



Universitat Autònoma de Barcelona



UNIVERSITAT AUTÒNOMA DE BARCELONA
FACULTAT DE CIÈNCIES
DEPARTAMENT DE QUÍMICA

Programa de Ciència de Materials (2001-2002)

**“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LÁMINAS
DELGADAS SUPERCONDUCTORAS DE ALTAS
CORRIENTES CRÍTICAS DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ OBTENIDAS
POR M.O.D.”**

Memoria presentada por:

Óscar Castaño Linares

Para optar al título de doctor en ciencias químicas

Director: Salvador Piñol i Vidal

Tutor: Lluís Escriche Martínez

Institut de Ciència de Materials de Barcelona (CSIC)

Abril 2004

Barcelona, mayo de 2004

El abajo firmante, Dr. Salvador Piñol i Vidal, investigador científico del Dpt. de Materials Magnètics i Superconductors de l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC).

Certifica:

Que el presente trabajo constituye la memoria de Tesis Doctoral, titulado: "SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LÁMINAS DELGADAS SUPERCONDUCTORAS DE ALTAS CORRIENTES CRÍTICAS DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ OBTENIDAS POR M.O.D.", ha sido realizado en el l'Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC) por el Sr. Óscar Castaño Linares.

Fdo. Dr. Salvador Piñol i Vidal

Agradecimientos

Al Dr. Salvador Piñol por darme la oportunidad de poder participar en este proyecto así como su ayuda y apoyo para poder avanzar hacia adelante.

También quiero agradecer la ayuda prestada por el Prof. Xavier Obradors y por la Dra. Teresa Puig debido a sus sugerencias y su docencia en el mundo de la superconductividad.

También me gustaría agradecer su colaboración a los Dr. Alberto Pomar, Dr. Felip Sandiumenge, Dr. Narcís Mestres y Dra. Mercè Segarra por su cooperación dentro del proyecto SOLSULET.

A la Comunidad Económica Europea, al Ministerio de Ciencia y Tecnología y al CSIC y al ICMA B por proporcionarme la ayuda económica.

A los Serveis de Microscopía Electrònica de la Universitat Autònoma de Barcelona por la gentileza de permitirme utilizar sus equipos. Y a Ana Esther Carrillo por sus bellas y a la vez útiles imágenes de SEM.

A los Serveis Científico-técnicos de la Universitat de Barcelona, en especial al servicio de Difracción de Rayos-X donde el Dr. Pep Bassas me ha adiestrado de manera maestra, y al servicio de Técnicas Nanométricas por sus espléndidas medidas.

A todos los compañeros del proyecto SOLSULET: Andrea, Anna, JC, Neus, Katrina, Joffre, Marta, Mariona y Jaume, por su profesionalidad y eficacia para sacar adelante el trabajo siempre con una sonrisa en el rostro.

A todos los compañeros del Departamento de Materiales Magnéticos y Superconductores y al resto del ICMA B por su compañía y apoyo en los buenos y en los malos momentos : Elena, Íngrid, Lliber, Aitor, Gervasi, Natalia, Simona, Diego, Benja, Florencio, David. M. Rojas, Gemma, Elba, Isaac, Belen, Gerard, Mustaphá, Jordi Cabana, Montse Casas, Mónica, Cecilia, Oriol, Carol, etc. Y a los que en su día estuvieron como Sergi Valencia, Ramon Rubí, Dr. Ernest Mendoza, J. Teva, Dr. Jérôme Plain, Dr. Jordi Figueras, Dr. Jose Navarro, Martin, Ulrike, Mari Carme Bombardò, Marta Lasarte, etc. Pero sobre todo al Dr. David M. Bastidas por el apoyo incondicional y la amistad que me ha demostrado a lo largo de todo este tiempo.

A Carol, la millor xicota i que més estimo pel seu carinyo y suport en els moments difícils i fer-me gaudir i compartir el seu temps amb mi.

Finalmente, mi más cariñoso agradecimiento a mi familia, en especial a mi madre por su soporte, ánimo y devoción. Y a mi padre que siempre lo llevaré en el corazón.

A mis padres

...La mayor parte de los capítulos le produjeron una tremenda impresión. El estilo era tajante y engañosamente sencillo, la especie de estilo científico fácil de leer y que resulta difícil de escribir. Longwood había destilado toda una vida de experiencia quirúrgica y no había vacilado en recurrir a las obras de otros destacados cirujanos...

El Comité de la Muerte
Noah Gordon

Resumen

Este trabajo se ha enfocado hacia el estudio y optimización del proceso de síntesis de capas superconductoras texturadas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) de altas corrientes críticas, sobre sustratos monocristalinos cerámicos y sustratos tecnológicos (metales texturados por laminado y recocido -RABiT- o por bombardeo de iones -IBAD-) vía Sol-Gel. La técnica Sol-Gel es un prometedor método de síntesis que puede aplicarse a la fabricación de cintas superconductoras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, debido a que es un proceso fácilmente adaptable para la preparación de materiales cerámicos a escala industrial. Para hacer factible este propósito, es necesario el depósito del superconductor sobre un sustrato tecnológico.

No obstante, el recubrimiento directo no es posible en dichos metales y es necesario el crecimiento de capas intermedias denominadas capas tampón. De las cuales, en este trabajo se describe la síntesis de BaZrO_3 , CeO_2 , SrTiO_3 y el LaAlO_3 mediante técnicas Sol-Gel, así como su crecimiento tanto sobre sustratos monocristalinos como sustratos tecnológicos, para finalmente crecer el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre las capas tampón.

Previamente, en la búsqueda de la optimización de parámetros experimentales con el objetivo de obtener las mejores propiedades superconductoras, se ha estudiado la cinética de la reacción de descomposición del BaF_2 con el agua, que desemboca en la formación del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, así como de la influencia de cómo diferentes parámetros experimentales repercuten en su microestructura.

Excelentes resultados han sido obtenidos mediante el crecimiento de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ por MOD sobre monocristales de LaAlO_3 (100) con una $T_c \sim 90\text{K}$ y $J_c \sim 3.4 \cdot 10^6 \text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ a 77 K para una capa de $t \sim 400 \text{nm}$. Estos valores son típicos de capas superconductoras de alta calidad. Se ha demostrado la posibilidad del crecimiento de multicapas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ y capas tampón por Sol-Gel con resultados muy prometedores pudiendo competir con el resto de opciones desarrolladas hasta la fecha.

Este trabajo está involucrado dentro del proyecto de la Comunidad Económica Europea SOLSULET con el fin de elaborar cintas superconductoras de varios metros de longitud.

Índice general

1. Introducción	1
1.1. El fenómeno de la superconductividad	1
1.1.1. Breve historia de la superconductividad	1
1.1.2. Definición de superconductor	2
1.1.3. El $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	4
1.2. Motivación y objetivos	8
1.2.1. Historia del proceso Sol-Gel	10
1.2.2. Descripción del método Sol-Gel	10
1.2.3. Antecedentes bibliográficos de la obtención de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ por Sol-Gel	14
2. Técnicas Experimentales y modelos cinéticos	17
2.1. Difracción de rayos X	17
2.2. Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	20
2.3. Caracterización por Microscopía de Fuerzas Atómicas (AFM)	24
2.4. Estudio cinético mediante Electrodo Selectivo de Fluoruros .	27
2.4.1. Medida	29
2.4.2. Tratamiento matemático de la medida	31
2.5. Descripción del modelo cinético para la descomposición del BaF_2	33
2.5.1. Modelo cinético basado en la ley de Nernst	33
3. Proceso Experimental	37
3.1. Síntesis de capas superconductoras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ por Sol- Gel	37
3.1.1. Síntesis de la solución precursora	39
3.1.2. Depósito del gel	41
3.1.3. Pirólisis	42
3.1.4. Tratamiento térmico a alta temperatura	45
3.1.5. Oxigenación	47
3.2. Dependencia de la microestructura con las condiciones ex- perimentales de crecimiento.	48
3.2.1. Dependencia de la microestructura con el flujo	48

3.2.2. Dependencia de la microestructura con la temperatura	53
3.2.3. Dependencia de la microestructura con la presión parcial de agua	72
3.3. Crecimiento del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ introduciendo la atmósfera húmeda a la temperatura de reacción.	79
3.4. Efecto de la purificación de la solución precursora de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ para la preparación de capas sobre monocristales de LaAlO_3	86
3.5. Conclusiones	87
4. Estudio de la cinética del proceso de descomposición del BaF_2 para la formación del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	89
4.1. Concepto de cinética heterogénea	89
4.2. Dependencia de la velocidad de la reacción de descomposi- ción del BaF_2	90
4.2.1. Dependencia de la velocidad de la reacción con el flujo total del gas portador	93
4.2.2. Dependencia de la velocidad de la reacción de la reac- ción con la temperatura	95
4.2.3. Dependencia de la velocidad de la reacción con la $\text{P}(\text{H}_2\text{O})$	99
4.3. Determinación de la energía de activación	102
4.4. Discusión de resultados experimentales a partir del modelo Teranishi-Izumi-Honjo	106
4.5. Conclusiones	109
5. Síntesis de capas tampón mediante MOD	113
5.1. Crecimiento de capas tampón de BaZrO_3 sobre monocristales de SrTiO_3 (100)	115
5.1.1. Dependencia con el número de gotas depositadas . . .	120
5.1.2. Dependencia con la temperatura máxima de síntesis .	120
5.1.3. Dependencia con el tiempo de síntesis	121
5.1.4. Dependencia con la viscosidad dinámica de la solu- ción precursora	122
5.1.5. Conclusiones	123
5.2. Crecimiento de capas tampón de CeO_2	126
5.2.1. Crecimiento de CeO_2 sobre monocristales de YSZ (100)	126
5.2.2. Crecimiento de CeO_2 sobre sustratos metálicos de $\text{YSZ}_{IBAD}/\text{StainlessSteel}(SS)$	131
5.2.3. Conclusiones	135
5.3. Crecimiento de capas tampón de SrTiO_3 sobre monocristales de SrTiO_3 (100) y LaAlO_3 (100).	137
5.3.1. Conclusiones	142

5.4. Crecimiento de capas tampón de LaAlO_3 sobre monocristales de SrTiO_3 (100).	143
5.4.1. Preparación de capas tampón de LaAlO_3 a partir de isopropóxido o sec-butóxido de aluminio e isopropóxido de lantano via sus respectivos 2-metoxietóxidos . .	144
5.4.2. Preparación de capas tampón de LaAlO_3 a partir de isopropóxido de aluminio y acetato de lantano	147
5.4.3. Valoración de los métodos de crecimiento de LaAlO_3 por Sol-Gel	148
5.4.4. Conclusiones	151
6. Crecimiento de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre capas tampón	153
6.1. Crecimiento de capas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre capas tampón de BaZrO_3	153
6.1.1. Conclusiones	156
6.2. Crecimiento de capas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre CeO_2/YSZ . . .	161
6.2.1. Mejora de la superficie del CeO_2 mediante pre-tratamiento térmico utilizando una alta $P(\text{H}_2\text{O})$	166
6.2.2. Conclusiones	168
6.3. Crecimiento de capas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{SS}$.	169
6.3.1. Conclusiones	171
6.4. Crecimiento de capas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre CeO_2/Ni	172
6.4.1. Conclusiones	175
6.5. Crecimiento de capas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre capas tampón de SrTiO_3	176
6.5.1. Conclusiones	179
6.6. Crecimiento de capas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre $\text{SrTiO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{LAO}$	180
6.6.1. Conclusiones	183
6.7. Crecimiento de capas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre $\text{SrTiO}_3/\text{BaZrO}_3/\text{YSZ}/\text{SS}$	186
6.7.1. Conclusiones	188
6.8. Crecimiento de capas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre capas tampón de LaAlO_3	190
6.8.1. Conclusiones	193
7. Conclusiones finales	195
Referencias	197

Capítulo 1

Introducción

1.1. El fenómeno de la superconductividad

1.1.1. Breve historia de la superconductividad

El descubridor del primer superconductor fue el holandés Heike Kamerlingh Onnes [?] de la Universidad de Leiden, el cual observó una pérdida total de la resistencia eléctrica al sumergir mercurio en un recipiente con helio líquido a 4 K. Posteriormente recibió el Premio Nóbel de Física en 1913 por sus descubrimientos dentro del campo de la superconductividad.

Walter Meissner y Robert Ochsenfeld descubrieron en 1933 que al aplicar un campo magnético sobre un material en su estado superconductor (a una temperatura inferior a su temperatura crítica), éste era capaz de repeler y conservar el valor del campo magnético nulo en su interior. El superconductor se convierte en un material diamagnético cancelando todo flujo magnético en su interior. Este fenómeno de exclusión del campo magnético se denomina *Efecto Meissner-Ochsenfeld* y es el responsable de las propiedades levitantes de los superconductores.

En 1950 los físicos soviéticos L.D. Landau y V.L. Ginzburg, quienes con ayuda de la mecánica cuántica, desarrollaron una teoría de transición de fases termodinámicas, con la que se puede deducir la energía libre de un sistema superconductor y sus propiedades magnéticas observadas en el laboratorio, la cual se conoce como "Teoría de Ginzburg-Landau".

A pesar de los grandes avances realizados, la teoría del estado superconductor tardó más de 40 años en aparecer. Fue en 1957 cuando los científicos norteamericanos J. Bardeen, L. N. Cooper y T. R. Schrieffer postularon la *Teoría BCS*, la cual explica de manera precisa los fenómenos microscópicos observados. Es esta, sin embargo, una teoría con la cual se pueden explicar dichos fenómenos en superconductores

de baja temperatura crítica, no así en los de alta temperatura crítica. Aunque en aquel momento se desconocían por completo éstos últimos. Este trabajo les valió el Premio Nóbel de física en 1972.

Durante los años siguientes se fueron optimizando las propiedades de estos superconductores y descubriendo de nuevos, pero ninguno era capaz de sobrepasar el record de los 23 K que tenía el Nb₃Ge. No fue hasta el año 1986 cuando los físicos alemanes K.A. Müller y J.G. Bednorz del IBM Research Laboratory (Rüschlikon, Suiza), descubrieron las propiedades superconductoras de un cuprato de lantano dopado con bario ($La_{1.85}Ba_{0.15}CuO_4$) sintetizado por C. Michel, L. Er-Rahko, y B. Raveau en la Universidad de Caen, Francia. El cual tenía una T_c de 35 K y una estructura perovskítica. Este compuesto revolucionó el mundo de la superconductividad, abrió nuevas vías de investigación y les valió a K.A. Müller y J.G. Bednorz el Premio Nóbel en 1987.

No tardaron en aparecer ligeras variaciones del sistema cuprato. En 1987, científicos encabezados por C.W. Paul Chu de la Universidad de Alabama (Huntsville, USA) en colaboración con un grupo de la Universidad de Houston, substituyeron el lantano por itrio consiguiendo un compuesto $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) con una T_c de 93 K, superando así el umbral de temperatura de evaporación del nitrógeno líquido de 77 K, forjando pues un material tecnológicamente adaptable a las exigencias económicas. A este descubrimiento les siguieron compuestos con bismuto y talio como el $Bi_2Ca_2Sr_2Cu_3O_{10}$ con una T_c de 110 K y el $Tl_2Ba_2Ca_3Cu_4O_{10}$ con una T_c de 128 K. Sin embargo el récord lo posee el $Hg_{0.8}Tl_{0.2}Ba_2Ca_2Cu_3O_{8.33}$ con una T_c de 138 K.

1.1.2. Definición de superconductor

Un material superconductor es aquel elemento o compuesto que en determinadas condiciones reúne básicamente las siguientes características:

1. Resistencia nula [?].
2. Efecto Meissner-Ochsenfeld [?].

Los superconductores tienen dos parámetros básicos para explicar su comportamiento que son λ (longitud de penetración) y ξ (longitud de coherencia). El primero es la distancia a la cual es capaz de penetrar el campo magnético dentro de un superconductor y el segundo es la distancia en la que varía apreciablemente el parámetro de orden en un superconductor [?].

Hay dos tipos de superconductores: Los de tipo I y los de tipo II.

- Tipo I: Son aquellos que son capaces de mantener el campo magnético en su interior igual a cero hasta que el campo exterior aplicado rompe el estado superconductor. Son por lo general metales de punto de fusión bajos, muy puros y bastante libres de dislocaciones en su interior. Se caracteriza por el parámetro κ menor que $\frac{1}{\sqrt{2}}$ y se define como:

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} < \frac{1}{\sqrt{2}}$$

- Tipo II: Son aquellos cuyo campo magnético en el interior pasa por un estado de transición en el cual ciertas líneas de flujo cuantizadas (vórtices) se introducen en él sin destruir su estado superconductor. Este estado se produce entre el estado superconductor y el normal, denominado estado mixto. En este caso:

$$\kappa = \frac{\lambda}{\xi} > \frac{1}{\sqrt{2}}$$

Los superconductores de alta temperatura crítica son de tipo II y en ellos se va a centrar este trabajo. Concretamente el compuesto $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ conocido también como Y-123, YBACUO o simplemente YBCO. Pero, ¿Por qué el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ y no cualquier otro cuprato?. Como se puede observar en la tabla 1.2, no todos los superconductores tienen las mismas propiedades [?]:

Cuadro 1.1: Valores típicos de parámetros de algunos superconductores (MC-Monocristal CF-Capa fina PT-Polvo en tubo).

	T_c (K)	λ (nm)	ξ (nm)	$J_c \text{ A} \cdot \text{cm}^{-3}$
Nb_3Sn	18	65	3	$\sim 1 \cdot 10^7$ (4.2 K)
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$	92	170	1.8	$5 \cdot 10^4$ MC, $\sim 1 \cdot 10^7$ CF
$\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{8+\delta}$ (Hg-1223)	133	130	1.3	$4.4 \cdot 10^5$ PT
$\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-\delta}$ (TSCCO)	108	182	—	$2 \cdot 10^6$ CF, $1 \cdot 10^5$ PT
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ (BSCCO)	111	—	1.0	$5 \cdot 10^3$ MC, $5 \cdot 10^6$ CF, $5.8 \cdot 10^4$ PT

El $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ presenta una menor T_c y una J_c similar a la del BSCCO y TSCCO en ausencia de campo magnético, a pesar que estos dos últimos tienen T_c superiores a los 100 K. Sin embargo, el comportamiento al ser sometidos a un campo magnético es muy distinto. Este comportamiento viene definido por la línea de irreversibilidad, es decir, el límite al cual el superconductor pasa a tener $J_c \sim 0 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ para una temperatura y campo magnético aplicados determinados. En la figura 1.1 se puede ver como

a la temperatura del N_2 líquido, al aumentar el campo, tanto el BSCCO como el Hg-1223 tienen peores propiedades superconductoras que el $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$. Esto permite al $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ poseer un buen rendimiento para la fabricación de dispositivos que van a ser sometidos a un fuerte campo magnético como son bobinas, dispositivos levitantes, SMES, cables, etc.

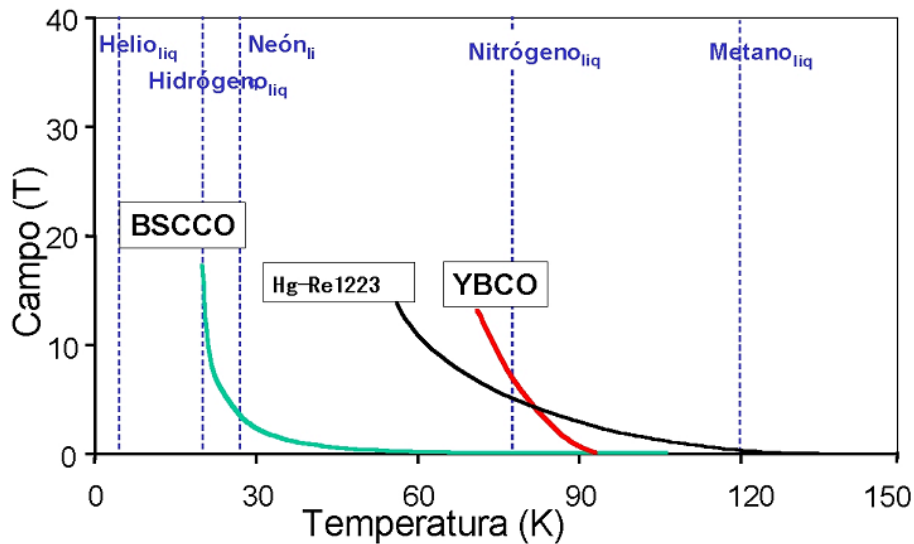


Figura 1.1: Curvas de Irreversibilidad de diferentes cupratos.

1.1.3. El $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$

El $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ es un compuesto cerámico con estructura tipo perovskita (figura 1.2-a). Tiene una simetría rómbica aunque cristalográficamente se suele tratar como tres celdas pseudo cúbicas. La estructura cristalográfica de estos compuestos es muy importante ya que sus propiedades dependen directamente de ella. Es conocido que la corriente en el estado superconductor fluyen principalmente por los planos de CuO_2 en dirección paralela al plano ab . Como se observa en la figura 1.2-b, el $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ tiene una estructura formada por varios planos situados uno encima del otro. Los cupratos superconductores están caracterizados por ser altamente anisotrópicos ^a. Datos experimentales in-

^aNo transmiten sus propiedades de igual manera en las diferentes direcciones del espacio al contrario que los superconductores de baja T_c , la mayoría cúbicos.

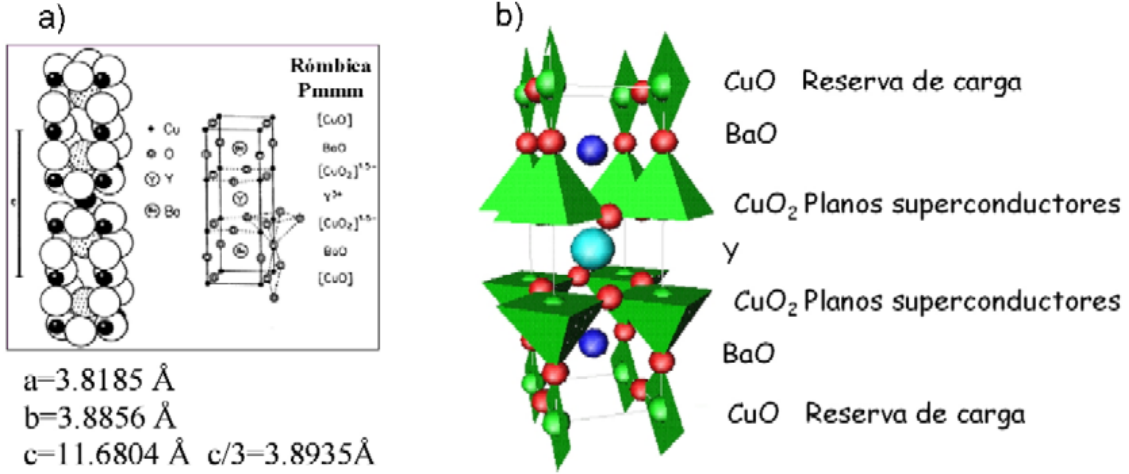


Figura 1.2: Dos esquemas de la celda cristalina del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

dican que la conductividad eléctrica es mucho mayor en la dirección de los planos de CuO_2 que en la dirección perpendicular a ellos (dirección c). Diferenciamos así dos resistividades: ρ_{ab} y ρ_c . Una forma de definir la anisotropía del material es a través del cociente de resistividades en el estado normal de sus direcciones principales denominado factor de anisotropía:

$$\gamma^2 = \frac{\rho_c}{\rho_{ab}}$$

Estos valores varían desde el que corresponde al $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\gamma^2 \sim 50$, considerado como moderadamente anisotrópico, hasta los que corresponden a los materiales de mayor anisotropía, como el $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ (BSCCO), en el cual el cociente $\gamma^2 \sim 2 \cdot 10^5$ manifiesta la alta anisotropía que caracteriza a este material. La explicación de esta variación es que en el caso de los cupratos superconductores de Bi, y de igual manera en los de Hg o Tl, esta anisotropía se ve reflejada en su estructura cristalográfica ya que los planos de CuO_2 están separados por bloques aislantes que actúan como reservorios de carga. No es el caso del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, que como se puede comprobar en la figura 1.2-b, los reservorios de carga del eje c contienen una cadena metálica, lo que permite una mayor conductividad en esta dirección.

El contenido de oxígeno en el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ es clave en relación con sus propiedades superconductoras. Su estructura, como ya se ha comentado anteriormente, consiste en una secuencia sucesiva de planos $\text{CuO}/\text{BaO}/\text{CuO}_2/\text{Y}/\text{CuO}_2/\text{BaO}/\text{CuO}$ a lo largo de la dirección c . Esta variabilidad en el contenido de oxígeno genera una modificación de la

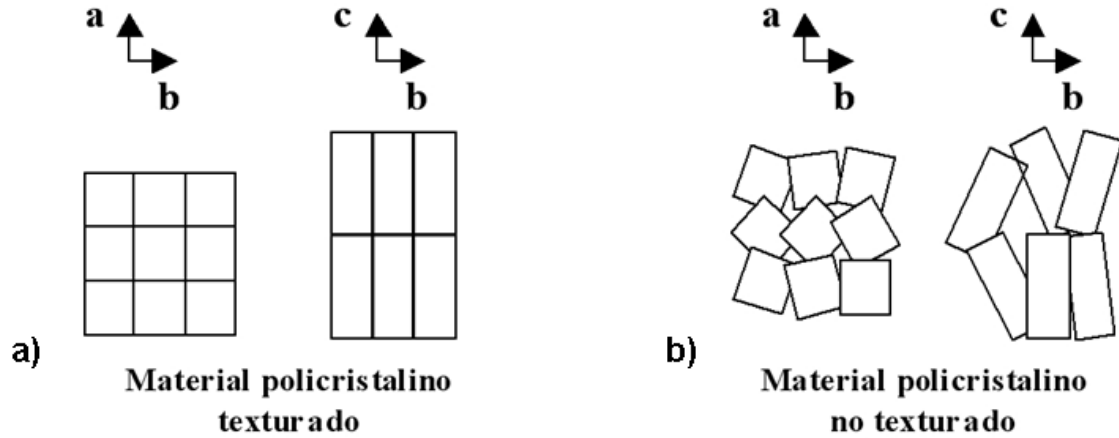


Figura 1.3: Esquemas de a) un material idealmente texturado y b) otro con orientación aleatoria (*random*).

estequiometría de los planos CuO que provoca que en la celda del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, δ tenga valores entre 0 (fase tetragonal y aislante) y 1 (fase rómbica y superconductora). Lo cual genera una alteración de los parámetros a, b y c . En la figura 1.4-a se puede observar como a partir de un contenido de oxígeno $\delta \sim 0.6$ ocurre la transformación de fase. También se observa un descenso en el parámetro de celda c al aumentar el contenido de oxígeno (figura 1.4-b). Obviamente, dentro de una transición superconductora-aislante se observa un cambio en la T_c del superconductor (figura 1.5). Entre $\delta \sim 0.4$ y 0.5 se observa una meseta la cual algunos autores asocian a dos tipos de fase rómbica, la I y la II.

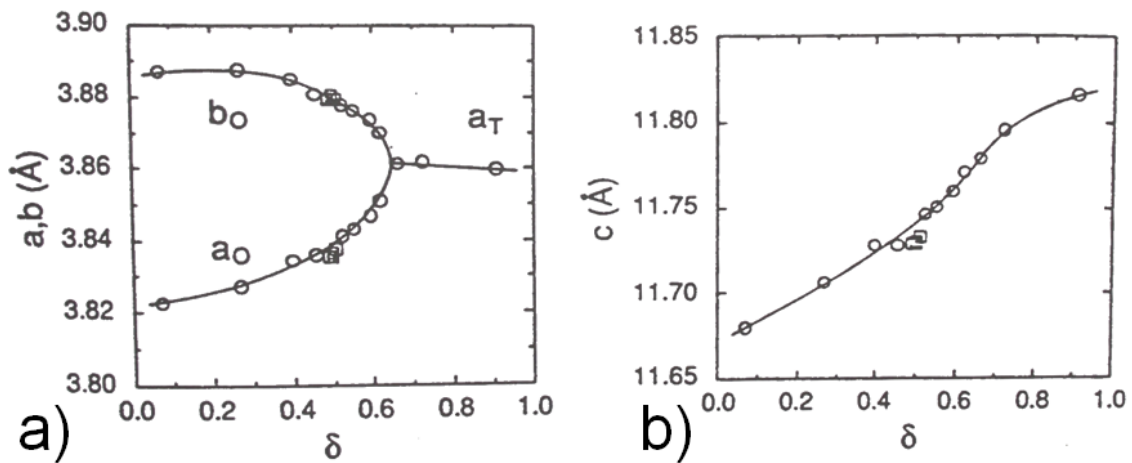


Figura 1.4: Representación de los diferentes parámetros de celda del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ frente al contenido de oxígeno.

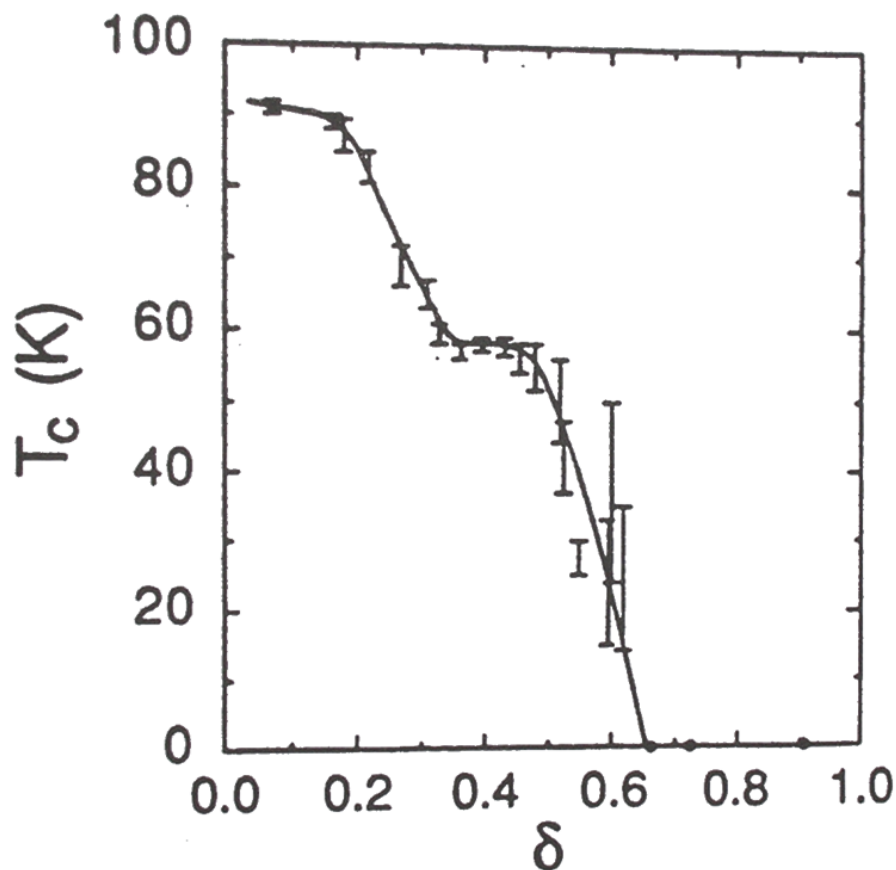


Figura 1.5: Representación de la temperatura crítica del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ frente al contenido de oxígeno. Obsérvese la existencia de dos mesetas.

La superconductividad en el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ viene condicionada por un buen acoplamiento entre los planos de CuO_2 . Este comportamiento laminar exige una biaxialidad alta para evitar uniones débiles entre granos, que obstaculizan el paso de corriente de un grano a otro por no estar éstos siempre acoplados de manera apropiada. Es así como cualquier defecto de alineación superior a unos 5° inhibe el flujo de electrones reduciendo la cantidad de corriente transportada en dos o más órdenes de magnitud. La biaxialidad (figura 1.3) dentro del compuesto permite menguar este efecto. En general, se ha encontrado que las películas superconductoras con un alto grado de epitaxialidad no presentan uniones débiles, y por tanto la corriente que puede transportar es máxima.

Se llega a la conclusión por tanto que para obtener las mejores propiedades superconductoras es necesario crecer un compuesto biaxial. Para conseguir este objetivo es necesario utilizar una semilla o sustrato que induzca este crecimiento, es decir, un material con la estructura deseada y que induzca el crecimiento y la orientación del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$.

Este proceso se denomina epitaxis y los compuestos obtenidos mediante el control de la orientación del crecimiento se denominan epitaxiales.

El $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, como la mayoría de los cupratos es bastante frágil y sólo se han conseguido crecer volúmenes monodominios de unos 10 cm de diámetro. Recientemente, aplicando la técnica de depósito de capa fina se han conseguido crecer metros de películas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre sustratos metálicos, las cuales no pierden su textura hasta un cierto grosor de 1 μm aproximadamente. De esta manera se ha llegado a J_c superiores a $1\text{MA} \cdot \text{cm}^{-2}$ a 77 K en 1 m de cinta de 1 cm de anchura.

1.2. Motivación y objetivos

A pesar de que la síntesis de capas finas superconductoras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ no es trivial, existen muchas maneras de fabricarlas, cada una con una morfología y por lo tanto, unas propiedades asociadas. El gran inconveniente que tiene este compuesto frente a los superconductores clásicos es su excesiva fragilidad como ya hemos comentado, no en vano, es un compuesto cerámico ternario. Existen varias maneras de fabricar películas delgadas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ como Ablación por Laser Pulsado (*Pulsed Laser Deposition*), Pulverización Catódica (*Sputtering*), Coevaporación Térmica (*Thermal Co-Evaporation*) [?], *Chemical Vapor Deposition* [?], etc. También conocidas como Procesos Físicos. La preparación de películas delgadas a su vez posibilita la fabricación de cintas superconductoras al ser crecidas sobre un sustrato tecnológico (cobre, níquel, Hastelloy^b, acero inoxidable, plata, etc) que mejora ostensiblemente sus propiedades mecánicas. Estas cintas pueden permitir la fabricación de limitadores, conductores y generadores de corriente, motores, SMES, aparatos de resonancia magnética (NMR, MRI), transformadores, cables, etc.

El objetivo final de esta investigación es el crecimiento del superconductor sobre un metal texturado por laminado en frío o RABiT (Rolling Assisted Biaxial Texturing) [?] o sobre un metal policristalino con una capa de un óxido texturado por IBAD (Ion Beam Assisted Deposition) [?] (ver figuras 1.6 y 1.7. Sin embargo, la mayoría de los metales tienen una alta reactividad con su entorno a altas temperaturas, no sólo con el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sino también con el oxígeno. Es por ello que antes de depositar el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ se ha de proteger el sustrato metálico con una capa intermedia denominada capa tampón [?] (*Buffer Layer*) la cual ha de tener los siguientes requisitos:

- Poca interacción química entre el sustrato y el superconductor.

^bAleación de base níquel con una gran resistencia mecánica y a la corrosión.

- Ha de ser capaz de mantener la orientación cristalina del sustrato y poder transmitirla al superconductor.
- Ha de ser lo menos rugosa y porosa posible.
- Para determinados usos interesa que tenga una buena conductividad eléctrica y térmica.
- El coeficiente de dilatación sea intermedio entre el sustrato metálico y el superconductor para que así el cambio de parámetro no sea tan brusco y permita evitar grietas.

Al final se acaba obteniendo una cinta superconductora. Entremedio una o varias capas de determinados óxidos para poder compatibilizar el metal texturado y el superconductor para el caso RABiT (figura 1.6) o para compatibilizar el superconductor con un metal policristalino (figura 1.7).

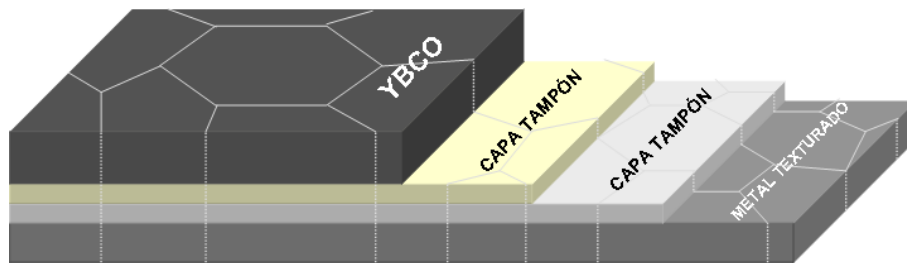


Figura 1.6: Descripción esquemática de una cinta superconductora sobre un metal texturado por RABiT. Apréciase como el límite de grano del metal se comunica a lo largo de las diferentes capas.

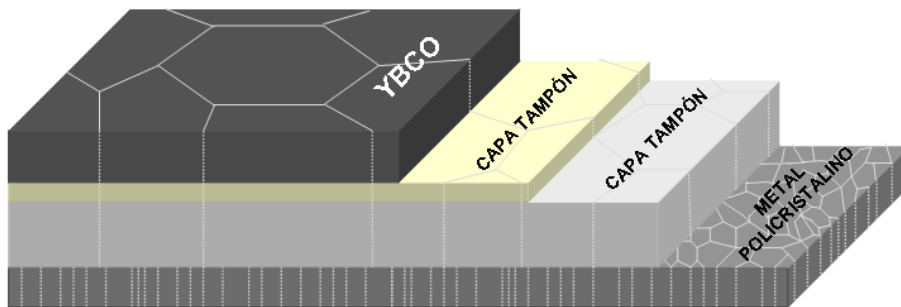


Figura 1.7: Descripción esquemática de una cinta superconductora sobre un metal policristalino con una capa tampón o plantilla crecida por IBAD.

No obstante, estos dispositivos tendrían una utilidad práctica si su fabricación se realizara en continuo para así poder obtener kilómetros

de cinta, sobretodo para la utilización en transporte de corriente y en bobinas. Los métodos de fabricación físicos mencionados anteriormente, tienen una gran desventaja ya que es imprescindible el uso de un alto vacío. Esto dificulta y encarece el proceso en continuo de manera drástica.

Por otro lado, se han desarrollado técnicas exentas de vacío como son *Liquid Phase Epitaxy* [?], *Spray Pyrolysis* y Sol-Gel [?], también conocidos como procesos químicos, los cuales han conseguido obtener capas delgadas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ con bastante buena calidad. Estos procesos *ex-situ* se presentan como una alternativa seria y competitiva por su bajo coste.

El trabajo aquí presentado se enmarca dentro del proyecto europeo *Novel Sol-Gel Superconducting Long Length Coated Tapes (SOLSULET)* el cual pretende demostrar la viabilidad y competitividad del proceso Sol-Gel, para la fabricación de cintas superconductoras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sobre sustrato metálico.

1.2.1. Historia del proceso Sol-Gel

El método Sol-Gel para la fabricación de materiales cerámicos no es ninguna novedad. De hecho, es un proceso que se descubrió a finales del siglo XIX aunque no se estudió de manera intensa hasta los años 30. Posteriormente la técnica perdió interés y no fue hasta principios de los 70 cuando se sintetizaron geles de sales inorgánicas que fueron transformados en vidrios sin necesidad de altas temperaturas ni fusión. Con ello se conseguía un óxido inorgánico con las propiedades deseadas de dureza, transparencia óptica, estabilidad química, porosidad y una buena resistencia térmica a baja temperatura comparado con los métodos tradicionales, más enérgicos. Posteriormente, el método Sol-Gel permitió desarrollar rápidamente la fabricación de películas, fibras, y polvo con un tamaño de partícula nanométrico. También permitió el desarrollo de muchas aplicaciones específicas entre las cuales se incluyen las ópticas, protección y películas porosas, capas, aislantes de ventanas, dieléctricos y películas de interés electrónico, superconductores de alta T_c , fibras de refuerzo, rellenos y catalizadores [?, ?, ?] (figura 1.8).

1.2.2. Descripción del método Sol-Gel

El proceso de Sol-Gel, como su nombre indica, consiste en la evolución de redes de polímeros híbridos (metal-cadena orgánica), a través de la formación de una suspensión coloidal (sol), de tamaño de partícula de $\sim 1\text{-}1000$ nm y la consiguiente gelificación del sol para formar una red en

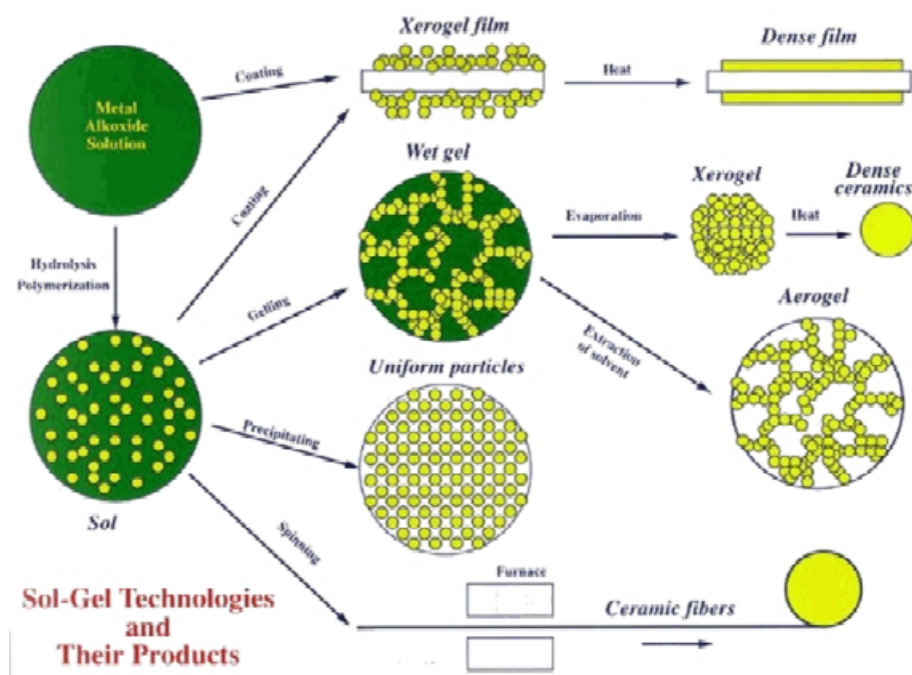


Figura 1.8: Descripción esquemática de las diversas vías metodológicas que engloban las técnicas Sol-Gel

una fase líquida continua (gel). Los precursores de estas redes son generalmente metales coordinados a un ligando que poseen dos funciones muy importantes, como son la complejación del metal en un estado estable en la fase líquida y la de monómero de polimerización para formar dicho gel (figura 1.8).

Básicamente existen tres tipos de procesos Sol-Gel dependiendo de la clase de ligandos unidos al metal envuelto en el óxido final. Éstos son:

1. Alcoxidos: El ligando es un alcohol desprotonado. Suelen reaccionar con el aire. Es por ello que se ha de trabajar en atmósfera controlada. Es el sistema más estudiado y se conoce el mecanismo standard de reacción (figura 1.9).
2. Carboxilatos: El ligando es un ácido orgánico desprotonado como es en este trabajo el trifluoroacetato. Son compuesto poco volátiles y de difícil descomposición.
3. β -dicetonas: Son compuestos con dos oxígenos resonantes^c con una gran capacidad quelante, alta volatilidad y gran capacidad polime-

^cLas formas resonantes se caracteriza por una gran estabilidad química. Son claros ejemplos el benceno, el tolueno y multitud de compuestos aromáticos.

rizante cuando están coordinadas con un metal, pero a su vez se descomponen a temperatura muy baja [?]. Es por ello que son interesantes para la fabricación de materiales cerámicos por Sol-Gel.

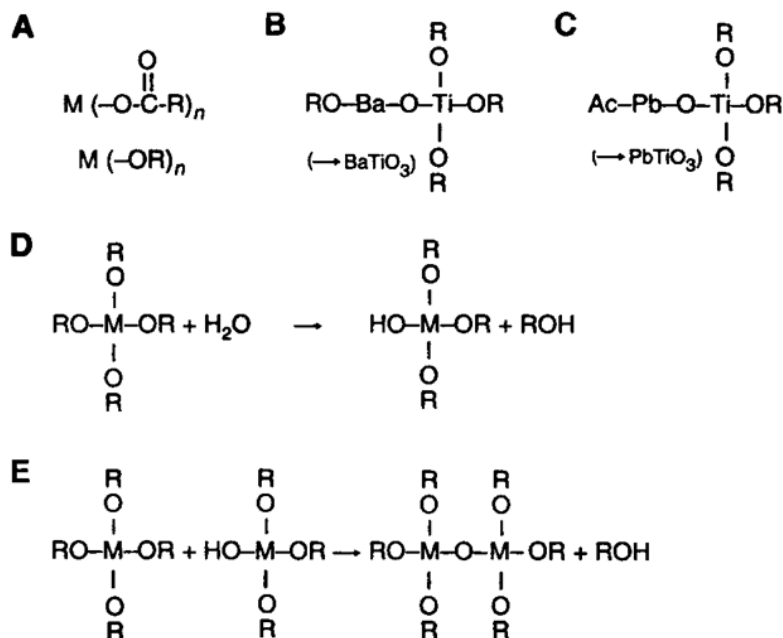


Figura 1.9: Mecanismo de polimerización de un gel vía alcóxidos. Donde en A se ven dos precursores Sol-Gel standard como son un alcóxido y un carboxilato. B y C son diferentes precursores para el BaTiO_3 y el PbTiO_3 respectivamente. D es la hidrólisis parcial del alcóxido y E es la condensación radicalaria para formar el gel [?].

Por supuesto, existen variantes en las cuales no se procede de una suspensión si no de una solución. El comportamiento es similar, ya que los coloides presentan un movimiento caótico (difusión Browniana) dependiente de las colisiones con las otras partículas, debido a que las fuerzas gravitacionales son negligibles y las interacciones están dominadas por fuerzas de naturaleza débil, como interacciones de van der Waals y cargas superficiales.

Para la formación de estas partículas nanométricas es común la hidrólisis del precursor de partida para así formar un polímero vía condensación. Este trabajo, se desvía de lo clásico para describir otro tipo de sistema Sol-Gel como es el MOD (*Metal-Organic Decomposition*). Esta variante utiliza como precursor una solución de los metales directamente involucrados en la formación del compuesto final, unido a ligandos con dos funciones como son las de evitar la precipitación metálica en medios no acuosos y la de monómero de polimerización. Esta polimerización viene

Cuadro 1.2: Ventajas e inconvenientes de los procesos Sol-Gel.

Ventajas	Inconvenientes
Homogeneidad Alta pureza Buen control de la estequiometría Tamaño de partícula nanométrico Residuos fácilmente eliminables Obtención de formas muy variadas	Óxidos porosos Sustancias peligrosas a veces tóxicas Parámetros experimentales numerosos

dada por las características de este ligando. Es decir, dependiendo de los grupos funcionales que formen el ligando, el gel tendrá unas determinadas propiedades.

En este estudio los metales que intervienen en el proceso son los directamente implicados en el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, es decir, el itrio, el bario y el cobre. No obstante, estos no se encuentran en su estado elemental sino que están unidos a un ligando polimerizante fluorado como es el anion trifluoroacetato (figura 1.10).

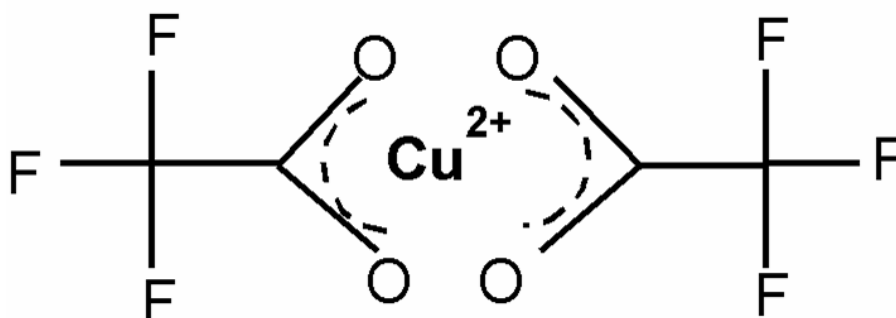


Figura 1.10: Ejemplo de enlace de coordinación entre el Cu y dos ligandos TFA, donde los oxígenos de grupo carboxilo ceden sus electrones al metal.

Este sistema polimeriza simplemente al superar una concentración crítica. Es por lo tanto un polímero de naturaleza física y por consiguiente de enlaces débiles tipo van der Waals y puentes de hidrógeno [?]. Es fácilmente reversible a su estado inicial. Sus propiedades mecánicas son bastante limitadas, pero lo suficientes como para poder resistir sobre un sustrato y poder así eliminar la parte orgánica con un tratamiento térmico.

El método Sol-Gel es un método químico basado en unas condiciones experimentales suaves, es por ello que en el momento de escalarlo es muy atractivo económicamente.

1.2.3. Antecedentes bibliográficos de la obtención de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ por Sol-Gel

La fabricación de capas superconductoras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ por Sol-Gel fueron realizadas por primera vez en 1988 por P. Barboux *et al.* [?] quienes utilizaron la vía de la precipitación controlada de sales inorgánicas de Y, Ba y Cu, desechando la idea de utilizar alcóxidos como precursores. Sin embargo este método resultó ser poco homogéneo y demasiado largo. G. Moore *et al.* [?] en 1989 discutieron como la técnica de Sol-Gel es factible para la producción de películas de superconductores de alta T_c mediante sales de bario e itrio y óxido de cobre disuelto en 2-metoxietanol. Mediante una posterior hidrólisis se generaba un gel y al tratar éste térmicamente se obtenía la fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Este método fue variado con distintos precursores y condiciones. Sin embargo, al tratar con alcóxidos, era importante evitar la exposición a la humedad del aire debido a los problemas de hidrólisis de éstos. Además, los alcóxidos eran demasiado caros y tenía dificultades para solubilizarlos en disolventes orgánicos. De las distintas variantes surgidas anteriormente, Kumagai *et al.* [?] fueron pioneros en desarrollar el método MOD para la fabricación de películas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, el cual simplificó mucho el procedimiento experimental al evitar el uso obligado de atmósfera inerte, a pesar de trabajar con soluciones precursoras no acuosas.

A pesar de los adelantos con las técnicas Sol-Gel, existía un problema de difícil solución: la predilección del bario para formar BaCO_3 en presencia de restos de materia orgánica y su difícil eliminación ya que requiere temperaturas del orden de los 1000°C para suprimirlo, facilitando la reacción entre el superconductor y el sustrato. El BaCO_3 no es deseable debido a que el BaCO_3 se intercala en el límite de grano y baja las propiedades superconductoras de manera drástica [?]. Este mecanismo ha sido un controvertido problema para muchos grupos de investigación. Fueron finalmente A. Gupta *et al.* [?] quienes dieron una solución al problema. Ésta consistía en favorecer la formación de un compuesto más estable como es el BaF_2 respecto al BaCO_3 suministrando una fuente de fluor al sistema. Este proceso imitaba el desarrollado por P.M. Mankiewich *et al.* por co-evaporación térmica [?], en el cual conseguían obtener un $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ de buena calidad eliminando el BaF_2 a alta temperatura. Posteriormente esta última etapa fue mejorada mediante una atmósfera con una baja $P(\text{H}_2\text{O})$ [?]. En el MIT (Massachusetts Institute of Technology) aceptaron el relevo y McIntyre desarrolló durante su tesis doctoral el proceso hasta llegar a conseguir una $J_c \sim 10^6 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ para una capa de 250 nm de espesor [?, ?, ?, ?, ?, ?, ?]. Su trabajo lo continuaron Smith *et al.* [?] para llegar a obtener 1 μm de espesor con el mismo orden de J_c .

No obstante, aún no se conocen con exactitud ni el mecanismo de la reacción, ni el de crecimiento. Es por ello que en este trabajo se han realizado una serie de estudios a fin de clarificar este entramado de información, a veces contradictoria y a veces más simple de lo primeramente aparente. En este sentido se ha intentado observar como discurre la cinética de la reacción usando unas condiciones experimentales determinadas, así como la dependencia de la microestructura con dichos parámetros experimentales. En el grupo de Materiales Superconductores del ICMA B se ha conseguido iniciar una prometedora nueva línea de investigación de la que somos pioneros en Europa y que permitirá en el futuro la realización de nuevas tesis doctorales.

