la celda que contiene el ion de Bario. El comportamiento de estos materiales no se conoce detalladamente, no obstante existen hipótesis que sostienen que los otros elementos presentes en el compuesto son reservorios de carga y que sólo en los planos CuO_2 ocurre el fenómeno de transporte. Esto explica la anisotropía de las propiedades de este compuesto pero no de otros materiales.

Entre sus parámetros físicos especiales se encuentran la longitud de penetración λ y coherencia ξ y el campo magnético crítico B_c como se muestra en la tabla 5.3.1, los cuales cambian según la dirección en la que se miden. Esta anisotropía es común en estos materiales y en el caso particular del YBCO es más evidente en el eje c.

Tabla 5.3.1. Propiedades anisotrópicas del YBCO

	λ (nm)	ξ (nm)	B_c (T)
Plano ab	120	2	250
Eje c	800	0,4	120

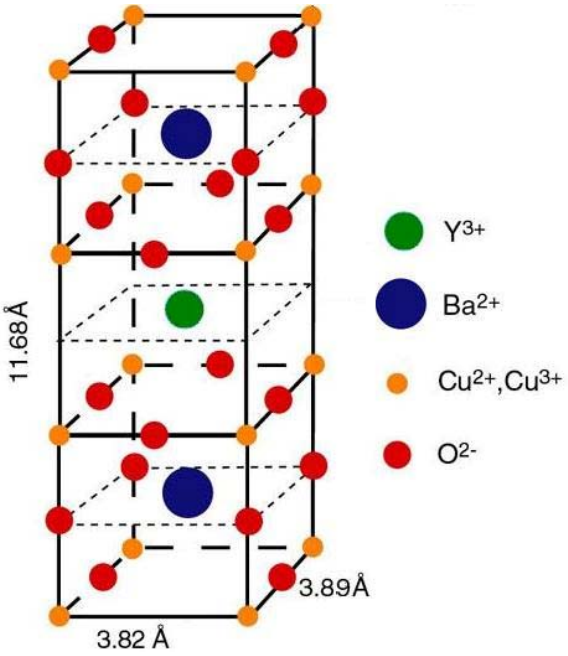

Figura 5.3.9. Estructura del YBCO [40]

5.4. Fundamentos teóricos en las técnicas de caracterización

5.4.1. Caracterización morfológica

a. Perfilometría

Consiste en desplazar una punta en el extremo de un brazo (figura 5.4.1.(1)) sobre la superficie de estudio (figura 5.4.1.(5)) aplicando una fuerza constante. Se mide la deflexión del brazo (figura 5.4.1.(4)) lo que determinará el cambio en la altura de la muestra a lo largo de la trayectoria (figura 5.4.1.(6)). Ya que es un método de contacto, se considera que la técnica es invasiva ya que raya la película, sin embargo el área de la punta (figura 5.4.1.(2)) y la distancia del desplazamiento (figura 5.4.1.(3)) son muy pequeños además la fuerza aplicada es también muy pequeña. La precisión de un perfilómetro puede estar en $2x10^{-9}$m.

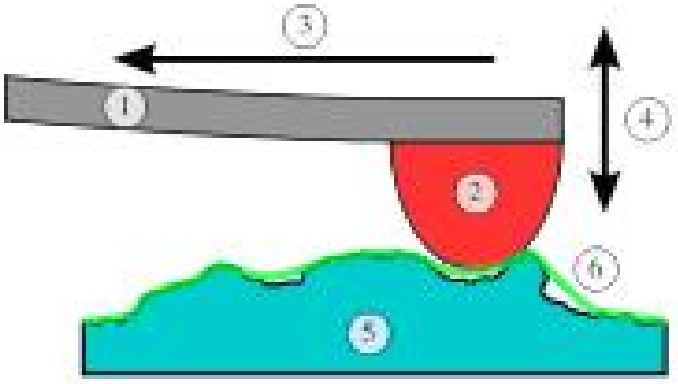

Figura 5.4.1. Esquema de barrido de un perfilómetro

La información recopilada con un perfilómetro básicamente es:
-Espesor de la película (colocando previamente sobre la muestra un objeto que evite el crecimiento de película y realizando una trayectoria desde alguna de las superficies)
-Rugosidad

Con lo que se puede determinar la tasa de depósito y puede compararse, caulitativamente, el tipo de depósito (técnicas, reactivos, parámetros, tratamientos térmicos realizados)

Rugosidad
Es la medida de la textura de una superficie y se cuantifica como las desviaciones verticales de una superficie real comparada con la forma ideal. La rugosidad determina parámetros macroscópicos como el coeficiente de fricción y puede ser utilizada para predecir sitios de nucleación de grietas o de corrosión de piezas.

Parámetros de rugosidad
Los parámetros de rugosidad son en principio valores estadísticos de los diferentes datos con tratamientos diferentes, los más comunes en estudio de superficies de películas delgadas y gruesas son:

S_q o rugosidad media, definida como el promedio de los valores absolutos.

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{MN}\sum_{k=0}^{M-1}\sum_{l=0}^{N-1}\left(z(x_k, y_l) - \mu\right)^2} \qquad (51)$$

μ o raíz cuadrada media, la raíz del promedio de la suma de los cuadrados de los valores.

$$\mu = \frac{1}{MN}\sum_{K=0}^{M-1}\sum_{l=0}^{N-1}\left(z(x_k, y_l)\right) \qquad (52)$$

En ambos métodos se determina un plano medio, el cual se calcula de diferentes formas. Por ello, procesar los valores adquiridos puede llevar a una mala interpretación de la rugosidad ya que una lista de datos de la superficie se convierte en un solo valor, además, los huecos y los picos en una superficie se van a tomar como el mismo valor, siempre positivo. Por ello hay que pensar en un parámetro que identifique si es hueco o pico y determine su contribución a la variación superficial real.

Coeficiente de asimetría (skewness)
Es un parámetro estadístico que determina la asimetría de la distribución de probabilidad de una variable real aleatoria, en otros términos, cuánto se desvían los valores de una distribución de probabilidad. A diferencia de la rugosidad rms, este parámetro toma negativos los valores por debajo del plano medio y define la contribución de estos y de los valores positivos a partir de qué tan alejados estén de la media.

$$S_{sk} = \frac{1}{MNS_q^3}\sum_{k=0}^{M-1}\sum_{l=0}^{N-1}\left[z(x_k, y_l) - \mu\right]^3 \qquad (53)$$

b. Microscopía de fuerza atómica (AFM)

El microscopio de fuerza atómica (AFM) utiliza la interacción atómica entre los elementos de la superficie y una punta sujeta a un brazo para determinar propiedades de la superficie. Estas fuerzas están en el orden de los nN y pueden ser atractivas o repulsivas. Un rayo LASER dirigido a la parte superior del brazo es reflejado en diferentes ángulos dependiendo de la deflexión del brazo. El rayo es detectado por un arreglo de fotodiodos que determina el tipo de deflexión. El mapeo de la superficie se realiza moviendo la muestra (o la punta) por medio de un actuador piezoeléctrico que se expande o contrae con suficiente precisión. El AFM trabaja en varios modos:

1) Modo contacto: En este modo la punta está en contacto directo con la superficie de la muestra (pocos Angstrom) y la interacción entre ésta y la superficie es de tipo repulsivo, la determinación de la topografía depende de la deflexión del brazo que obedece a la ley de Hook.

2) Modo no-contacto (tapping): Ya que las superficies pueden ser muy duras o muy blandas, puede hacerse oscilar la punta sin tocar la superficie y medir el cambio en la frecuencia de oscilación. Este método permite diferenciar la interacción atómica entre la superficie y la muestra, lo que puede entregar datos de distribución de las especies de la superficie.

La figura 5.4.2 muestra un esquema del sistema utilizado en el AFM. En este se muestran la punta con la que se realiza el escaneo, el sistema de brazo (*cantilever*), el LASER y el fotodetector.

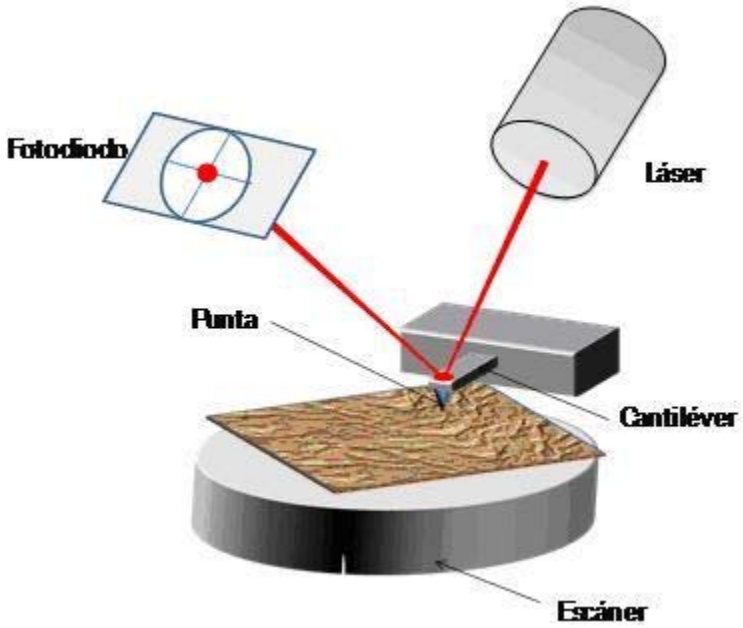

Figura 5.4.2. Esquema del mecanismo utilizado por un AFM en la detección de datos.

5.4.2. Caracterización estructural y composición química

a. Difracción de rayos X (XRD)

Los rayos-X son radiaciones electromagnéticas de alta energía, por lo tanto con pequeñas longitudes de onda (del orden de los espacios interatómicos de los sólidos). En el momento en que el haz de rayos-X incide en el material, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que se encuentra en el trayecto, pero la otra parte del haz genera la difracción de rayos-X, la cual se da si se tiene un orden en la red atómica y si cumple con la ley de Bragg.

Esta es una técnica de caracterización no destructiva utilizada para determinar las fases presentes, proporción relativa de las mismas, orientación cristalina (textura cristalina), tamaño de grano y micro-deformaciones en el material. Se basa en la ley de Bragg, la cual plantea que rayos X incidentes sobre una muestra cristalina experimentarán difracción, si se cumple con la relación:

$$n\lambda = 2d\,\mathrm{sen}\theta \qquad (54)$$

donde λ es la longitud de onda de los Rayos X, θ es el ángulo de difracción (medida con respecto a los planos de difracción), d es la separación entre planos y n es el orden de reflexión, ver figura 5.4.3.

Los Rayos X difractados se analizan según las siguientes características:

• Su posición angular respecto al haz incidente (identificación de fases y tensiones).

• La intensidad depende del plano difractante para una estructura cristalina dada y la fracción de volumen de los granos en condición de difractar (puede indicar la orientación preferencial).

• La forma, que relaciona la distribución de la intensidad alrededor del ángulo de difracción.

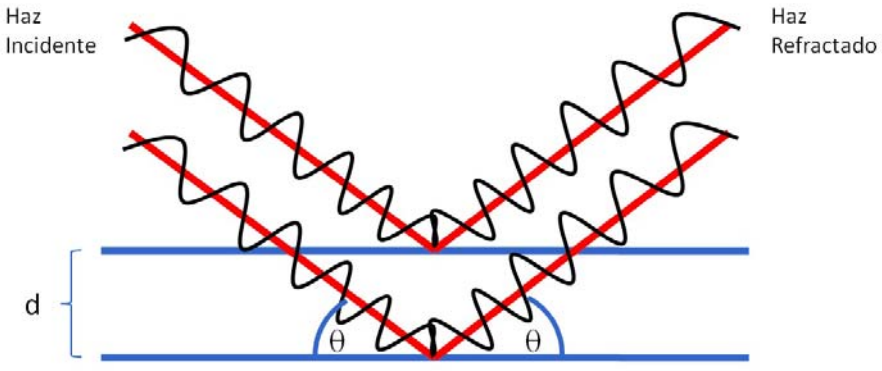

Figura 5.4.3. Representación esquemática de la ley de bragg.

Como se comentó anteriormente se puede calcular el tamaño de grano de forma sencilla y rápida utilizando la formula de Scherrer:

$$t = \frac{k\lambda}{B\cos\theta_B} \qquad (55)$$

Donde k es una constante con un valor aproximado de 0.89, λ es la longitud de onda utilizada en el experimento, B es el ancho del pico en el punto medio y θ_B es el ángulo en el cual se encuentra el pico en el difractograma. Es importante resaltar que esta fórmula solo es válida para ciertos rangos de tamaño de grano.

b. Espectrometría de Energía de Dispersión (EDS)

Por la incidencia de un haz de partículas cargadas o de rayos X, los átomos en estado base sufren excitaciones en los electrones que se encuentran en las capas más internas, provocando la salida de este electrón. Un electrón de una capa más externa con un estado energético mayor suple la vacancia y emite la energía que corresponde a la diferencia entre los estados inicial y final de su transición. Esta energía se manifiesta como rayos X, los cuales se cuantifican conformando un patrón de intensidad para determinada energía (EDS) o longitud de onda (WDS).

La confiabilidad del análisis EDS puede ser afectada por diferentes eventos. Uno de los principales es la superposición de picos por transiciones iso-energéticas de diferentes niveles en diferentes átomos, por ejemplo Ti Kβ y V Kα, Mn Kβ y Fe Kα. La detección de una transición también está sujeta a que los rayos X de los átomos excitados salgan del material, por lo tanto, una detección confiable depende de la energía de esta radiación y de la cantidad de material que tiene que atravesar para salir. Por ello la confiabilidad del análisis se reduce en muestras heterogéneas o rugosas.

5.4.3. Caracterización eléctrica

a. Resistencia eléctrica por el método de dos puntas

Básicamente en esta técnica se utiliza la proporcionalidad entre el voltaje y la corriente aplicada en el material para determinar el comportamiento de la resistencia en función de la temperatura. Para que el método resulte satisfactorio es necesario realizar pruebas para determinar la veracidad de que los contactos sean óhmicos.

b. Resistencia eléctrica por el método de cuatro puntas

Este método es utilizado generalmente para medir la resistencia de materiales semiconductores. Consiste en un mecanismo de cuatro puntas metálicas espaciadas igualmente, cada una de ellas con un sistema de acoplamiento para asegurar el contacto entre la punta y la superficie, de tal manera que esta última no se vea afectada por el contacto de las puntas, ver figura 5.4.4. Con él es posible medir tanto materiales en forma de pastillas como materiales depositados en forma de películas delgadas

Para conocer la resistividad del material, una fuente de corriente se ajusta en las puntas extremas y luego se ubica un medidor de voltaje en las dos puntas restantes (las dos internas). Conociendo el espesor, la corriente y el voltaje aplicados se obtiene el valor de la resistividad ρ.

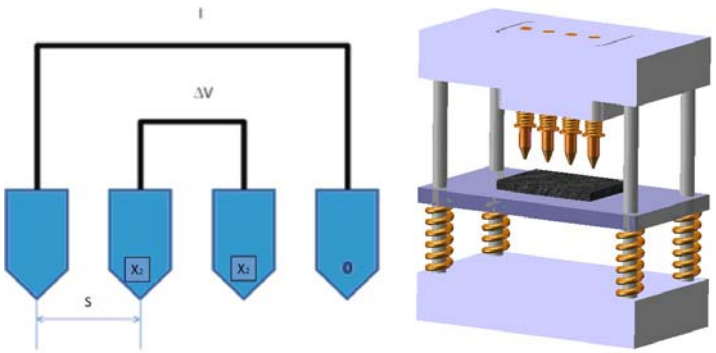

Figura 5.4.4. Esquema del sistema de cuatro puntas

6. METODOLOGÍA

La metodología de este proyecto muestra la preparación de los sustratos, la producción de la solución, la forma de preparación de los sustratos y la codificación de las muestras. También se muestran los parámetros de trabajo del equipo de Rocío Pirólisis que se utilizaron para las capas búfer y los recubrimientos y los parámetros de los equipos de caracterización con los cuales se determinaron sus propiedades. Por último, se presenta la construcción de un equipo de Rocío Pirólisis Ultrasónico en la Universidad Nacional de Colombia como parte adicional al trabajo de producción y caracterización de muestras hechas por esta técnica en la investigación.

6.1. Tipos de sustratos utilizados

Para la producción de recubrimientos de Y-Ba-Cu-O se utilizaron sustratos de MgO, Si y SiO_2, que se caracterizan por tener propiedades diferentes, tanto en estructura cristalina como en parámetros de red. Se escogieron estos tres sustratos basados en la información recolectada de los trabajos publicados en el tema, en los cuales el más comúnmente utilizado es el MgO [4-5,7,9,31], seguido por el sustrato de Sílica [4]. El sustrato de Si fue utilizado por ser una superficie apropiada para el crecimiento de películas de YSZ [35]. A continuación se describen con el objetivo de justificar su uso como superficies de depósito. Un resumen de sus características y preparación para el recubrimiento se muestra en la tabla 6.1.

Los sustratos de SiO_2 fueron suministrados por General Electric y se caracterizan por tener una estructura amorfa y posee un alto punto de fusión. Estos sustratos fueron utilizados para determinar tasas de depósito y posteriormente para tener un parámetro de referencia para las capas búfer. Se investigó la posibilidad de crecer sobre una superficie amorfa un compuesto cristalino con la ayuda de una capa búfer, en este caso YSZ debido a que se han reportado crecimientos de YBCO con muy bajas temperaturas críticas sobre este tipo de sustrato [4].

Se utilizaron sustratos de Si de diferentes fabricantes con orientación cristalina [100]. Estos sustratos se usaron para determinar el espesor de la capa de YSZ depositada; dada su naturaleza opaca y su pulido a espejo se puede corroborar el valor de espesor obtenido por medio de perfilometría con la medición del espesor con elipsometría de nulidad. Con esta información también se determinó la diferencia en tasas de depósito con los mismos parámetros de las películas crecidas sobre SiO_2.

Los sustratos de MgO fueron suministrados por MTI Crystal y presentan una orientación cristalina [100]. Según la investigación bibliográfica realizada [4,5,7,9,31], este material es apto para el crecimiento del compuesto por sus parámetros de red. Sin embargo, existe una alta posibilidad de difusión térmica del Cu en el sustrato y por ello se investigó el uso de la capa búfer de YSZ para evitar este fenómeno.

La limpieza de los sustratos se realizó con el siguiente procedimiento, que también se resume en la tabla 6.1:
a. Inmersión de los sustratos por 15 minutos en un vaso de precipitado con tricloroetileno dentro de un agitador ultrasónico. El Cl-CH:C-Cl_2 es un poderoso disolvente con el cual se remueve la eventual contaminación con grasa humana. Terminado ésto, los sustratos se retiran del ultrasonido y se secan con nitrógeno a alta presión.
b. Los sustratos se sumergieron durante 10 minutos en acetona, con estimulación ultrasónica. Siendo un disolvente no polar elimina otro tipo de contaminación de la superficie, como polvo o partículas pequeñas que se adhieran después del paso anterior. Se repite el secado con nitrógeno.
c. Se sumergieron durante 10 minutos en isopropanol, el cual puede limpiar restos de acetona que pudieron quedar del proceso anterior. Se repite el secado con nitrógeno.
d. Los sustratos de silicio se sumergen en solución P, la cual contiene HCl y HF en agua desionizada. La solución P se encarga de quitar la capa superficial de SiO_2 que se pasiva en el sustrato de silicio.
e. Los sustratos se almacenan en un recipiente sellado con separador de placas, sumergidos en isopropanol.

Todo este proceso debe hacerse dentro de una campana de extracción de gases para evitar la inhalación de los reactivos utilizados. Finalmente los sustratos son recubiertos en su cara posterior con grafito para evitar que el estaño del horno se adhiera al sustrato y así facilitar la limpieza luego del depósito y la posible difusión o evaporación de estaño dentro de la capa durante los procesos de recocido.

Tabla 6.1. Descripción de los sustratos y su limpieza

Sustrato	Naturaleza	Presentación	Limpieza
SiO_2	Amorfo	25,4 mm X 25,4 mm. Se cortan en cuatro partes para obtener sustratos de 12,7 mm X 12,7 mm	1) Baños en ultrasonido de:
			a. 15 min en Cl-CH:C-Cl_2.
			b. Secado con N_2
			c. 10 min en acetona.
			d. Secado con N_2
			e. 10 min en isopropanol.
			f. Secado con N_2
			2) Recubrimento en la cara posterior con grafito para evitar contaminación con estaño.
Si	Cristalino (100)	Oblea de 5 cm de diámetro. Se realizaron cortes de 10 mm X 10 mm	1) Baños en ultrasonido de:
			a. 15 min en Cl-CH:C-Cl2.
			b. Secado con N_2
			c. 10 min en acetona.
			d. Secado con N_2
			e. 10 min en isopropanol.
			f. Secado con N_2
			2) Inmersión en solución P.
			3) Secado con N_2
			4) Recubrimento en la cara posterior con grafito para evitar contaminación con estaño.
MgO	Cristalino (100)	10 mm X 10 mm	1) Recubrimento en la cara posterior con grafito para evitar contaminación con estaño.

6.2. Producción de los recubrimientos de YSZ (ZrO_2/Y_2O_3)

Las capas de YSZ (ZrO_2/Y_2O_3) se depositaron sobre los tres tipos de sustratos diferentes. La utilización de esta capa búfer puede ayudar a establecer una buena superficie para crecer Y-Ba-Cu-O sobre sustratos cuyos parámetros de red o su cristalinidad (o su estructura amorfa) no permitan un crecimiento adecuado del compuesto. El YSZ posee parámetros de red similares al YBCO con lo cual se aumentan las posibilidades de lograr recubrimientos con comportamiento superconductor. Esta capa podría mejorar las condiciones de crecimiento sobre SiO_2, adecuar la superficie del sustrato de Si para ser más compatible con los parámetros de red de YBCO y evitar en el sustrato de MgO la difusión de las especies de la capa hacia el sustrato, con lo cual se evita perder la estequiometría del compuesto. La producción de las capas de YSZ (ZrO_2/Y_2O_3) se logró con la siguiente metodología:

6.2.1. Preparación de reactivos para elaborar la solución de YSZ

La solución se preparó con base en Acetilacetonato de Zirconio (Zr_{acac}) de Sigma Aldrich y Acetilacetonato de Ytrio (Y_{acac}) de Alfa Aesar y se ajustó para tener 100 partes de Zr por 8 partes de Y. Se preparó 1 L de solución con las siguientes cantidades:

12,2 g de Zr_{acac} y 1.554496 g de Y_{acac} Utilizando como solvente metanol anhidro. La solución tiene una concentración de 0,025 M.

6.2.2. Parámetros de depósito para las capas de YSZ

Los recubrimientos de YSZ fueron producidos con los parámetros de depósito que se reportan en el trabajo de M.F. García Sánchez y colaboradores [35], debido al uso del mismo sistema de depósito. Con base en este trabajo se produjeron películas con características homogéneas y con buena adherencia utilizando los siguientes parámetros:

Temperatura de sustrato: 450 °C
Flujo del gas de transporte: 3 L/min, aire.
Flujo del gas de dirección: 0,7 L/min, aire
Tiempo del depósito = 1/3 h

Para lograr la estequiometría de las películas se realizó un recocido de las capas de YSZ en un horno de tubo de cuarzo con control de rampas de temperatura según se muestra en la figura 6.1.

Después de producir los recubrimientos, se realizaron mediciones de espesor sobre Si. Los otros dos sustratos por sus características ópticas diferentes (el SiO_2 es transparente y el MgO es opaco; para la elipsometría de nulidad es necesario tener una superficie base completamente refractiva) no fueron caracterizados para determinar el espesor de capa, sin embargo a simple vista se lograba observar la presencia de la capa ya que el YSZ sobre estos sustratos modifica su comportamiento óptico en el rango visible.

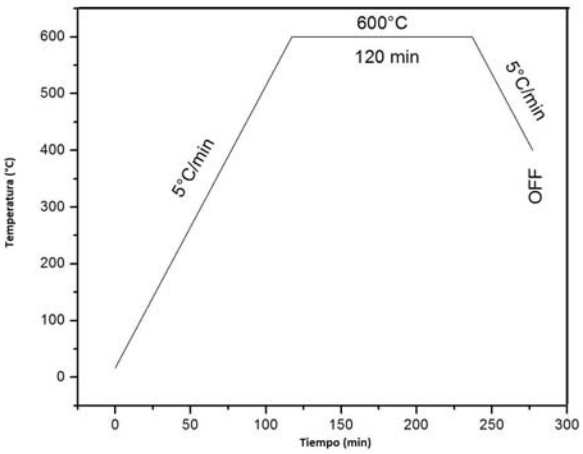

Figura 6.1. Recocido de las capas de YSZ

6.3. Producción de las películas de Y-Ba-Cu-O:

Para la producción de las películas de Y-Ba-Cu-O se utilizó un procedimiento experimental basado en tres tipos de reactivos con los cuales se produjeron tres soluciones diferentes. De esta forma se depositaron sobre cada sustrato las tres diferentes soluciones, obteniendo nueve muestras distintas. Además otras nueve muestras se obtienen al depositar los tres reactivos sobre los tres sustratos con capa búfer.

6.3.1. Reactivos para elaborar la solución de Y-Ba-Cu-O:

Los compuestos utilizados para la producción de los recubrimientos de Y-Ba-Cu-O fueron adquiridos de Sigma Aldrich, con las purezas mostradas en la tabla 6.2. La pureza de los compuestos es un factor importante en la producción de películas porque con ello se evita el depósito de especies no deseadas en las películas. Para realizar estas soluciones también es necesario saber los límites de solubilidad de cada compuesto para obtener una solución no saturada y evitar la precipitación de las especies. Los compuestos mostrados en la tabla 6.2 presentan las solubilidades en agua para los nitratos metálicos. Los óxidos no son solubles en agua a excepción del óxido de bario, sin embargo, la disolución de este compuesto en agua produce hidróxido de bario.

Tabla 6.2. Compuestos utilizados

Compuesto	Pureza (%)	Solubilidad a 10°C
$Y(NO_3)_3$	99,9	0.2767 M
$Ba(NO_3)_2$	99,999	0.2552 M
$Cu(NO_3)_2$	98	0.4299 M
Y_2O_3	99,99	-
BaO	99,99	-
CuO	99,99	-
$YBa_2Cu_3O_{7-x}$	-	-

Para la preparación de las soluciones se utilizaron las siguientes combinaciones:

a. Nitratos de ytrio, bario y cobre disueltos en agua desionizada.
b. Óxidos de ytrio, bario y cobre, disueltos en una solución de HNO_3 0,8 M.
c. $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ disuelto en una solución de HNO_3 0,8 M.

Las soluciones con concentración 0,2 M (relación Y:Ba:Cu = 1:2:1) se mezclan de tal forma que las cantidades correspondan. Por ejemplo, se podrían mezclar: 1 L de solución de nitrato de ytrio con 2 L de solución de nitrato de bario y 1 L de solución de nitrato de cobre para un total de 4 L de solución para fijar la relación de los compuestos en 1:2:1. Los reactivos utilizados y sus relaciones atómicas se resumen en la tabla 6.3; se presentan ciertas características de las soluciones utilizadas que pueden llevar a un mejor entendimiento del proceso de depósito y formación del compuesto.

Tabla 6.3. Reactivos usados, relaciones atómicas, concentración y características

Reactivos	Relación Y:Ba:Cu	Concentración-solvente características	Observaciones
Y_2O_3 BaO CuO	1:2:1	0.2 M en HNO_3 0.8 M. El solvente es más volátil con lo que puede aumentar la tasa de depósito.	Las transformaciones de las especies disueltas se dan a diferentes temperaturas [28]. 1. $Y(NO_3)_3$ --> Y_2O_3 ocurre a 550°C. 2. $Ba(NO_3)_2$ --> BaO ocurre a 700°C. 3. $Cu(NO_3)_2$ --> CuO ocurre a 350°C.
$Y(NO_3)_3$ $Ba(NO_3)_2$ $Cu(NO_3)_2$	1:2:1	0.2 M en H_2O desionizada. La evaporación del solvente es más lenta.	Con la relación estequiométrica 1:2:1 y la temperatura de crecimiento a 600°C se espera que ocurra un mayor depósito de Cobre e Ytrio y que haya deficiencias de Bario debido a que la temperatura es menor que la de producción de BaO.
YBCO	1:2:3	0.03 M en HNO_3 0.8 M. el pH de esta solución es incluso más ácido que la solución de óxidos ya que la concentración del polvo de YBCO es menor.	Se pueden realizar análisis posteriores de concentración de las especies en la película, teniendo como referente las concentraciones de las soluciones utilizadas se puede formular una relación estequiométrica que se deposite con la relación correcta en la película a fin de obtener películas de YBCO.

Para la preparación de las soluciones en esta investigación se consideró la solubilidad de los compuestos, la concentración de cada uno de ellos y la cantidad de cada una de las soluciones para lograr la relación atómica Y:Ba:Cu. De este modo se tomó como base una concentración 0.2 M para todas las soluciones ya que el nitrato de bario tiene la menor solubilidad límite y es recomendable utilizar una concentración no muy cercana al límite de saturación.

Los compuestos fueron pesados en una balanza analítica OHAUS con una precisión de 0,0001 g y el proceso de disolución de los compuestos se realizó en una superficie de calentamiento con agitación magnética, dentro de un vaso de precipitado con un volumen de solvente menor que el determinado por la concentración. Una vez se enfría la solución se completa el volumen en un balón aforado y se mezclan las soluciones en un recipiente especialmente destinado para ello, con tapa y etiquetado para su identificación.

Los cálculos de la cantidad de reactivos necesarios para 500 mL de solución se presentan en la tabla 6.4. Con esta información y los costos por gramo de cada compuesto se determinó el costo de producción de un recubrimiento con cada uno de los reactivos utilizados, teniendo en cuenta el consumo de solución por depósito y la cantidad disponible para la venta del proveedor del compuesto. Los valores de costos se presentan en la tabla 6.5; sumando los costos de los nitratos y los óxidos se pueden determinar los costos que se generan en la fabricación de una película con cada tipo de reactivo.

Ahora bien, el polvo de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ fue disuelto a una concentración de 0,03 M en una solución acuosa de HNO_3 0,8 M. El objetivo de esta solución era observar la formación del depósito con un precursor de superconductor. Puede esperarse que el compuesto se deposite estequiométricamente como molécula y sólo sea necesario un tratamiento térmico-oxidante que complete la cantidad de oxígeno o que el precursor se disuelva en los nitratos de los metales que lo constituyen produciendo una solución con relación atómica Y:Ba:Cu = 1:2:3.

Tabla 6.4. Cantidad de reactivos utilizados para 500 ml de solución

Nitratos 0.2 M 1:2:1	Óxidos 0.2 M 1:2:1	YBCO 0.03 M
$Y(NO_3)_3 : 6.3835g$ $Ba(NO_3)_2 : 8.7116g$ $Cu(NO_3)_2 : 3.8765g$	$Y_2O_3 : 2.0528g$ $BaO : 5.5759g$ $CuO : 1.4461g$ $HNO_3 : 27.33mL(65.4\%)$	$YBa_2Cu_3O_{7-x} : 9.99264g$ $HNO_3 : 27.33mL(65.4\%)$

Tabla 6.5. Comparación de costos de reactivos

Elemento	US$/g	Cantidad (g)	Costo US$	US$/500 mL
Y_2O_3	1.22	50	61	25.044
$Y(NO_3)_3$	1.015	100	101.5	64.792
BaO	4.42	25	110.5	56.595
$Ba(NO_3)_2$	2.196	25	54.9	19.13
CuO	3.88	25	97.2	56.108
$Cu(NO_3)_2$	0.426	100	42.6	16.513
$YBCO$	8.66	10	86.6	865.362

6.3.2. Parámetros para depositar recubrimientos de Y-Ba-Cu-O

Con las soluciones preparadas se procedió a producir los recubrimientos con las siguientes condiciones de depósito:

Temperatura de sustrato: 600 °C
Flujo del gas de transporte: 3 L/min, aire.
Flujo del gas de dirección: 0,7 L/min, aire
Tiempo del depósito = 1 h

Después de producir los recubrimientos se realizó un tratamiento térmico como se muestra en la figura 6.2. El horno utilizado para este tratamiento térmico es de tubo de cuarzo con control de rampas de temperatura con una atmósfera de oxígeno controlada de 30 burbujeos por minuto, lo que garantizaba una presión de oxígeno por encima de la presión atmosférica. Pastillas de YBCO fueron introducidas como parámetro de control: Si una pastilla de polvo $YBa_2Cu_3O_x$ que sólo necesita un tratamiento térmico-oxidante para obtener la estequiometría propia del compuesto obtiene la característica de superconductor con el tratamiento hecho a las películas, es porque este tratamiento térmico es suficiente para provocar el mismo efecto sobre los recubrimientos siempre y cuando la cantidad de los elementos en las películas corresponda con la estequioemetría del compuesto superconductor.

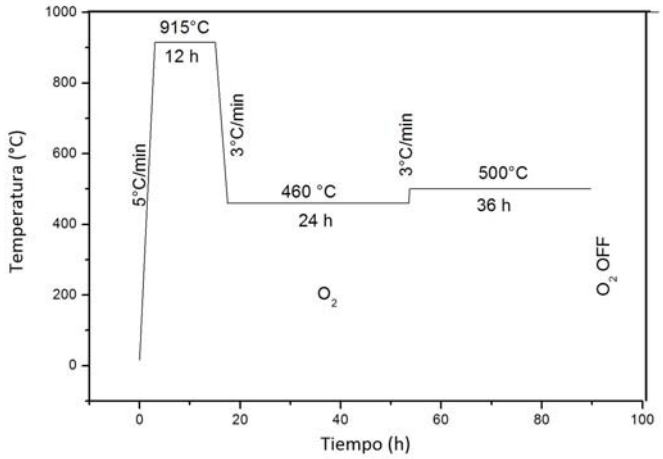

Figura 6.2. Recocido de las películas de Y-Ba-Cu-O

Los parámetros de depósito fueron estrictamente controlados durante todos los procesos para asegurar que las condiciones fueran las mismas en cuanto a las variables del equipo.

En las publicaciones del tema no se encontraron montajes experimentales que muestren campanas de nebulización en las que el volumen de solución sea sostenido por medio de la circulación de la solución. Este proceso fue implementado en esta investigación y mostró buenos resultados en cuanto al crecimiento de las películas.

6.4. Equipos de caracterización utilizados

a. Perfilometría (Sloan (Veeco) Dektak IIA)
Perfilómetro de barrido lineal con sensor piezoeléctrico. La muestra debe tener una zona libre de recubrimiento (preferiblemente enmascarada) para iniciar el barrido. Se programó el recorrido a 2 mm a baja velocidad y se importaron los datos por medio de un software de captura de datos. Las perfilometrías se hicieron a las muestras previas para determinar los parámetros de depósito que optimizaban la tasa de depósito, el comportamiento del espesor en función del tiempo de depósito y el comportamiento del espesor en función de la concentración de la solución.

b. Elipsometría (Gaertner 117A)
Elipsómetro de nulidad con longitud de onda de 633 nm de un LASER He–Ne. Se determinaron los ángulos en los que la reflexión se anula y se introdujeron a un programa provisto por el fabricante para calcular el índice de refracción y el espesor aproximado de la capa. Esta caracterización sólo se realizó a los sustratos de Si con capa búfer ya que es con el único sustrato que se muestran datos confiables.

c. Microscopía de Fuerza Atómica, AFM (Jeol JSPM 4210)
Microscopio de fuerza atómica configurado en modo AC tapping el cual es un método de no contacto donde la punta oscila a su frecuencia armónica; cuando la punta se acerca a la muestra, la interacción modifica su frecuencia de oscilación, la cual es almacenada para cada punto de la muestra en un archivo; de igual forma, la estabilización de la frecuencia de oscilación se realiza alejando la muestra de punta o viceversa con lo cual se obtiene el patrón de topografía de la superficie. Con los datos de cambio de frecuencia (fase) se obtiene la forma en la que están repartidas las especies en la muestra, sólo de manera cualitativa, sin embargo se obtiene una valiosa información para detectar acumulación de especies y determinar la homogeneidad composicional de la película depositada. El área inicial de barrido se determinó a 15 x 15 μm^2, para luego hacer un aumento de 5 x 5 μm^2. La imagen de 15 x 15 μm^2 muestra información de fase y permite escoger una zona de 5 x 5 μm^2 en la que se pueda hacer un barrido que muestre una mejor resolución de la orientación y el tamaño de los granos de la muestra. El Software de análisis utilizado para procesar la información de las muestras es SPIP con licencia limitada otorgada por la empresa *Image Metrology*. Los estudios de Microscopía de Fuerza Atómica realizados a las muestras incluyen topografía y fase. La topografía muestra la forma en la que crecen las películas y la fase muestra los eventuales cambios en composición química de determinadas áreas ya que para diferentes elementos, la interacción con la punta es diferente.

Se obtuvieron imágenes de topografía por esta técnica para los sustratos limpios, los sustratos con capa búfer de YSZ y las películas de Y-Ba-Cu-O de los tres reactivos utilizados, con lo que resultan 24 imágenes que muestran paso a paso el crecimiento de estas películas.

d. Espectrometría de Energía de Dispersión EDS. (SEM FEI Quanta 200)
Se empleó un Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) que genera el haz de electrones con un filamento de Tungsteno dentro de una cámara motorizada en sus tres ejes que permite analizar hasta siete muestras por cada vacío, El equipo posee una microsonda EDX con la cual se realiza la Espectroscopía de Energía de Dispersión.

Las muestras se analizaron con un aumento de 50X para analizar un área amplia sobre la muestra con el objeto determinar la concentración de los diferentes elementos. El tiempo de análisis se hizo en promedio a 200 s por cada muestra para garantizar una adquisición de datos completa sobre elementos que estuvieran en bajas concentraciones. El haz de electrones incidente fue acelerado con un potencial de 30 KV.

e. Método de cuatro puntas
Para evaluar la resistividad en función de la temperatura de las muestras se empleó la técnica de 4 puntas. El equipo consta de un sistema roscado que presiona las cuatro puntas de cobre alineadas contra la muestra por las cuales se hace pasar una corriente (puntas extremas) y se mide voltaje (puntas internas). La distancia entre puntas es de 1 mm. La intensidad de corriente utilizada es de 5 nA con una fuente de corriente *Keithley* y un nanovoltímetro *Keithley* controlados por un programa de computadora que también adquiere los datos de temperatura registrados por la termocupla que se encuentra cerca de la muestra.

El sistema se encuentra dentro de una pequeña cámara que se aisla del nitrógeno líquido por medio de vacío. La inmersión en nitrógeno líquido asegura una temperatura de 77 K a la cual las muestras deben tener comportamiento superconductor.

f. Difracción de Rayos X (Siemens D500, Bruker AXS 8, X-perpro Panalytical)
Los espectros de difracción fueron obtenidos con 3 equipos diferentes: dos de ellos en la Universidad Nacional Autónoma de México con los que se estudiaron las muestras previas y en el equipo XRD de la Universidad Nacional de Colombia se analizaron las muestras presentadas en esta investigación. El barrido se hizo desde 10° hasta 80° en 2θ con un paso de 0.020° por segundo. La radiación utilizada fue de Cu monocromática a 40 kV y corriente de 30 mA en el generador. La longitud de onda fue de 1.54056 Angstrom.

El Software de análisis de los espectros XRD utilizado es MATCH! de Crystal Impact, Versión 1.8b de demostración por tiempo limitado, utilizando la base de datos PDF-2. el programa analiza los picos del espectro y se le agregan restricciones en los materiales que deben estar presentes en la muestra, con lo cual realiza una búsqueda y entrega los materiales que más se acercan al espectro calculando su Figura de Mérito.

6.5. Codificación de las muestras:

Las muestras se etiquetaron según su relación atómica, el tipo de reactivo utilizado, la presencia de capa búfer y el sustrato utilizado. De esta forma tenemos las 18 muestras nombradas como se muestra en la tabla 6.6.

Tabla 6.6. Codificación de las muestras

Muestra	Precursor	Capa búfer de YSZ	Sustrato
1:2:1Ox/YSZ/Si	Óxidos	X	Si (100)
1:2:1Ox/YSZ/SiO_2	Óxidos	X	SiO_2
1:2:1Ox/YSZ/MgO	Óxidos	X	MgO (100)
1:2:1Ox /Si	Óxidos		Si (100)
1:2:1Ox /SiO_2	Óxidos		SiO_2
1:2:1Ox /MgO	Óxidos		MgO (100)
1:2:1NO_3 /YSZ/Si	Nitratos	X	Si (100)
1:2:1NO_3 /YSZ/SiO_2	Nitratos	X	SiO_2
1:2:1NO_3 /YSZ/MgO	Nitratos	X	MgO (100)
1:2:1NO_3/Si	Nitratos		Si (100)
1:2:1NO_3 /SiO_2	Nitratos		SiO_2
1:2:1NO_3/MgO	Nitratos		MgO (100)
YBCO/YSZ/Si	YBCO	X	Si (100)
YBCO/YSZ/SiO_2	YBCO	X	SiO_2
YBCO/YSZ/MgO	YBCO	X	MgO (100)
YBCO/Si	YBCO		Si (100)
YBCO/SiO_2	YBCO		SiO_2
YBCO/MgO	YBCO		MgO (100)

Como aclaración, en la sección de resultados se menciona de forma general óxidos o nitratos para hacer referencia a los óxidos o nitratos de ytrio, bario y cobre, que son los compuestos con los que se trabajó en la investigación. En caso tal de hacer referencia al YSZ o a sus componentes metálicos se hará la respectiva referencia completa, esto con el fin de dinamizar la lectura de los resultados.

6.6. Construcción de un equipo de Rocío Pirólisis Ultrasónico en la Universidad Nacional de Colombia

Las películas depositadas para desarrollar esta investigación se realizaron en un equipo USP-DUSP durante la estancia de investigación en el Instituto de Investigación en Materiales –IIM- de la Universidad Nacional Autónoma de México. Ya que el equipo en mención no había sido desarrollado localmente para la investigación en esta técnica de depósito y que el proyecto contaba con recursos suficientes para construir un equipo de condiciones semejantes al utilizado, se diseñó y construyó un equipo USP-DUSP basado en las características del utilizado en la estancia con el cual se amplían las opciones de investigación en nuevos materiales en la Universidad Nacional de Colombia.

El equipo consiste en una cámara de Acrílico con una base cuadrada de 60x60 cm2 y una altura de 90 cm. El espesor de la lámina de acrílico utilizada es de 6 mm con lo cual se logra una buena resistencia estructural para soportar los diferentes elementos que componen el resto del equipo. La cámara de acrílico está sellada en sus uniones y posee una salida de gases de forma cilíndrica en la parte superior de 10 cm de diámetro y una portezuela con bisagra y empaque de caucho. A la salida de Gases se une un extractor por medio de manguera flexible, el cual retira los vapores que sobran del proceso de depósito y efectúa un pequeño vacío dentro de la cámara que permite cerrar la portezuela por efectos de la diferencia de presiones.

Dentro de la cámara se encuentran el horno de resistencias y el nebulizador ultrasónico. El horno se ubica lejos de las paredes de la cámara, preferiblemente buscando el centro del volumen encerrado. El soporte del horno debe ser aislante térmico y debe garantizar la estabilidad del baño de estaño para evitar derrames. Para lograr esto se ubicaron ladrillos sólidos de cerámica que mantienen estático el sistema. El nebulizador ultrasónico se ubica enfrente cerca a la puerta de la cámara de tal forma que se puedan manipular sus controles y ubicar la campana de nebulización directamente sobre el agitador ultrasónico. Dentro de la cámara también están las bases universales con las que se sujetan las campanas de nebulización y dirección mediante pinzas ajustables con nuez.

Por fuera de la cámara se encuentran los controles de los gases de arrastre y dirección y el control de temperatura del horno. El control de la temperatura del horno se realiza por medio de un controlador PID (Proporcional Integral Diferencial) que a partir de la medición de una termocupla inmersa en el baño de estaño efectúa el control sobre el relevo que controla la alimentación de las resistencias del horno. El controlador de temperatura y todos de sus elementos eléctricos (exceptuando la termocupla y las resistencias) se encuentran separados dentro de una caja de acrílico transparente. La entrada de 110 V AC para el controlador y la alimentación del nebulizador y la entrada de 220 V AC se dirigen a esta caja que se ubica encima de la cámara de nebulización. Los controles de flujo de gases se ubican en el lado izquierdo de la cámara. El control de flujo del gas de arrastre tiene un flujo máximo de 15 L/min y el control de flujo del gas de dirección tiene un máximo de 150 mL/min. Estos valores se determinaron de esta manera ya que el gas de arrastre se encarga de llevar la solución nebulizada hacia la campana de dirección mientras que el flujo de dirección sólo se encarga de hacer más homogéneo el

chorro hacia el sustrato. Los rotámetros se ubicaron uno sobre el otro, siendo el control superior el respectivo al gas de dirección y el control inferior al gas de arrastre. La figura 6.6.1 Muestra el equipo construido ubicado en el Laboratorio de Tratamientos Térmicos en el Edificio del Posgrado en Materiales de la Universidad Nacional de Colombia.

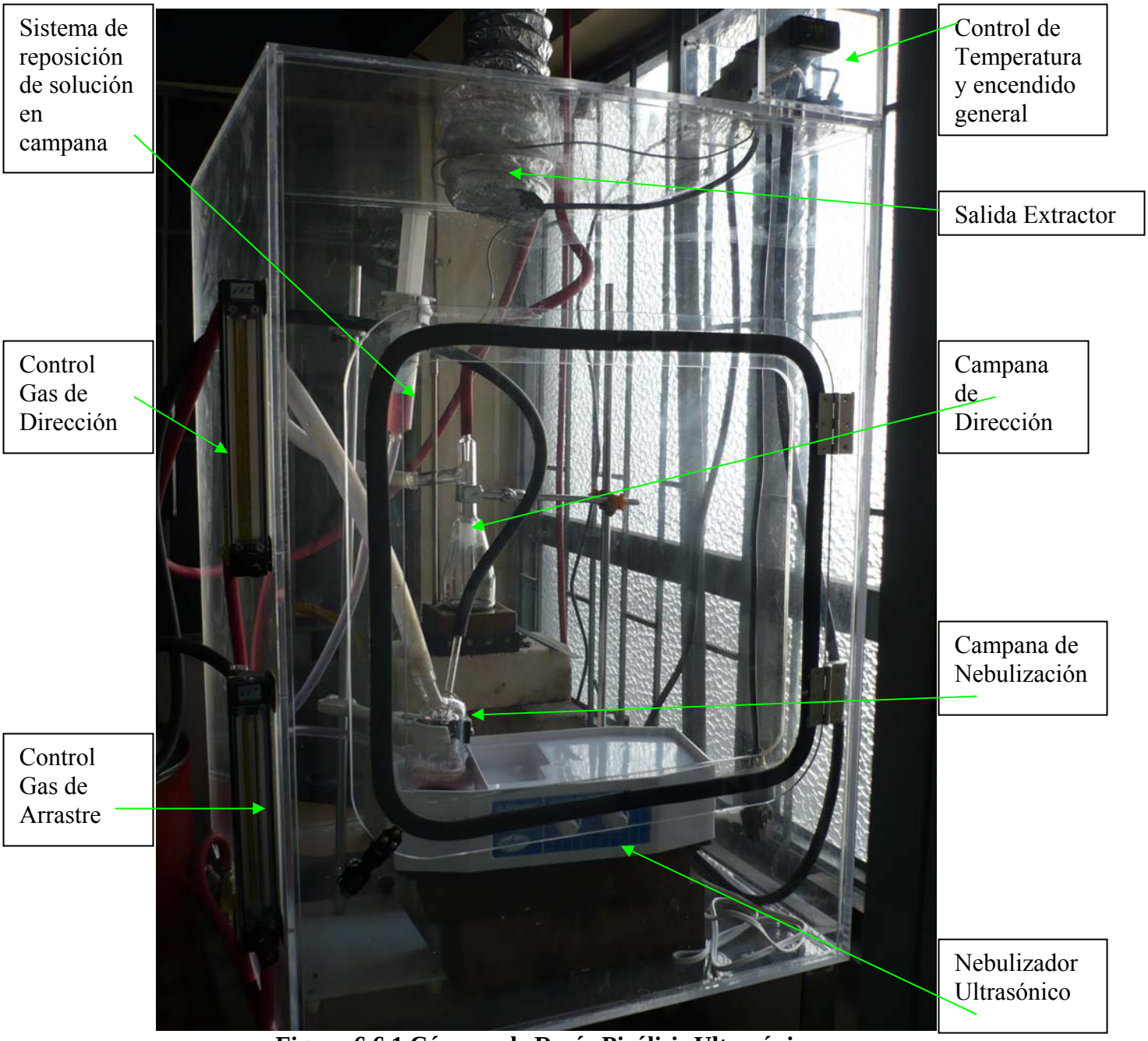

Figura 6.6.1 Cámara de Rocío Pirólisis Ultrasónico

El equipo desarrollado en Colombia cuenta con la campana de nebulización con entrada sencilla de líquido, o sistema USP. Este sistema es el utilizado comúnmente en estos equipos y consiste en una jeringa o balón de decantación unido por medio de una manguera a la campana de nebulización, con lo que se repone la cantidad de solución

dentro de la campana para mantener una buena cantidad de nebulización y lograr depósitos que requieran grandes cantidades de solución. Este Sistema aparece en la Figura 6.6.1. De igual forma el equipo cuenta con la campana de nebulización para el sistema de Rocío Pirólisis Dinámico (sistema DUSP), este sistema fue desarrollado durante la investigación y posee las ventajas mencionadas en la sección 5.2. Ambas campanas fueron elaboradas en vidrio soplado.

La campana de dirección se encuentra sometida a la radiación térmica directa del horno con estaño líquido, en las paredes de esta campana se deposita frecuentemente el material disuelto en la solución con lo que es necesario hacer una limpieza cuando se finalice el depósito. Es recomendable dejar enfriar completamente la campana antes de lavarla, siendo lo más adecuado que permanezca cerca del horno mientras éste se enfría para asegurar un enfriamiento lento que preserve la campana y evite un choque térmico brusco. Previendo esto se elaboraron dos campanas de dirección iguales para permitir la continuación del depósito en caso tal del rompimiento de alguna de ellas.

La temperatura de trabajo del horno son mínimo 300 °C y máximo 600 °C. Ya que se trata de un horno con estaño líquido, es necesario asegurar que la superficie de calentamiento (el metal fundido) sea homogénea y para ello se debe trabajar por encima de la temperatura de fusión del Estaño, 234 °C. En depósitos realizados a 300 °C debe utilizarse un solvente más volátil que el agua ya que a esta temperatura el agua choca con el sustrato y provoca pérdidas en la capa depositada y/o rompimiento del sustrato (en el caso de láminas delgadas de material cerámico). La temperatura máxima del horno se determinó por la capacidad de las resistencias y también debido a que el estaño a 600°C se oxida rápidamente provocando una acumulación de óxido de Estaño alrededor del sustrato que se está recubriendo. La remoción de esta capa de óxido de estaño es necesaria para colocar un nuevo sustrato sobre el estaño líquido.

El equipo se probó con un sustrato de vidrio y una solución de Nitrato de Cobalto, con una temperatura de sustrato de 450 °C y flujos de 3L/min en el gas de arrastre y 70 ml/min en el gas de dirección mostrando una nube densa en la campana de nebulización y un chorro de nebulización uniforme que llegaba al sustrato caliente.

La implementación de la técnica DUSP mejoró los depósitos de larga duración y con ello se lograron controlar algunos parámetros que son difíciles de establecer en el proceso, como lo son la temperatura y el volumen de la solución en la campana de nebulización. En la investigación se desarrolló esta técnica complementaria que mejora el desempeño del equipo en condiciones de depósito de larga duración, este complemento se probó durante varios meses, entregando películas con crecimiento uniforme. En el estudio de superficies se logró la caracterización topográfica de Y-Ba-Cu-O en películas gruesas y rugosas producidas con técnicas químicas de depósito como lo es el Rocío Pirolítico Ultrasónico.

7. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En esta sección se introducen los resultados de las pruebas de caracterización realizadas en la investigación, esta caracterización consta de:

- Estudios del crecimiento de las películas con relación al tiempo de depósito y a la concentración de la solución.
- Determinación de la composición química de los recubrimientos producidos.
- Estudio de las fases con difracción de rayos X
- Caracterización morfológica de los sustratos y las películas
- Evaluación de las propiedades eléctricas de las películas

No se realizaron réplicas del experimento final por los costos y la escasez de algunos sustratos; Se realizaron sinnúmero de muestras previas que mostraron homogeneidad y reproducibilidad. El objetivo principal de la investigación es lograr depositar los compuestos, lo cual se logró con buenas características de adherencia. En algunos casos se sometieron a estimulación en ultrasonido dentro de un vaso de precipitado con acetona y la película no se despegó del sustrato. En otras ocasiones se trató de limpiar el sustrato con un algodón y alcohol, desprendiendo parte de la película.

7.1. Estudios del crecimiento de las películas con relación al tiempo de depósito y a la concentración de la solución

Estos estudios previos proveen información acerca de la reproducibilidad de la técnica y la forma en la que se comportan los diferentes parámetros que se pueden variar en ella. La tabla 7.1.1 muestra los promedios de espesor de 3 muestras con los mismos parámetros de depósito hechos durante 45 minutos y una hora sobre sustratos de Si. La concentración de la solución utilizada para esta prueba es de 0.015 M; estas seis muestras permiten hacer una estimación de la variación de los resultados con los mismos parámetros de depósito. Las muestras de esta tabla corresponden al experimento previo que condujo a determinar los parámetros de depósito con los cuales se trabajó finalmente.

Tabla 7.1.1. Espesores de película de Y-Ba-Cu-O a diferentes tiempos de depósito

Muestra	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Espesor (nm)
1:2:3Ox-Si_1	500	0,75	100
1:2:3Ox-Si _2	500	0,75	105
1:2:3Ox-Si _3	500	0,75	110
		Promedio	**105**
		Desviación	**5**
1:2:3Ox-Si_1	500	1	167
1:2:3Ox-Si_2	500	1	145
1:2:3Ox-Si_3	500	1	148
		Promedio	**153.33**
		Desviación	**11,93**

Los espesores de las capas se midieron con perfilometría en tres direcciones en cada sustrato, y las repeticiones del experimento muestran que los espesores son reproducibles bajo iguales parámetros de depósito según los resultados de la tabla 7.1.1 también se puede observar que un aumento en el tiempo de depósito conduce a un mayor espesor de película. La desviación estándar de estos valores es de 4.7% del promedio para los depósitos de 45 minutos y el 7.8% del promedio para los depósitos de una hora.

Para determinar el comportamiento del espesor en función de la concentración de los reactivos se depositaron películas con soluciones de diferentes concentraciones sobre Si [100] a 500 °C y 1 h de depósito. Los resultados se muestran en la tabla 7.1.2. y en la figura 7.1.1. Para cada concentración se realizaron 3 depósitos con los cuales se estimó un promedio y una desviación estándar de los espesores. También se observa con el aumento de la concentración molar un aumento en la irregularidad de los resultados evidenciada en la desviación estándar. El porcentaje de la variación de estos valores con respecto a la media se encuentra entre 6.1% (concentración 0.015M) y 16.9% (concentración 0.15M). El ajuste a la concentración de la solución utilizada muestra que el comportamiento es polinomial de grado 3 (figura 7.1.1). Los resultados son congruentes y muestran siempre un aumento en espesor de capa con un aumento en la concentración de la solución. El ajuste de la curva mostró que tiene un comportamiento según la ecuación $y = 279719x^3 - 81060x^2 + 7930.5x$ con una precisión de 97,83%.

Tabla 7.1.2. Espesor de Y-Ba-Cu-O en función de la concentración

Solución	Concentración molar de la solución	Espesor (nm)	Desviación estándar (nm)
Óxidos en HNO_3	0.015 M	153.33	11.93
Óxidos en HNO_3	0.03 M	158.4	9.67
Óxidos en HNO_3	0.05 M	200	14.35
Óxidos en HNO_3	0.1 M	284	24.73
Óxidos en HNO_3	0.15 M	300	50.67
Óxidos en HNO_3	0.2 M	583,33	58,92

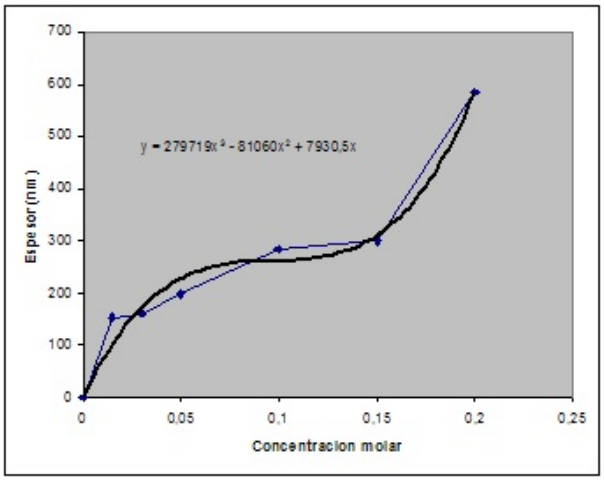

Figura 7.1.1. Espesor de Y-Ba-Cu-O en función de la concentración de la solución

7.2. Caracterización del crecimiento de las capas búfer de YSZ

En la tabla 7.2.1 se muestran los resultados del espesor de las capas de YSZ depositadas sobre Si y SiO_2. Los espesores de películas hechas sobre SiO_2 presentaron un mayor espesor promedio que sobre los sustratos de Si bajo las mismas condiciones de depósito, sin embargo, su fluctuación sobre este valor medio también es mayor lo que puede implicar que la naturaleza amorfa de este sustrato afecta considerablemente el espesor de los crecimientos. Los espesores de la capa de YSZ crecida sobre estos sustratos concuerdan con M.F. García y colaboradores [35], donde se utilizaron los mismos parámetros de depósito que en estos estudios previos.

Tabla 7.2.1. Parámetros de depósito y espesores de diversas capas de YSZ sobre sustratos de Silicio y Óxido de Silicio a 425 °C por 15 minutos. Concentración de la Solución: 0.025 M

Recubrimiento		Espesor (nm)
YSZ-Si_1		141,3
YSZ-Si_2		148,5
YSZ-Si_3		145,7
	Promedio	145,16
	Desviación estándar	3,62
YSZ-SiO2_1		139,4
YSZ-SiO2_2		158,2
YSZ-SiO2_3		153,4
	Promedio	150,3
	Desviación estándar	9,76

Las películas de YSZ depositadas sobre los sustratos de Silicio presentan difracción de la luz visible. Se realizaron pruebas de espesor con elipsometría de nulidad y los espesores calculados a partir de esta técnica fueron corroborados luego de haber realizado varias pruebas previas en otras muestras de silicio en la que el uso de escalones permitió confirmar con perfilometría que el espesor calculado corresponde con el espesor entregado por la elipsometría de nulidad. Los espesores de las muestras previas fueron medidos con perfilometría y son los que se muestran en la tabla 7.2.1. La elipsometría de nulidad se utilizó como una técnica auxiliar para evitar el uso de escalones en las muestras presentadas más adelante en esta investigación en los sustratos de Si y con ella se comprobó que la película poseía las características de los recubrimientos hechos previamente. Los espesores de las capas de YSZ sobre MgO y SiO_2 se asumieron como similares al espesor de la capa búfer sobre Si ya que en los experimentos previos se realizaron perfilometrías a sustratos de SiO_2 mostrando que en iguales condiciones de depósito los espesores son similares. El valor de espesor para las películas de YSZ sobre silicio crecidas según los parámetros de la metodología tiene un valor de $401.5 \pm 26.5 nm$, presentando un índice de refracción de 1,938. Con una inspección sencilla del cambio del comportamiento óptico de los sustratos se determinó la presencia de la capa de YSZ en todos los sustratos. Aunque pueden conocerse los índices de refracción de los sustratos de SiO_2 y de MgO, es necesaria una técnica de caracterización más precisa para hallar el espesor de estas capas de YSZ, como por ejemplo la elipsometría de ángulo variable.

7.3. Consumo de solución por depósito

El consumo de solución fue medido y está determinado en función de la concentración de la solución, cabe anotar que el aumento en la concentración de reactivos, particularmente óxidos, conlleva a un aumento en la concentración de ácido nítrico. Estos valores fueron tomados en experimentos de una hora de duración a 500°C. la tabla 7.31 muestra los valores de consumo en mL de solución. Estas mediciones de consumo se hicieron a soluciones de óxidos disueltos en ácido nítrico.

Tabla 7.3.1. Consumo de solución en función de la concentración de la solución

Concentración de la Solución	0,015 M	0.15 M	0.2 M
Promedio	83.33 mL/h	101,3 mL/h	83.83 mL/h
Desviación estándar	25.76 mL/h	4,7 mL/h	6.177918 mL/h

Como se puede ver en la Tabla 7.3.1 el consumo de solución de un depósito se acerca a 100 mL/h. Con los datos de la tabla 6.4 se puede determinar con cuál reactivo es menos costoso producir estos recubrimientos. En la tabla 6.5 se muestra claramente que el polvo de YBCO es la alternativa más costosa, sin embargo no está claro si con óxidos o con nitratos resulta más económico realizar este tipo de recubrimientos. Para ello se comparan los costos de 100 mL de solución preparada a partir de óxidos y nitratos. Ya que la relación atómica de cada compuesto es 1:2:1, 100 mL de solución se preparan con 25 mL de solución de Y, 50 mL de solución de Ba y 25 mL de solución de Cu. Tomando los datos de la tabla 6.5, se suman los costos por mililitro de solución en ambos casos, óxidos y nitratos, teniendo entonces que:

100 mL de solución de óxidos disueltos en HNO_3:

$$25mL_{Y_2O_3} * \frac{2.50US\$}{500mL_{Y_2O_3}} + 50mL_{BaO} * \frac{24.64US\$}{500mL_{BaO}} + 25mL_{CuO} * \frac{5.61US\$}{500mL_{CuO}} + 27.33mL_{HNO_3} * \frac{21US\$}{4L_{HNO_3}} = 3.01US\$$$

100 mL de solución de nitratos metálicos:

$$25mL_{Y(NO_3)_3} * \frac{6.48US\$}{500mL_{Y(NO_3)_3}} + 50mL_{Ba(NO_3)_2} * \frac{19.13US\$}{500mL_{Ba(NO_3)_2}} + 25mL_{Cu(NO_3)_2} * \frac{1.65US\$}{500mL_{Cu(NO_3)_2}} = 2.33US\$$$

Con lo que se demuestra que es más costoso preparar una solución con óxidos que disolviendo los nitratos en agua, aunque la diferencia es de apenas 0.68US$ para 100 mL de solución. Esta información contribuye a la planeación de investigaciones que se planteen con esta técnica de depósito sobre este compuesto dado que la diferencia de costos es significativa cuando se requiere hacer un número significativo de muestras.

7.4. Espesores de capa sobre diferentes tipos de sustrato:

Se hicieron depósitos con polvo de YBCO a una concentración de 0,04M sobre los tres diferentes sustratos con capa búfer. Los espesores se muestran en la tabla 7.4.1 mostrando una clara diferencia en esta característica de la película en cada uno de los sustratos. El mayor espesor se registra en el recubrimiento hecho sobre MgO hecho que puede explicarse debido a sus parámetros de red y a su cristalinidad. Como se estableció en la

metodología, el sustrato de MgO posee características cristalinas apropiadas para el crecimiento epitaxial de este compuesto [4,5,7,9,31]. Según el modelo de Frank – van der Merwe, si el sustrato y el material de depósito tienen afinidad cristalina es sus parámetros de red, el proceso de crecimiento puede ocurrir en monocapas, favoreciendo el crecimiento columnar. Ya que el material que se quiere depositar tiene una estructura cristalina tetragonal, lo más adecuado es utilizar sustratos que posean características cristalinas similares para favorecer el crecimiento epitaxial. Si los parámetros de red son muy diferentes, las primeras capas experimentarán una tensión entre ellas y el sustrato. Por otro lado, se puede hacer uso de una capa búfer que permita que la superficie de depósito comparta características cristalinas con el material de depósito.

Tabla 7.4.1 Espesores de recubrimientos de YBCO 0,04M en HNO_3 en diferentes sustratos

Recubrimiento	Sustrato	Espesor
YBCO/YSZ	Si	400 nm
YBCO/YSZ	SiO_2	500 nm
YBCO/YSZ	MgO	1000 nm

7.5. Análisis de composición elemental con EDS

Las muestras del experimento desarrollado en esta investigación fueron analizadas con EDS para determinar la formación del sistema Y-Ba-Cu-O en su sistema estequiométrico YBa2Cu3O7-x. Para ello, fue necesario calcular el porcentaje en peso teórico del compuesto a partir de los pesos atómicos de cada elemento y su cantidad en la molécula. Estos valores se presentan en la tabla 7.5.1 y los cálculos respectivos con respecto al compuesto estequiométrico teórico en la tabla 7.5.2.

Tabla 7.5.1. Porcentaje en peso de los elementos de YBCO

Elemento	Peso atómico(g/mol)	Cantidad	Porcentaje (%)
Ytrio	88,91	1	13,35
Bario	137,32	2	41,23
Cobre	63,55	3	28,62
Oxígeno	16	7	16,81
Total	666,18		100

En la tabla 7.5.2 se muestran los resultados del análisis EDS realizado a las muestras depositadas sobre MgO [100] para determinar la composición de estas películas. La tabla 6.3 presenta la comparación entre tipos de reactivo utilizado sobre los sustratos utilizados para determinar la influencia de la capa búfer en las señales de los espectros. La composición de los elementos se moduló al contenido de Ytrio para determinar excesos o defectos de los otros dos metales en las muestras ya que es el material que menos variaciones en composición presentó en las muestras. El oxígeno no se consideró para la comparación de la composición debido a que el oxígeno está presente en las capas búfer y los sustratos de MgO y SiO_2. De igual forma, se debe tener presente que la técnica de EDS posee ciertas restricciones en la precisión con la que detecta átomos livianos.

En la tabla 7.5.2 se puede observar la relación estequiométrica de las diferentes muestras. Particularmente se observa en todos los sustratos con capa búfer la presencia de menor concentración relativa de Ba frente al presentado por las películas crecidas sobre el sustrato puro. Esto puede corresponder con el hecho que la capa búfer contiene Y, de modo que la contribución al porcentaje de ytrio es mayor y la cantidad relativa de bario es menor. La relación de concentración relativa de bario e ytrio, Y:Ba, se acerca a 1:1. En la gran mayoría de las películas depositadas sobre MgO se presentaron relaciones Y:Ba cercanas a 1:0.96, excepto en los depósitos de óxidos donde la relación Y:Ba en la película con capa búfer es de 1:0.56. En el caso de la solución de nitratos esta concentración no difiere tanto entre el sustrato puro y el depósito sobre capa búfer, sin embargo no alcanza a ser lo suficientemente alta para llegar a la relación 1:2. Sólo en el caso de la solución de YBCO se presenta una mayor concentración relativa de Bario en el sustrato de MgO con capa búfer, no obstante los valores son muy cercanos entre las muestras YBCO/MgO e YBCO/YSZ/MgO.

Se observó una completa ausencia de Y y Ba en las películas depositadas con precursores de óxidos en el sustrato de silicio por lo cual se dificulta cuantificar la relación estequiométrica (ver Tabla 7.5.2, muestra 1:2:1Ox/Si). Sin embargo, las otras muestras depositadas sobre Si presentan pequeñas concentraciones de Bario. Para las muestras que utilizaron soluciones de nitratos y polvos de YBCO la concentración de Ba fue mayor en las muestras producidas sobre sustratos puros.

Los depósitos sobre SiO_2 muestran el mismo patrón en la composición relativa Y:Ba pero se presentó la menor tasa de depósito de Bario que sobre los otros sustratos utilizados aún cuando las soluciones fueron preparadas con cantidades suficientes para recubrir las muestras necesarias, por lo tanto, son factores ajenos al tipo de solución los causantes de la ausencia de Bario en las películas. Por otro lado, se observó en la solución de polvo de YBCO la mejor relación Y:Ba, seguida de la solución de nitratos y por último la solución de óxidos.

En trabajos posteriores relacionados con el tema se sugiere que los porcentajes de Bario deben ser ajustados aumentando en cuatro veces más Ba disuelto con respecto a la cantidad de Y para mejorar el porcentaje de este elemento en las películas. Este hecho puede explicarse debido a que la temperatura de transformación del nitrato de Bario en BaO ocurre aproximadamente a 700°C [28]. La temperatura del sustrato en los depósitos fue establecida a 600°C ya que el horno utilizado llega hasta esa temperatura, no obstante, es escaso encontrar publicaciones en las que se utilicen soluciones con contenido de Ba en relación Y:Ba mayores que 1:2 [34] para temperaturas de sustrato mayores a 630°C [27]. A esto se suma que los sustratos con capa búfer presentan menor concentración de Ba que aquellos depósitos sobre el sustrato puro, con lo que se hace necesario profundizar más en la interacción del BaO con el YSZ.

A partir de estos resultados surgen varias limitantes para solucionar el problema de la acumulación adecuada de bario en la película:

Si se aumentara la temperatura del sustrato a valores cercanos o superiores 700°C, La probabilidad de depositar bario aumenta ya que la temperatura de transformación del nitrato de bario en óxido de Bario es ~700°C [28]. No obstante, esto lleva a cambios en el equipo USP en la forma de calentamiento de la superficie con hornos que soporten estas temperaturas. Se debe considerar también que elevar la temperatura del sustrato puede disminuir la adherencia de la película por lo que es necesario utilizar un solvente menos volátil que garantice la llegada del precursor en forma líquida contra el sustrato o el aumento del flujo de aire con lo cual se requeriría un generador ultrasónico más potente. También el aumento de la temperatura conlleva a que el Y y el Cu se depositen a mayores tasas de depósitos y que la relación estequiométrica seguirá siempre con excesos de Y y Cu. Por ello, la solución al problema de la escasez de Bario en las películas se puede solucionar con la preparación de soluciones con mayor contenido de Ba y un estudio de mayor profundidad del comportamiento a menores temperaturas de depósito.

La relación Y:Cu en las muestras analizadas presenta un comportamiento por fuera de la relación esperada 1:3. Los depósitos de óxidos sobre MgO presentaron relaciones más cercanas al valor esperado, junto con las muestras 1:2:1NO_3/Si y (1:2:1)Ox/SiO_2. Sin embargo, en las muestras 1:2:1Ox/YSZ/Si, 1:2:1NO_3/Si y 1:2:1Ox/SiO_2 se encontró una menor cantidad de Cu que la relativa esperada de 1:3 con respecto al ytrio. Estas composiciones son por lo regular más altas en los sustratos recubiertos con capas búfer y en todos los casos la cantidad de cobre es exagerada en las muestras depositadas con polvos de YBCO disueltos. En los resultados de trabajos publicados donde utilizan soluciones con bajo contenido de Cu llevan a depósitos con la estequiometría esperada [27], sin embargo, estas soluciones con bajos contenidos de Cu disuelto son utilizadas en procesos de Rocío Pirólisis de altas temperaturas (sobre 800°C en adelante) [28]. El exceso de Cu conlleva a la producción mayoritaria de CuO (tenorita) en la película generando un comportamiento eléctrico de las películas similar al de la tenorita. En este orden de ideas, una de las hipótesis que se quería comprobar con la utilización de YSZ como capa búfer es que este material puede evitar la difusión de Cu en el sustrato. Esto se comprobó en la gran mayoría de las muestras exceptuando los depósitos de YBCO sobre el sustrato de MgO, de modo que es posible lograr una barrera de difusión de Cu por medio de la utilización de YSZ como capa búfer.

Analizando las composiciones químicas de las muestras se puede deducir que el proceso de depósito de recubrimientos cuaternarios y a bajas temperaturas en la técnica USP es complejo, sin embargo los experimentos previos mostraron reproducibilidad en los resultados. Para obtener la relación iónica ideal en la solución con la cual se logran depositar películas de superconductor se requiere un estudio más profundo de las reacciones del proceso una vez establecidos los parámetros con los cuales el equipo de Rocío Pirólisis produce capas uniformes; una vez logrado esto, es necesario variar las concentraciones de cada elemento en la solución partiendo de la información recopilada y realizar sucesivos estudios de composición para determinar individualmente la tasa de depósito de los elementos.

En la técnica USP se involucran algunos parámetros que son inherentes a los procesos termodinámicos que se dan en el proceso de pirólisis, como son la descomposición de

especies o la formación de otros compuestos, fenómenos que dependen de la temperatura y de la concentración de los materiales que se quieren depositar. Estos parámetros deben ser estudiados con técnicas de caracterización que arrojen las constantes o valores termodinámicos del proceso químico de transformación de los compuestos para poder hacer un acercamiento más predictivo a los resultados esperados, obteniendo valores de relación entre compuestos que lleven a la obtención de la estequiometría.

Tabla 7.5.2. Porcentaje en peso de los elementos Y, Ba y Cu en las muestras

Muestra	% Y	% Ba	% Cu	Relación elemental
(1:2:1)Ox/MgO	14.5	21.59	35.3	$Y_1Ba_{0.96}Cu_{3.4}$
(1:2:1)Ox/YSZ/MgO	17	14.95	48.67	$Y_1Ba_{0.56}Cu_{4.0}$
(1:2:1)NO_3/MgO	6.65	13.98	55.46	$Y_1Ba_{1.36}Cu_{11.66}$
(1:2:1)NO_3/YSZ/MgO	5.48	8.86	61.15	$Y_1Ba_{1.04}Cu_{15.61}$
YBCO/MgO	2.3	4.46	74.98	$Y_1Ba_{1.25}Cu_{45.61}$
YBCO/YSZ/MgO	3.25	6.64	72.12	$Y_1Ba_{1.32}Cu_{31.04}$
(1:2:1)Ox/Si	-	-	1.79	
(1:2:1)Ox/YSZ/Si	22.41	28.36	15.75	$Y_1Ba_{0.81}Cu_{0.98}$
(1:2:1)NO_3/Si	15.27	20.24	32.08	$Y_1Ba_{0.85}Cu_{2.93}$
(1:2:1)NO_3/YSZ/Si	4.41	1.56	60.45	$Y_1Ba_{0.22}Cu_{19.17}$
YBCO/Si	3.88	4.9	55.79	$Y_1Ba_{0.81}Cu_{20.11}$
YBCO/YSZ/Si	2.37	1.63	78.13	$Y_1Ba_{0.44}Cu_{46.12}$
(1:2:1)Ox/SiO_2	18.85	11.9	34.68	$Y_1Ba_{0.4}Cu_{2.57}$
(1:2:1)Ox/YSZ/SiO_2	6.37	2.46	52.65	$Y_1Ba_{0.25}Cu_{11.56}$
(1:2:1)NO_3/SiO_2	6.74	10.59	54.57	$Y_1Ba_{1.01}Cu_{11.32}$
(1:2:1)NO_3/YSZ/SiO_2	11.85	11.26	55.24	$Y_1Ba_{0.61}Cu_{6.52}$
YBCO/SiO_2	3.84	6.81	72.62	$Y_1Ba_{1.14}Cu_{26.45}$
YBCO/YSZ/SiO_2	2.66	2.54	75.15	$Y_1Ba_{0.61}Cu_{39.52}$

Los depósitos se realizaron a una temperatura de sustrato de 600°C debido a que en experimentos previos se observó que a temperaturas menores de 400°C el depósito era irregular y no se adhería al sustrato. Esto se debe al choque térmico entre el sustrato y la solución; si la temperatura no es suficientemente alta, la solución sólo enfriará el sustrato y no se depositará el soluto de una manera eficaz. A temperaturas entre 400°C y 500°C la tasa de depósito fue baja y quedaban zonas de la superficie del sustrato sin recubrir, esto debido principalmente a la variación de la temperatura del sustrato provocada por el control de temperatura del equipo. Depósitos por encima de 550°C se depositaban con uniformidad sobre todas las superficies utilizadas y mostraban mejores tasas de depósito que las temperaturas bajas. Lamentablemente no se lograron realizar recubrimientos con

temperaturas de sustrato superiores a 600°C porque las resistencias del horno se quemaban por la sobrecarga.

Por otro lado, conociendo las temperaturas de transformación de los nitratos en óxidos podemos conocer la energía de la transformación de estos compuestos. La transformación de nitrato de ytrio en óxido de Y_2O_3 ocurre (según Vergniéres et al. [28]) cerca a 550°C, de modo que la energía de esta transformación es ~0.07093 eV, la transformación del $Ba(NO_3)_2$ en BaO tiene una energía de ~0.08386 eV y la energía de transformación del $Cu(NO_3)_2$ en CuO es de ~0.05369 eV, la cual es la más baja entre las tres, seguida por la energía de transformación de la ytria. Con esta información podemos determinar la influencia del tratamiento térmico en las películas ya que es muy probable que el nitrato de cobre se haya transformado en tenorita en el proceso de depósito, junto con el nitrato de Ytrio, ya que ambas temperaturas de transformación son menores que la temperatura del sustrato. Puede ser posible que a 600°C los iones Y y Cu tengan suficiente energía para formar un compuesto ternario $Y_xCu_{1-x}O_z$ o que se requieran temperaturas superiores para formar estos compuestos.

La transformación del nitrato de bario en óxido de Bario sucede a una temperatura mayor a la que se realizó el depósito, de tal manera que si en el análisis XRD aparece la fase de BaO o BaO_2 se debe principalmente a la acción del tratamiento térmico realizado, al igual que cualquier fase ternaria o cuaternaria que involucre al Ba.

El fenómeno observado en la caracterización elemental el cual muestra que las muestras depositadas sobre capa búfer tienen menor cantidad relativa de bario se debe principalmente al hecho de que la capa búfer también contiene Y, de modo que existen dos contribuciones al conteo de este metal: por parte de la capa búfer y por parte de la película depositada encima.

7.6. Difracción de rayos X

Los patrones de difracción de rayos X mostraron en algunos depósitos la formación de estructuras cristalinas. En estos espectros se pudieron identificar los picos y determinar las fases presentes. Para ello se empleó un software de análisis con una base de datos a partir de las probabilidades P(posición del pico), P(I/I0) y el mayor factor de mérito FoM.

Los picos característicos de XRD del compuesto superconductor YBCO son similares a los picos del CuO y difieren principalmente en sus intensidades. Por ello es difícil determinar con seguridad sólo mediante análisis XRD que las muestras tengan fase de material superconductor.

7.6.1. Espectros de XRD de los sustratos utilizados

En la figura 7.6.1 se muestra el espectro XRD del sustrato de MgO utilizado en los depósitos. Se puede observar la existencia de un sólo pico, lo que garantiza que el sustrato es monocristalino. Por medio de la ley de Bragg en la siguiente ecuación se confirmó el parámetro de red:

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2sen\theta} = \frac{n * 0.1541874nm}{2sen(21.565)} = 0.2097nm$$

$$a^2 = d^2\left(h^2 + k^2 + l^2\right)$$

$$a = 0.2097nm\sqrt{\left(h^2 + 0 + 0\right)} = 0.2097nm\sqrt{\left(4 + 0 + 0\right)} = a = 2 * 0.2097nm = 0.4194nm$$

Tomando como h = 2 según la base de datos. El valor del parámetro de red corresponde al parámetro de red del compuesto. En el análisis de AFM realizado se comprobó que la rugosidad del sustrato corresponde con el valor que garantiza el fabricante.

El patrón de difracción de rayos X del sustrato de Si se muestra en la figura 7.6.2. Para el cálculo del parámetro de red se utilizó la Ley de Bragg mostrando este valor en la siguiente ecuación:

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2sen\theta} = \frac{0.1541874nm * n}{2sen(21.565)} = 0.13585nm$$

$$a^2 = d^2\left(h^2 + k^2 + l^2\right)$$

$$a = 0.13585nm\sqrt{\left(h^2 + 0 + 0\right)} = 0.13585nm\sqrt{\left(16 + 0 + 0\right)} = a = 4 * 0.13585nm = 0.5434nm$$

El cual concuerda con el dato de la Referencia NIST de constantes, unidades e incertidumbre que reporta un valor de 0.5431 ± 0.014 nm (http://physics.nist.gov/cgi-bin/cuu/).

En la Figura 7.6.3 se muestra el patrón de difracción del sustrato de SiO_2 en el que se observa el pico ancho que presenta este material entre $2\theta = 17°$ y $2\theta = 25°$. Para los depósitos hechos sobre este material debe tenerse en cuenta este patrón característico en orden de evitar confusiones con picos del material depositado. También se puede realizar una sustracción de espectros pero este procedimiento no es completamente confiable y debe tenerse en cuenta que los espectros de difracción están hechos en 4 equipos diferentes con diferentes ángulos de incidencia. Los patrones de difracción de las

películas depositadas sobre este sustrato muestran el ruido propio de un material amorfo y el pico ancho conocido del SiO_2.

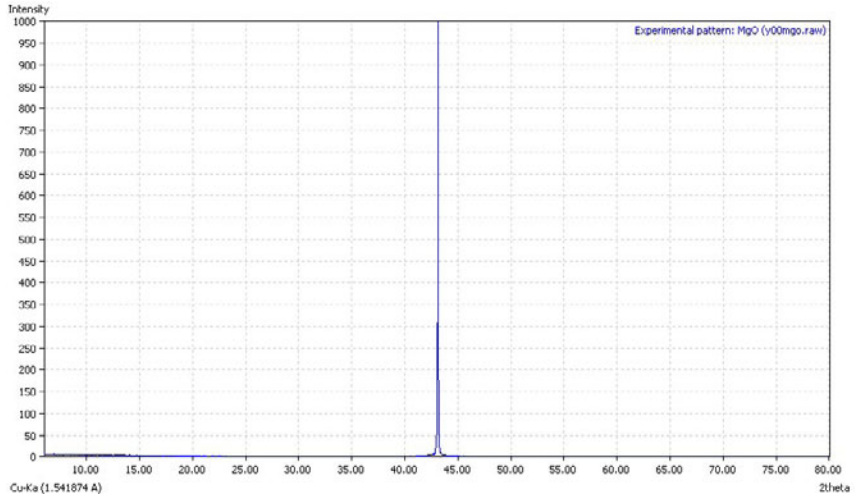

Figura 7.6.1. Espectro XRD del sustrato de MgO

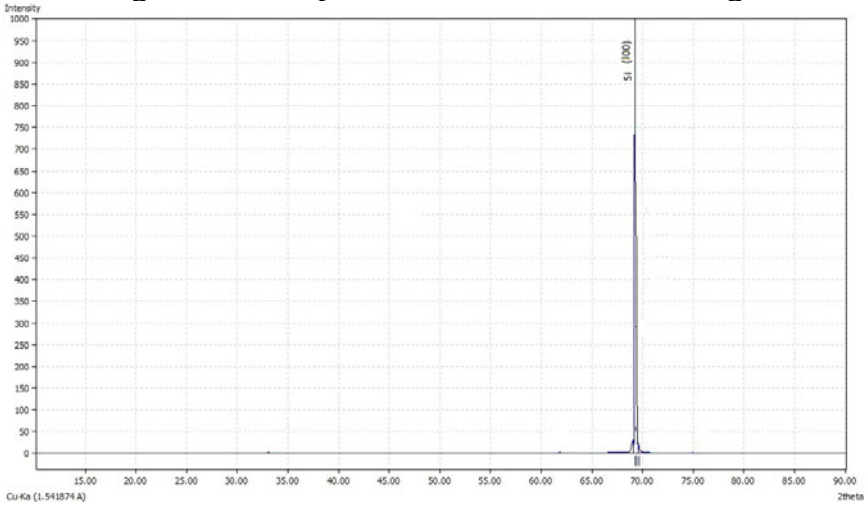

Figura 7.6.2. Patrón de difracción de rayos X del sustrato de Si [100]

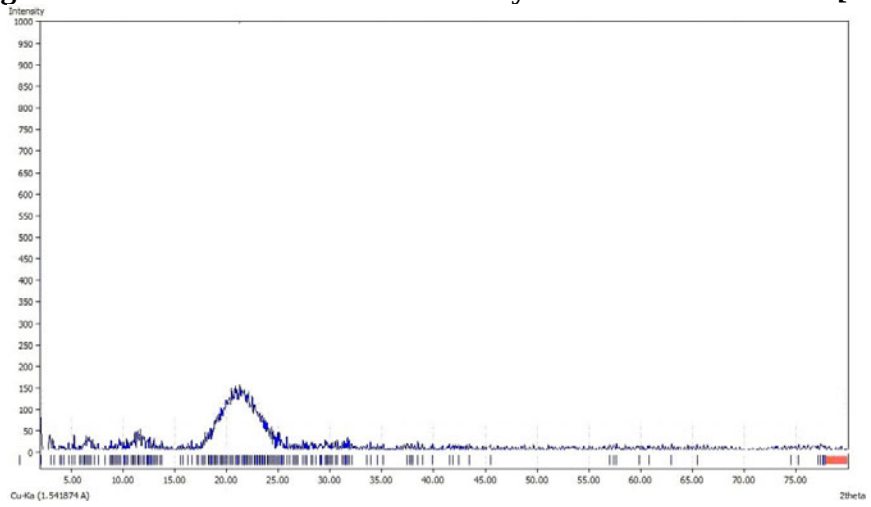

Figura 7.6.3. Patrón de difracción del sustrato de SiO_2

7.6.2. Espectros de XRD para los recubrimientos depositados sobre MgO

En la figura 7.6.4 se muestra el patrón de difracción de la muestra 1:2:1Ox-MgO. En este espectro de difracción encontramos el pico que corresponde al sustrato y al compuesto BaO_2 con un corrimiento y un segundo pico que corresponde al CuO, con lo que se evidencia el exceso de óxido de Cobre en la muestra. Esto confirma el resultado de EDS realizado a la muestra. El corrimiento del pico en $2\theta = 43°$ se debe a un pico de BaO_2 para el cual también aparece una señal en $2\theta = 46.5°$ que es muy pequeña comparada con la señal en $2\theta = 43°$, sin embargo, el software de análisis reportó la existencia de ese pico. La escasez de picos en este espectro se debe principalmente a los bajos valores del espesor de la película que ocasionó una fuerte contribución del sustrato en el conteo del espectro generando así unas intensidades relativas menores para los otros picos. Esto será una tendencia que se observará en la gran mayoría de los espectros. Ahora bien, el exceso de CuO se corrobora con el resultado de la caracterización elemental.

El mismo material depositado sobre la capa búfer de YSZ en el sustrato de MgO muestra un patrón de difracción según la figura 7.6.5. El patrón de difracción fue revisado para ubicar pequeñas intensidades en otras regiones antes y después del pico en $2\theta = 43°$ pero sólo se encontraron las mismas contribuciones del CuO en $2\theta = 35.5°$ (de intensidad pequeña pero que fue detectado por el software de análisis) y en $2\theta = 38.5°$ y de BaO_2 en $2\theta = 43°$.

La muestra correspondiente al depósito utilizando precursores de nitratos metálicos sobre el sustrato de MgO sin capa bufer presenta el patrón de difracción de rayos X de la figura 7.6.6. En esta muestra se observa un pico de CuO además de la superposición de los picos de peróxido de bario con el de MgO. El espesor de la película juega un papel determinante en la detección de picos del compuesto depositado, hecho que puede ser mejorado realizando la espectrometría con ángulo rasante.

El patrón de rayos X de la película depositada sobre capa búfer a partir de Nitratos metálicos sobre el sustrato de MgO se muestra en la Figura 7.6.7. La presencia de otro pico de BaO_2 confirma el resultado de espectroscopía EDS donde las muestras preparadas con nitratos sobre MgO y YSZ/MgO poseen relativamente una mayor cantidad de Bario que las películas producidas con óxidos. No obstante el espesor de la película ocasionó la alta contribución de la señal del sustrato al espectro provocando la disminución en intensidad relativa de otros picos.

Los recubrimientos producidos utilizando la solución de polvo de YBCO sobre el sustrato de MgO presenta el patrón de difracción de rayos X mostrado en la Figura 7.6.8. En este espectro la señal del sustrato no aparece, lo cual podría ser debido a un aumento del espesor del recubrimiento. Es también evidente el exceso de CuO en la película debido a la gran cantidad de picos de este compuesto. No obstante se encuentran picos de los otros compuestos del sistema buscado. Estos picos corresponden a fases ternarias y al compuesto $YBa_2Cu_4O_8$ con lo que se puede asumir que el tratamiento térmico influyó en la sinterización de estos compuestos pero no se logró la sinterización del compuesto YBCO. El resultado de esta muestra puede deberse al contenido de Ba ($YBa_{1.25}Cu_{46}$).

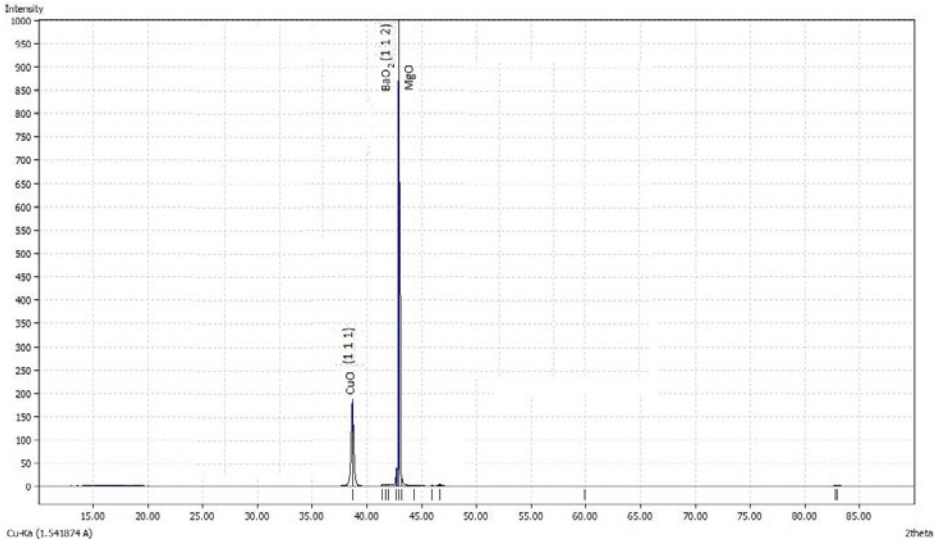

Figura 7.6.4. Espectro XRD de la muestra 1:2:1Ox-MgO

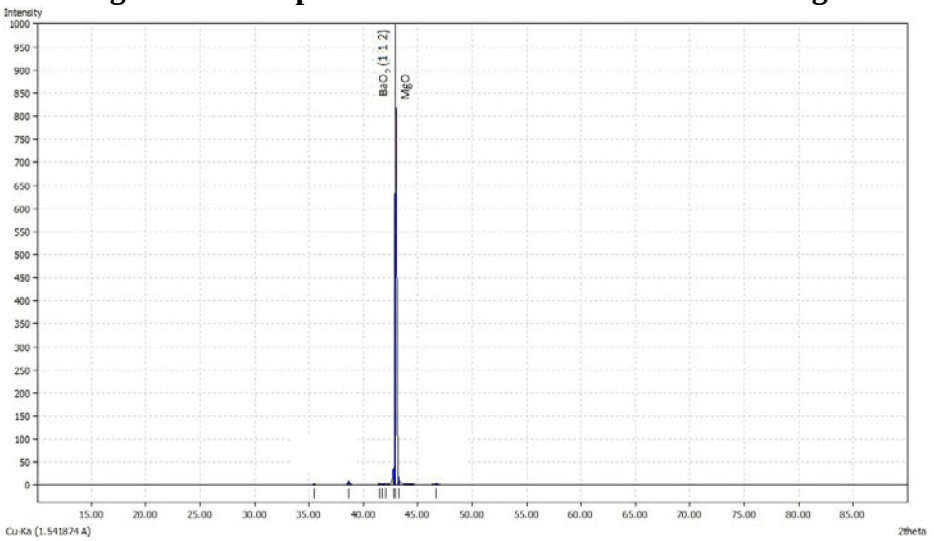

Figura 7.6.5. Espectro XRD de la muestra 1:2:1Ox-YSZ-MgO

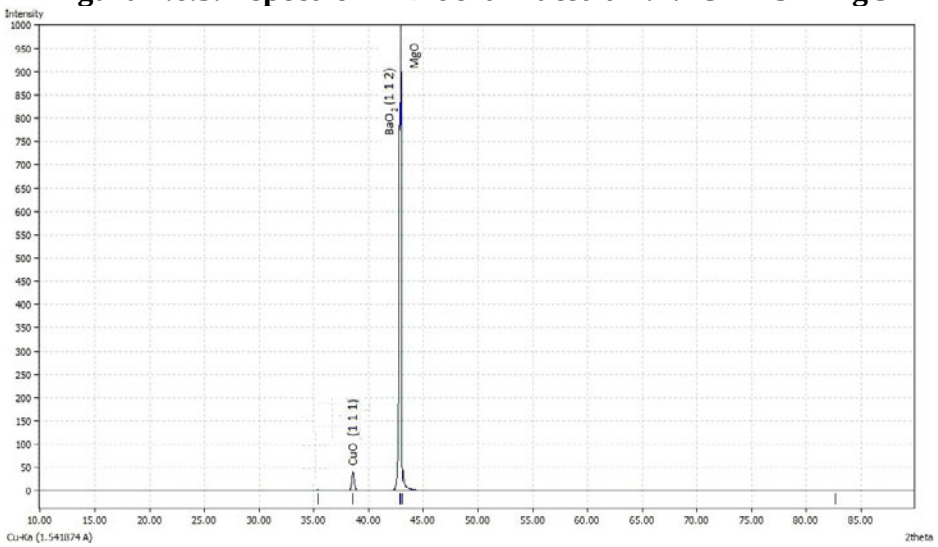

Figura 7.6.6. Espectro XRD de la muestra 1:2:1NO_3-MgO

Sin embargo, estos resultados nos permiten determinar junto con la caracterización elemental que las especies se encuentran presentes en cantidades pequeñas (ver tabla 7.5.2) y que la temperatura a la que se realizaron los depósitos permite el depósito de todas ellas pero que es necesario variar las concentraciones para lograr una estequiometría que produzca un material superconductor.

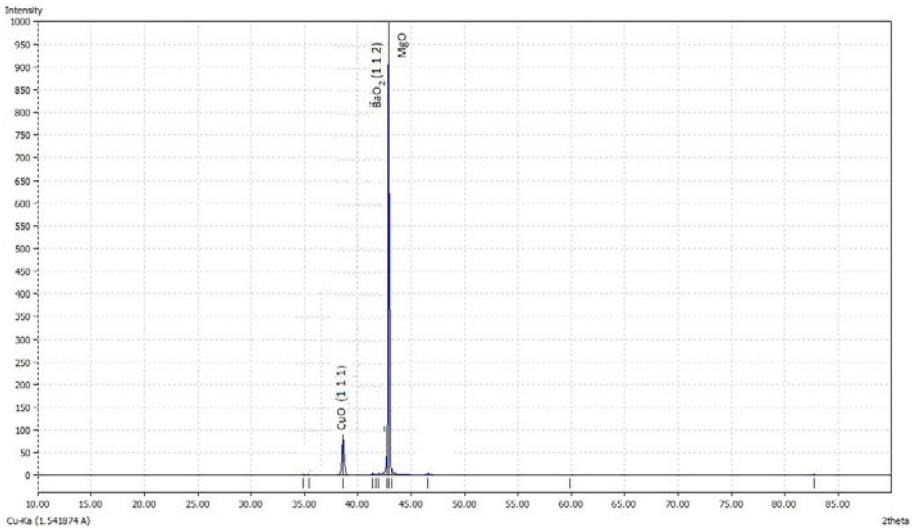

Figura 7.6.7. Espectro XRD de la muestra 1:2:1NO_3-YSZ-MgO

En los estudios previos se trabajó con una solución Y:Ba:Cu en relación 1:2:3 que producía recubrimientos con exceso de Cobre. De acuerdo con los trabajos reportados el uso de relaciones no estequiométricas de los elementos en la solución es común para temperaturas de depósito superiores a 800°C donde las relaciones atómicas utilizadas son, por ejemplo, Y:Ba:Cu=1:2:0.5 [20]. Para temperaturas de sustrato de 850°C también han sido utilizadas relaciones Y:Ba:Cu=1:2:1 [28] como la utilizada en esta investigación, de modo que había antecedentes previos que indicaban que la relación Y:Ba no era necesario cambiarla y que la cantidad relativa de cobre en la solución debía ser disminuida. Por otro lado, los depósitos reportados en otras investigaciones hechos a temperaturas inferiores a 600°C utilizan concentraciones relativas Y:Ba:Cu = 1:2:3 [4,6,7]. Como la utilización de esta relación no arrojó resultados positivos en esta investigación se utilizó una concentración relativa Y:Ba:Cu = 1:2:1. A pesar de esto no se obtuvo la estequiometría y se pudo determinar que a temperaturas cercanas a 600°C la concentración relativa Y:Ba en la solución debe ser cercana a 1:4 para obtener una cantidad de Bario suficiente en la película que pueda llevar a producir películas de superconductor YBCO.

En la Figura 7.6.9 se presenta el espectro de la muestra correspondiente al depósito con polvo de YBCO sobre la capa búfer y el sustrato de MgO. En esta muestra hay presencia de Y_2O_3 posiblemente debido a la capa búfer. También se observan algunos picos del CuO con altas intensidades, en comparación con la muestra YBCO-MgO donde aparecen más picos correspondientes al CuO. Este fenómeno se corrobora con la espectroscopía EDS que muestra una menor cantidad relativa de Cu en la muestra depositada sobre el sustrato MgO con capa búfer.

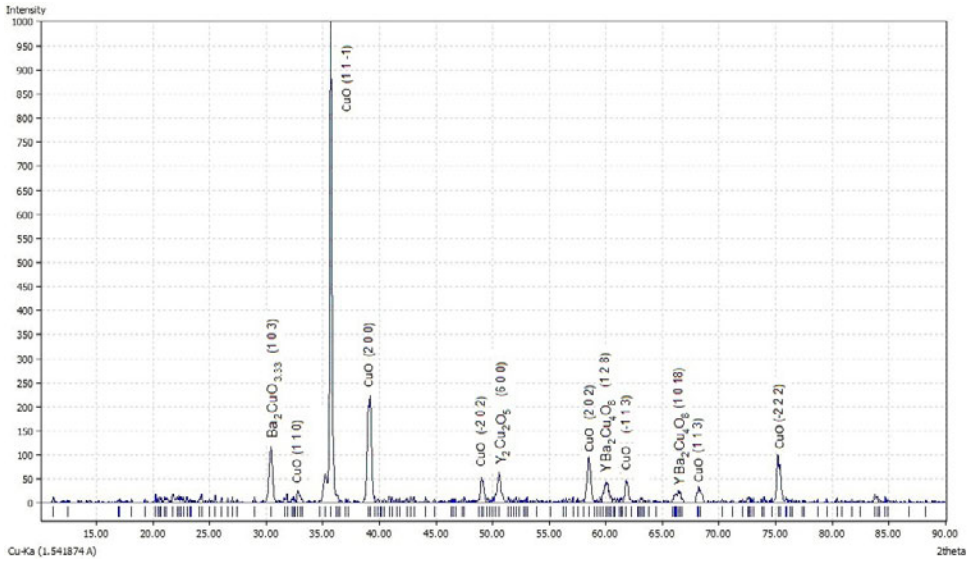

Figura 7.6.8. Espectro XRD de la muestra YBCO-MgO

Los espectros XRD de las muestras depositadas sobre MgO presentan características similares entre sí. Es claro que según la espectroscopía de difracción de rayos X los precursores no se mezclaron preferentemente en el sistema Y-Ba-Cu-O en la estequiometría propia del superconductor y que las fórmulas químicas de la tabla 7.5.2 deben ser vistas como composiciones relativas de cada compuesto en la película y no como un compuesto estequiométrico. Las películas de YBCO-MgO e YBCO/YSZ-MgO no presentan en los espectros el pico del sustrato, lo cual puede ser explicado por la presencia de un mayor espesor de capa. La caracterización elemental mostró que estas películas tienen exceso de CuO y se comprueba con los espectros de difracción.

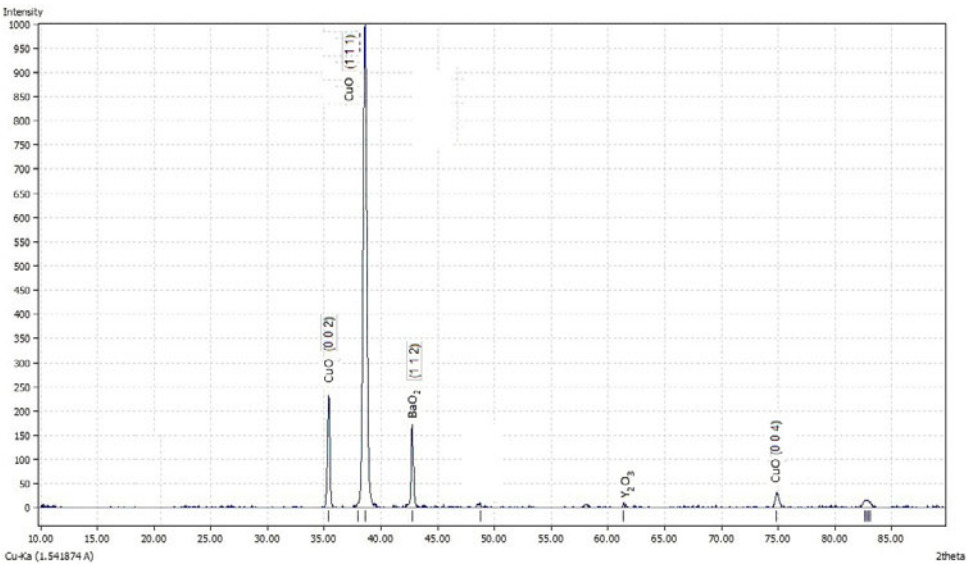

Figura 7.6.9. Espectro XRD de la muestra YBCO-YSZ-MgO

7.6.3. Espectros de XRD de los recubrimientos depositados sobre Si

La muestra correspondiente al depósito de óxidos metálicos sobre el sustrato de Si sin capa búfer presenta el patrón de difracción de rayos X de la Figura 7.6.10. En este espectro se observa la escasez de picos de CuO y BaO y la señal del Si, que se confirma con la espectroscopía EDS, que reportó que la película tiene deficiencias en Y y Ba. Como en el caso anterior, la película de óxidos sobre capa búfer en el sustrato de Si muestra ausencia de picos de los materiales que conformaban la solución de depósito como se muestra en el patrón de difracción de rayos X de la Figura 7.6.11. El análisis elemental muestra una relación Y:Ba:Cu = 1:1:1. (ver tabla 7.5.2).

El patrón de difracción de la muestra depositada a partir de nitratos sobre Si (figura 7.6.12) comparte las características de las muestras 1:2:1Ox-Si y 1:2:1Ox-YSZ-Si, en las cuales aparecen pocos picos en sus espectros XRD. En esta muestra el análisis EDS arrojó deficiencia relativa de Bario y la más baja concentración relativa de Cobre.

En la figura 7.6.13 se muestra el patrón de difracción de rayos X de la película depositadas a partir de nitratos sobre la capa búfer y Si, en el cual se observa la presencia de los tres óxidos metálicos en la muestra junto con YSZ, identificado como $(Zr_{0.96}Y_{0.04})O_{1.984}$. Los picos de BaO_2 y YSZ ubicados en $2\theta = 43.5°$ presentaron intensidades altas causando una disminución en la intensidad relativa de los demás picos. No obstante es evidente que la película es lo suficientemente delgada para permitir la incidencia de los rayos X hasta la profundidad de la capa búfer y que contiene las especies que se mezclaron en la solución. Este se confirma con el análisis elemental donde la cantidad relativa del Cobre supera la cantidad de Y y Ba (tabla 7.5.2).

En la figura 7.6.14 se presenta el patrón de difracción de la película depositada sobre Si con la solución de polvo de YBCO. Se observa ausencia de los picos característicos de las especies que se pretendían depositar debido posiblemente a las altas intensidades de las señales del sustrato en $2\theta = 70°$. Sin embargo, Esta muestra posee según el análisis elemental los compuestos depositados (tabla 7.6.2) a diferencia de 1:2:1Ox-Si, 1:2:1Ox-YSZ-Si y (1:2:1)NO_3-Si (figuras 7.6.10, 7.6.11 y 7.6.12) .

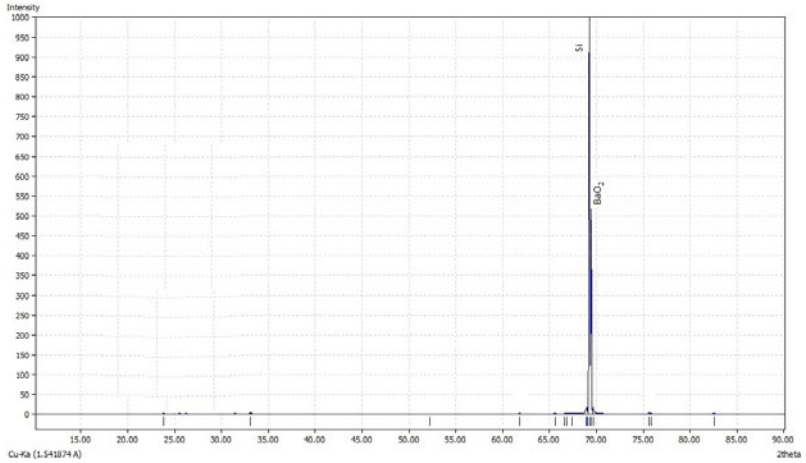

Figura 7.6.10. Espectro XRD de la muestra 1:2:1Ox-Si

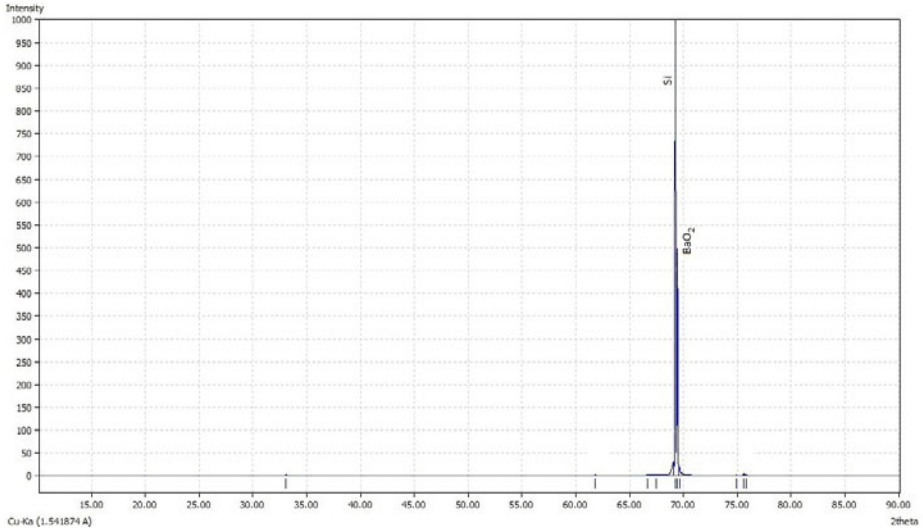

Figura 7.6.11. Espectro XRD de la muestra 1:2:1Ox-YSZ-Si

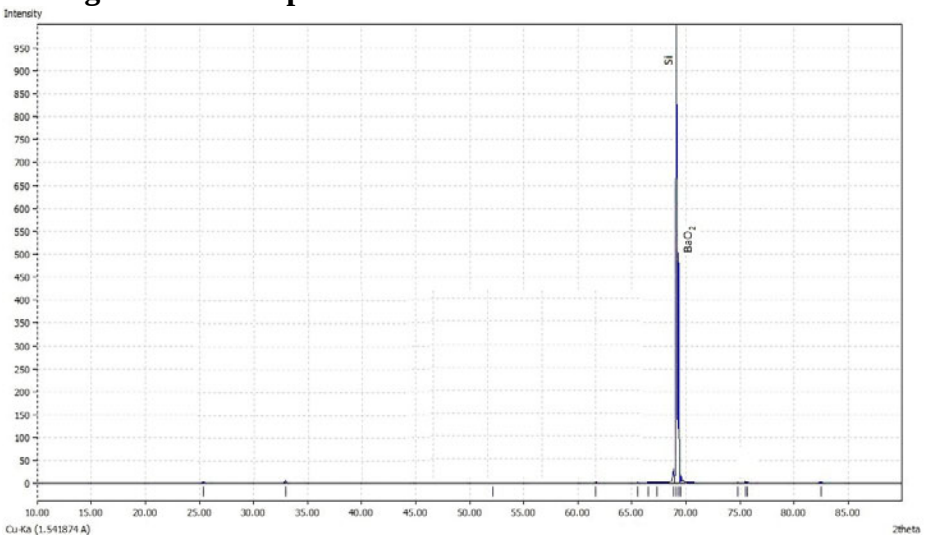

Figura 7.6.12. Espectro XRD de la muestra 1:2:1NO_3-Si

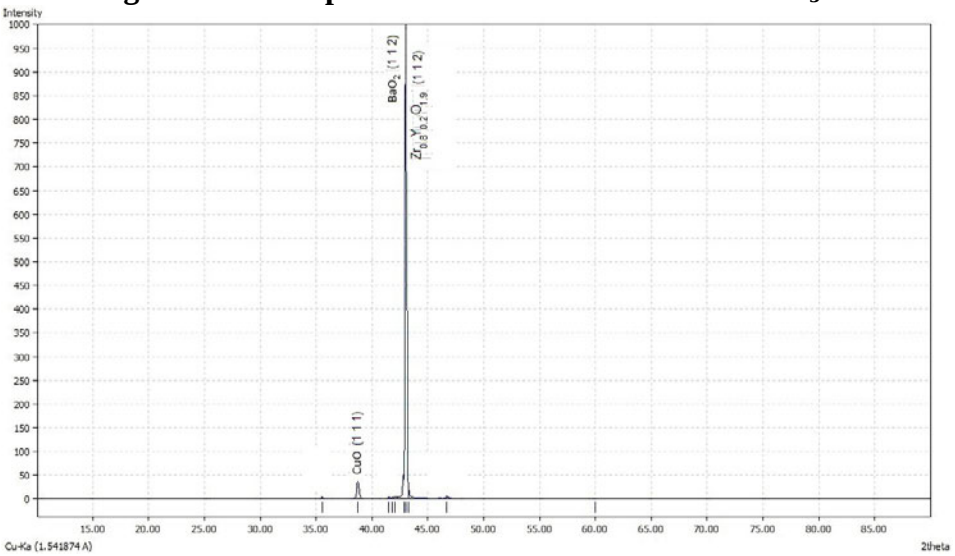

Figura 7.6.13. Espectro XRD de la muestra 1:2:1NO_3-YSZ-Si

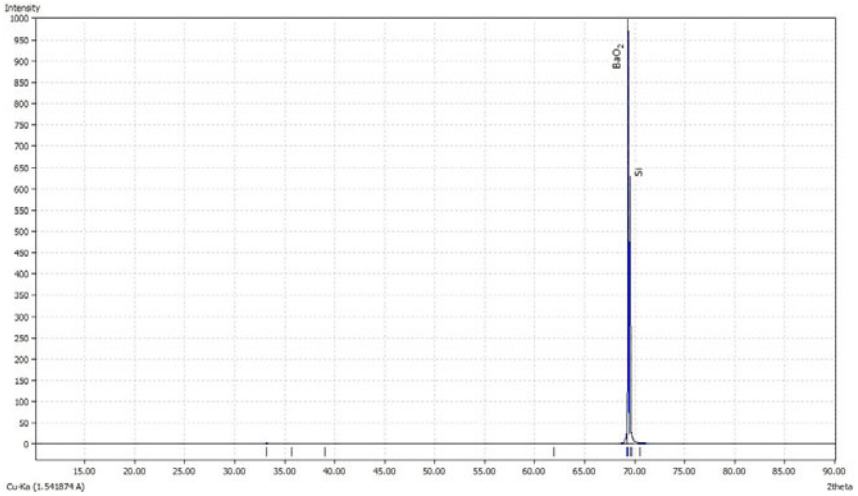

Figura 7.6.14. Espectro XRD de la muestra YBCO-Si

Los resultados de YBCO-Si se observan de manera similar en la muestra YBCO-YSZ-Si como se observa en la figura 7.6.15. En el patrón de difracción de rayos X se observa la presencia de algunos picos de CuO a diferencia de la muestra sin capa búfer que no presenta estos picos.

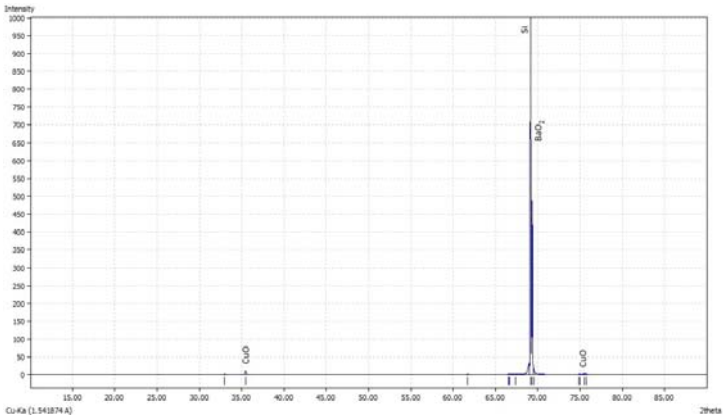

Figura 7.6.15. Espectro XRD de la muestra YBCO-YSZ-Si

7.6.4. Espectros de XRD de los recubrimientos depositados sobre SiO_2

En la figura 7.6.16 se muestra el patrón de difracción de la película producida con precursores de óxidos sobre SiO_2. Los picos presentados en este patrón de difracción muestran compuestos ternarios junto con los compuestos precursores separados. La obtención del compuesto cuaternario Y-Ba-Cu-O no se evidencia en este espectro, sin embargo se confirma junto con el análisis elemental que los elementos Y, Ba y Cu están presentes en diversas fases en la película y que predomina el CuO. El análisis elemental a esta muestra reporta bajas cantidades relativas de Ba y Cu en comparación con las demás muestras del experimento, resultado que se confirma con la presencia de los picos de estos óxidos metálicos en el espectro XRD.

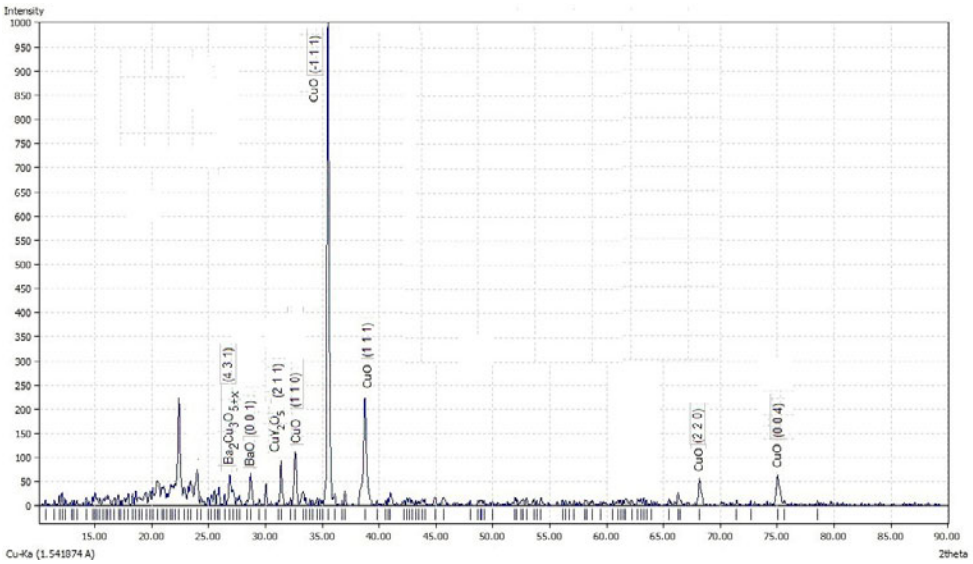

Figura 7.6.16. Espectro XRD de la muestra 1:2:1Ox-SiO_2

En la figura 7.6.17 se presenta el espectro de la muestra 1:2:1Ox-YSZ-SiO_2. En particular, en esta muestra aparecen fases de CuO y Cu_2O, $Zr_{0.8}Y_{0.2}O_{1.9}$ y del compuesto $YBa_2Cu_4O_8$. El análisis elemental a esta muestra reporta bajas cantidades relativas de Ba y un exceso de Cu que concuerda con la cantidad de picos de CuO en diferentes fases.

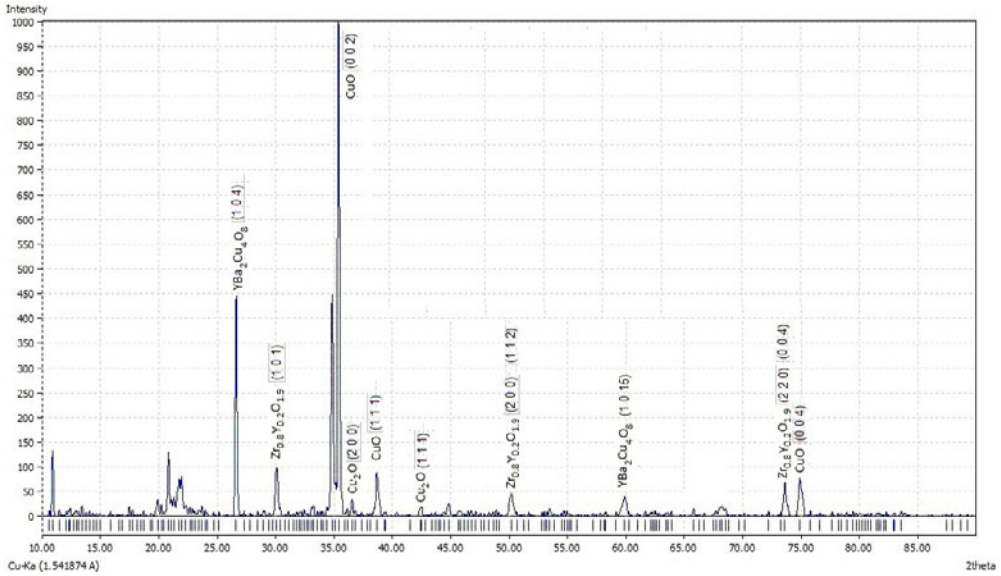

Figura 7.6.17. Espectro XRD de la muestra 1:2:1Ox-YSZ-SiO_2

La muestra correspondiente al depósito de Nitratos metálicos sobre el sustrato de SiO_2 sin capa búfer presenta el patrón de difracción de rayos X de la Figura 7.6.18. Como en el caso de la muestra 1:2:1Ox-YSZ-SiO_2, aparecen picos correspondientes al compuesto $YBa_2Cu_4O_8$ junto con picos característicos del óxido de bario y el óxido de cobre. El análisis elemental con EDS afirma que se encuentran presentes las especies disueltas en la solución con el exceso de Cu; esto concuerda con el espectro XRD mostrado en la

figura 7.6.18. Considerando que la relación atómica escogida para Y:Ba:Cu = 1:2:1 en donde el Cu está en menor concentración, en las muestras analizadas en este trabajo se encontraron excesos de este elemento lo que conlleva a profundizar en los mecanismos de transformación química de estos compuestos para lograr la estequiometría del compuesto superconductor. Por el espesor y uniformidad de las capas, podemos decir que la concentración de la solución es adecuada para el depósito y que es necesario buscar temperaturas de depósito y relaciones Y:Ba:Cu que faciliten el depósito de Y y Ba en la película para equilibrar la cantidad relativa de los tres metales.

En la figura 7.6.19 se presenta el espectro XRD de la muestra 1:2:1NO_3-YSZ-SiO_2. Se puede observar la presencia del compuesto cuaternario del sistema depositado Y-Ba-Cu-O con una relación no estequiométrica y la presencia de algunos picos de la fase CuO.

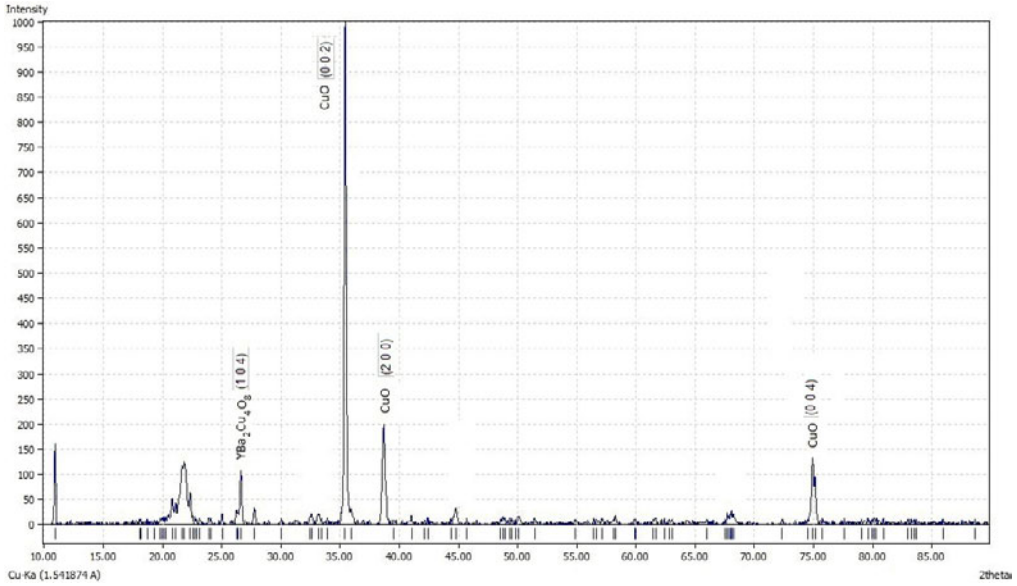

Figura 7.6.18. Espectro XRD de la muestra 1:2:1NO_3-SiO_2

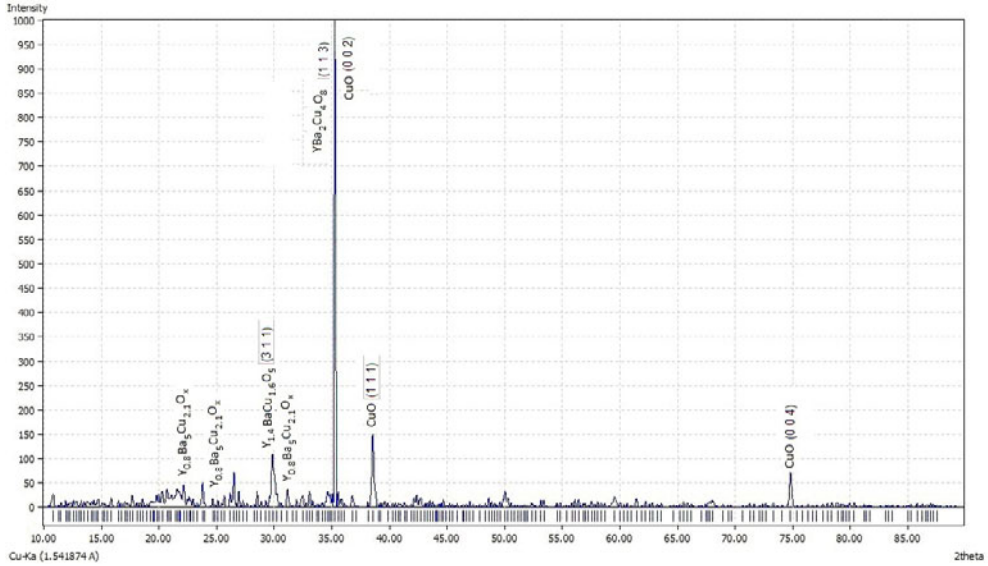

Figura 7.6.19. Espectro XRD de la muestra 1:2:1NO_3-YSZ-SiO_2

La figura 7.6.20 presenta el patrón de difracción de la muestra producida con polvo de YBCO sobre el sustrato de SiO_2. Se puede apreciar la presencia de fases ternarias que corresponden a $Ba_2Cu_3O_{5+x}$,CuY_2O_5,$BaCuO_{2.5}$ y $YO_{1.458}$ junto con la fase CuO que determina el comportamiento eléctrico de la muestra (figura 7.8.3). Estos resultados concuerdan con la composición elemental que arroja el exceso de Cu, fenómeno predecible si se considera que las soluciones de óxidos y nitratos que tienen una cantidad reducida de CuO presentan exceso de este mismo, es de esperarse que la solución de YBCO que contiene en proporción 3 veces más CuO que las otras dos soluciones utilizadas presente un exceso de tenorita. El espectro XRD mostrado en la Figura 7.10.19 tiene el abultamiento típico provocado por el sustrato entre 20° y 25° pero en este caso la intensidad relativa de este abultamiento es mayor que en las muestras depositadas con las soluciones de óxidos y nitratos, debido posiblemente a un espesor de capa menor y por ello el haz de rayos X presenta información estructural del sustrato.

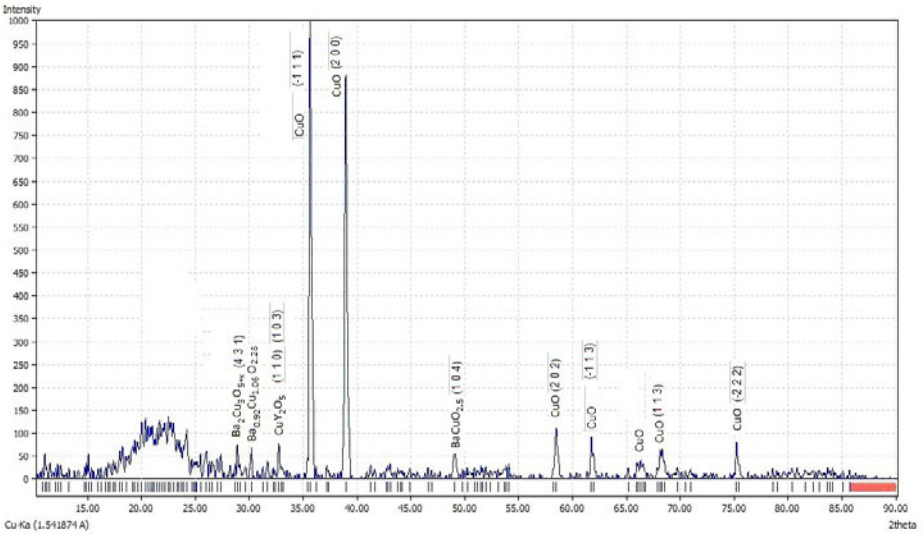

Figura 7.6.20. Espectro XRD de la muestra YBCO-SiO_2

El último espectro, ver figura 7.6.21, corresponde al depósito utilizando la solución precursora de polvo de YBCO sobre capa búfer en el sustrato de sílica. El abultamiento típico del espectro XRD del SiO_2 se ve reducido en este caso, posiblemente debido a que la capa búfer adecuó la superficie del sustrato de sílica para mejorar la tasa de crecimiento y producir una película más gruesa. Sin embargo, y comparable con el resultado del análisis elemental, la fase primaria existente es de CuO. El pico correspondiente a $YO_{1.458}$ puede ser de la película si consideramos que en las muestras anteriores con capa búfer se identificaba en el patrón de difracción se encontraba también la fase de Zirconia.

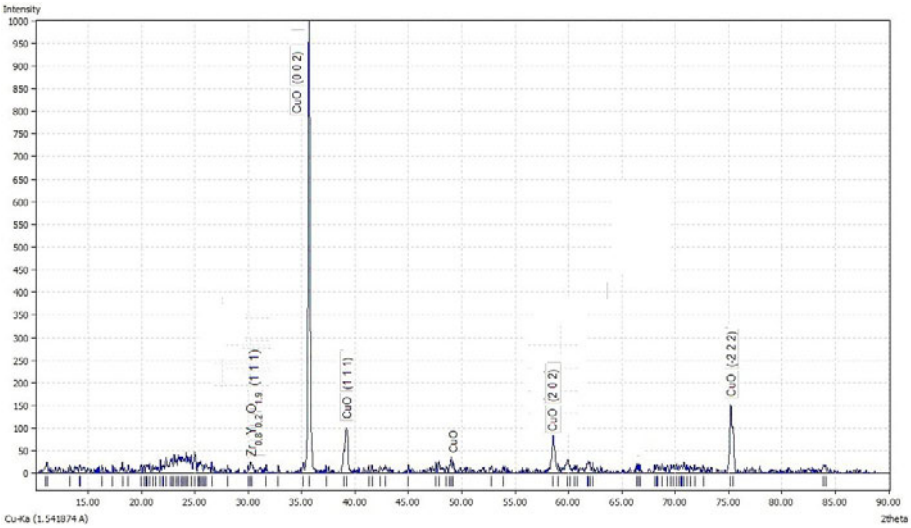

Figura 7.6.21. Espectro XRD de la muestra YBCO-YSZ-SiO_2

Como se pudo observar de los resultados de composición elemental y Espectroscopía de Difracción de rayos X, El sustrato de MgO, aunque es el más adecuado según las publicaciones para crecer el material YBCO, presentó en las muestras depositadas con soluciones de óxidos y nitratos la ausencia de la fase de ytrio, mientras que los depósitos realizados con la solución de polvos de YBCO, la fase Y_2O_3 sí se encuentra presente; por otro lado, todas las muestras crecidas sobre MgO exceptuando YBCO-MgO presentaron la fase BaO_2 mientras que la muestra YBCO-MgO presentó la fase BaO. Este comportamiento puede deberse al tratamiento térmico realizado en atmósfera de oxígeno que provocó la formación del peróxido de bario. Por último, la presencia de fases de CuO es común en las muestras pero la intensidad de sus picos es muy pequeña por la saturación que provocó la señal del sustrato debido posiblemente al espesor de las películas. No obstante, el análisis EDS muestra que el CuO es la fase principal en las películas y este resultado es congruente con los estudios de XRD.

En los sustratos de Si, la ausencia de picos es más evidente y la contribución de la señal del sustrato en todas las muestras a excepción de 1:2:1NO_3-YSZ-Si provocó la saturación del espectro; por ello la fase de CuO se encuentra presente aunque registra una señal débil, también se evidencia en algunas muestras la fase Y_2O_3 y en menor cantidad se registró la presencia de la fase BaO_2. También es importante señalar que en la muestra 1:2:1NO_3-YSZ-Si se encontró la fase $(Zr_{0.96}Y_{0.04})O_{1.984}$ que corresponde al YSZ, lo que confirma que la capa búfer se depositó en forma del compuesto YSZ y no como dos fases separadas Y_2O_3 y ZrO_2; esto está en concordancia con los resultados de M.F. García y colaboradores [35] que presentan películas nanoestructuradas del compuesto y aunque la presencia de la fase YSZ indique que la película de Y-Ba-Cu-O es muy delgada, poco densa o sufrió degradación es un buen indicio de haber obtenido una capa búfer con características adecuadas como la densidad, ya que es la única muestra sobre este tipo de sustrato que no muestra la señal del Si. Los resultados de EDS de las películas depositadas sobre Si muestran que los elementos se encuentran presentes pero poseen las más bajas cantidades relativas de Ba que en las muestras depositadas sobre MgO y SiO_2.

Los resultados de las películas depositadas sobre SiO_2 son sin lugar a dudas los más satisfactorios en cuanto a la información de los depósitos ya que en la gran mayoría de estos se encontraron las fases de los compuestos mezclados en la solución y en algunos de ellos se encontraron algunos picos de compuestos ternarios y cuaternarios como se describió en cada uno de los espectros. Además cabe resaltar que también se encontraron picos de la capa búfer como fase YSZ, lo que puede significar un espesor bajo del depósito de Y-Ba-Cu-O o una baja densidad del mismo sobre estos sustratos pero que después de todo confirma que la capa búfer tiene carácterísticas cristalinas cuando se crece sobre SiO_2; este resultado es novedoso ya que son pocas las publicaciones que presentan estos crecimientos de YSZ sobre este sustrato y mucho más escasos de películas de YSZ depositadas por rocío pirólisis ultrasónico. La presencia de esta capa búfer también se puede observar a partir de la reducción de la intensidad de la señal provocada por el sustrato en las muestras que poseen dicha capa búfer, esta comparación puede verse en las muestras depositadas con polvo de YBCO disueltos. Por otro lado, la fase principal es CuO, como en los depósitos sobre MgO y Si, evidenciado en la cantidad e intensidad de los picos de los espectros XRD y en el análisis EDS que mostró exceso de tenorita en las muestras.

7.7. Caracterización morfológica

Las imágenes de AFM obtenidas para los sustratos, las capas búfer y los depósitos se muestran en esta sección. Estos resultados se dividen en cinco grupos de imágenes que muestran el depósito paso a paso, empezando por los sustratos, las capas búfer y los depósitos de los diferentes reactivos sobre cada uno de los tres tipos de sustratos utilizados con lo cual se obtiene un orden para poder comparar los crecimientos desde el punto de vista del reactivo con o sin capa búfer.

A partir de la información recolectada de la composición elemental y de las fases presentes en las muestras, se puede describir el mecanismo de crecimiento de las películas, tanto de YSZ como del compuesto Y-Ba-Cu-O.

7.7.1. Caracterización morfológica de los sustratos

En la figura 7.7.1a se muestra la topografía del sustrato de MgO [100]. La rugosidad cuadrática media fue de 0.23 nm y corresponde con el valor provisto por el fabricante.

El sustrato de Silicio (figura 7.7.1b) presenta una rugosidad de 0.17 nm, menor que la rugosidad del sustrato de MgO. Estos sustratos tienen la misma orientación cristalina que el sustrato de MgO, sin embargo, la diferencia entre estas dos superficies son los parámetros de red de su estructura cristalina.

La morfología de los sustratos de SiO_2 se muestra en la figura 7.7.1c. Se observa una superficie uniforme y su rugosidad RMS calculada fue de 0.61 nm. Se ha reportado el crecimiento de películas de YSZ sobre gran cantidad de superficies con buenas características morfológicas y estructurales [35], hecho que justificó la utilización de SiO_2 amorfo para estudiar el crecimiento de las capas búfer y del compuesto principal.

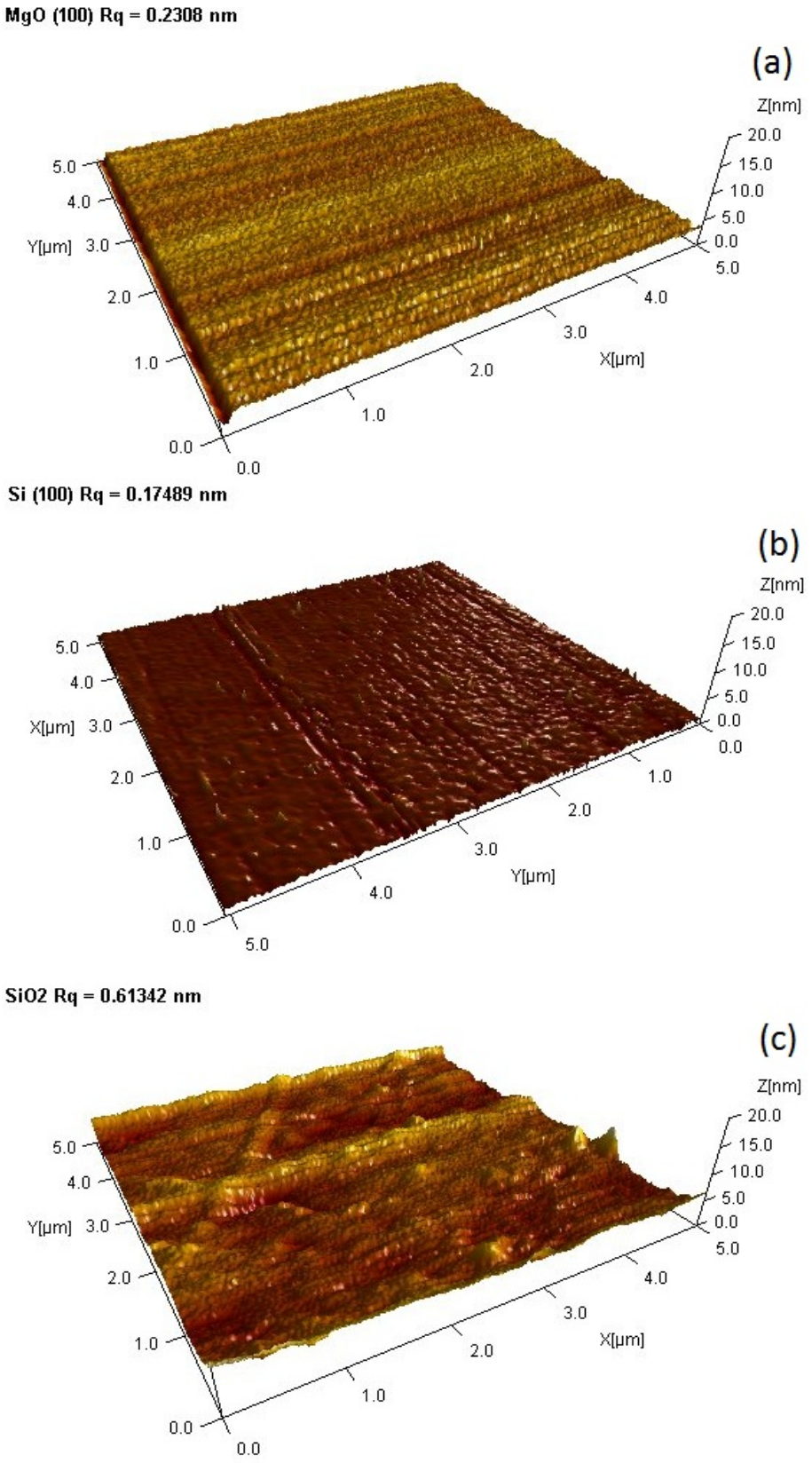

Figura 7.7.1. a) Sustrato de MgO [100], b) Sustrato de Si [100] y c) Sustrato de SiO_2

7.7.2. Caracterización morfológica de la capa búfer de YSZ sobre los diferentes sustratos

Con los depósitos de YSZ como capa búfer se obtuvieron nueve superficies; tres capas de YSZ por cada tipo de sustrato, para depositar en cada una de ellas los tres tipos de reactivos usados.

Para las capas búfer de YSZ se comprobó la presencia en fase por medio de los espectros XRD de las muestras. Ya que el compuesto se depositó como tal, se puede hacer el cálculo de la relación $T/T_{fusión}$ ($T_{fusión}$=2680°C), la temperatura de depósito fue de 450 °C. De modo que para determinar la zona en el diagrama MD, la razón $T/T_{fusión}$ es 0.1679 el cual se encuentra en la zona T o de transición.

En la figura 7.7.2a se muestra la topografía de la capa de YSZ sobre MgO, en la cual se puede observar una superficie con un aumento ligero en la rugosidad, con valores aproximados de 1.25 nm. El mecanismo de crecimiento de estas películas es principalmente Volmer – Weber, ya que los parámetros de red del MgO y del YSZ difieren en su parámetro de red en 0.095 nm y ambos tienen estructura cúbica. Esto sugiere que la técnica de depósito con las condiciones de trabajo produce capas homogéneas con una ligera modificación de la rugosidad del sustrato de MgO (rugosidad de 0.23 nm); el aumento en la rugosidad es casi seis veces mayor, sin embargo una rugosidad de este orden de magnitud sigue siendo adecuada para el depósito de recubrimientos de buena calidad.

En la figura 7.7.2b. se observa la morfología de la capa de YSZ sobre Si. Se puede observar una superficie muy regular con pequeños picos distribuidos aleatoriamente. Estas películas presentaron una rugosidad de 0.66 nm que concuerdan bien con los obtenidos por M.F. García y colaboradores [35] e indica que el sustrato de silicio puede utilizarse como base para el crecimiento del compuesto YBCO, el cual ha sido reportado que crece favorablemente orientado sobre YSZ [6]. Aunque la razón $T/T_{fusión}$ es la misma para este depósito, la compatibilidad de parámetros de red entre el Si y el YSZ puede haber afectado el tipo de crecimiento, evidenciado en la baja rugosidad. La diferencia entre parámetros de red para este caso es de 0.03 nm y las características de ambos compuestos concuerdan con la descripción del modelo F-vdM. Estos resultados muestran que es posible utilizar sustratos de menor costo como el Si para la investigación de recubrimientos de YBCO o para materiales que crezcan favorablemente sobre YSZ.

El depósito de YSZ sobre SiO_2 se muestra en la figura 7.7.2c. Estos recubrimientos presentaron la más alta rugosidad, 2.69 nm. En este caso, el mecanismo de crecimiento predominante es Volmer – Weber, ya que los parámetros de red no son semejantes, en especial por el orden de corto alcance que tiene la estructura cristalina de este sustrato amorfo. Sin embargo, Con una capa suficientemente gruesa de YSZ sobre este sustrato podría lograrse una superficie adecuada para el crecimiento epitaxial de la compleja estructura del YBCO. Según se puede comparar en la figura 7.7.2c, la topografía del sustrato de SiO_2 es similar a la que presenta el sustrato de Si en cuanto al tamaño y forma de los granos.

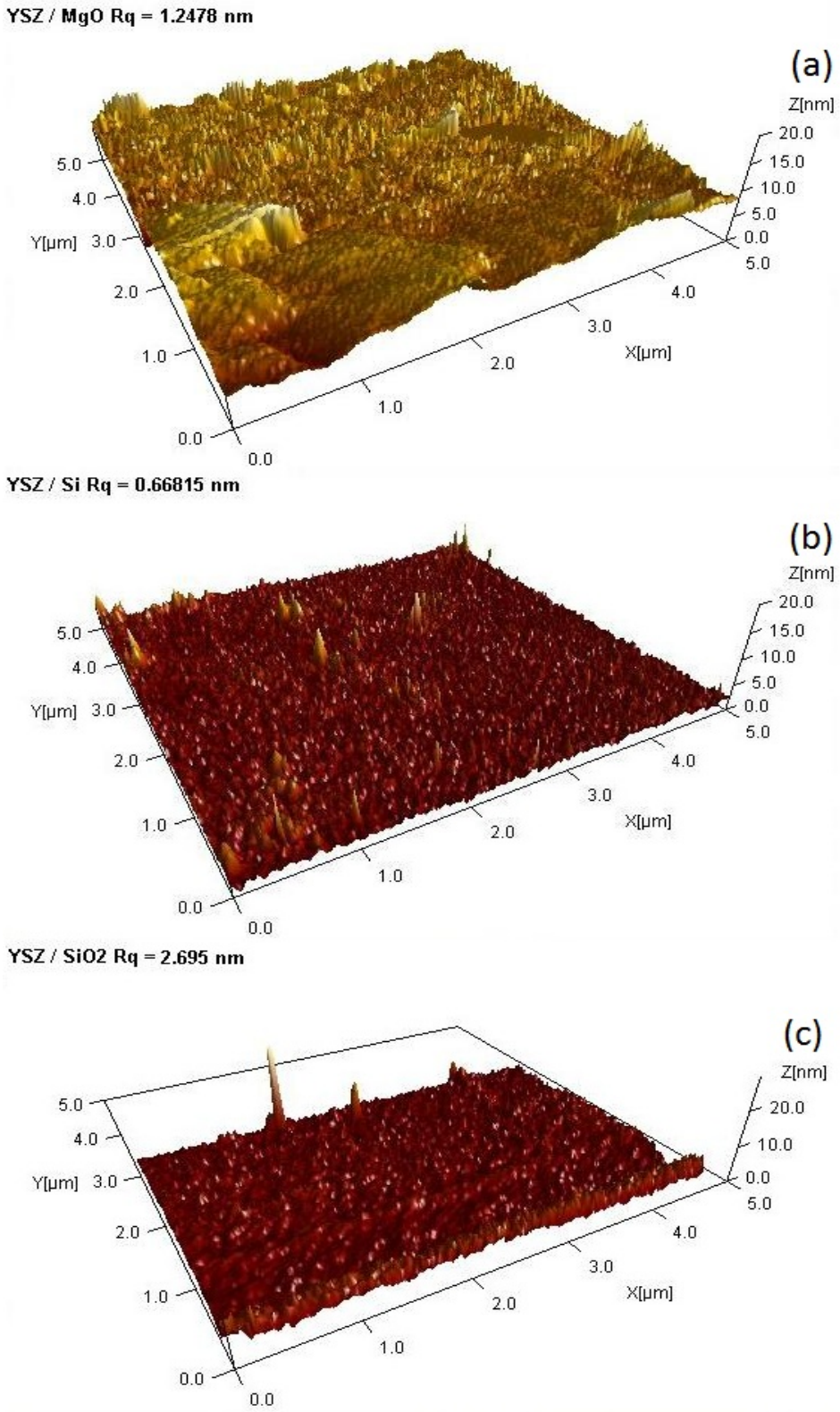

Figura 7.7.2. a) Capa de YSZ sobre el sustrato de MgO [100], b) Capa de YSZ sobre el sustrato de Si [100], c) Capa de YSZ sobre el sustrato de SiO_2 amorfo (Fused Silica)

En general las capas búfer de YSZ pueden mejorar el crecimiento biaxial del compuesto superconductor en Si debido a los parámetros de red similares entre los dos materiales. Se ha publicado que con una capa de YSZ entre 100 y 200 nm de espesor, el depósito biaxial del YBCO se favorece y su crecimiento presenta granos con un tamaño entre 800 y 1200 nm, resultados similares a los depósitos sobre sustratos de MgO [100] [19]. Estos resultados concuerdan con los obtenidos en esta investigación y se corroboran con el trabajo de M.F. García y colaboradores [35] que obtuvieron películas de YSZ de 200 nm de espesor. En el trabajo de N. Savvides y S. Gnanarajan [19] también se reportan rugosidades de las capas búfer entre 6 y 9.2 nm, siendo estos valores mayores que los encontrados en los análisis de rugosidad realizados en esta investigación. Si la rugosidad de una superficie es pequeña, la superficie de la capa búfer tiene características cercanas a una superficie ideal con lo cual se puede predecir mejor su mecanismo de crecimiento.

7.7.3. Caracterización morfológica del depósito de Y-Ba-Cu-O sobre MgO y YSZ/MgO

A continuación se presentan las seis muestras que son el resultado de la combinación de tres tipos de reactivos sobre MgO y YSZ/MgO. Para ello, inicialmente se realizará una comparación entre los reactivos usados sobre cada sustrato, luego sobre la capa búfer depositada y por último se comparan las superficies recubiertas con el mismo reactivo entre las dos superficies utilizadas, sustrato y capa búfer.

La relación $T/T_{fusión}$ de los depósitos de Y-Ba-Cu-O no puede calcularse ya que la relación molar de la solución está fuera de la estequiometría y los materiales se depositaron en diferentes fases. La relación $T/T_{fusión}$ puede aplicarse para compuestos que tengan una estequiometría fija, como es el caso del YSZ, pero el modelo no contempla el caso en el que el material de la capa provenga de la reacción química y la difusión de diferentes partículas en la superficie del sustrato. Por esta razón para los recubrimientos de Y-Ba-Cu-O se tomarán las características propias que concuerden con algún modelo, ya sea Volmer-Weber (V-W), Frank-van der Merwe (F-vdM) o Stranski-Krastanov.

La figura 7.7.3 muestra la topografía de los recubrimientos de (1:2:1)Ox/MgO (a), (1:2:1)NO_3/MgO (b) e YBCO/MgO (c). Estos resultados muestran que los depósitos a partir de óxidos, nitratos y polvos de YBCO crecen de manera uniforme sobre el MgO y que la cantidad de partículas en la solución es un factor que afecta la manera en la que los reactivos se depositan sobre el sustrato ya que hay mayor cantidad de partículas chocando contra la superficie, y con eso el coeficiente de captura disminuye.

Dada la forma de los granos de las películas depositadas sobre MgO, se puede ver que en la muestra 1:2:1Ox-MgO la solución se deposita en granos pequeños de forma columnar, comportamiento que corresponde a un crecimiento de tipo Volmer-Weber y posee las características de un crecimiento como el descrito en la Zona T del modelo MDT. Por su parte, los nitratos depositados sobre MgO (1:2:1NO_3-MgO) presentan un crecimiento de tipo Volmer-Weber y el tamaño de los granos corresponde a las características de un crecimiento en la Zona II del modelo MDT. Por último, el tamaño de grano de la película YBCO-MgO corresponde a la zona I del modelo MDT y presenta características como las

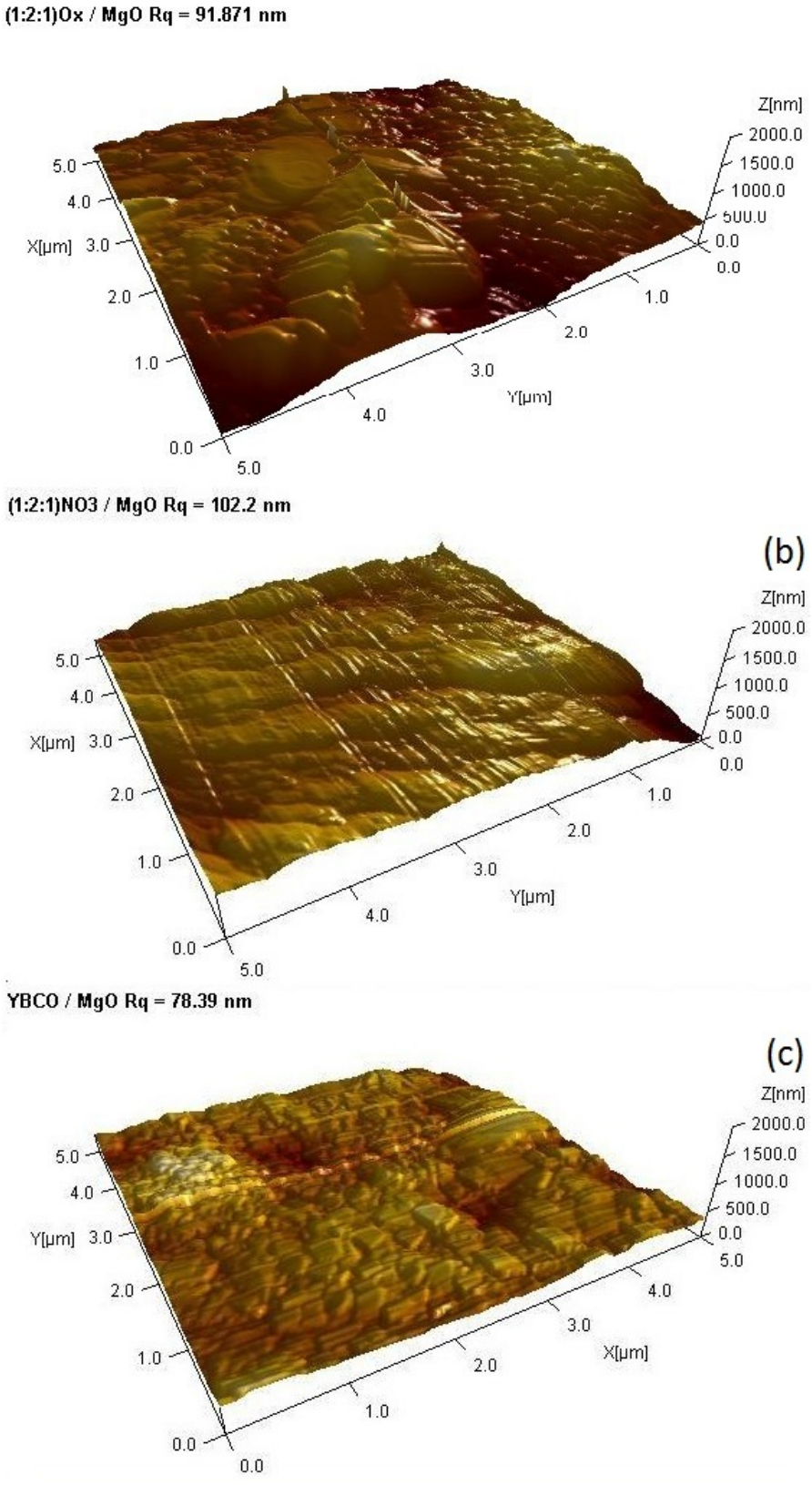

Figura 7.7.3. a) Topografía de la muestra 1:2:1Ox-MgO, b) Topografía de la muestra 1:2:1NO_3-MgO, c) Topografía de la muestra YBCO-MgO

descritas en el modelo Volmer-Weber. Si bien, el sustrato y los parámetros de depósito son los mismos, la morfología de las superficies es diferente debido a la forma en la que los precursores se depositan. En general, el valor de rugosidad fue muy cercano en las tres muestras (97.871 nm para la muestra (1:2:1)Ox/MgO; 102.2 nm para la muestra (1:2:1)NO_3/MgO y 78.39 nm para la muestra YBCO/MgO) pero la orientación, tamaño y distribución de los granos no es igual. Esto puede interpretarse como que el tamaño de la partícula disuelta puede ser parecido en las tres soluciones químicas pero es la relación estequiométrica y el pH de la solución lo que determina la naturaleza de la superficie del recubrimiento. Se observa que la película producida con nitratos, la cual registra la más alta rugosidad entre las tres muestras (102.2 nm), presenta un crecimiento de granos alargados bastante homogéneos. Por otro lado, en las muestras (1:2:1)Ox/MgO (figura 7.7.3a) e YBCO/MgO (figura 7.7.3c), donde el pH es más alto por la presencia de HNO_3, el crecimiento se efectúa en granos más pequeños, mostrando una menor rugosidad en la muestra YBCO/MgO en la que el contenido de HNO_3 remanente en la solución es mayor.

Esta tendencia también se registró en las películas depositadas sobre la capa búfer (figura 7.7.4), donde la película producida con solución de nitratos presenta la mayor rugosidad (155.86 nm) y también presenta el mayor tamaño de grano ($1\mu m$), con características que corresponden a un crecimiento de tipo Volmer-Weber donde se observa coalescencia de núcleos. Debido al tamaño de los granos, podría decirse que este crecimiento está descrito en la zona II del modelo MDT. Los recubrimientos producidos con la solución de óxidos (ver figura 7.7.4a) presenta menor rugosidad (45.65 nm) y muestra un perfil más suave que la muestra (1:2:1)NO_3/YSZ/MgO (ver figura 7.7.4b). En este crecimiento se observa también coalescencia de núcleos que forman granos con tamaños pequeños por lo que corresponde a un crecimiento tipo Volmer-Weber. La distribución del material en la película producida con polvos de YBCO (ver figura 7.7.4c) muestra distribuciones alargadas con algunos detalles de grano y la rugosidad (50.96 nm) es menor que la rugosidad de la muestra producida con nitratos. La rugosidad cuadrática media es un valor calculado basado en un plano base que se asemeja al promedio aritmético en un conjunto de mediciones, a partir del cual se calculan las variaciones de la altura de la muestra. Por ello la muestra YBCO/YSZ/MgO posee una rugosidad baja debido a que las variaciones son pequeñas aún en la ausencia de material en el recubrimiento. Este crecimiento puede corresponder al tipo Stranski-Krastanov (S-K) ya que se observan granos superpuestos como islas, de gran tamaño pero con zonas planas como si el material creciera por capas (F-vdM). Además se observan pequeños granos repartidos en la superficie que corresponden a la forma de crecimiento por islas característico (V-W).

La diferencia de los crecimientos de las muestras YBCO-MgO e YBCO-YSZ-MgO con la forma de los crecimientos de las otras muestras puede ser debida a la mayor cantidad relativa de CuO que posee esta solución precursora frente a las otras dos soluciones de óxidos y nitratos y por ello es posible que la forma del crecimiento del CuO prevalezca sobre el método de crecimiento de los otros elementos de la solución, para lo cual podría calcularse la relación $T/T_{fusión}$ con el punto de fusión de la tenorita. No obstante, entre las muestras YBCO-MgO e YBCO-YSZ-MgO existen diferencias en la morfología, por lo tanto no pueden corresponder con el mismo método de crecimiento.

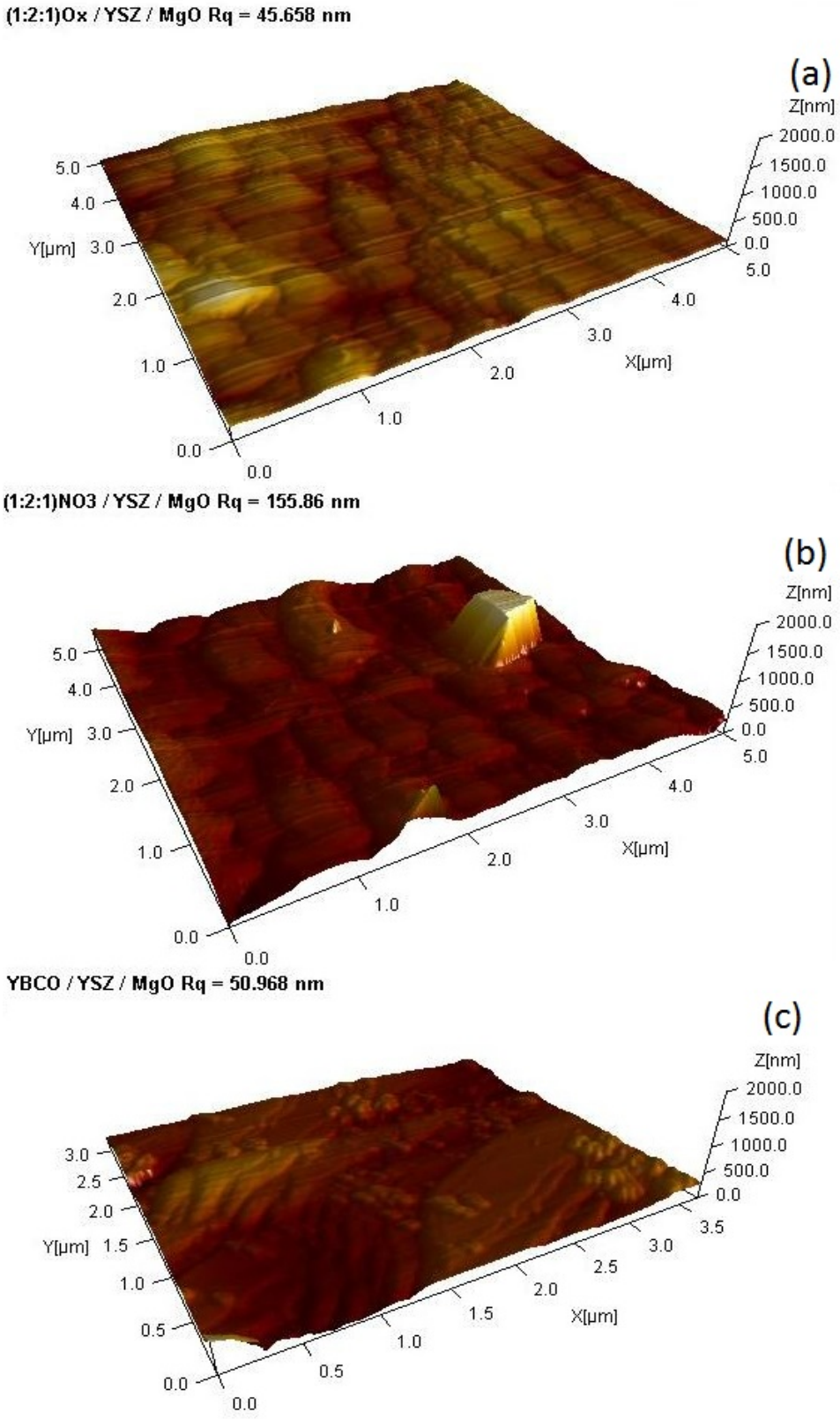

Figura 7.7.4. a) Topografía de la muestra 1:2:1Ox-YSZ-MgO, b) Topografía de la muestra 1:2:1NO_3-YSZ-MgO, c) Topografía de la muestra YBCO-YSZ-MgO

7.7.4. Caracterización morfológica de películas de Y-Ba-Cu-O sobre Si y YSZ/Si

Siguiendo con el mismo orden de ideas, las figura 7.7.5 (a, b y c) muestra respectivamente la morfología de los depósitos (1:2:1)Ox, (1:2:1)NO_3 e YBCO sobre silicio y la figura 7.7.6 (a, b y c) muestra la morfología de estos depósitos sobre la capa búfer de YSZ. Es común encontrar en las publicaciones del tema [6,15,16] la utilización de sustratos de YSZ para depositar el compuesto superconductor, sin embargo es poca la utilización de sustratos de bajo costo con capas búfer de YSZ pese a la gran cantidad de publicaciones donde presentan el crecimiento de este compuesto en múltiples superficies [4,5,10,15].

La tabla 7.7.1 presenta un resumen de los valores de rugosidad. Las películas crecidas sobre sustratos de silicio con diferentes precursores dan resultados muy diferentes. La rugosidad de la superficie con la solución precursora de óxidos (ver figura 7.7.5a) depositó una capa poco rugosa con un valor calculado de 68.23 nm, un tamaño de grano pequeño (máximo 100 nm) y una distribución homogénea, correspondiente al mecanismo descrito por el modelo F-vdM. Por otro lado, la muestra producida con nitratos posee tamaños de grano considerablemente más grandes cercanos a 1 μm, una orientación aparentemente preferencial y una distribución de granos sobrepuestos, esto seguramente incrementó la rugosidad del recubrimiento hasta valores de 170 nm (figura 7.7.5b). Este comportamiento concuerda con la zona II del modelo MDT y tiene características de un crecimiento tipo Volmer-Weber. La película hecha a partir de polvo de YBCO, ver la figura 7.7. 5c, muestra granos más pequeños de hasta 100 nm, sin orientación preferencial y con una alta rugosidad (161.84 nm) debido a la cantidad de granos y su distribución no homogénea. En este caso, los granos tienden a crecer en la dirección normal al sustrato, similar al descrito por la zona T del modelo MDT pero el tamaño y orientación de los granos concuerda con las características del modelo V-W.

Los recubrimientos sobre el sustrato de Si con capa búfer muestran depósitos más suaves y homogéneos. En la figura 7.7.6a se presenta la película depositada con óxidos; se observan granos grandes y particularmente orientados en el eje Y. En el caso del precursor de nitratos disueltos en agua desionizada mostrada en la figura 7.7.6b, los granos también presentan gran tamaño, sin embargo, la orientación y homogeneidad de la película se reduce, hecho que se ve reflejado en la rugosidad de esta película. En ambos casos, el crecimiento obedece al tipo Volmer-Weber y según las características de los granos en ambas películas es análogo a la descripción del crecimiento en la zona II del modelo MDT. La figura 7.7.6c presenta el recubrimiento producido con precursor de polvo de YBCO. Se puede observar una superficie bastante peculiar donde no se ven definidos los granos y se observan grandes depresiones. Además hay unas zanjas y unas líneas como rayones paralelos al eje X que no definen granos, no obstante la rugosidad muestra que la película es uniforme. La apariencia de la superficie de esta muestra corresponde con el modelo F-vdM donde el crecimiento se realiza por capas, en este caso presentando nucleación por escalones.

Para el sustrato de Si, sólo los depósitos realizados con nitratos mostraron características semejantes entre el Si puro y la capa búfer, lo que puede deberse a que la compatibilidad cristalina del Si con el YSZ produce un crecimiento homoepitaxial de la capa búfer, dado

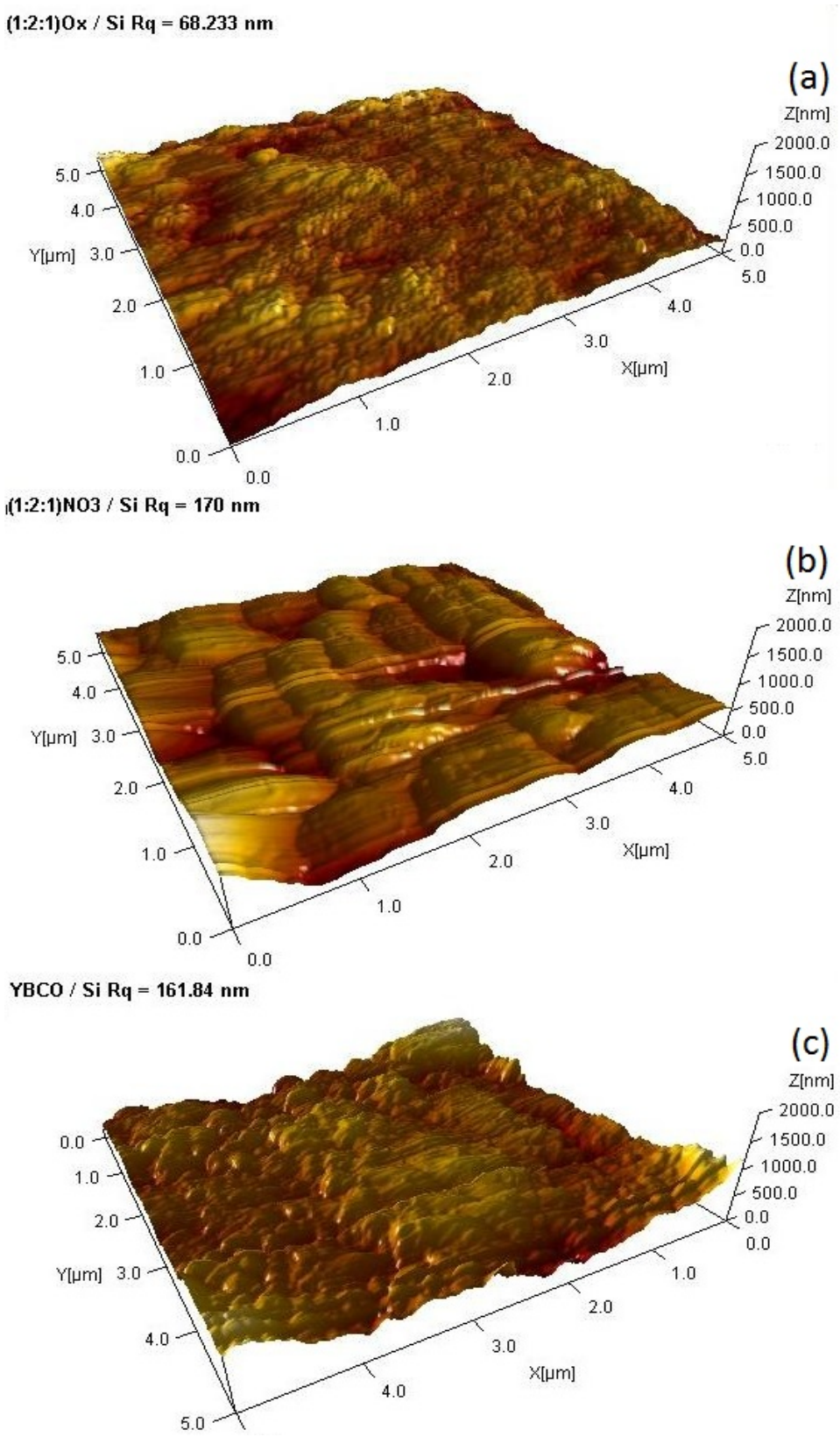

Figura 7.7.5. a) Topografía de la muestra 1:2:1Ox-Si, b) Topografía de la muestra 1:2:1NO_3-Si, c) Topografía de la muestra YBCO-Si

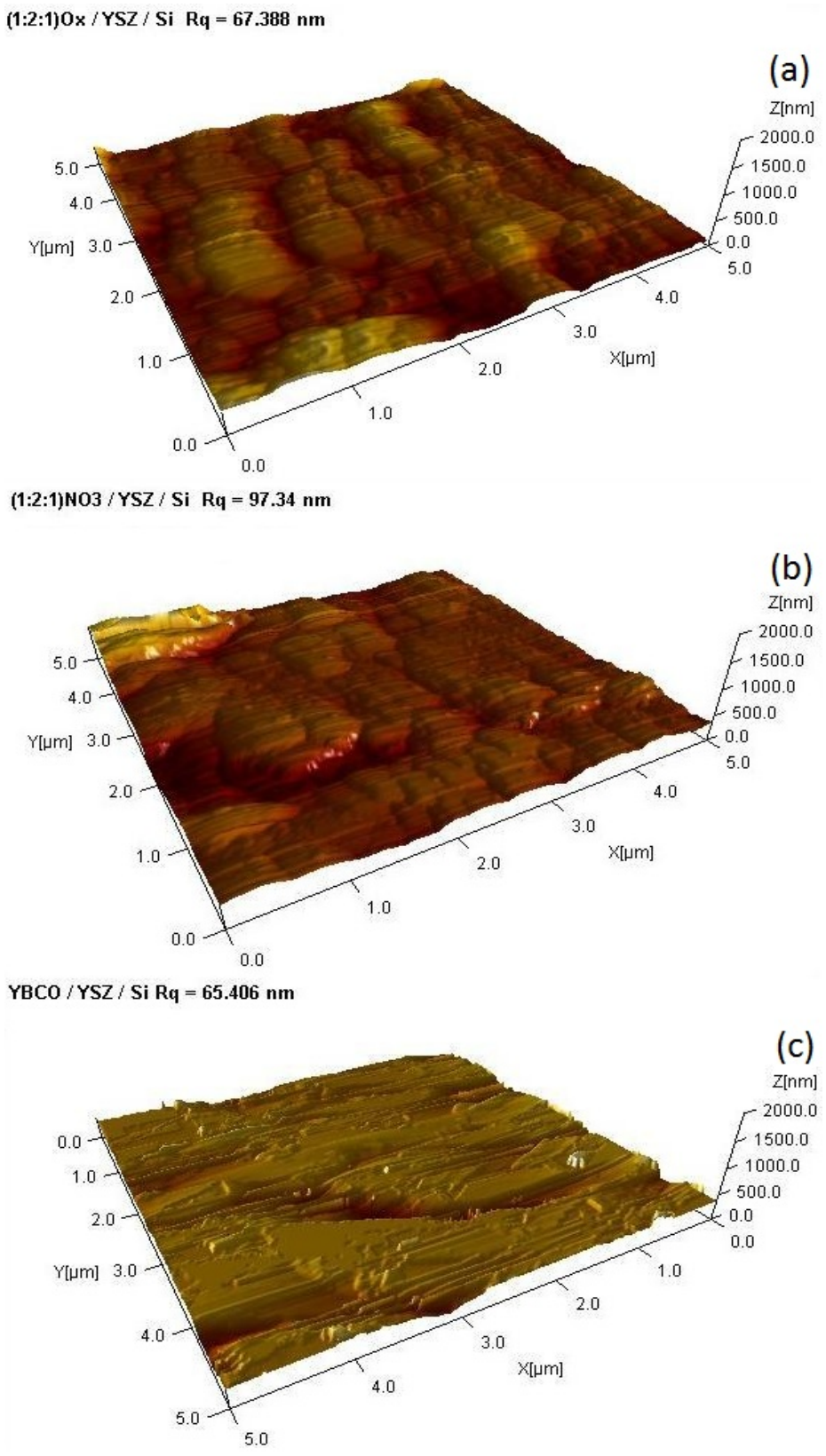

Figura 7.7.6. a) Topografía de la muestra 1:2:1Ox-YSZ-Si, b) Topografía de la muestra 1:2:1NO_3-YSZ-Si, c) Topografía de la muestra YBCO-YSZ-Si

que la película 1:2:1Ox-YSZ-MgO también presenta las mismas características que las muestras depositadas con nitratos. Si el crecimiento de la capa búfer es homoepitaxial, las diferencias entre el sustrato puro y el sustrato con capa búfer son pocas y el material que se deposita sobre estas dos superficies tiende a presentar características similares. La celda unitaria del Si y del YSZ es FCC y sus parámetros de red son muy semejantes por lo que es muy probable que haya ocurrido crecimiento homoepitaxial en capas (F-vdM).

La morfología estudiada en los sustratos de MgO se repite en los sustratos de Si, donde la rugosidad es menor en todas las muestras con capa búfer e incluso en este caso las rugosidades se reducen considerablemente, hecho que confirma que el uso de Silicio con capa búfer puede proveer una buena superficie para el crecimiento de estructuras que no comparten parámetros cristalinos con el Si pero que pueden crecer ordenadamente sobre YSZ en este caso.

7.7.5 Caracterización de películas de Y-Ba-Cu-O sobre SiO_2 y YSZ/SiO_2

Ha sido reportado el crecimiento de YBCO sobre SiO_2 con bajos valores de Tc [4,5]. Sin embargo, no se han encontrado antecedentes del uso de capas búfer sobre Sílica para el crecimiento de películas de YBCO. Una ventaja en el uso de este sustrato es que es económico y soporta las temperaturas necesarias a las que se realizan los tratamientos térmicos del sistema Y-Ba-Cu-O.

La figura 7.7.7 (a, b y c) muestra la morfología de los crecimientos con los diferentes precursores utilizados en el mismo orden que se ha seguido anteriormente: Óxidos, nitratos e YBCO. Los procedimientos para tomar las imágenes fueron establecidos para evitar al máximo realizar barridos en superficies rugosas. La figura 7.7.7a (topografía de la superficie crecida a partir de óxidos) muestra granos pequeños con un tamaño homogéneo promedio de 100 nm, hecho que se observa en la rugosidad de la superficie calculada en 66.2 nm. Según la forma de los granos y su tamaño, el crecimiento de esta película se realizó en la zona T del modelo MDT y posee características de un crecimiento tipo Volmer-Weber. Por otra parte, la película depositada a partir de nitratos (figura 7.7.20) presenta una ligera orientación de granos de un tamaño cercano a 1 μm con cambios bruscos en la superficie, hecho también evidenciado en la rugosidad de esta película calculada en 99.6 nm. Este crecimiento se asemeja al descrito en la zona II (MDT) y posee características de un crecimiento en forma de islas que coalescen (V-W). Por último, con unas características particularmente diferentes se muestra en la figura 7.7.7c el depósito de la solución de YBCO que presenta bruscos cambios en la superficie y tamaños de grano comparables con el área de barrido de la imagen, esta película presenta la más alta rugosidad, 283 nm. Las características de esta muestras corresponden a un crecimiento de tipo Volmer-Weber y el gran tamaño de los granos corresponde a la zona II del modelo MDT.

La figura 7.7.8 muestra los depósitos sobre las capas de YSZ depositadas sobre el sustrato de Sílica. El recubrimiento a partir de óxidos (figura 7.7.8a) presenta una rugosidad de 34.18 nm, que se debe principalmente a la presencia de granos con una orientación preferencial, son homogéneos en área superficial y altura. En la figura 7.7.8b

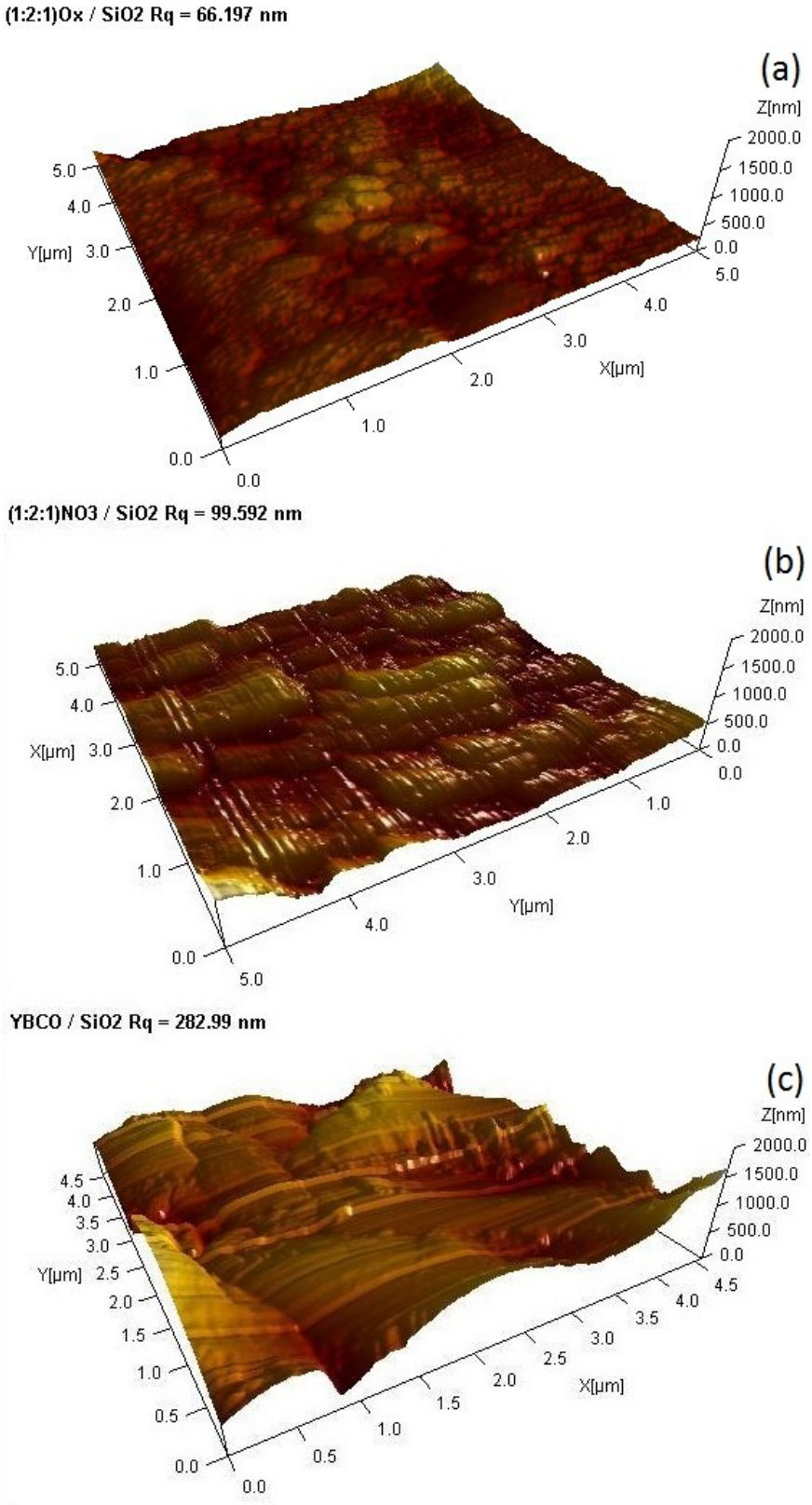

Figura 7.7.7. a) Topografía de la muestra 1:2:1Ox-SiO_2, b) Topografía de la muestra 1:2:1NO_3-SiO_2, c) Topografía de la muestra YBCO-SiO_2

se muestran las características topográficas del crecimiento hecho a partir de nitratos, en la cual se aprecian granos de gran tamaño (cercanos a $1\mu m$) orientados preferencialmente en el eje Y, sobrepuestos y con grandes depresiones lo cual aumenta la rugosidad de la superficie, dato calculado en 115.83 nm. Este recubrimiento muestra un valor de rugosidad mayor que su contraparte hecho con el mismo reactivo sobre el sustrato limpio la cual fue calculada en 99.6 nm. Finalmente la superficie del recubrimiento depositado a partir de polvos de YBCO sobre la capa búfer se muestra en la figura 7.7.8c. Se puede observar una distribución de granos de gran tamaño (entre 1 y 2 μm con deficiencias de material) lo que implica una alta rugosidad de la superficie (calculado en 152.32 nm) incrementada por la superposición de estos granos. En la tabla 7.7.1 se presenta el resumen de los valores de rugosidad.

Las características del crecimiento de estas películas crecidas sobre capa búfer en el sustrato amorfo son, en primer lugar, de tipo Volmer-Weber para el crecimiento 1:2:1Ox-YSZ-SiO_2; el tamaño de grano cercano a 400 nm se asemeja al caso expuesto en la zona T del modelo MDT en el que el mecanismo de crecimiento esta gobernado por la difusión superficial. Para la película depositada a partir de nitratos, se observa coalescencia de islas que se depositan unas sobre otras (modelo V-W) finalizando en pequeños granos similares a los característicos de la zona II del modelo MDT. En el último ejemplo, YBCO-YSZ-SiO_2, se observan granos de gran tamaño organizados en islas sobrepuestas (Volmer-Weber). El gran tamaño de los granos puede corresponder a las características de la zona II del modelo MDT.

Según la espectroscopía de rayos X, sobre los sustratos de sílica ocurrió la generación de compuestos ternarios y cuaternarios (figuras 7.6.16 a 7.6.21) junto con la presencia de fases de los compuestos que se encontraban disueltos en la solución precursora. Para todos los casos, se encontró un crecimiento tipo V-W con características de grano diferentes. Este tipo de crecimiento se caracteriza por que la relación de energía de adsorción es menor que la energía de enlace entre las partículas que se depositan. Ya que en la solución estaban presentes particularmente nitratos con mayor o menor cantidad de ácido (1:2:1Ox en HNO_3 resulta en nitratos y difiere de la solución 1:2:1NO_3 en la cantidad de ácido nítrico que quedó disuelto sin reaccionar con algún óxido) y en relaciones iónicas diferentes (1:2:1 en óxidos y nitratos, 1:2:3 en el polvo YBCO). Las primeras capas de todas las muestras se produjeron con los elementos constituyentes de la solución y en un proceso posterior debido a la temperatura del sustrato pudieron haberse conformado en los compuestos ternarios presentados en los espectros XRD.

La conformación de estos compuestos ternarios y cuaternarios también pudo ser favorecida por el tratamiento térmico realizado a todas las muestras con la pastilla de control de YBCO el cual presentó comportamiento superconductor en una prueba de efecto Meissner realizada. Si bien es cierto que un tratamiento térmico realizado a un material en bloque puede no ocasionar el mismo resultado a una película, los efectos en la conformación de estas fases ternarias en los depósitos sobre SiO_2 comprueban que el tratamiento térmico realizado provoca la conformación de los óxidos metálicos presentes en compuestos complejos [6,31] pero para obtener una fase determinada como la de YBCO es necesario que los elementos se encuentren presentes en cantidades adecuadas.

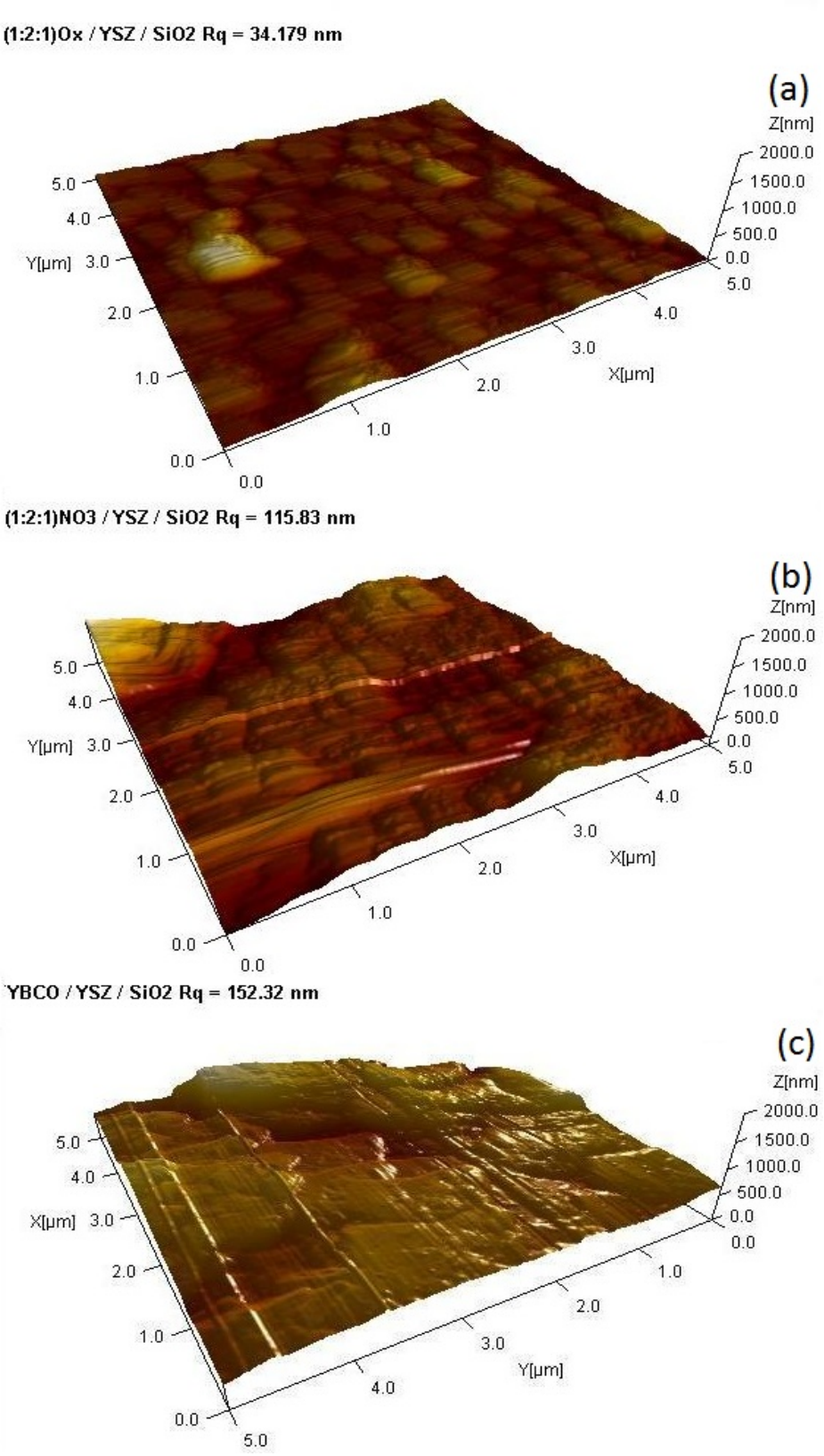

Figura 7.7.7. a) Topografía de la muestra 1:2:1Ox-YSZ-SiO_2, b) Topografía de la muestra 1:2:1NO_3-YSZ-SiO_2, c) Topografía de la muestra YBCO-YSZ-SiO_2

En la tabla 7.7.1 se presenta el resumen de las mediciones de rugosidad. En general se pudo apreciar de los recubrimientos analizados (figuras 7.7.3 y 7.7.4) que la capa de YSZ sobre el sustrato de MgO disminuye la rugosidad de la película aunque se parte de una superficie más rugosa que el sustrato limpio. Esto se debe principalmente a la estructura cristalina del YSZ que puede ser más compatible con la estructura del compuesto que se deposita sobre ellas [19]. Es posible confundir las propiedades cristalinas de un sustrato con su compatibilidad cristalina como superficie de crecimiento. Si bien el sustrato de MgO es costoso, se debe al hecho que el proceso de fabricación de un sustrato monocristalino, pulido a espejo, delgado y con tan baja rugosidad es complejo. También debe tenerse en cuenta que el YSZ es un material con una celda unitaria más densa que el MgO lo que evita la difusión de átomos pequeños como el Cu, y posee parámetros de red más cercanos a los del compuesto que se está depositando.

En términos generales, los recubrimientos que fueron depositados sobre el sustrato de SiO_2 presentaron una menor homogeneidad en distribución de granos, con la excepción de los depósitos hechos a partir de nitratos en los que este comportamiento es inverso. No obstante los precursores de óxidos y nitratos, generan películas con tamaños de grano más pequeños y homogéneos que los valores observados para la solución de polvo de YBCO.

Según estudios previos de perfilometría, la solución de YBCO produce las capas más gruesas (ver tabla 7.4.1) posiblemente debido a que tiene un alto contenido de Cu que se deposita en mayor cantidad que en los depósitos con óxidos o nitratos. La tasa de transformación del nitrato de Cobre en óxido de Cobre es más alta que las tasas de transformación de nitratos de ytrio y bario en sus respectivos óxidos [28]. Esta tasa de depósito relativa mayor del Cu puede ser la causa de la alta rugosidad de las películas de YBCO.

Como se presenta en la tabla 7.7.1, los valores de rugosidad de las películas hechas con la técnica de Rocío Pirólisis ultrasónico desarrolladas en esta investigación pueden ser tan bajos como 34.17 nm en el caso de (1:2:1)Ox/YSZ/SiO_2 (figura 7.7.8a) y tan altos como 283 nm para el depósito YBCO/SiO_2 (figura 7.7.7c). Estos valores altos se deben principalmente a la relación directa que existe entre la concentración de la solución y el tamaño de partícula depositado por esta técnica [35] con lo cual la rugosidad aumenta.

También se evidencia en la tabla 7.7.1 que las rugosidades oscilan en un promedio de 102 nm. Esta información no es rigurosamente estadística porque no son muestras con las mismas condiciones de depósito, sin embargo, muestra la tendencia de la técnica USP de depositar capas con rugosidades cercanas a un valor promedio cercano a 100 nm, como se reporta en [13]. Si tuviéramos en cuenta este valor promedio sólo para los depósitos de óxidos y nitratos, los cuales están disueltos a la misma concentración molar (0.2 M), tenemos como resultado que la rugosidad promedio de estas capas es 87±35.5 nm. Este valor de rugosidad es menor que el reportado por J.L. MacManus-Driscoll [13]. Por otro lado, en la literatura se encuentran resultados similares sobre MgO o sobre sustratos monocristalinos de YSZ, pero no se han encontrado publicaciones que estudien el

crecimiento de estas películas por esta técnica, sobre sustratos de Si o que comparen los crecimientos sobre los sustratos con capa búfer. Las publicaciones relacionadas con SiO_2 como sustrato no realizan análisis de la superficie por AFM ni utilizan capas búfer [3,4].

Tabla 7.7.1. Rugosidades RMS calculadas de sustratos puros, de las capas búfer sobre cada sustrato y de los depósitos realizados. Las rugosidades RMS se presentan en nm.

Muestra	MgO	Si	SiO2
Sustrato	0.2308	0.17489	0.61342
YSZ/	1.2478	0.66815	2.695
(1:2:1)Ox/	91.871	68.233	66.197
1:2:1 Ox/YSZ/	45.658	67.388	34.179
(1:2:1)NO3/	102.2	170	99.592
(1:2:1)NO3/YSZ/	85.514	97.34	115.83
YBCO/	78.39	161.84	282.99
YBCO/YSZ/	50.968	65.406	152.32

Por otro lado, algunas investigaciones han reportado rugosidades de hasta 6 nm en películas con espesores de 150 nm de espesor y depositadas por medio de barrido de laser pulsado [10,11], una técnica que por su potencia deposita películas muy lisas. Con la misma técnica de depósito asistida con haz de iones (IBAD) se han reportado depósitos de 400 nm de espesor y rugosidades de 80 nm similares según apreciación gráfica [12] y en otros casos con la misma técnica se presentan rugosidades de 45 nm [14] e incluso 38.73±0.86 nm [16], valores comparables con los resultados de esta investigación. Para películas producidas con ablación láser, se reportan espesores de hasta 12 nm y rugosidades entre 1 y 2 nm [15], un valor que es comparable con el espesor de la película; un resultado semejante presentan D.Q. Shi y colaboradores [29] donde se depositó un sistema de capas búfer de CeO2/YSZ/Y2O3/Ni-0.1%Mn por medio de Ablación Láser y por último una capa de YBCO de 210 nm de espesor presentando una rugosidad de 41 nm que es más del 20% del espesor de la película. Estos resultados muestran que capas delgadas depositadas con técnicas como Ablación Láser el material se acumula aisladamente en la superficie mientras que la técnica USP acumula lentamente pero de manera uniforme en la superficie.

El lento depósito de la técnica USP también conlleva a un depósito uniforme de los elementos que constituyen la solución, como se verificó con los mapas de fase tomados durante la topografía AFM. Los mapas de fase muestran que los elementos no presentaron acumulación en alguna zona de la superficie sino que se encontraban uniformemente repartidos. A partir de este resultado se determinó que el análisis EDS presenta una información correcta de la cantidad de los elementos en las películas.

En estudios de propiedades tribológicas de películas de YBCO hechas con Sputtering se encuentran películas de 300 nm [24] y 500 nm [26] de espesor. En estos reportes sostienen que existe una dependencia de estas propiedades tribológicas con la rugosidad de la superficie, pero no presentan valores de rugosidad con los cuales comparar nuestros resultados.

Se encontraron publicaciones que sostienen que la calidad de las superficies sobre las que se deposita el material influye en las propiedades estructurales del compuesto superconductor depositado, haciendo una comparación de la topografía con los espectros XRD [32]. En esta investigación se determinó que películas depositadas por ablación láser sobre sustratos de diferentes rugosidades producían películas con rugosidades diferentes. Además, las películas más rugosas poseían valores de temperatura crítica menores que aquellos recubrimientos con superficies suaves. Esto sustenta la hipótesis que con superficies suaves se pueden obtener depósitos con mejores características cristalográficas y que el uso de una capa búfer con parámetros de red semejantes al YBCO favorece el crecimiento de películas superconductoras sobre superficies difíciles o incompatibles como el SiO_2 o el Si y eventualmente generan una barrera anti-difusiva en sustratos como el MgO.

En depósitos de Y-Ba-Cu-O hechos sobre sustratos de SrTiO3 por la técnica de Descomposición Metal - Orgánica (MOD), se encuentran reportados espesores de 100 nm con rugosidades de 16.5 nm [18]. También se presentan estudios de capas búfer de STO (SrTiO3) sobre sustratos de LAO (LaAlO3) y se observó un aumente de rugosidad con la capa búfer entre 3.4 nm y 14 nm, rugosidades muy altas comparadas con los valores presentados para las capas búfer de YSZ de esta investigación; también reportaron valores de rugosidad entre 117 y 156 nm para las películas de YBCO sobre los mismos sustratos [26]. Con ello se prueba que la técnica USP utilizada en esta investigación puede depositar capas muy lisas cuando se realizan optimizaciones de los parámetros de depósito, tal como se presenta en M.F. García y colaboradores [35] y que las capas de YBCO depositadas por esta técnica igualan o mejoran algunos resultados presentados por otras técnicas, ya sean sencillas como MOD o más costosas o complejas de utilizar como Sputtering o PLD. Con la técnica MOD también se encuentran depósitos sobre capas búfer de Y2O3 sobre sustratos de Ni-W donde registran una rugosidad media de la capa búfer de 1.6 nm. Tratándose de capas búfer, se reporta recientemente el uso de Nd2Mo2O7 como intercapa entre un sustrato de YSZ y la película de YBCO [36], depositadas ambas por spin coating (MOD y TFA-MOD); mostrando una rugosidad en la capa búfer de 6.4 nm y un espesor de 50-70 nm, una rugosidad baja que sustenta el autor [18] como de extrema importancia para el crecimiento epitaxial de la película de YBCO, la cual se reporta con un espesor de 600 nm. La utilización de NMO como capa búfer se sustenta por su parámetro de red a = 3.691 nm similar al del YBCO, a = 3.82 nm.

Un factor importante que puede determinar que las capas presenten un comportamiento superconductor es la epitaxialidad del crecimiento. El comportamiento superconductor notable del YBCO se presenta cuando la corriente pasa paralelamente con los ejes a o b del YBCO y la superconductividad ocurre a un valor de temperatura crítica menor cuando es paralela al eje c. Se ha reportado que en películas de 600 nm de espesor hechas con Rocío Pirólisis neumático, el crecimiento ocurre de manera epitaxial (eje c perpendicular al sustrato) obteniéndo valores de temperatura crítuca de 76 K [4]. En depósitos hechos por otras técnicas (Sputtering), existen reportes que sostienen que a partir de 500 nm de espesor la epitaxialidad se pierde [25] mostrando una pérdida de intensidad de los picos de la familia (00l) y un aumento en los picos de la familia (h00). Sin embargo también se

encuentra que el crecimiento epitaxial permanece en películas de YBCO de hasta 3 μm producidas por Rocío Pirólisis ultrasónico con Tc de 90 K [6]. Estos espesores también fueron encontrados en los resultados de esta investigación.

Como parámetro general, los depósitos realizados con la solución de óxidos dieron como resultado películas menos rugosas en todas las superficies utilizadas. Se puede observar que la morfología de las películas depositadas sobre la capa de YSZ mostraron mayor homogeneidad tanto en crecimiento como en tamaño de grano y las rugosidades mostraron ser entre 51% y 80% más bajas que los valores de rugosidad para los crecimientos sin capa búfer. Por otro lado, el sustrato que presenta un depósito con características más estables independientemente del reactivo utilizado es el sustrato de MgO, en el que se presentaron las menores rugosidades, no obstante los otros sustratos pueden ser tratados con capas más gruesas de YSZ, ya sea hechas por esta u otras técnicas de depósito.

Cabe resaltar que las imágenes de fase que toma el AFM durante el barrido topográfico mostraron tener una distribución de elementos homogénea. Como no se puede obtener información cuantitativa de estas imágenes sólo ayuda a detectar posibles cúmulos de algún elemento. En estas imágenes no se detectaron estas acumulaciones, es decir, la superficie analizada muestra las propiedades del conjunto de elementos presentes en la muestra y no de uno solo de ellos.

7.8. Comportamiento eléctrico de los recubrimientos de Y-Ba-Cu-O

Se realizaron mediciones de Resistencia a temperatura ambiente de manera estática y los resultados se presentan en la tabla 7.8.1. Estos resultados fueron complementados con mediciones de R vs T con nitrógeno líquido. Para cada muestra se hicieron mediciones con las puntas del equipo paralelas a cada lado de las muestras, obteniendo dos medidas de resistencia

Tabla 7.8.1. Resistencias (Ω) a temperatura ambiente (i = 5 uA)

	MgO		Si		SiO_2	
1:2:1 Ox	3.6983	3.7358	4.1838	3.0962	3.0010	3.4613
1:2:1 Ox/YSZ	3.7224	4.0440	3.8711	3.2064	4.7177	4.1550
1:2:1 NO_3	3.6976	3.0327	4.7840	4.2400	3.2392	3.7346
1:2:1 NO_3/YSZ	3.1914	3.7758	3.1053	3.9665	3.7427	4.4692
YBCO	4.9085	4.7549	4.3187	3.5567	5.0793	3.7833
YBCO/YSZ	4.8437	4.4017	4.4652	4.0878	4.0047	3.5260

Se pudo observar que una pastilla de YBCO de 10 mm de radio y 3 mm de espesor presentaba un valor de resistencia del orden de 3 a 5 Ω, mientras que en las películas se registraron dichos valores en el orden de $k\Omega$ (ver tabla 7.8.1), lo cual concuerda con el factor geométrico de esta propiedad ya que las películas presentan un área de 10x10 mm^2 y entre 2 y 3 μm de espesor; como el material en bloque es 1000 veces más grueso, es posible que su resistencia sea 1000 veces más pequeña ya que las áreas de las superficies

son parecidas, por ello la resistencia de las películas puede ser del orden de magnitud presentado en la tabla 7.8.1.

Las curvas de R vs T realizadas a las muestras depositadas sobre el sustrato de MgO se muestran en las figura 7.8.1. Así mismo en la figura 7.8.2 se muestran las curvas R vs T de las películas depositadas sobre Si que presentaron curvas suaves y en la figura 7.8.3 se presentan los resultados de la caracterización eléctrica para las muestras correspondientes al sustrato de Sílica. Cada curva tiene una etiqueta con el tipo de solución precursora utilizada y el tipo de superficie sobre la que fue depositada. Las gráficas están representadas hasta el valor de temperatura en el cual la resistencia alcanza el valor máximo que puede registrar el óhmmetro ($M\Omega$). Sin embargo, todos los experimentos se llevaron a cabo hasta 80 K para determinar si existe la fase para observar la transición a superconductor. Los resultados muestran que ninguna de las muestras producidas en esta investigación presentó comportamiento superconductor hasta 80 K. Es también notable que el comportamiento eléctrico se presenta en casi todas las muestras con una curva exponencial inversa muy estable con lo cual se comprueba junto con el análisis elemental que los depósitos tienen tendencia a formar capas con cantidades relativas de Y, Ba y Cu semejantes en todas las películas, lo que confirma que la técnica posee una buena reproducibilidad en el desarrollo del proceso de depósito bajo las mismas condiciones.

En las muestras depositadas sobre sustratos de silicio no se lograron obtener buenas medidas de R vs T debido principalmente a la ausencia de material depositado que se perdió por falta de adherencia en el sustrato de Si. las muestras que presentan esta irregularidad son: 1:2:1Ox/Si, 1:2:1NO_3/Si y 1:2:1Ox/YSZ/Si. Se observó que estas muestras no son de color negro oscuro como las demás muestras con lo que se puede deducir que el compuesto no se adhirió adecuadamente en estas superficies o que la película sufrió degradación. El color característico del CuO es negro y es evidente que si, según espectroscopía EDS es el compuesto con mayor cantidad en la película, dicha película debe presentar ese color. Sin embargo, las altas resistencias registradas en las muestras no corresponden con la resistencia del silicio puro con lo que se descarta que se estuviera midiendo la resistencia del sustrato, de modo que es posible que la película haya sufrido degradación. Este resultado es congruente con los picos XRD registrados en el difractograma de estas muestras donde se nota una evidente contribución del sustrato al espectro y una ausencia de picos representativos de los compuestos que se pretendían depositar.

El comportamiento eléctrico se presentó con características similares en las muestras depositadas sobre MgO a excepción de las muestras 1:2:1Ox-MgO (figura 7.8.1 b) e YBCO-MgO que no presentaron curvas suaves como las demás muestras correspondientes al sustrato de MgO. Las muestras 1:2:1NO_3-MgO e YBCO-YSZ-MgO (figura 7.8.1 c y f respectivamente) presentaron una disminución de la resistencia a temperaturas cercanas a 100 K. No obstante, al disminuir aún más la temperatura volvieron a presentar aumento en la resistencia y finalmente saturaron el óhmetro. Como característica común de los depósitos sobre MgO, la caracterización eléctrica a cuatro puntas mostró que la temperatura a la cual la resistencia aumenta al valor límite del equipo oscila en 130 K.

Los recubrimientos depositados sobre sustratos de Sílica presentaron un comportamiento eléctrico similar al presentado por las películas depositadas sobre MgO con la excepción de la muestra 1:2:1Ox-SiO_2 que presentó una caída de resistencia cerca de 240 KΩ pero luego empezó a aumentar conforme la temperatura descendía.

Aunque las mediciones se realizaron con el cuidado suficiente para garantizar que las puntas del equipo de caracterización presionaran uniformemente la muestra, es posible que existieran variaciones en la presión de las puntas sobre las muestras a medida que la temperatura iba descendiendo. Estas variaciones de presión pudieron producir los resultados de las muestras que no presentan una curva exponencial inversa suave, como es el caso de las muestras 1:2:1-SiO_2 (no se presenta esta muestra) y 1:2:1-YSZ-SiO_2 (figura 7.8.3 a). Aunque el comportamiento eléctrico de la muestra 1:2:1Ox-SiO_2 es similar a las muestras 1:2:1Ox/Si, 1:2:1NO_3/Si y 1:2:1Ox/YSZ/Si, la curva no presenta variaciones tan drásticas y el valor de resistencia tiende a aumentar con la reducción de la temperatura, no obstante la señal es ruidosa y se omitió en la presentación de los resultados. La muestra 1:2:1Ox-SiO_2 posee una curva R vs T diferente a lo observado en la mayoría de las muestras. La reducción de la resistencia en esta muestra se encuentra en el rango de los $k\Omega$ con lo que se descarta que sea un indicio de transición a superconductor tanto por el valor de la resistencia como por la temperatura a la que ocurrió tal descenso (294 K).

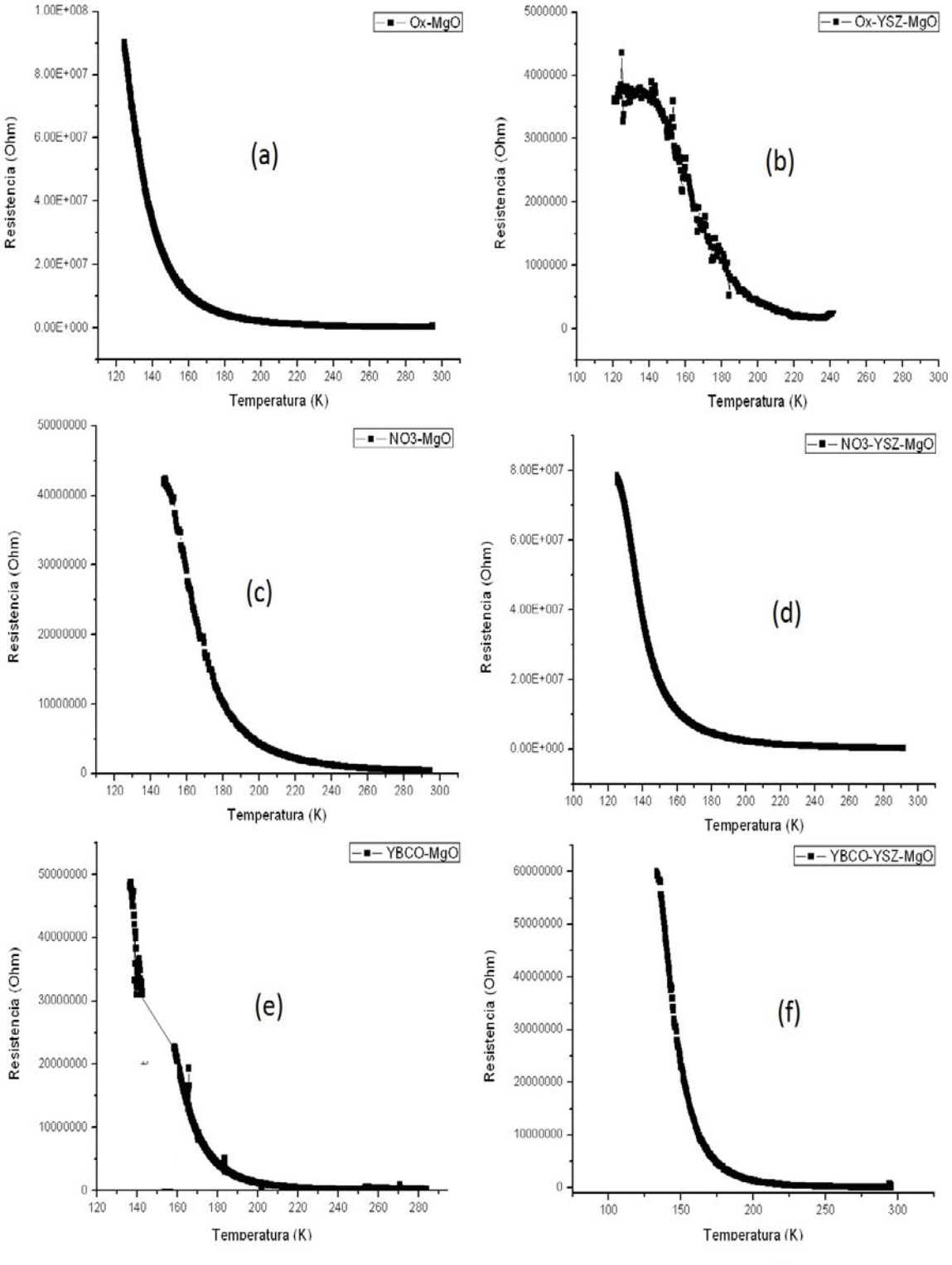

Figura 7.8.1. Gráficas de R vs T de las muestras depositadas a partir de las diferentes soluciones sobre los sustratos de MgO y YZS/MgO. A la derecha se presentan los sustratos con capa búfer y a la izquierda los depósitos sobre el sustrato puro.

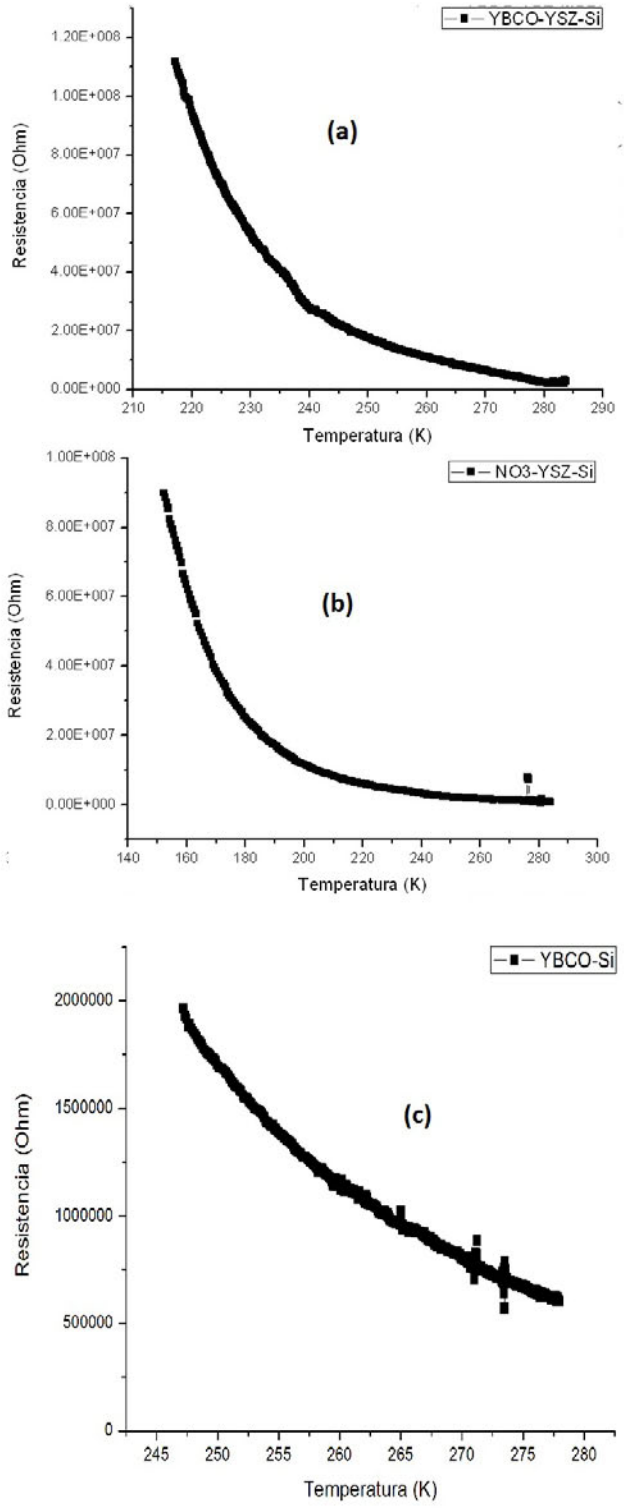

Figura 7.8.2. Gráficas de R vs T de las muestras depositadas a partir de las diferentes soluciones sobre los sustratos de Si y YZS/Si. a) YBCO-YSZ-Si; b)NO3-YSZ-Si; c) YBCO-Si

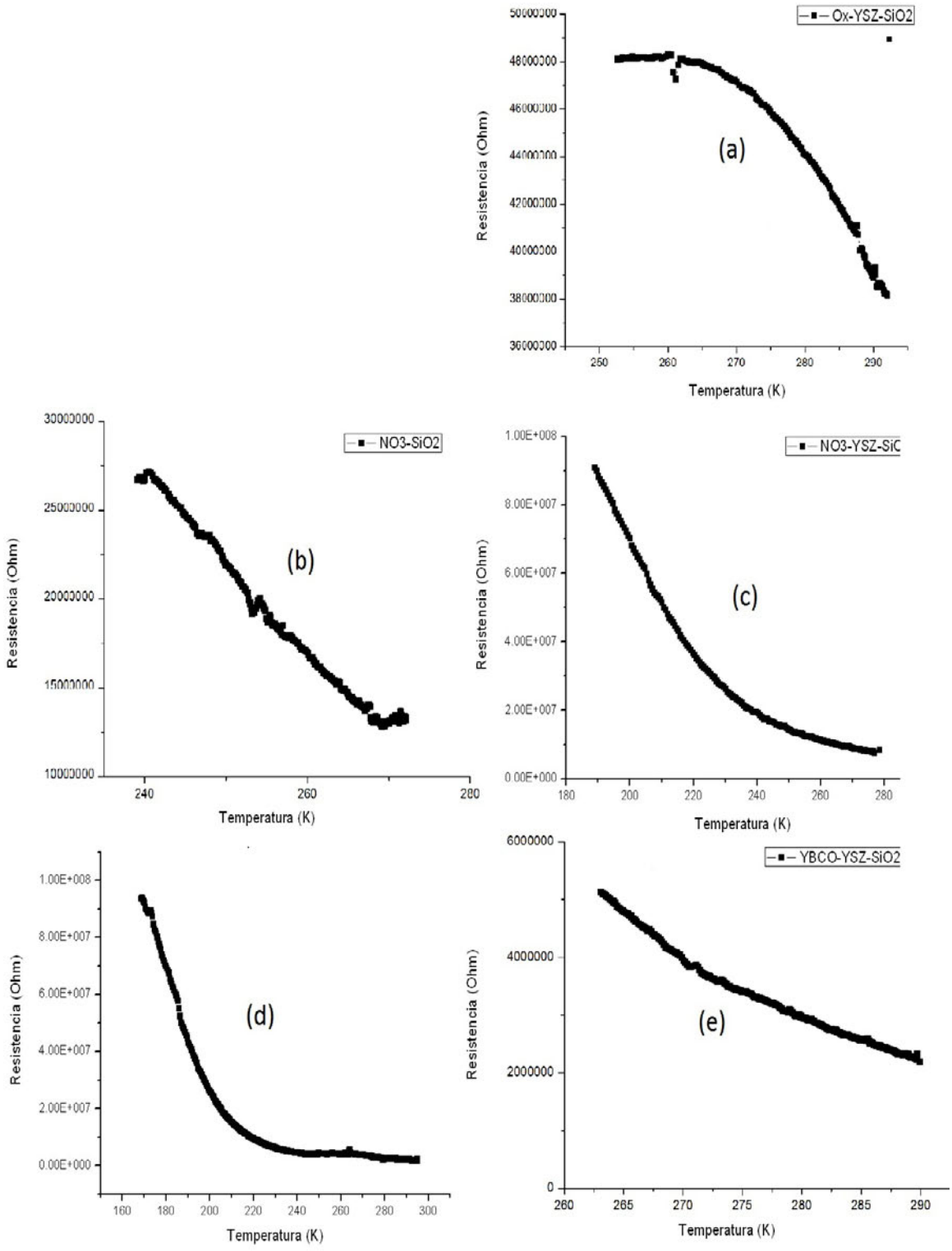

Figura 7.8.3. Gráficas de R vs T de las muestras depositadas a partir de las diferentes soluciones sobre los sustratos de SiO_2 y YZS/SiO_2. A la derecha se presentan los sustratos con capa búfer y a la izquierda los depósitos sobre el sustrato puro

Para las películas depositadas sobre Si que no poseen una curva suave como la presentada por las películas depositadas sobre MgO y Sílica, se observa una característica común en ellas: Su temperatura de saturación está por encima de 200 K. A partir de este resultado podemos concluir que el depósito del sistema Y-Ba-Cu-O sobre Si es complejo y que el uso de la capa búfer ayuda a que la superficie del Si sea apta para el crecimiento de este compuesto.

En general todas las muestras presentan resistencias muy altas y aquellas que presentan una caída en la resistencia a temperaturas bajas (1:2:1NO_3-MgO e YBCO-YSZ-MgO, figuras 7.8.1 c y f respectivamente) no mantienen este comportamiento hasta 80 K. Con el depósito de Y, Ba y Cu es posible producir películas de superconductor YBCO; como la temperatura crítica de este material es cercana a los 90 K y ninguna de las muestras analizadas presentó un comportamiento eléctrico similar al del compuesto YBCO, se puede deducir que, basados en el análisis elemental y de espectroscopía XRD, las películas poseen los elementos que se disolvieron en la solución pero sus concentraciones relativas no son las adecuadas para obtener películas con la composición estequiométrica propia del compuesto superconductor. No obstante, la medición de R vs T muestra que el comportamiento es similar en casi todas las muestras, asemejándose al comportamiento eléctrico del CuO, del cual se comprobó por medio del análisis elemental que se encuentra en exceso en los recubrimientos producidos.

En general, los espectros de las muestras depositadas sobre Sílica muestran características similares que las muestras depositadas sobre MgO. Sobre los sustratos de Sílica las muestras presentaron un comportamiento eléctrico estable con algunas excepciones, la razón atómica de los compuestos es similar en todas las muestras y en especial los espectros muestran diferentes fases, que aunque no son del compuesto superconductor brindan información valiosa de la composición química de la película.

Las muestras depositadas sobre MgO presentan el comportamiento eléctrico más congruente con los tres precursores utilizados. Sin embargo, el espesor de la película y la cristalinidad del sustrato pudieron influir en que las intensidades relativas de otros picos dentro de los espectros disminuyeran considerablemente.

El ajuste de las curvas de R vs T se presenta en la tabla 7.8.2. El ajuste se hizo en la mayoría de los casos a una ecuación de la forma (3):

$$R(T) = R_0 * e^{\frac{a}{T}} \qquad (3)$$

Con excepción de la muestra 1:2:1Ox-YSZ-SiO_2 que presentó un comportamiento polinomial, pero el ajuste realizado reportó que el término independiente es negativo, es decir, a 0 K la resistencia es negativa, y este hecho es físicamente imposible. Ya que la ecuación (3) representa el comportamiento eléctrico en función de la temperatura, se puede concluir que las muestras son semiconductoras. R_0 es la resistencia a T = 0 K y a es una constante propia del material (cuyas unidades son de temperatura). Los ajustes mostraron tener un factor R^2 mayor del 96% con lo que se afirma que los datos corresponden con la ecuación esperada.

Tabla 7.8.2 Resultados del ajuste de las curvas de R vs T de las muestras

Muestra	R_0 ($K\Omega$)	a (K)	E_g (eV)	R^2
(1:2:1)Ox/MgO	7707.299 ± 157.12	1173.98 ± 2.68	0.2023	0.998
(1:2:1)Ox/YSZ/MgO	5183.227 ± 620.604	960.035 ± 18.37	0.1654	0.962
(1:2:1)NO3/MgO	12027.093 ± 670.729	1221.805 ± 8.654	0.2105	0.982
(1:2:1)NO3/YSZ/MgO	17575 ± 975.406	1068.34 ± 7.294	0.1841	0.989
YBCO/MgO	6619.937 ± 352.402	1216.325 ± 7.748	0.2096	0.942
YBCO/YSZ/MgO	3967.39 ± 240.853	1297.242 ± 8.49	0.2223	0.986
(1:2:1)NO3/YSZ/Si	16028.832 ± 598.826	1321.673 ± 6.025	0.2277	0.997
YBCO/Si	60.57216 ± 0.754	2561.705 ± 3.288	0.4414	0.997
YBCO/YSZ/Si	54.843 ± 1.797	3162.311 ± 7.434	0.5449	0.996
(1:2:1)NO3/SiO2	$33962 \pm 307 \pm 1127.026$	1612.552 ± 8.504	0.2779	0.98
(1:2:1)NO3/YSZ/SiO2	56867.663 ± 3712.004	1412.998 ± 13.281	0.2435	0.989
YBCO/SiO2	11101.946 ± 855.216	1553.752 ± 13.791	0.2677	0.981
YBCO/YSZ/SiO2	669.748 ± 18.862	2349.805 ± 7.716	0.4049	0.997

Los valores de R_0 que se muestran en la tabla 7.8.2 se encuentran en el rango de $M\Omega$, aunque algunos valores están muy alejados existe consistencia en la dimensión, exceptuando los depósitos de YBCO sobre Si. por otro lado, la constante *a* muestra también una consistencia en la dimensión de este valor. La constante *a* está relacionada con la brecha del estado semiconductor Eg. Para ambas constantes, la variación está dentro del rango aceptable incluso para las muestras de YBCO sobre Si. Los valores de R_0 de las muestras YBCO-Si e YBCO-YSZ-Si no corresponde al silicio ya que la curva sólo presentó una lectura correcta por encima de 220 K, además el valor de E_g no corresponde a la energía de la brecha del Si. La resistencia del Silicio en forma de obleas oscila entre 2.5 y 4 $K\Omega$. Puede observarse que el valor de energía $_{Eg}$ para estas dos muestras son las más altas pero no corresponden con el parámetro del Si.

El resultado inesperado del comportamiento eléctrico de la muestra 1:2:1Ox-YSZ-SiO_2 se sale de toda predicción. Incluso los espectros no mostrados por ser ruidosos tienen cierta tendencia a seguir un comportamiento exponencial como el presentado por las muestras de la tabla 7.8.2. No obstante, haciendo una observación de las fases presentes en los depósitos por medio de los espectros XRD, se puede observar que de las tres muestras con capa búfer sobre sílica, sólo en el espectro de la muestra 1:2:1Ox-YSZ-SiO_2 se observa la presencia de la fase YSZ y de Cu_2O. Según la espectroscopía EDS, esta muestra comparte una característica con la muestra 1:2:1NO_3-YSZ-Si: ambas poseen la más baja concentración de Ba, siendo 0.22 para la película de solución de nitratos y 0.25 para la película de solución de óxidos. Sin embargo, la muestra 1:2:1NO_3-YSZ-Si presenta un comportamiento semiconductor como se observa en la figura 7.8.2 (b). Por todo esto, es posible que la presencia de Cu_2O en la fase haya provocado el cambio en el comportamiento eléctrico de esta muestra.

Una vez recogida la información de caracterización eléctrica, elemental y el análisis de Espectrometría de Difracción de Rayos X, se pudo determinar que el sustrato de silicio [100] no es el más adecuado para ser utilizado como sustrato en depósitos del sistema Y-Ba-Cu-O, principalmente por su parámetro de red que fue calculado a partir del patrón de difracción (ver figura 7.6.2) dando como resultado 0.54340 nm; como el compuesto YBCO tiene un parámetro de red de 0.382 nm la película debe empezar su crecimiento adecuándose a las características de la superficie para empezar a formar su estructura, por lo que las primeras capas comparten las características del sustrato. Esto puede ocasionar el desprendimiento de la película debido a las tensiones que se generan. Esto puede haber ocurrido a las películas depositadas sobre Si que presentan una curva R vs T ruidosa en las que la capa no se depositó adecuadamente como se comprueba con los patrones de difracción de las muestras depositadas sobre Si (figuras 7.6.10 a 7.6.12) que presentaron comportamientos erráticos en la caracterización eléctrica R vs T. La composición química de estas muestras presentó valores homogéneos excepto en la muestra 1:2:1Ox-Si donde no se registraron los elementos Y y Ba en el recubrimiento; además el espesor de las capas pudo producir una saturación en la intensidad relativa del pico correspondiente al sustrato lo que conllevó a la disminución de la intensidad de otros picos que hubiesen podido dar información acerca del crecimiento sobre esta superficie.

El YSZ tiene un parámetro de red más parecido al del Si que el parámetro cristalino del compuesto YBCO, de 0.5139 nm. Los resultados de las muestras que contienen YSZ como capa búfer presentan en general una menor rugosidad que los recubrimientos depositados sobre los sustratos, sin embargo, en todos los casos la cantidad de Bario en los depósitos hechos sobre capa búfer es menor lo que puede explicarse porque la cantidad relativa de Ba fue calculada a partir del porcentaje atómico de Y, el cual también está presente en la capa búfer. Por este hecho, las muestras crecidas sobre capa búfer poseen mayor cantidad de Y que las muestras crecidas sobre el sustrato puro y por ende la cantidad relativa de Ba es menor.

Los resultados de difracción en las muestras depositadas sobre MgO muestran una saturación del conteo en la señal del sustrato con lo que se pierde información de la película, sin embargo, no se puede afirmar que no existan fases de los elementos presentes en el recubrimiento, teniendo en cuenta que de los tres sustratos utilizados es la superficie sobre la que mejores resultados se han obtenido en los trabajos publicados. Esto sumado al hecho que no se logró la estequiometría, es la causa de no haber obtenido buenos resultados sobre el MgO. La señal del sustrato puede evitarse realizando análisis de difracción antes y después del valor donde aparece la señal del sustrato o efectuando medidas de difracción a ángulo rasante, sin embargo cabe anotar que al realizar la espectroscopía XRD con los parámetros establecidos se pudo identificar la fase YSZ en algunas de las muestras sobre las que se creció dicha capa, lo que no se hubiera podido lograr realizando XRD con haz rasante. Por dificultades técnicas no se pudieron realizar espectroscopías XRD a las capas búfer antes de depositar sobre ellas el compuesto estudiado pero con los resultados obtenidos en esta caracterización se comprobó la formación de la capa búfer en los sustratos de Si y SiO_2.

Por otro lado, las películas con capa búfer de YSZ depositadas sobre los sustratos presentan curvas R vs T más homogéneas aunque no presentan transición superconductora. Este resultado puede verse como una prueba de que la capa búfer optimiza las superficies para depositar el compuesto cuaternario de este estudio, siendo este hecho más evidente en las superficies de YSZ/SiO_2 las cuales presentan mejores características morfológicas que su contraparte depositada sobre el sustrato puro, al igual que se observa en los patrones de difracción de estas muestras que los compuestos depositados se encuentran presentes como fases independientes y como fases ternarias y cuaternarias, destacándose el compuesto $YBa_2Cu_4O_8$ que es un material superconductor con temperatura crítica menor que la del YBCO. Aunque se encontró la fase, posiblemente estaba en muy baja proporción. No obstante puede lograrse la síntesis del compuesto superconductor buscando los parámetros ideales con los que se logre principalmente obtener la estequiometría y por último un proceso de recocido que forme el compuesto YBCO. También es recomendable estudiar la interacción del ion de Ba con el YSZ como capa búfer debido a las deficiencias de este elementos en las muestras que poseen la capa búfer.

La principal causa de no obtener el compuesto superconductor es la falta de estequiometría de las especies en los recubrimientos. El experimento de esta investigación fue orientado principalmente a buscar parámetros de depósito y superficies adecuadas para crecer el compuesto con una técnica poco conocida en el entorno local. La variación de otros parámetros, como lo es la relación atómica de los compuestos en las soluciones involucraría una variable difícil de controlar en esta investigación. No obstante, la investigación brinda información valiosa en cuanto a reactivos y sustratos que pueden ser utilizados y los parámetros de trabajo del equipo USP con lo cuales se logran buenas tasas de depósito y capas homogéneas. Esta información provee experiencia para investigaciones posteriores en las cuales no es necesario realizar todo el estudio previo hecho en este trabajo.

Los resultados de las diferentes pruebas de caracterización son congruentes entre sí, muestran que la técnica produce resultados reproducibles y que además posee ventajas sobre otras técnicas de depósito debido a su simplicidad.

El control y la influencia de los parámetros de depósito en los recubrimientos hacen de esta técnica flexible y con amplias posibilidades de depositar materiales con ella. No obstante, el depósito de materiales complejos como los materiales ternarios o cuaternarios requiere especial cuidado y un estudio profundo de los antecedentes relacionados con la técnica.

En el caso particular, el equipo de Rocío Pirólisis construido para la Universidad Nacional de Colombia costó cerca de $6.000.000 y casi todos los elementos que lo componen se consiguen con proveedores nacionales e incluso muchas partes son producidas en el país con *Ingenio Propio.* Tan sólo el nebulizador tuvo que traerse de otro país por medios no comerciales y es un aparato que cuesta alrededor de US$100 más gastos de envío. Este presupuesto es muy pequeño comparado con el necesario para implementar técnicas CVD o PVD.

8. CONCLUSIONES

Durante la investigación realizada se prepararon diversas soluciones que variaban tanto su concentración molar como la relación entre los precursores necesarios, con lo cual se pudieron comparar los resultados y determinar la dependencia de estos factores en el proceso de Rocío Pirólisis. Se determinó con varias muestras producidas en diferentes períodos de tiempo que una solución con mayor concentración molar da como resultado tasas de depósito más altas y por consiguiente mayores espesores de película.

A partir de las numerosas pruebas previas realizadas en esta investigación, se observó que la técnica de Rocío Pirólisis Ultrasónico es un procedimiento estable, con parámetros controlables y resultados predecibles y reproducibles. La técnica ofrece ventajas en cuanto a consumos de materiales poco especializados (agua y aire comprimido), controles y equipamiento sencillo.

Entre las temperaturas de depósito utilizadas, los mejores resultados se obtuvieron con una temperatura de sustrato de 600°C, comparados con los resultados de adherencia y uniformidad de capa de las muestras depositadas a menores temperaturas (400°C). La energía a 400°C es de 34.46 meV, mientras que a 600°C la energía es de 51.70 meV, lo cual corresponde a un 50% más de energía lo cual puede producir un depósito con las características morfológicas encontradas en las muestras. Sin embargo, esta temperatura pudo haber provocado que se depositara mayor cantidad de CuO en la película ya que la energía de transformación del nitrato de cobre en óxido de cobre es de alrededor de 30.16 meV, y ello afecta la tasa de transformación del compuesto y la adsorción del mismo. El mismo resultado se presenta con el óxido de ytrio el cual tiene una energía de descomposición del nitrato a óxido de 47.39 meV. Estas dos energías son menores que la energía del sustrato por lo cual la tasa de depósito de estos dos compuestos es mayor que la de Bario, cuya energía de transformación es mayor que la energía del sustrato, siendo cercana a 59.63 meV, con lo cual es menos probable que se produzca la transformación de nitrato a óxido de bario. Por ello las soluciones de nitratos y óxidos son más adecuadas para depositar el compuesto YBCO ya que se debe manipular la concentración relativa de cada uno de los compuestos precursores en una relación no estequiométrica que esté directamente ligada con las temperaturas de descomposición de los compuestos y adicionalmente, el uso de nitratos metálicos es más seguro que el uso de óxidos ya que no se necesitan manipular soluciones de ácidos necesarios para disolver los óxidos.

En los análisis realizados por difracción de rayos X se pudieron encontrar fases de películas con estequiometrías cercanas a las del compuesto superconductor además de otras fases ternarias de Y-Cu-O y Ba-Cu-O, junto con la presencia de la fase $YBa_2Cu_4O_8$ posiblemente en bajas cantidades porcentuales pero con una ruta descubierta para continuar profundizando en la síntesis de este compuesto utilizando el sistema USP. Los espectros XRD son congruentes con los resultados del análisis elemental y permitieron conocer la manera en la que se conforman los elementos en las películas.

Por otro lado, se evidenció mediante difracción de rayos X que los compuestos disueltos se depositaron no sólo como óxidos simples de Y, Ba y Cu, sino que también se encontraron fases ternarias Cu-Y-O y Ba-Cu-O e incluso la fase $YBa_2Cu_4O_8$. Entre ellas se destaca $Ba_2Cu_3O_{5+x}$ el cual es un compuesto que ha sido utilizado para obtener películas de superconductor NBCO (sustitución de Y por Nd). Este compuesto se obtiene a temperaturas cercanas a los 400°C de modo que la fase $Ba_2Cu_3O_{5+x}$ se originó durante el depósito, antes del tratamiento térmico. No obstante el compuesto $YBa_2Cu_4O_8$ sólo se obtiene por recocidos a temperaturas superiores a 600°C, de modo que la presencia de esta fase se debe principalmente al tratamiento térmico realizado a las muestras. Las fases binarias Y-O, Ba-O y Cu-O encontradas en las muestras presentan diversas señales en los espectros lo que indica que los depósitos son policristalinos.

Los recubrimientos hechos sobre SiO_2 mostraron la mayor variedad de fases, especialmente los depósitos hechos sobre capa búfer. Este fenómeno puede deberse a que el orden de corto alcance del sustrato amorfo presenta pocas restricciones para depositar la capa de YSZ y permite un crecimiento posterior del sistema Y-Ba-Cu-O. Con la difracción de rayos X se comprobó que la capa búfer crece de manera cristalina, hecho que favorece el depósito de una capa con características cristalinas similares a la capa búfer. Evidentemente el depósito sobre sustratos puros es diferente al depósito sobre la capa búfer ya que ésta puede modificar los parámetros de red del sustrato o incluso producir un arreglo cristalino sobre el cual depositar posteriormente, como es el caso del sustrato de SiO_2.

Se observó por medio de topografía AFM que las muestras crecen de manera granular con tamaños de grano cercanos sobre diferentes superficies y que la utilización de capas de YSZ sobre los sustratos mejora las propiedades cristalográficas de las películas, tanto en rugosidad como en orientación cristalina. El mecanismo predominante de crecimiento es Volmer-Weber y sólo en algunos casos se presentaron crecimientos de tipo Frank-van der Merwe y mixtos. Esto significa que la energía de enlace es mayor que la energía de adsorción del sustrato, lo que conlleva a la generación de islas y a la coalescencia de núcleos, evidenciada en algunas muestras por el tamaño de grano superior a 400 nm. Este efecto de coalescencia de núcleos puede deberse también al tratamiento térmico realizado. La energía de adsorción está directamente relacionada con la rugosidad de la superficie ya que una rugosidad alta conlleva a una mayor cantidad de puntos en la superficie con enlaces no saturados, en donde la energía es mayor. Aunque la rugosidad de las capas búfer es mayor que la de los sustratos puros, los crecimientos de sobre capa búfer de YSZ presentan mayor tamaño de grano que las muestras depositadas sin capa búfer, lo que puede indicar que la distribución de los sitios de nucleación en la superficie de la capa de YSZ es homogénea y que se generaron las condiciones para la coalescencia de núcleos, lo cual puede indicar que los granos tenían orientaciones similares y que el tratamiento térmico provocó una reorientación de granos que condujo a un aumento en el tamaño de grano.

Aunque no se encontró un comportamiento superconductor, las muestras presentan un comportamiento eléctrico de tipo semiconductor con brechas de energía calculadas en el rango de 0.2 a 0.35 eV, valores menores que la energía de la brecha del Si. Debido al

exceso de CuO de las muestras, este comportamiento eléctrico corresponde con el comportamiento eléctrico de la tenorita y presenta valores similares en las diferentes muestras. Aunque con el depósito de Y-Ba-Cu-O se busca principalmente obtener un material superconductor, el material depositado puede estudiarse para aplicaciones en los que los semiconductores de bajas brechas de energía sean más adecuados o necesarios o que trabajen en rangos de temperatura diferentes a los materiales semiconductores comunes.

En cuanto a tasas de depósito, la técnica de Rocío Pirolítico presenta una relación directa con los flujos de gas de transporte y dirección, aumentando la tasa a medida que se aumentan estos flujos, no obstante hay valores límites en los que la producción de solución nebulizada se ve afectada por el flujo del gas de transporte. En este orden de ideas, un flujo muy alto en el gas de dirección puede volver turbulenta la llegada de la nebulización al sustrato y provocar bajas densidades de película o un eventual enfriamiento del sustrato.

La temperatura del sustrato afecta la manera en la que los precursores llegan al sustrato: Si los precursores sufren descomposición a determinada temperatura y dicha temperatura es menor que la temperatura del sustrato, la descomposición se hará en el momento del choque contra la superficie y el material se depositará como el producto de la descomposición del precursor. Si por el contrario la temperatura de descomposición es mayor que la temperatura del sustrato, el precursor se depositará en su estado inicial y su descomposición se hará de manera lenta o insuficiente. Por ello, la temperatura del sustrato debe ser tenida en cuenta para determinar las cantidades relativas de los precursores para obtener la estequiometría del compuesto deseado.

La frecuencia del generador ultrasónico puede modificarse para determinar cómo el tamaño de la partícula influye en el depósito del material, siendo también una relación directa con la densidad de la capa ya que partículas más pequeñas producen capas más densas y menos rugosas. Por otro lado, la potencia del generador ultrasónico determina la cantidad de solución que puede ser nebulizada en un intervalo de tiempo; este factor determina el flujo máximo del gas de transporte ya que a mayor solución nebulizada mayor puede ser el flujo hacia el sustrato y por ende la tasa de depósito aumenta.

Los compuestos cuaternarios como el YBCO que involucran varios elementos y que se organizan en estructuras complejas como lo es la perovskita son difíciles de depositar por técnicas de depósito como sol gel o USP en las que ocurren reacciones de diversos tipos que dependen de múltiples factores para poder realizarse y que muchos de ellos son difíciles de predecir o controlar. Los compuestos ternarios y cuaternarios son demasiado complejos para obtenerlos por técnicas que dependen de factores como la temperatura de transformación de los compuestos, no obstante si se encuentran las relaciones que produzcan un depósito homogéneo de las especies, estas técnicas adquieren ventajas frente a algunos procesos de depósito más complejos o costosos.

En el desarrollo por etapas en el que se identifican las morfologías de las capas paso a paso, se encontraron las diferencias entre las superficies relacionándolas con sus

características propias. Con este estudio de morfología se encontró que los sustratos utilizados poseen características superficiales adecuadas para el depósito de capas búfer de YSZ para ser utilizados como superficie de depósito de compuestos complejos como el sistema Y-Ba-Cu-O. Con esta investigación se abre la posibilidad de producir películas del superconductor YBCO sobre sustratos menos costosos o sobre superficies flexibles como sustratos metálicos que permitan la producción de dispositivos eléctricos.

Al conocimiento local se aporta un equipo de Rocío Pirólisis Ultrasónico completo con una buena tecnología en control de temperatura, uno de los factores más importantes del proceso. Se tienen en este equipo las técnicas USP y DUSP que fue desarrollada en la investigación. Este equipo se logró construir con un presupuesto menor que el necesario para desarrollar equipos de depósito más complejos, una de las principales ventajas de la técnica ya que también es un equipo que en su funcionamiento utiliza accesorios de bajo costo, es de fácil utilización y eventualmente no genera peligro.

9. ANEXOS

9.1. Participaciones en congresos y publicaciones derivadas de esta investigación

9.1.1. Congresos:

ESTUDIO MORFOLOGICO DE PELÍCULAS DE Y-BA-CU-O DEPOSITADAS SOBRE VARIOS SUSTRATOS A PARTIR DE DIFERENTES PRECURSORES. 2º Encuentro de Jóvenes Investigadores en Ciencia y Tecnología de Materiales Posadas – Misiones, 16 - 17 Octubre 2008. ISBN 978 – 987 – 24687 – 0 – 5.

9.1.2. Publicaciones:

A continuación se presenta el acuse de recibido del artículo derivado de esta investigación.

A manuscript number has been assigned: TSF-D-09-00414 Dienstag, 17. März, 2009 05:37 Uhr

Von: "Thin Solid Films" <tsf@polymtl.ca>

An: lbmonroyj@yahoo.com

Ms. Ref. No.: TSF-D-09-00414

Title: Growth study of Y-Ba-Cu-O on buffer layers and different substrates made by ultrasonic spray pyrolysis

Submitted as a Full Length Article to Thin Solid Films

Dear Engineer Luis Monroy-J,

Your submission entitled "Growth study of Y-Ba-Cu-O on buffer layers and different substrates made by ultrasonic spray pyrolysis" has been assigned the following manuscript number: TSF-D-09-00414. Note that the status of the manuscript will remain "with editor" until the review process is complete.

Thank you for submitting your work to this journal.

Sincerely,

Elsevier Editorial System

Thin Solid Films

10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] J.G. Bednörz and K.A. Müller, Z. Physics. B64,189 (1986).

[2] M. Kawai, T. Kawai, H. Masihira, M. Takahasi, Japanese Journal of Applied Physics. 26, L1740 (1987).

[3] A.K. Saxena, S.P.S. Arya, B. Das, A.K. Singh, R.S. Tiwari and O.N. Srivastava. Solid State Communications Vol.66, No. 10, (1988) 1063-1065.

[4] J. J. Chu, R. S. Liu, P. T. Wu and L. J. Chen. Physica C 153-155 (1988) 804-805.

[5] S.H. Risbud, W.R. Bania, L.C. McIntyre Jr. and J.A. Leavitt. Physica C 153-155 (1988) 1679-1680.

[6] S.P.S. Arya and H.E. Hintermann. Thin Solid Films, 193/194 (1990) 841-846.

[7] E. Ban, Y. Matsuoka, H. Ogawa, K. Kurosawa. Journal of Alloys and Compounds, 187 (1992) 193-205.

[8] A. Conde-Gallardo, C. Falcony, and A. Ortiz. Journal of Superconductivity, Vol. 7, No. 4, 1994.

[9] S.E.Jacobo, C.M.C.Vera, A.C.Razzitte, S.Duhalde, G.Paissan and G.Quintana. Physica C 282-287 (1997) 569-570.

[10] K.H. Wu, S.P. Chen, J.Y. Juang, T.M. Uen, Y.S. Gou. Physica C 289 (1997) 230 – 242.

[11] S.Y. Xu, C.K. Ong, Y.L. Zhou, B.L. Low, L.F. Chen, X. Zhang. Physica C 297 (1998) 43 – 51.

[12] X.M. Xiong, Y.L. Zhou, H.B. Lu, Z.H. Chen, G.Z. Yang. Physica C 298 (1998) 178–184.

[13] J.L. MacManus-Driscoll. Annual Review of Materials Science. Vol. 28: 421-462.

[14] D. Fathy, O.W. Holland, R. Liu, J. Wosik, W.K Chu. Materials Letters 44 (2000) 248–252.

[15] I. Grekhov, L. Delimova, I. Liniichuk, A. Lyublinsky, I. Veselovsky, A. Titkov, M. Dunaevsky, V. Sakharov. Physica C 324 (1999) 39–46.

[16] J.N. Ding, Y.G. Meng, S.Z. Wen. Wear 250 (2001) 311 – 317.

[17] M. Mukaida, S. Sato, Y. Takano, M. Kusunoki, S. Ohshima. Physica C 378–381 (2002) 1232–123.

[18] O. Castaño, A. Palau, J.C. González, S. Piñol, T. Puig, N. Mestres, F. Sandiumenge, X. Obradors. Physica C 372 – 376 (2002) 806 – 809.

[19] N. Savvides, S. Gnanarajan. Physica C 387 (2003) 328–340.

[20] T.C. Shields, J.S. Abell, T.W. Button, R.A. Chakalov, R.I. Chakalova, C. Cai, W. Haessler, J. Eickemeyer, B. de Boer. Physica C 372-376 (2002) 747-750.

[21] A. Ferreri, A. Berenov, Y. Bugoslavsky, G. Perkins, J.L. MacManus-Driscoll. Physica C 372-376 (2002) 873-875.

[22] Z. Supardi, G. Delabouglise, C. Peroz, A. Sin, C. Villard, P. Odier, F. Weiss. Physica C 386 (2003) 296–299.

[23] M. Liu, M.L. Zhou, L.H. Zhai, D.M. Liu, X. Gao, W. Liu. Physica C 386 (2003) 366–369.

[24] Ya.M. Soifer, A. Verdyan, J. Azoulay, M. Kazakevich, E. Rabkin. Physica C 402 (2004) 80–87.

[25] Y. Nakamura, S. Kudo, M. Mukaida, S. Ohshima. Physica C 392–396 (2003) 1276–1280.

[26] Yakov M. Soifer, Armen Verdyan, Igor Lapsker, Jacob Azoulay. Physica C 408 – 410 (2004) 846 – 847.

[27] Vyacheslav F. Solovyov, Harold J. Wiesmann, Li-Jun Wu, Masaki Suenaga, Kartik Venkataraman, Victor A. Maroni. Physica C 415 (2004) 125–132.

[28] L. Vergniéres, P. Odier, F. Weiss, C.-E. Bruzek, J.-M. Saugrain. Journal of the European Ceramic Society 25 (2005) 2951–2954.

[29] D.Q. Shi, S.X. Dou, J.H. Kim, T. Silver, R.K. Ko, K.J. Song, C. Park. Physica C 434 (2006) 79–84.

[30] Ho-Jin Kim, Jinho Joo, Shin-Geun Park, Suck-Kwan Hong, Sun-Wang Lee, Sun-Weon Lim, Gye-Won Hong, Hee-Gyoun Lee. Physica C 445–448 (2006) 598–602.

[31] Ashvani Kumar, Preetam Singh, Davinder Kaur. Cryogenics 46 (2006) 749–758.

[32] M. Branescu, A. Vailionis, J. Huh, A. Moldovan, G. Socol. Applied Surface Science 253 (2007) 8179–8183.

[33] S.-K. Hong, J.-G. Kim, H.-J. Kim, H.-W. Cho, S.-K. Yu, J.-H. Ahn, J.-H. Joo, G.-W. Hong, H.-G. Lee. Physica C 463–465 (2007) 536–539.

[34] M. Liu, H.L. Suo, Y. Zhao, Y.X. Zhang, D. He, L. Ma, M.L. Zhou. Physica C 460–462 (2007) 1424–1426.

[35] M.F. García-Sánchez, J. Peña, A. Ortiz,G. Santana, J. Fandiño, M. Bizarro, F. Cruz-Gandarilla, J.C. Alonso. Solid State Ionics 179 (2008) 243–249.

[36] Weibo Yang, Guofang Zhang, Lihua Jin, Chengshan Li, Guo Yan, Yafeng Lu. Physica C 469 (2009) 70–72.

[37] José M. Albella. Láminas delgadas y Recubrimientos. Preparación, propiedades y aplicaciones. Consejo Superior de Investigaciones científicas. 2003

[38] A. C. Rose-Innes, E. H. Rhoderick. Introduction to Superconductivity. Second Edition. Pergamon Press. 1978.

[39] R. Baquero y O. Navarro. Ideas fundamentales de la superconductividad. Universidad Nacional Autónoma de México. 2007.

[40] http://www.tkk.fi/Units/AES/projects/prlaser/supercond.htm

[41] http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/sofc_electrolyte.php?printable=1