



Universitat Autònoma de Barcelona

Doctorado en Ciencia de Materiales

Tesis Doctoral

**CRECIMIENTO EPITAXIAL DE PELÍCULAS DELGADAS  
DE  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  MEDIANTE SOLUCIONES QUÍMICAS:  
ANÁLISIS IN-SITU DE LA NUCLEACIÓN, EL  
CRECIMIENTO Y LA OXIGENACIÓN.**

Autor: MCs. César Fidel Sánchez Valdés.

Directores: Prof. Dr. María Teresa Puig Molina.  
Prof. Dr. Francesc Xavier Obradors Berenguer.

Tutor: Dr. Xavier Granados García.

Departamento de Física  
Facultad de Ciencias  
Bellaterra, 2013.





Universitat Autònoma de Barcelona

Doctorado en Ciencia de Materiales

Tesis Doctoral

**CRECIMIENTO EPITAXIAL DE PELÍCULAS DELGADAS  
DE  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  MEDIANTE SOLUCIONES QUÍMICAS:  
ANÁLISIS IN-SITU DE LA NUCLEACIÓN, EL  
CRECIMIENTO Y LA OXIGENACIÓN.**

MCs. César Fidel Sánchez Valdés

Departamento de Materiales Superconductores y  
Nanoestructuración a Gran Escala  
Institut de Ciència de Materials de Barcelona  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas



Bellaterra, Barcelona, España.

2013

U.A.B. N.I.U.: 1220285



Memoria presentada a la obtención del grado de doctor



Memoria presentada para aspirar al grado de Doctor en Ciencia de Materiales  
por César Fidel Sánchez Valdés

Prof. Dr. María Teresa  
Puig Molina.

Prof. Dr. Francesc Xavier  
Obradors Berenguer.

Dr. Xavier  
Granados García.

Departamento de Materiales Superconductores y Nanoestructuración a Gran Escala  
Institut de Ciència de Materials de Barcelona  
Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Fdo. En Bellaterra, Barcelona (España), 10 de junio de 2013.





Les dedico a toda mi familia este trabajo. En especial a mi madre y mi padre por su amor y cariño.

Particularmente le dedico a mi padre, el Prof. Dr. José Luis Sánchez Llamazares, por su incondicionalidad, eficacia y sus consejos científicos a la hora de abordar problemas experimentales en la Física. Adicionalmente, al Prof. Dr. Ernesto Altshuler Álvarez, de la Facultad de Física, Universidad de La Habana, por iniciarme en el campo de la superconductividad y por enseñarme y comprometerme a que hay que tratar de hacer siempre una excelente labor investigativa.



# Agradecimientos

Quiero agradecer:

Primero, a los Prof. Drs. M. Teresa Puig Molina y F. Xavier Obradors Berenguer por el apoyo, la confianza, por darme tan interesante tema de investigación, por la labor que han desempeñado en mi formación académica, científica y profesional, y por darme completa libertad para hacer mi trabajo experimental. Así mismo, les agradezco por la supervisión durante estos 4.5 años de estudios doctorales, por las discusiones científicas y por darme la oportunidad de adquirir todos los conocimientos que me transmitieron durante estos años de estudio (que serán decisivos para futuro profesional).

Segundo, a Dr. Xavier Granados García por su ayuda y por todas las conversaciones que tuvimos en la antesala de su despacho, siempre ha existido un debate constante y animado al calor literal e inolvidable de los 30°C (independientemente de la época del año, por lo que me he sentido como en Cuba).

Tercero, al Consejo Superior de Investigaciones Científica por otorgarme la ayuda financiera necesaria para desarrollar mi tesis doctoral (No. de referencia JAEPRE-08-00508); sin la misma no se hubiesen obtenidos los resultados expuestos en la presente tesis.

Cuarto, al personal administrativo del Instituto y el Departamento: María Trinidad Palomera Laforga, Vicente Vives Ballano, Mariona Vázquez Palma, Piedad Sierra Vela, Susana Garelik Rojsen, Maria Montserrat Codorniu Castañé, Patricia Álvarez Cabrera, entre muchos otros.

Quinto, a Vassil Skumryev y su esposa Tzvetana Lazarova por su amistad.

Finalmente, a los amigos de ardua conversación que han pasado por mi despacho “sauna”: Oscar Gil García (alias el galego), Víctor Rodríguez Algaba (alias Huguito), Xavier Sintas Moles (alias Carmelo), y Antonio de Gonzalo Garnica (alias GimTony). También hay que adicionar como compañera adjunta al despacho a Roxana Valentina Vlad.

Quiero dar también mis agradecimientos psicodélicos, exotéricos, estelares y legendarios ¡con mucho cubaneo! a todos los amigos del Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona: siempre los tendré presentes!. Hay que incluir también a personas aledañas al instituto como las del Centro Nacional de Microelectrónica, la Facultad de Ciencias (Departamentos de Física y Química, UAB), la Escuela de Ingeniería (ETSE-UAB). Y aunque más lejano aun a los amigos de la UPC y UB.

Quiero agradecer especialmente por su amistad a: Noemí Alonso Quintas, Belén Saiz Güemes, Víctor Rouco Gómez, Juan Carlos González Rosillo, Nerea Murillo Cremaes, Nina Magali Carretero González, María José González Guerrero, Ester Carregal Romero, Nuria Alexandra Vázquez Mera & Jaime, James Zapata Correa, Jullieth Suarez Guevara, Ondrej Vlasin, César Díez Gil & Elisa Elizondo Sáez de Vicuña, Eva Samanes Pérez, Lidia Ferrer Tasies, Elena Rojas

Labanda, Regina Galceran Vercher, David Pesquera Herrero & Ekaterina Khestanova, Albert Queraltó López (alias Queraltón), Xavier Palmer Paricio (alias Palmero), Mariano Campo Quiles, Marta Gibert Gutiérrez, Anna Palau Masoliver, Elena Taboada Cabellos, Amable Bernabé Mateos, Bernat Bozzo Closas, Ana Esther Carrillo Fernández, Roberta Ceravola, Anna Crespi Revuelta, Diego Fernando Gutiérrez Yatacue (reombrado como Guillermo), Enrique Irisarri Jiménez (Kike), Elena Marchante Rodríguez, Judith Oró Solé, Neus Romà Buyreu, Maite Simón Sorbed, Carlos Baratey Ranz, Oriol Sabater Dalmau, José Manuel Rodríguez Martínez, Raül Ayala Cintas, Jessica Nava Avendaño, Angela Bejarano Villafuerte, Ana Milena Cruz Rodríguez, Stefania Sandoval Rojano, Laura Cabana Jiménez, Elisa Carezza, Pablo Cayado Llosa, María De la Mata Fernández, Paula Andrea Garcés Constain, Luis Eduardo Garzón Muñoz, Roger Guzmán Aluja, Elena Oleshkevich, Rafael Ortega Hernández, Jessica Padilla Pantoja, Marcos Paradinas Aranjuelo, Malte Schmidt, Marta Vilardell Navarro, Reza Zamani, Ana María López Periago, Evelyn Moreno Calvo, Cornelia Pop, Mar Tristany Soler, Joan Baptista Esquius Fuentes, Andrés Gomez Rodríguez, Francisco Javier Campos López, Alejandro Goñi, Elies Molins Grau, Ángel Pérez del Pino, Susagna Ricart Miró, Miquel Garriga Bacardí & María Isabel Alonso Carmona, Jordi Arbiol Cobos, Albert Calleja Lázaro, Nieves Casañ Pastor, María José Muñoz Martínez, Fermín Pérez, y Manolo. También a Anna Kirilenko, Marina Reithler Gorrochotegui, Janet Gastelum Valdéz, Carlos Javier Asunción Palop, Julián Lozano Rodríguez y José Miguel López Alloza.

Y para finalizar con broche de oro quiero agradecer a “la cubanidad”: Ángel Ruchel Salas Lopetegui, Darién García Nieves, Marién Ríos Díaz, Randy González Rodríguez, Melissa Mederos Vidal, Tomás López Solenzal, David Varona Arriba, Yoanny Domínguez Herrera & Yudileibis Fermoselle Herrera, Javier Puig Santos & Ana Lucía Prado Herrera, Jesús González Ferrer, Adria Aixa Martínez García, Bryan Zaldívar Montero & Chávely Prats, Ingrid Cabrera Puig, Eudar Batista Hernández, Otto Emiliano González Vázquez, Mildrey Sánchez Viera, Ovidio Peña Rodríguez, Yonder Berencén Ramírez, José Antonio Rodríguez Pérez, Yudenia Sánchez González & Juan Carlos, Noslen Suarez Roja, José Eduardo García García, Diego A. Ochoa Guerrero, Raiden Cobas Acosta & Susset Muñoz Pérez, Roberto Raúl Robaina Hernández, Adaris María López Marzo, Yamila García Martínez, y José Antonio Ibarra Fusté.

## Índice General

Contenido	página
Motivación.	xi
Objetivos.	xii
Resumen.	xiii
Abstract.	xv
Descripción de la tesis.	xvii
Capítulo 1. Introducción.	1
§ 1.1 Estructura cristalina y diagrama de fase del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Ordenamiento del oxígeno en súper-estructuras ortorrómbicas.	12
§ 1.2 Comportamiento anisotrópico de la superconductividad en el YBCO.	19
§ 1.3 Cristalización en películas delgadas.	20
§ 1.4 Procesado de YBCO en forma de cintas.	22
§ 1.5 Método de descomposición metal-orgánico. Deposición de soluciones químicas.	26
§ 1.6 Descomposición metal-orgánica empleando la ruta de los trifluoroacetatos para la obtención de películas de YBCO.	28
Referencias bibliográficas.	30
Capítulo 2. Materiales y métodos experimentales.	39
§ 2.1 Soluciones de $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .	40
§ 2.1.1 Solución precursora YBCO-TFA.	40
§ 2.1.2 Pirólisis de la solución precursora YBCO-TFA.	41
§ 2.1.3 Procesado térmico de la capa recién pirolizada YBCO-TFA: crecimiento y oxigenación.	42
§ 2.1.4 Otras formulaciones en las soluciones precursoras de YBCO y GdBCO.	44
§ 2.2 Solución de $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ .	46
§ 2.2.1 Solución precursora de $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ .	46
§ 2.2.2 Procesado térmico de pirólisis y crecimiento epitaxial de capas tampón.	46
§ 2.2.3 Estructura cristalina de $\text{CeO}_2$ .	47
§ 2.3 Características los sustratos utilizados.	48
§ 2.3.1 Características del sustrato $\text{LaAlO}_3$ .	48

§ 2.3.2	Características del sustrato $ZrO_2:Y$ .	49
§ 2.3.3	Limpieza y tratamiento térmico de la superficie del sustrato.	50
§ 2.4	Recubrimiento por rotación de disoluciones químicas.	50
§ 2.5	Difracción de rayos X con detectores: puntual y bidimensional.	51
§ 2.5.1	Difracción de rayos X convencional con detector puntual.	51
§ 2.5.2	Difracción de rayos X con detector bidimensional.	51
§ 2.6	Técnicas de microscopias.	53
§ 2.6.1	Microscopia óptica.	53
§ 2.6.2	Microscopia electrónica de barrido.	54
§ 2.6.3	Utilización de la técnica de haces de iones focalizados para la realización de cortes en capas de YBCO.	55
§ 2.6.4	Análisis por microscopia electrónica de transmisión.	56
§ 2.7	Medidas superconductoras por magnetometría de extracción.	56
§ 2.8	Medida de resistencia eléctrica in-situ.	58
	Referencias bibliográficas.	61
Capítulo 3. Nucleación y crecimiento en películas de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .		65
§ 3.1	Velocidad de crecimiento en películas de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ crecidas sobre sustratos de $LaAlO_3$ obtenidas a partir de la solución de trifluoracetatos.	73
§ 3.2	Velocidad de crecimiento en películas de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ crecidas sobre sustratos de $LaAlO_3$ obtenidas a partir de distintas soluciones: solución de trifluoracetatos con aditivo de plata y con bajo contenido de flúor.	83
§ 3.3	Velocidad de crecimiento en películas de $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ crecidas sobre $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2/YSZ$ obtenidas a partir de la solución de trifluoracetatos.	89
§ 3.4	Esquema general de velocidades de crecimiento en función de la temperatura.	95
§ 3.5	Conclusiones del capítulo.	98
	Referencias bibliográficas.	101
Capítulo 4. $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ : Oxigenación y difusión de $O_2$ .		105
§ 4.1	Evolución de la resistencia in-situ en películas de YBCO-TFA: cinética del proceso de oxigenación durante el tratamiento térmico.	107
§ 4.2	Estudio del proceso de oxigenación a partir de mediciones isotérmicas de resistencia in-situ para películas de YBCO/ $LaAlO_3$ preparadas a partir de diferentes soluciones de YBCO.	116
§ 4.3	Estudio del proceso de oxigenación para películas de GdBCO/ $LaAlO_3$	120

preparadas a partir de la solución GdBCO-TFA.	
§ 4.4 Resumen de la evolución de la resistencia eléctrica in-situ en función del tiempo total de procesado térmico durante las diferentes etapas.	122
§ 4.5 Difusión de oxígeno en películas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ preparadas a partir de la solución de YBCO-TFA.	123
§ 4.6 Conclusiones del capítulo.	143
Referencias bibliográficas.	145
Capítulo 5. Optimización de la densidad de corriente crítica en películas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crecidas sobre sustratos (001) $\text{LaAlO}_3$ .	149
§ 5.1 Evolución de las propiedades físicas en películas de YBCO-TFA: proceso de oxigenación mediante la modificación del tratamiento térmico. Caracterización superficial, estructural y magnética.	154
§ 5.2 Análisis de la estabilidad de las propiedades superconductoras respecto a distintos parámetros de procesado térmico.	171
§ 5.2.1 Efecto del tiempo de recocido $t_{\text{ann}}$ y la temperatura de recocido $T_{\text{ann}}$ .	172
§ 5.2.2 Efecto de la eliminación de la atmósfera húmeda durante el proceso de oxigenación de películas YBCO obtenidas a partir de la solución YBCO-TFA.	174
§ 5.2.3 Simplificación del procesado térmico 2: optimización del flujo de oxígeno y reducción del tiempo de crecimiento-sinterizado.	175
§ 5.2.4 Resumen de las propiedades superconductoras para distintas condiciones de procesado.	178
§ 5.3 Películas de $\text{YBCO}+(5\% \text{ Ag})/\text{LaAlO}_3$ obtenidas a partir de la solución de YBCO-TFA con aditivo de Ag-TFA.	179
§ 5.4 Conclusiones del capítulo.	183
Referencias bibliográficas.	186
Capítulo 6. Conclusiones generales.	191



## Motivación.

En la actualidad en el campo de la superconductividad de alta temperatura crítica la obtención de películas epitaxiales con altas densidades de corriente crítica  $J_c$  es de gran interés para su futura comercialización como conductores recubiertos. La arquitectura actual de las cintas superconductoras de segunda generación (conductores recubiertos) está basada en aislar químicamente al material superconductor de su soporte (es decir, del sustrato metálico texturado, ó no) mediante más de una capa tampón (que suele ser de diferentes materiales, sobre el que se crece el superconductor). La motivación primordial del presente trabajo ha sido generar un conocimiento básico sobre el crecimiento de películas epitaxiales de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  con altas prestaciones y de bajo coste obtenidas mediante un procesado del compuesto previamente depositado a través de usar el método de descomposición de soluciones químicas metal-orgánicas. Con este fin se emplearán conocimientos propios de la Ciencia de Materiales a partir de la caracterización estructural, superficial, magnética y de mediciones de resistencia eléctrica in-situ en función del tiempo de procesado durante las distintas etapas involucradas en el crecimiento y oxigenación de las películas ex-situ (esto es durante la nucleación, crecimiento epitaxial, sinterización y oxigenación). En particular, es de interés hacer experimentos de difusión en volumen con el objetivo de determinar cuál es la cinética del transporte de oxígeno atómico a través de las películas. Con el objetivo de maximizar el valor de  $J_c$  en películas biaxiales superconductoras es necesario alcanzar una concentración de huecos tal que el material se encuentre en estado de sobre dopaje en los planos  $CuO_2$ . Esto sólo se consigue mediante un proceso de oxigenación cuidadosamente estudiado. Por su parte, el estudio de los procesos de oxigenación durante los procesos de post-recocidos es un requisito indispensable para, mediante experimentos de difusión, se pueda conocer el tiempo aproximado en que el sistema alcanza el equilibrio termodinámico en relación al contenido de oxígeno en la estructura ortorrómbica del compuesto  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  cuando durante el proceso de oxigenación se hacen distintos cambios en la presión parcial de oxígeno. Adicionalmente, estos experimentos permitirían también determinar la dimensión lateral de los granos en las películas obtenidas mediante la ruta de los trifluoroacetatos. Este material superconductor es muy prometedor para aplicaciones de alta potencia, así como para la construcción de bobinas que generen elevados campos magnéticos. Actualmente, el empleo de los conductores recubiertos se encuentra en muchos sectores claves de la industria y la sociedad moderna, que van desde su utilización como cables superconductores para la transmisión de energía eléctrica hasta la industria pesada, aeronáutica, entre muchas otras.

## Objetivos.

Los objetivos de la presente tesis doctoral han sido los siguientes:

1. Obtener información sobre las etapas de nucleación, crecimiento, sinterización y oxigenación en películas delgadas epitaxiales de la fase superconductora  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .
2. Determinar la velocidad de crecimiento epitaxial mediante mediciones de resistencia eléctrica in-situ en películas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  en función de la temperatura de crecimiento bajo condiciones bien establecidas en los parámetros de procesado en películas recién pirolizadas obtenidas a partir de distintas soluciones precursoras metal-orgánicas.
3. Adquirir conocimiento sobre el proceso de oxigenación y su cinética en las películas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  crecidas a partir soluciones químicas metal-orgánicas usando la ruta de los trifluoroacetatos.
4. Estimar el tiempo de relajación en que se alcanza el equilibrio termodinámico en función de la temperatura de post-recocido en experimentos de difusión tanto para el proceso de entrada como de salida del oxígeno aplicando distintos cambios en la presión parcial de oxígeno.
5. Estimar, en promedio, la dimensión lateral  $L$  de los granos para la difusión en volumen de oxígeno atómico en películas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  / $\text{LaAlO}_3$  obtenidas por la ruta TFA.
6. Optimizar el procesado térmico para obtener elevados valores de densidad de corriente crítica en películas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  depositadas sobre monocristales de  $\text{LaAlO}_3$  y obtenidas a partir con soluciones de trifluoroacetatos sin y con aditivo de Ag.
7. Comprender la relación entre la densidad de corriente crítica en las películas optimizadas y su contenido de oxígeno.

## Resumen.

En la presente tesis doctoral se analizaron de forma in-situ las etapas de nucleación, crecimiento y oxigenación en películas delgadas de las fases superconductoras  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sobre monocristales (001) de  $\text{LaAlO}_3$  o  $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2/\text{ZrO}_2:\text{Y}$  a partir de distintas soluciones químicas metal-orgánicas de trifluoroacetatos (TFA). Mediante medidas de resistencia eléctrica in-situ en función de la temperatura  $T$  y del tiempo total  $t_{\text{total}}$  de procesamiento térmico  $R(T, t_{\text{total}})$  se evaluó y se obtuvo información sobre los procesos de nucleación, crecimiento epitaxial, sinterización y oxigenación en estos materiales. Con el empleo de esta técnica se realizaron asimismo experimentos de difusión de oxígeno para determinar la dimensión lateral de los granos considerando la difusión en volumen con activación térmica. Por último, se determinaron también las propiedades superconductoras de las películas crecidas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ; las mismas son fuertemente dependientes del proceso de oxigenación. Teniendo en cuenta esto último, se consiguió maximizar los valores de la densidad de corriente crítica  $J_c$  mediante el control de los parámetros de procesamiento térmico para películas obtenidas a partir de soluciones de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -TFA sin y con aditivo de Ag.

Las mediciones de resistencia in-situ en función del tiempo de procesamiento permitieron evaluar la cinética del proceso de crecimiento y oxigenación; esto la convierte en una herramienta útil para este tipo de estudio. Se estimaron los tiempos típicos de las etapas de nucleación, crecimiento, sinterización y oxigenación en películas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  obtenidas a partir de una solución  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -TFA depositadas sobre sustratos monocristalinos de  $\text{LaAlO}_3$ . En particular, se determinó la velocidad de crecimiento  $G$  en función de la temperatura de crecimiento. Se concluyó que existe un tiempo de incubación para el inicio de la formación de la película epitaxial que decrece fuertemente con el aumento de la temperatura; por el contrario,  $G$  se incrementa con la misma. Estos estudios también se realizaron en capas epitaxiales crecidas a partir de soluciones de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -TFA con 5% Ag y  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  preparado a partir de precursores metal-orgánicos con bajo contenido de flúor. Se concluye que la adición de Ag aumenta la difusión atómica y con ello la velocidad de crecimiento de las capas.

Por otro lado, en las películas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  mediante mediciones de resistencia in-situ en función del tiempo de procesamiento se estudiaron y determinaron también los tiempos de difusión de oxígeno en función de la temperatura entre 400 y 810°C durante el proceso de post-oxigenación. Se determinó la energía de activación ( $E_{\text{act}} = 0.04$  eV) del proceso para cuando se cambia la presión parcial de oxígeno  $P(\text{O}_2)$  de 1.0 atm a  $2 \times 10^{-4}$  atm. Para un cambio de la presión parcial de oxígeno  $P(\text{O}_2)$  de 1.0 atm a 0.1 atm se obtuvo una energía de activación  $E_{\text{act}}$  de 1.09 eV en el rango de

temperatura entre 410 y 460°C; este resultado es consistente con el reportado previamente para capas  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  crecidas por epitaxia en fase líquida y pulverización catódica. Quedó demostrado que si el cambio en la presión parcial de oxígeno es lo suficientemente elevado, a más baja temperatura, la resistencia eléctrica para la difusión de entrada y salida de oxígeno es asimétrica, lo cual probablemente en la difusión de entrada se debe a que la superficie de los granos actúa como un cortocircuito al oxigenarse más rápidamente. Por ello concluimos que son más fiables las medidas de difusión de oxígeno realizadas a partir del proceso de salida de oxígeno. A temperaturas suficientemente bajas hemos mostrado que la cinética de oxigenación se encuentra limitada por barreras superficiales probablemente asociadas a la disociación de moléculas de oxígeno.

Por último, se estudió también la optimización del proceso de oxigenación en películas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{LaAlO}_3$  en las cuales se pretende maximizar la densidad de corriente crítica. Entre los resultados obtenidos podemos destacar que mediante la selección de procesos de oxigenación se pueden obtener películas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  en el estado sobre-dopado con una elevada homogeneidad y altas corrientes críticas. En concreto, se optimizó el proceso de oxigenación para películas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{LaAlO}_3$  e  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}+(5\% \text{ Ag})/\text{LaAlO}_3$  obteniéndose valores de  $J_c$  a 77.2 K de 5 MA/cm<sup>2</sup>. Estimamos que dichas películas se encuentran en el estado sobre-dopado con una concentración de portadores  $p \approx 0.178$ . El estudio realizado nos ha permitido reducir el tiempo total de los procesos de crecimiento-oxigenación en ~ 50 % respecto el proceso que se utilizaba actualmente, lo cual es muy interesante desde el punto de vista de la obtención y procesado industrial de estos materiales.

## Abstract.

In this thesis, we have studied the nucleation, growth, sintering and oxygenation stages of epitaxial  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  superconducting thin films deposited on (001)  $\text{LaAlO}_3$  and heteroepitaxial (001)  $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2/\text{ZrO}_2:\text{Y}$  single substrates, using a chemical solution deposition (CSD) process. Different metal-organic trifluoroacetate-based (TFA) chemical precursor solutions were used in this study. The main purpose was to investigate the capabilities of an in-situ electrical resistance measurement equipment to evaluate the process stages mentioned above, by tuning the processing temperature and time. Also, oxygen diffusion experiments were performed using the same in-situ resistance technique which allowed us to estimate the superconducting lateral grain size considering a thermal activated bulk diffusion model. We could optimize the superconducting properties of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  epitaxial thin films and demonstrate that they strongly depend on the oxygenation degree attained. High critical current density values were achieved through a precise control of thermal and processing parameters for  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin films grown by trifluoroacetates chemical precursor solutions with and without Ag addition.

The in-situ electrical resistance measurements as function of the processing time allowed the evaluation of the growth and oxygenation kinetics; hence, we could demonstrate the uniqueness of this tool in studying this kind of processes. Typical times of nucleation, growth, sintering and oxygenation stages were estimated and in particular, we were able to determine the growth rate  $G$  as function of the growth temperature for the different solution precursors investigated. We conclude that there is an incubation time to initiate the formation of the epitaxial film that strongly decreases with the temperature rise; however,  $G$  increases by increasing temperature. These studies were also performed on epitaxial  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  films grown from trifluoroacetate solutions having a 5 % wt of Ag addition and with low-fluorine  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  precursor solutions. We conclude that Ag addition promotes atomic diffusion thereby inducing an increase of the films growth rate.

Isothermal electrical resistance measurements were also carried out in epitaxial  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  films in a temperature interval between 400 and 810°C in order to obtain the oxygen diffusion time during a post-oxygenation annealing process. An activation energy  $E_{\text{act}}$  of 0.04 eV was estimated for this process for a change of the oxygen partial pressure  $P(\text{O}_2)$  from 1.0 atm to  $2 \times 10^{-4}$  atm. In the temperature range between 410 and 460°C an activation energy  $E_{\text{act}}$  of 1.09 eV was estimated. The latter is consistent with the previous reported data for epitaxial  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  films grown by liquid phase epitaxy and sputtering techniques. We have demonstrated that if the change in oxygen partial pressure is high enough at lower temperatures, non-symmetric electrical resistance curves for oxygen uptake and release diffusion processes are obtained; suggesting that the grain

surfaces act as short-circuit paths in the uptake oxygen process. Therefore, we conclude that the measurements performed during oxygen release diffusion process are more reliable. It is also shown that at low enough temperatures, the oxygenation kinetics is probably limited by surface barriers associated with the dissociation of oxygen molecules.

The oxygenation process was also optimized for  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{LaAlO}_3$  thin films in order to maximize the critical current density. It is found that by properly choosing the oxygenation conditions one can obtain highly homogeneous over-doped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  films with high critical current values.  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{LaAlO}_3$  and  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}+(5\% \text{wt Ag})/\text{LaAlO}_3$  samples showed  $J_c$  values at 77.2 K of 5 MA/cm<sup>2</sup>. The hole concentration  $p$  estimated for such over-doped films were around 0.178. Overall, the study carried out allowed us to reduce the total processing time (including growth and oxygenation) by ~ 50 % with respect to the former synthesis process used, which is very appealing from the point of view of industrial processing of these materials.

## Descripción de la tesis.

La presente tesis ha sido organizada como sigue. En el capítulo 1, *Introducción*, se presenta una descripción general de los materiales superconductores tipo II de alta temperatura crítica, así como de los hilos y cintas superconductoras que se producen comercialmente, se describe la estructura cristalina de la fase superconductora  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (YBCO), su ordenamiento atómico, y diagrama de fase, cristalización en películas delgadas, método de descomposición metal-orgánico y la deposición de soluciones químicas. En este capítulo se describen y resumen los requisitos y propiedades físicas que deben presentar películas superconductoras epitaxiales de este material para que presente buenas propiedades superconductoras. En el capítulo 2, *Materiales y métodos experimentales*, se describe la preparación de soluciones químicas metal-orgánicas partir de las cuales se obtuvieron películas de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , así como los sustratos, los métodos de recubrimiento y los tratamientos térmicos empleados. En este capítulo se describen también las técnicas experimentales empleadas para su caracterización estructural, magnética y la metodología que se utilizó para hacer las medidas de resistencia eléctrica in-situ en función de la temperatura y el tiempo total de procesado. En el capítulo 3, *Nucleación y crecimiento en películas de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$* , se presentan y discuten los resultados experimentales obtenidos sobre la estimación de la velocidad de crecimiento epitaxial en función de la temperatura de crecimiento a partir de medidas de resistencia eléctrica in-situ durante el crecimiento alta temperatura para películas de YBCO obtenidas a partir de diferentes soluciones precursoras metal-orgánicas depositadas sobre sustratos de  $LaAlO_3$  y  $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ . En el capítulo 4,  *$YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ : oxigenación y difusión de  $O_2$* , se presentan y discuten los resultados experimentales obtenidos sobre la evolución de la resistencia in-situ y la cinética del proceso de oxigenación en películas de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Al final de éste capítulo se presentan los experimentos de difusión química en películas de YBCO/ $LaAlO_3$  así como la estimación de la dimensión lateral promedio de los granos. En el capítulo 5, *Optimización de la densidad de corriente crítica en películas de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  crecidas sobre sustratos (001) de  $LaAlO_3$* , se presentan y discuten los resultados obtenidos sobre la maximización de la densidad de corriente crítica en función de distintos parámetros de procesado. Al final de cada capítulo se dan las conclusiones del mismo y se enumeran las referencias bibliográficas utilizadas. Por último, en capítulo 6 se dan las conclusiones generales.



# Capítulo 1      Introducción.

La tecnología de los materiales superconductores de tipo II de alta temperatura crítica es actualmente una tecnología emergente que ha comenzado a ser competitiva. A pesar de que la temperatura crítica  $T_c$  no es cercana a temperatura ambiente, la tecnología actual de criogenia se halla suficientemente desarrollada como para que en aplicaciones donde se requieren corrientes altas o campos magnéticos grandes sea favorable emplearlos. Es importante decir que el factor limitante para su utilización en aplicaciones de ultra alto campo magnético radica en el valor de su densidad de corriente crítica y no en su temperatura crítica. Los materiales superconductores (SC) se consideran de alta temperatura crítica cuando  $40 \text{ K} \leq T_c \leq 140 \text{ K}$  y de baja  $T_c$  si  $T_c < 40 \text{ K}$ .

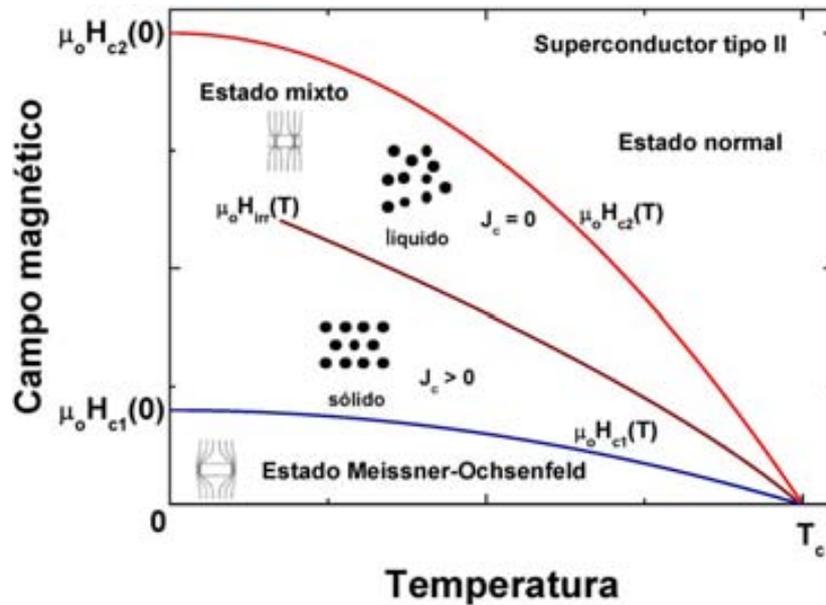
Según la teoría fenomenológica de Ginzburg-Landau los superconductores de tipo II son aquellos que cumplen la relación:

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

donde  $\lambda$  se conoce como longitud de penetración de London y  $\xi$  es la longitud de coherencia, mientras que para los superconductores de tipo I se tiene un  $\kappa \leq 1/\sqrt{2}$ . Los superconductores tipo I sólo presentan el estado Meissner-Ochsenfeld para campos magnéticos  $H$  inferiores al campo crítico  $H_c$  ya que para  $H \geq H_c$  el material transita al estado normal. Los superconductores tipo I son usualmente elementos o aleaciones metálicas cuyos valores de  $H_c$  oscilan entre 0.01 y 0.10 T (es decir, son relativamente bajos).

En la fig. 1.1 se ilustra el diagrama magnético de  $\mu_0 H$  en función temperatura  $T$  para superconductores de tipo II. A la *temperatura crítica*  $T_c$  el material transita del estado superconductor al normal (y viceversa). Este tipo de superconductor puede encontrarse en los estados Meissner-Ochsenfeld, mixto (también conocido como fase Shubnikov) y normal. La magnitud  $\mu_0 H_{c1}(T)$  es el llamado *campo crítico inferior* y no es más que la densidad de flujo que delimita al estado Meissner-Ochsenfeld del estado mixto. Por su parte,  $\mu_0 H_{c2}(T)$ , que es designado como *campo crítico superior*, delimita el estado mixto del normal. Entre  $\mu_0 H_{c1}(T)$  y  $\mu_0 H_{c2}(T)$  se encuentra la línea  $\mu_0 H_{irr}(T)$  conocida como de irreversibilidad que es relevante para las aplicaciones prácticas del material. Cuando el material atraviesa las líneas  $\mu_0 H_{c1}(T)$  y  $\mu_0 H_{c2}(T)$  experimenta una transición termodinámica de fase de segundo orden. Otra magnitud de principal importancia es la *densidad de corriente crítica*  $J_c$  que no es más que la corriente por unidad de área trasversal que puede circular a través del material superconductor sin que se disipe energía eléctrica. Como se

conoce, si  $J \leq J_c$  la resistencia eléctrica del material es estrictamente cero mientras que para  $J > J_c$  este tiene una resistencia finita (aunque mucho menor que la que presentan los conductores metálicos convencionales como el cobre).



**Fig. 1.1.** Diagrama magnético de  $\mu_0 H$  en función temperatura  $T$  para superconductores de tipo II. En el mismo se muestran los tres estados en que puede encontrarse el material: el Meissner-Ochsenfeld, el mixto (también conocido como fase Shubnikov), y el normal.  $\mu_0 H_{c1}(T)$  y  $\mu_0 H_{c2}(T)$  representan el *campo crítico inferior y superior* que delimita a los estados Meissner-Ochsenfeld del estado mixto y el estado mixto del normal, respectivamente.  $\mu_0 H_{irr}(T)$  representa la línea de irreversibilidad. Si el material atraviesa las líneas  $\mu_0 H_{c1}(T)$  y  $\mu_0 H_{c2}(T)$  experimenta una transición de fase de segundo orden.

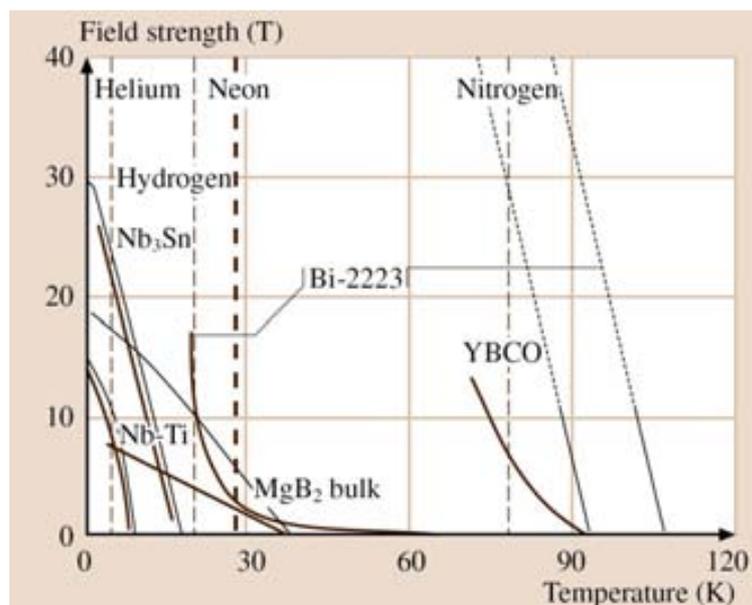
La característica distintiva del estado Meissner-Ochsenfeld es que el material se comporta como un diamagnético perfecto, esto es, presenta una susceptibilidad magnética  $\chi = -1$ . Por tanto, cuando para  $T < T_c$  se aplica un campo magnético  $H < H_{c1}(T)$ , el campo magnético no penetrará en el material. Lo que en la práctica ocurre es que en un espesor  $\lambda$ , medido a partir de la superficie del material, la densidad de flujo magnética decrece exponencialmente ya que la corriente de apantallamiento que se induce genera una magnetización  $M$  en el interior del material con sentido contrario al campo aplicado. Luego, en el interior del material  $B = 0$ . Es importante señalar que si el material está en estado Meissner-Ochsenfeld por el interior del mismo no puede circular una corriente eléctrica de transporte. Además, en el estado Meissner-Ochsenfeld el superconductor

levitará cuando interactúe con un imán permanente lo que constituye la base de los sistemas de levitación desarrollados para aplicaciones tan importantes como los trenes Maglev de alta velocidad (que alcanzan velocidades de hasta 580 km/h).

Desde el punto de vista aplicado, el estado mixto, que es el comprendido en la región entre  $\mu_0 H_{c1}(T)$  y  $\mu_0 H_{c2}(T)$ , es el de mayor interés. En este estado coexisten zonas en estado superconductor y normal. Éste se distingue porque la densidad de flujo magnética penetra en el interior del material de forma discreta y cuantizada en forma de *vórtices*. Los vórtices son entes físicos formados por un núcleo en estado normal y unas corrientes circulantes alrededor que generan una densidad de flujo  $\Phi_0$ , un cuanto de flujo magnético de valor  $\Phi_0 \approx 2.07 \times 10^{-15}$  Wb. Por tanto, donde se forman los vórtices, la superconductividad se destruye localmente y aquella región pasa al estado normal. En los superconductores macizos los vórtices muestran una geometría cilíndrica con radio  $\xi$  y tienen asociados súper-corrientes. Como ya se mencionó, la penetración de un campo magnético externo en materiales superconductores viene acompañada de corrientes circulares que decaen exponencialmente en el espesor  $\lambda$ . Por lo tanto, las súper-corrientes asociadas a los vórtices decaen exponencialmente desde  $\xi$  hasta  $\lambda$  en la región que presenta estado superconductor. Debido a esto, tanto  $\xi$  como  $\lambda$  son dos parámetros fundamentales que caracterizan a los materiales superconductores. Por último, es importante decir que en los superconductores policristalinos las fronteras de grano son zonas de superconductividad débil a través de las cuales un campo magnético externo penetra fácilmente en el material.

En los superconductores monocristalinos macizos la baja densidad de defectos cristalinos permite que los vórtices penetren desde la superficie hasta el centro del cristal. Si el campo magnético  $H$  aumenta, la densidad de vórtices también aumentará debido a lo cual se forma un arreglo de líneas de flujo (o de vórtices), conocido como *red de Abrikosov*. Si no hay centros de anclaje para los vórtices en el material los vórtices más cercanos formarán un arreglo de triángulos equiláteros que se denomina red perfecta de Abrikosov. Sin embargo, en la medida que aparezcan centros de anclaje, tales como impurezas y otros defectos microestructurales, la geometría de la red de Abrikosov se aleja de la ideal, dando lugar a un “estado crítico” donde la densidad de vórtices disminuye desde las fronteras hacia el centro de la muestra. La red de Abrikosov sólo se forma si el material preserva la rigidez de la red de vórtices; este estado se conoce como *estado sólido de vórtices*, y queda comprendido en la región entre  $\mu_0 H_{c1}(T)$  y  $\mu_0 H_{irr}(T)$ . El estado sólido de vórtices es la región del diagrama de fase magnético en que la corriente eléctrica puede circular en el material sin disipación (ver la fig. 1.1). Los vórtices penetran desde la superficie hacia el interior del material hasta que el sistema minimiza su energía libre de Gibbs. La energía va a depender de la

temperatura y del campo magnético que se aplica al material. Los vórtices se anclan en sitios que presentan un mínimo energético, como por ejemplo defectos microestructurales. A altas temperaturas, los vórtices se desanclan moviéndose libremente en el material. Este estado se conoce como *estado líquido de vórtices* que se encuentra entre  $\mu_0 H_{irr}(T)$  y  $\mu_0 H_{c2}(T)$  [señalado en la fig. 1.1]. En estas condiciones  $J_c = 0$ , y los vórtices se mueven libremente en el material con lo cual se disipa energía eléctrica. La línea de irreversibilidad  $\mu_0 H_{irr}(T)$  separa las regiones de estado sólido ( $J_c \neq 0$ ) y líquido de vórtices ( $J_c = 0$ ) y su localización en el diagrama de fases magnético depende de características intrínsecas del material como por ejemplo su  $T_c$ , anisotropía, y de parámetros extrínsecos ligados a su microestructura que a la vez depende del proceso de obtención. Específicamente, en el material es necesario que los centros de anclaje de vórtices (de los defectos) existentes sean eficientes para limitar el movimiento de los vórtices; y esto implica que se aumenta la  $J_c$ . La fig. 1.2 muestra las líneas de irreversibilidad de varios materiales superconductores de tipo II tanto de baja como de alta temperatura crítica; obsérvese que el  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (YBCO) presenta una línea de irreversibilidad a temperaturas más altas con elevados valores de campo magnético  $\mu_0 H$  (a pesar de que su  $T_c$  es menor que la de Bi-2223, por ejemplo). Ello es debido esencialmente a que tiene una menor anisotropía. Esto explica porque cuando  $J_c(H,T)$  mejora también mejora  $\mu_0 H_{irr}(T)$ , lo que constituye la razón principal para optimizar las propiedades superconductoras en este material.



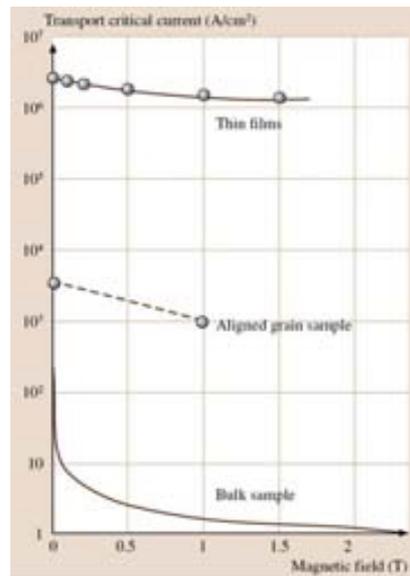
**Fig. 1.2.** Diagrama de densidad de flujo de campo magnético  $\mu_0 H$  en función de la temperatura para materiales superconductores tipo II tanto de alta como de baja  $T_c$ . El segundo campo crítico  $\mu_0 H_{c2}(T)$  se traza con líneas delgadas mientras la línea de irreversibilidad  $\mu_0 H_{irr}(T)$  se dibuja con

líneas gruesas. Para el caso de los cupratos,  $\mu_0 H_{\text{irr}}(T)$  corresponde a la orientación de  $\mu_0 H$  perpendicular a los planos  $\text{CuO}_2$ .

Los materiales superconductores tipo II pueden conducir la corriente eléctrica sólo cuando hay cierto gradiente en la densidad de vórtices, definido por la ecuación de Maxwell:  $\nabla \times \vec{\mathbf{B}} = \mu_0 \vec{\mathbf{J}}$  [1]. Este gradiente sólo resulta del anclaje de los vórtices en los defectos microestructurales o centros de anclaje del material. Los pozos de potenciales en los que se anclan los vórtices se debilitan con el aumento de la temperatura  $T$  y del campo magnético  $H$  aplicado, que es lo que produce la disminución de  $J_c(T,H)$ . El anclaje del flujo de campo magnético está determinado por las perturbaciones espaciales en la energía libre de las líneas de vórtices lo que resulta en una interacción local del núcleo, que está en estado normal, con las corrientes de apantallamiento [1]. Por su parte, una corriente eléctrica de transporte interacciona con los vórtices ejerciendo una fuerza de Lorentz  $\vec{\mathbf{F}}_L = \vec{\mathbf{J}} \times \vec{\mathbf{B}}$ , lo que puede desanclarlos. Por lo tanto, la densidad de corriente crítica  $J_c(T,H)$  queda determinada por el balance entre la fuerza de anclaje y de Lorentz,  $\vec{\mathbf{F}}_p = \vec{\mathbf{F}}_L$ , donde  $F_p$  es la fuerza de anclaje resultante de todos los centros de anclaje en el material. La fuerza de anclaje resultante no es más que la suma de fuerzas de anclaje en el volumen de todos los defectos de anclaje (microestructurales) en su interacción fuerte con la red de líneas de flujo (vórtices). Idealmente, si un superconductor tipo II se encuentra en la región de  $\mu_0 H(T)$  entre  $\mu_0 H_{c1}(T)$  y  $\mu_0 H_{\text{irr}}(T)$  puede transportar, sin disipar energía eléctrica, una densidad de corriente  $J$  menor que  $J_c$ . En esta región, que corresponde al estado mixto, cuando  $J > J_c$  la disipación de energía eléctrica en el superconductor queda gobernada por el desplazamiento o flujo de los vórtices debido a la fuerza de Lorentz (que en inglés es referido como “vortex-flow state”). Los fenómenos antes descritos conllevan a que cuando se sintetiza el material se produzca la estructura de defectos que maximice  $J_c$ . El estudio de la dinámica y anclaje de los vórtices ha sido objeto de muchos trabajos en el campo de la superconductividad; su conocimiento es trascendente para mejorar las propiedades superconductoras en los superconductores de alta temperatura crítica [2, 3].

En los materiales superconductores policristalinos se pueden mejorar las propiedades superconductoras con el aumento del grado de textura cristalográfica; en particular, mejorando la conexión biaxial entre todos los granos del material, promoviendo una única orientación cristalina donde la corriente de transporte fluya paralela a los planos  $a$ - $b$ . Con ello se consigue reducir el ángulo entre las fronteras de grano en todo su volumen. La fig. 1.3 ilustra cómo depende la densidad de corriente crítica  $J_c$  en función del campo magnético  $\mu_0 H$  aplicado [o sea,  $J_c(\mu_0 H)$ ] para tres tipos de muestras superconductoras de YBCO, a saber: una cerámica maciza policristalina

(indicada como “bulk sample”), una cerámica maciza texturada biaxialmente (indicada como “aligned grain sample”), y una película delgada texturada biaxialmente (indicada como “thin film”). Una muestra cerámica policristalina maciza obtenida por sinterización no presenta orientación preferencial de los ejes cristalinos de la fase superconductor y, por lo tanto, presentará valores relativamente bajos de  $J_c$  que decaerán rápidamente con el aumento de la densidad de flujo de campo magnético. El bajo valor de  $J_c$  que presentan estos materiales se atribuye a que las fronteras entre granos adyacentes, que son regiones con una elevada densidad de defectos cristalinos, se comportan localmente como uniones “débiles” de Josephson (esto es, SC/aislante/SC). Estos materiales suelen modelarse como un arreglo de uniones Josephson en paralelo que presentan “efecto Josephson” [4]. La dependencia de  $J_c(B)$  de una unión Josephson sigue una curva análoga a un patrón de difracción de Fraunhofer [4]. Si se superponen los patrones de Fraunhofer correspondientes a un sistema de uniones “débiles” en paralelo con distintas áreas efectivas, la dependencia que resulta es una curva como la que aparece en la fig. 1.3 para la muestra masiva no texturada. El aumento progresivo de la textura del material en estos materiales viene acompañado de una mejora en  $J_c$ , lo que resulta del carácter anisotrópico de la conducción en estos materiales; como se conoce, la conductividad eléctrica según la dirección paralela al plano  $a$ - $b$  es 3 órdenes superior que en la dirección del eje  $c$ . Uno de los métodos empleados para crecer cerámicas superconductoras policristalinas texturadas es el llamado “crecimiento texturado desde el fundido a partir de una semilla” (en inglés “YBCO melt textured growth by seed” y su acrónimo es MTG). Mediante el mismo se consigue incrementar  $J_c(B)$  en dos a tres órdenes de magnitud con respecto a las cerámicas sinterizadas por el método convencional. Si se introducen centros de anclaje para los vórtices en el interior del material se puede aumentar en otro orden de magnitud el valor de  $J_c$ . Sin embargo, los mejores valores de  $J_c$  reportados hasta el momento se han obtenido en películas delgadas o recubrimientos superconductores [5], ya que para ambos sistemas se consigue la mejor orientación relativa de los ejes  $a$ ,  $b$ , y  $c$  entre todos los granos. Como muestra la fig. 1.3 en películas delgadas se obtienen valores de  $J_c$  por encima  $1 \text{ MA/cm}^2$  hasta  $B \approx 1.5 \text{ T}$ . Esto es lo que ha hecho que los superconductores cerámicos sean competitivos para aplicaciones de potencia respecto a los materiales conductores tradicionales. En los últimos años se ha realizado un esfuerzo muy grande para aún aumentar más las densidades de corriente crítica de las películas delgadas a través de controlar su microestructura introduciéndole nanopartículas y valores  $> 2 \text{ MA/cm}^2$  a  $1.5 \text{ T}$  han sido reportados [6, 7].



**Fig. 1.3.** Densidad de corriente crítica  $J_c$  a 4.2 K en función del campo magnético aplicado  $\mu_0 H$  en cerámicas superconductoras de YBCO para cerámicas macizas policristalinas (indicado como “bulk sample”), cerámicas macizas texturadas según el eje  $c$  (indicado como “aligned grain sample”), y películas delgadas texturadas biaxialmente (indicado como “thin film”). Tomado de Ficher *et al.* [8].

En la actualidad existen muchos materiales superconductores, sin embargo, de todos ellos sólo 6 han sido comercializados en forma de hilos y cintas superconductoras; dentro de ellos, tenemos tanto fases superconductoras de baja como de alta temperatura crítica  $T_c$ . En las figs. 1.4(a) - (f) aparece una vista de la sección transversal de los hilos y cintas que más se emplean. Los materiales superconductores tipo II de baja  $T_c$  que se emplean son las aleaciones metálicas Nb-Ti, Nb<sub>3</sub>Sn y MgB<sub>2</sub> [figs. 1.4(a), (b) y (c), respectivamente], mientras que los de alta  $T_c$  son las fases cerámicas son Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+δ</sub> (Bi2212), Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10+δ</sub> (Bi2223), y REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> (con RE = Y, Dy, entre otras; REBCO). Los hilos cuya sección transversal aparece representada en las figs. 1.4(a), (b) y (c) suelen referirse como hilos superconductores de baja  $T_c$  y sus matrices suelen ser de Cu (aunque en algunos casos se ha empleado también matriz de bronce).

Dentro de los hilos y cintas superconductoras de alta  $T_c$  se tiene dos generaciones. Los de *primera* generación son los que se muestran en las figs. 1.4(d) y (e), mientras que la fig. 1.4(f) muestra los de *segunda generación*. La densidad de corriente crítica de los hilos y cintas superconductoras de primera generación son más bajas que los de segunda generación. Estos dos tipos de tecnología proporcionan a los superconductores cierto grado de flexibilidad, lo cual es una característica determinante para su utilización práctica; esto último es más importante aún para los

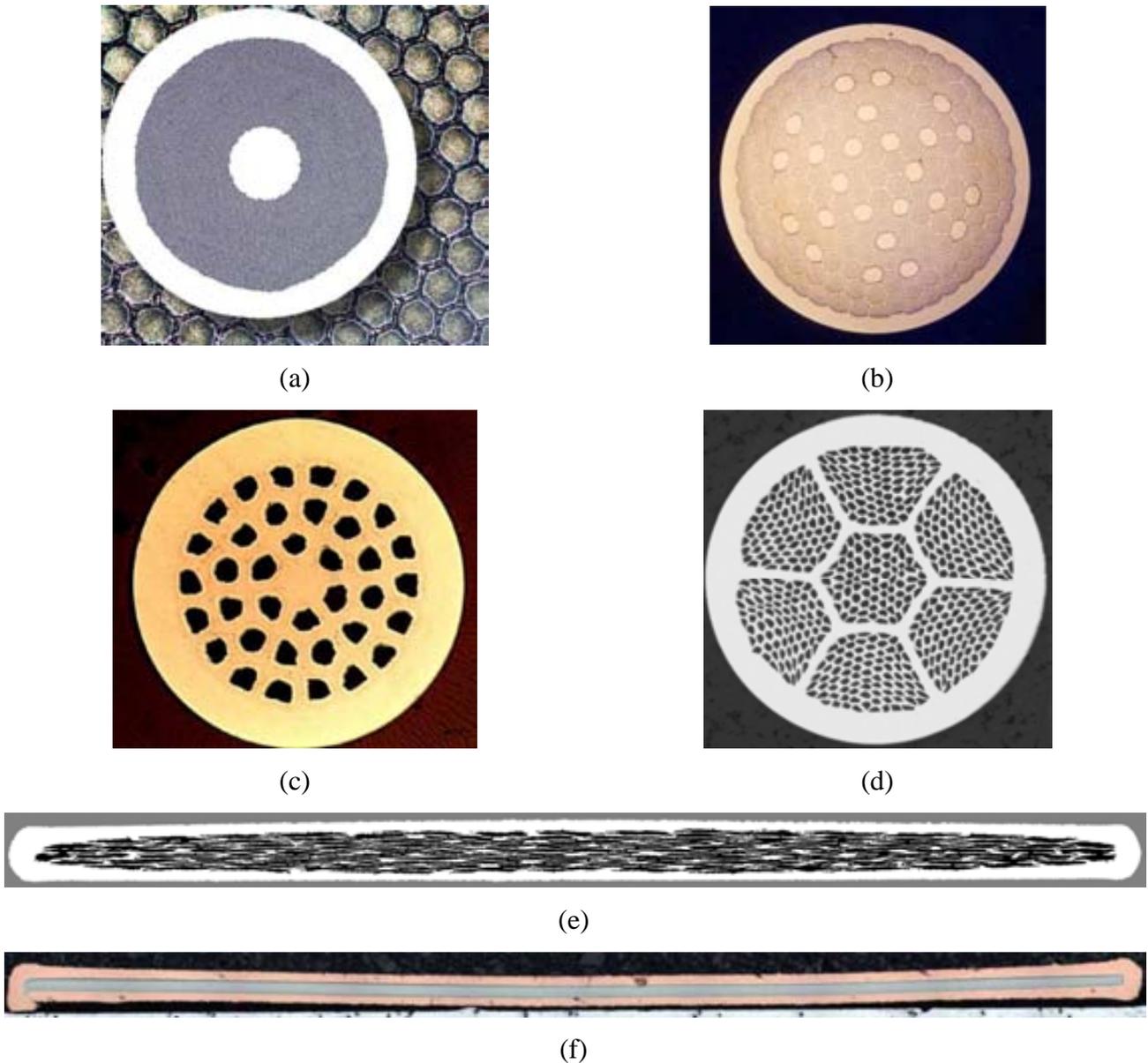
superconductores cerámicos de alta  $T_c$  como Bi2212, Bi2223 y REBCO. Las cintas de segunda generación son conductores recubiertos (en inglés, “coated conductors”) ya que están basados en cerámicas de tipo  $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (con RE = Y, Dy, entre otras; REBCO) con arquitecturas multicapas por lo que solo pueden ser obtenidos en forma de cinta. Un conductor recubierto no es más que cinta metálica que, tomada como soporte o sustrato, se recubre con una película superconductora texturada según y fuera del plano (esto es, con granos orientados entre sí biaxialmente).

Para fabricar los hilos y cintas superconductoras de alta  $T_c$  de primera generación se emplea el llamado método “*de polvo en tubo*” (en inglés, “power in tube” con acrónimo PIT) [9]. En este caso, los granos superconductores quedan orientados según el eje cristalográfico  $c$  ya sea según la dirección radial del hilo o perpendicular a la cara ancha de la cinta. Estos hilos y cintas pueden ser monofilamento o multifilamento. Los granos del material superconductor quedan orientados según el eje  $c$  en una matriz de Ag [figs. 1.4(d) y (e)]. Sin embargo, en principio no existe una textura apreciable en las direcciones cristalográficas  $a$  y  $b$  como en las cintas superconductoras de alta  $T_c$  de segunda generación.

En la fig. 1.4(f) aparece una vista en sección transversal de las cintas superconductoras de alta  $T_c$  de segunda generación. Estas son generalmente cintas multicapas basadas en películas delgadas biaxiales de YBCO depositadas sobre películas tampón epitaxiales y previamente crecidas en un sustrato metálico (texturado o no). Las películas tampón epitaxiales favorecen el crecimiento epitaxial de la película superconductora. Este tipo de conductor recubierto es, como regla, monocristalino, lo que es equivalente a fabricar un monocristal de material superconductor de varios metros de longitud [10]. Los mismos suelen presentar excelentes propiedades físicas para aplicaciones de potencia, tales como transmisión de energía eléctrica y construcción de bobinas superconductoras, entre otras, porque pueden conducir una elevada densidad de corriente eléctrica y muestran una elevada línea de irreversibilidad por lo que pueden ser utilizados en el diseño y construcción de bobinas superconductoras para generar altos campos magnéticos.

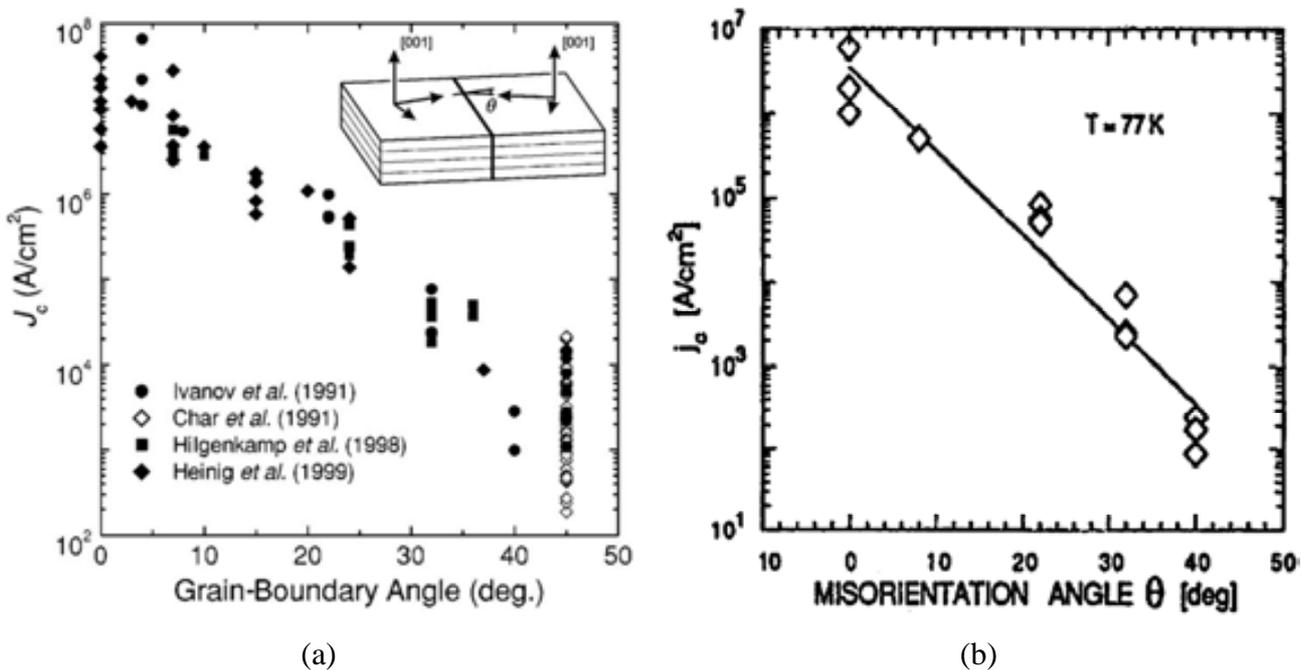
Como parte del desarrollo de la tecnología de fabricación de películas superconductoras tipo II basados en YBCO se ha estudiado cómo depende la densidad de corriente crítica  $J_c(B = 0 \text{ T})$  con el ángulo de desorientación  $\theta$  en el plano  $a$ - $b$  para juntas bicristalinas formadas por granos adyacentes de YBCO mutuamente orientados según la dirección [001]. El gráfico que aparece insertado en la fig. 1.5(a) representa esquemáticamente ésta situación. Las figs. 1.5(a) y (b), muestran la dependencia de  $J_c$  en función del ángulo de desorientación  $\theta$  a 4.2 y 77 K,

respectivamente [11]. Estos ilustran claramente porqué es tan importante que en las películas de YBCO que se pretenden utilizar para la fabricación de conductores recubiertos, el ángulo  $\theta$  entre granos adyacentes debe ser pequeño. Esto es, inferior a  $4^\circ$ . Este es un criterio importante para evaluar si el grado de textura alcanzado después del proceso de oxigenación, y por lo tanto en la calidad de la película crecida, ha sido satisfactorio.



**Fig. 1.4.** Vista en sección transversal de los hilos y cintas superconductoras que se han desarrollado comercialmente. Estos están basados en distintos materiales superconductores tanto de baja como de alta  $T_c$ . Hilos multifilamento de baja  $T_c$  de: (a) Nb-Ti en matriz de Cu. En este caso se adicionan “barreras” de Nb alrededor de cada filamento de Nb-Ti para impedir la reacción Cu-Ti con la zona inter-filamento de Cu. La imagen de fondo en la figura es una ampliación de la zona de los

filamentos con diámetro de 6  $\mu\text{m}$ ; (b)  $\text{Nb}_3\text{Sn}$  en matriz de Cu con “barreras” de Ta; (c)  $\text{MgB}_2$  en matriz de Cu. Hilo multifilamento de alta  $T_c$  de: (d)  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  en matriz de Ag (fase referida como Bi2212). Cintas de alta  $T_c$ : (e) multifilamento de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$  en matriz de Ag (fase referida como Bi2223), y; (f) mono-capa de  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (REBCO; RE = Y, Dy, entre otros) con arquitectura multicapa producidos por la compañía AMSC. Para los hilos el diámetro oscila entre 0.5 y 1.0 mm, mientras que las cintas suelen tener un ancho entre 4 y 10 mm y espesores entre 0.1 y 0.2 mm.



**Fig. 1.5.** Densidad de corriente crítica en función del ángulo de desorientación  $\theta$  en el plano  $a$ - $b$  para 4.2 K (a) y 77 K (b) en juntas bicristalinas de granos de YBCO mutuamente orientados según la dirección [001]. Tomado de Hilgenkamp *et al.* [11].

Actualmente los materiales superconductores van ganando presencia en diferentes sectores industriales de la sociedad contemporánea tales como en las industrias pesada, militar, transporte, computación, telecomunicaciones, energética, médica y científica, entre otras. En base a estos materiales se han desarrollado generadores, motores y condensadores sincrónicos (que en inglés suelen ser clasificados como “superconducting rotating machines”) [12]. Cuando en estos dispositivos se utilizan materiales superconductores llegan a alcanzar una eficiencia energética de hasta el 97 %. Por otro lado, permiten también aumentar la potencia eléctrica y la frecuencia de

rotación de estas máquinas, así como reducir sustancialmente su peso con respecto a las máquinas convencionales. Otra de las aplicaciones importantes de estos materiales es el desarrollo de potentes imanes superconductores para generar campos magnéticos tan elevados de hasta  $\mu_0 H = 35.4 \text{ T}$  (solenoides fabricados con conductores recubiertos) [13]. Estos imanes superconductores son de gran interés para su utilización en aceleradores de partículas elementales, detectores en colisiones de hadrones, generadores eléctricos para molinos de viento, centrales nucleares, electroimanes en la formación de imágenes por resonancia magnética (en inglés, "magnetic resonance imaging" con acrónimo MRI) y tomografías axial computarizada (TAC), entre muchas otras. Adicionalmente, se pueden construir transformadores de corriente directa y sistemas de almacenamiento de energía (en inglés, "Superconducting Magnetic Energy Storage", identificado con el acrónimo SMES). En tabla 1.1 se recogen los valores de  $J_c$  que se requiere para los distintos tipos de solenoides superconductores que se han desarrollado para diferentes aplicaciones, así como algunas magnitudes importantes que los caracterizan. A partir de los hilos y cintas superconductoras se construyen también los cables superconductores para la transmisión de energía eléctrica. En la tabla 1.2 se presentan los valores de las magnitudes físicas que presentan los cables superconductores que se utilizan en las aplicaciones más comunes, así como el rango de trabajo en temperatura en que se usan.

**Tabla 1.1.** Densidad de corriente crítica  $J_c$ , corriente de operación, y rango típico de campo magnético y de energía almacenada en el sistema en cuestión para los distintos tipos de solenoides superconductores que se han desarrollado para diferentes aplicaciones [14].  
Nota: Tokamak es un dispositivo empleado en los sistemas en que se estudia la fusión nuclear. En este caso, se usa una serie de imanes superconductores dispuestos espacialmente en forma toroidal para para confinar al plasma generado.

Sistemas de imanes superconductores	$J_c$ (kA/cm <sup>2</sup> )	Corriente de operación (kA)	Rango típico de campo magnético B (T)	Rango típico de energía almacenada en el sistema (MJ)
Bobinas SC para detectores	2.0 - 5.0	2-20	2-6	5-2500
Imanes SC para MRI	2.0 - 5.0	1	1-10	1-40
Solenoides toroidales SC para los sistemas Tokamak (en que se estudia la fusión nuclear)	2.5 - 5.0	5-70	8-13	5-40000
solenoides SC para uso de laboratorio	10 - 20	0.1-2	5-20	1-20
SC para aceleradores de partículas	20 - 40	1-12	4-10	1-10000

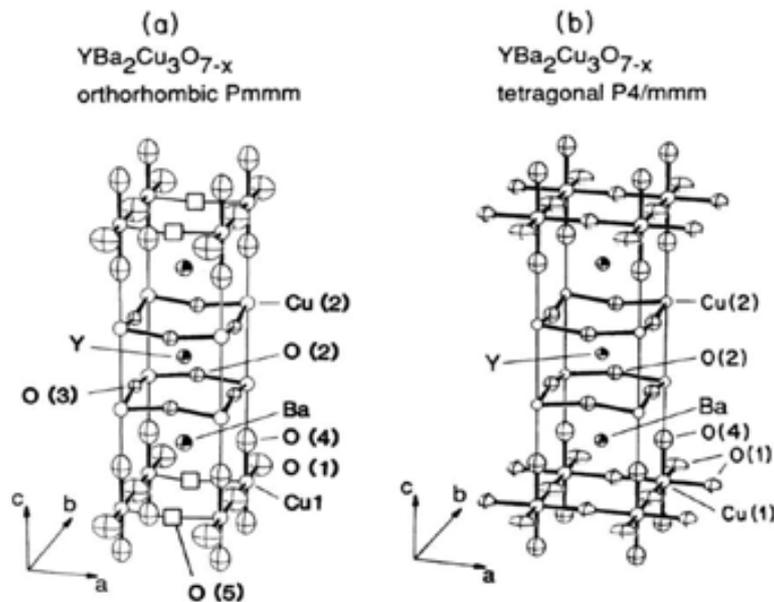
**Tabla 1.2.** Propiedades que presentan los cables superconductores que se emplean en distintas aplicaciones tecnológicas [8]. A saber, densidad de corriente crítica  $J_c$ , densidad de flujo magnético  $B_{uso}$ , rango de temperatura  $T$ , corriente crítica  $I_c$ , longitud de cable  $L$ , deformación  $\epsilon$  (en %), y radio de curvatura  $r$ . Las siglas SMES significan almacenamiento de energía magnética superconductora (en inglés, “Superconducting Magnetic Energy Storage”).

Aplicación	$J_c$ (A/cm <sup>2</sup> )	$B_{uso}$ (T)	$T$ (K)	$I_c$ (A)	$L$ (m)	$\epsilon$ (%)	$r$ (m)
Limitadores de corriente	$10^4 - 10^5$	0.1 – 3	20 – 77	$10^3 - 10^4$	1000	0.2	0.1
Motores grandes	$10^5$	4 – 5		500		0.2 – 0.3	0.05
Generadores eléctricos			20 – 50	> 1000		0.2	0.1
SMES		5 – 10	20 – 77	$\approx 10^4$			1
Cables para la transmisión de energía eléctrica	$10^4 - 10^5$	< 0.2	65 – 77	100/hebra	100	0.4	2
Transformadores eléctricos	$10^5$	0.1 – 0.5		$10^2 - 10^3$	1000	0.2	1

### § 1.1 Estructura cristalina y diagrama de fase del $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ . Ordenamiento del oxígeno en súper-estructuras ortorrómbicas.

La fase ortorrómbica del compuesto  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  con  $\delta \rightarrow 0$ , usualmente designada en la literatura por las abreviaturas YBaCuO, YBCO, o simplemente fase Y123, es una perovskita que muestra transición superconductora por debajo de la temperatura crítica  $T_c \approx 92.5$  K [15]. En esta fórmula de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ,  $\delta$  significa la deficiencia de oxígeno con respecto a la composición estequiométrica. Cuando  $\delta \rightarrow 1$ , la estructura transita de una estructura ortorrómbica a tetragonal; ésta última se comporta como aislante. En las figs. 1.6(a) y (b) se muestra la celda unidad de ambas fases. La estructura puede ser vista como el apilado de tres unidades tipo perovskita en las que los iones de Ba e Y están ordenados; y en los que faltan átomos de oxígeno. Estos materiales son denominados como cupratos superconductores. En ambas estructuras, los átomos de oxígeno O(2) y O(3) que se encuentran localizados en los dos planos  $CuO_2$  [designados en las figs. 1.6(a) y (b)] son atraídos hacia el átomo de Ytrio. Para la estructura ortorrómbica se forman cadenas de CuO a lo largo del eje  $b$  [que en la fig. 1.6(a) aparecen designadas como Cu(1)-O(1)]. Esta formación de cadenas se produce en el plano basal de la estructura. Tanto los planos  $CuO_2$  como las cadenas de CuO contribuyen a las propiedades superconductoras de la fase ortorrómbica. Es conocido que las estructuras que forman las cadenas de CuO pueden contener una cantidad variable de oxígeno, así como que éstas actúan como resorvorios de carga eléctrica ya que crean huecos en los planos  $CuO_2$  [16]. Sin embargo, para la fase tetragonal se vacían los oxígenos en las cadenas CuO; en el caso de

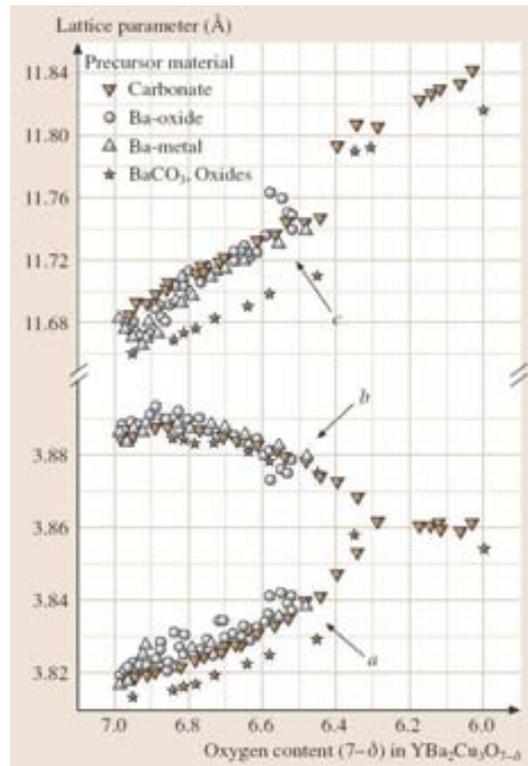
$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  lo que tiene lugar es una coordinación 2 para el Cu. Otra forma de ver la estructura ortorrómbica del compuesto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  es como una estructura planar de capas apiladas con una secuencia  $\text{CuO}/\text{BaO}/\text{CuO}_2/\text{Y}/\text{CuO}_2/\text{BaO}/\text{CuO}$ . Las mismas son perpendiculares al eje  $c$  de la celda unidad. En esta representación, los planos  $\text{CuO}_2$  son superconductores, y las cadenas de  $\text{CuO}$  constituyen reservorios de carga (donoras de huecos a los planos  $\text{CuO}_2$ ). Cuando se tiene la estequiometría  $\delta \sim 0$ , las cadenas presentan también conductividad metálica en el estado normal y superconductividad por debajo de  $T_c$ .



**Fig. 1.6.** Celda unidad para la estructura ortorrómbica [ $\delta \rightarrow 0$ ] (a) y tetragonal [ $\delta \rightarrow 1$ ] (b) del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Nótese que: (i) para la fase tetragonal los átomos de oxígeno están aleatoriamente distribuidos según el plano basal  $\text{CuO}$ ; (ii) los elipsoides que representan las vibraciones térmicas de los átomos de oxígeno se muestran para ambas estructuras; (iii) para la fase ortorrómbica los sitios de los átomos de oxígeno O(5) se encuentran vacíos [y localizados a lo largo del eje  $a$  entre dos átomos de  $\text{Cu}(1)$ ]. Las figuras fueron tomadas de Rothman *et al.* [17] y J. D. Jorgensen *et al.* [16].

Para las dos fases cristalográficas, tetragonal y ortorrómbica, del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  los parámetros de red  $a$ ,  $b$  y  $c$  varían con el contenido de oxígeno  $7-\delta$  [8]. La fig. 1.7 muestra como varían  $a$ ,  $b$  y  $c$  con  $7-\delta$ . En la fase tetragonal los sitios que corresponden al oxígeno en la cadena de  $\text{CuO}$  del plano basal [designados como  $\text{Cu}(1)\text{-O}(1)$  en la fig. 1.6(a)] ocupan desordenada o aleatoriamente la mitad de los sitios disponibles, mientras que en la fase ortorrómbica estos se ordenan formando cadenas. Las vacancias de oxígeno a lo largo del eje  $a$  originan una ligera

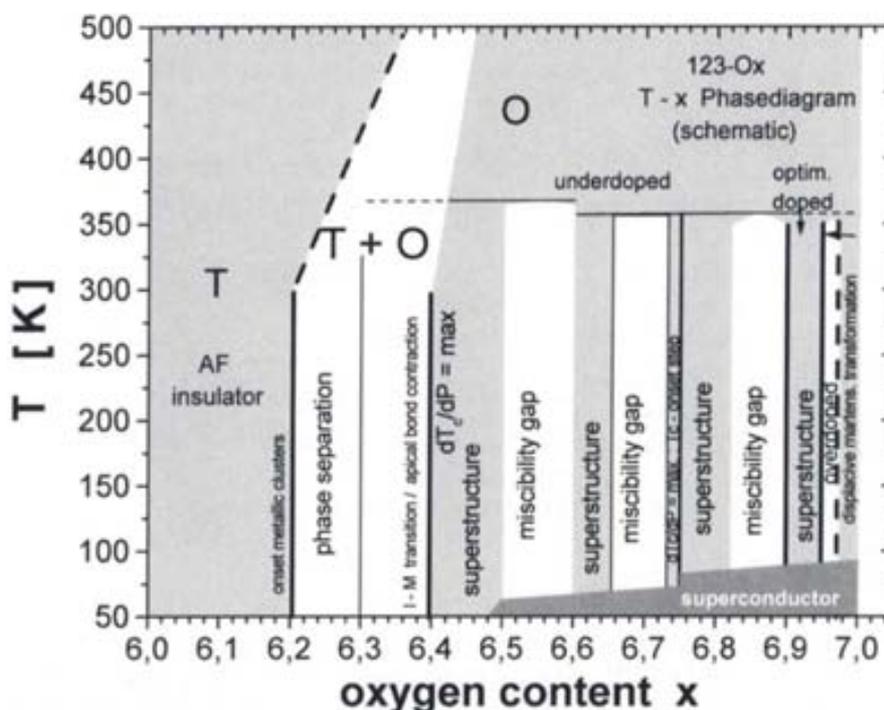
contracción de la celda unidad dando lugar a que  $a < b$ . De la propia fig. 1.7 tenemos que para  $6.0 \leq 7-\delta \leq \sim 6.3$  la estructura es tetragonal, mientras que para  $7-\delta \rightarrow 7$  es ortorrómbica con  $a < b$ .



**Fig. 1.7.** Evolución de los parámetros de celda para la estructura ortorrómbica/tetragonal del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  en función del contenido de oxígeno  $7-\delta$  para muestras preparadas a partir de diferentes métodos y diferentes materiales precursores [8].

En la fig. 1.8 se presenta un diagrama de fase bastante completo de temperatura en función del contenido de oxígeno  $x = 7-\delta$  para el compuesto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [18]. Del mismo es interesante notar tanto la complejidad del sistema como su riqueza científica. Del diagrama puede verse la estructura tetragonal pura se forma para  $6.00 \leq 7-\delta \leq \sim 6.22$ ; ésta es eléctricamente aislante y antiferromagnética (en inglés, un “AF insulator”). Mediante medidas de espectroscopia Raman se ha comprobado que para  $7-\delta = 6.22$  esta fase presenta una transición de fase a la temperatura Néel [en la fig. 1.9 aparece más información al respecto]. Para  $6.22 \leq 7-\delta \leq \sim 6.40$  se produce la transición de fase de tetragonal a ortorrómbica (señalizada en diagrama como T+O), mientras que a partir de  $7-\delta = 6.22$  se produce una separación de fases consistente en la formación de islas de la fase ortorrómbica dopadas con huecos  $p$  embebidas en una matriz antiferromagnética tetragonal. En  $7-\delta = 6.39$  se produce la transición definitiva de los comportamientos aislante – metal (que como se ha dicho antes comienza a producirse con la separación de fase que se inicia en  $x = 6.22$ ), esto es: la formación de clústeres con conducción metálica dentro de la matriz aislante. Para  $7-\delta \rightarrow 6.39$  el volumen de material que presenta comportamiento metálico es mayor que el que posee

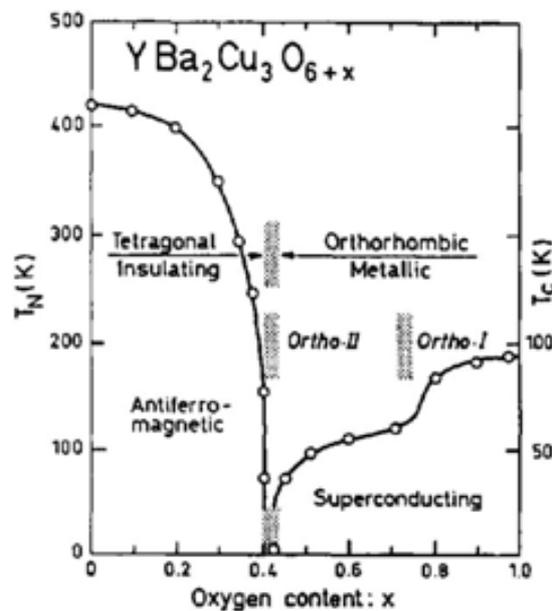
comportamiento aislante. La estructura ortorrómbica, que se forma para un contenido de oxígeno de  $7-\delta \geq 6.40$ , muestra una desviación de la tendencia lineal de los parámetros de red  $a$  y  $b$  a partir de  $7-\delta = 6.75$ ; estos se reducen desde 6.50 hasta 6.75. Según se puede ver de la fig. 1.7, a partir de  $7-\delta > 6.75$  la dependencia deja de ser lineal. Para  $T_c \leq 92.5$  K y  $7-\delta \geq 6.40$ , el compuesto ortorrómbico puede tener tres estados distintos de dopaje según el contenido de oxígeno  $7-\delta$  que presente la estructura y la concentración de huecos  $p$  en los planos superconductores de  $\text{CuO}_2$ . Estos estados son: (i) de bajo-dopaje si  $\sim 6.35 - 6.40 \leq 7-\delta < 6.90$ ; (ii) de óptimo-dopaje si  $6.90 \leq 7-\delta < 6.95$ , y; (iii) de sobre-dopaje si  $6.95 \leq 7-\delta < 7.00$  (en inglés estos se denominan como “underdoped, optimally doped and overdoped states”, respectivamente). En la literatura existe cierta controversia sobre la ubicación exacta de la frontera entre los estados de dopaje-óptimo y sobre-dopaje, respectivamente. Como regla, se asume que el material se encuentra en estado de dopaje óptimo si  $7-\delta = 6.95$  y no en el rango  $6.90 \leq 7-\delta < 6.95$  como se suele reportarse [19]. Los diferentes estados de dopaje del YBCO serán descritos en más detalles en el capítulo 5 cuando se presenten sus propiedades superconductoras. En el diagrama de la fig. 1.8 aparecen también regiones en que los átomos de oxígeno en la estructura ortorrómbica se ordenan en los planos basales formando diferentes súper-estructuras ortorrómbicas mediante configuraciones específicas de las cadenas de  $\text{CuO}$  (aspecto que se explicará en más detalle más adelante).



**Fig. 1.8.** Diagrama de fase de temperatura en función del contenido de oxígeno  $x = 7-\delta$  para el compuesto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Tomado de Kaldis [18].

En la fig. 1.9 aparece el diagrama de temperatura crítica  $T_c$  en función del contenido de oxígeno para las fases tetragonales y ortorrómbica [20]. Nótese que en este caso la fórmula química

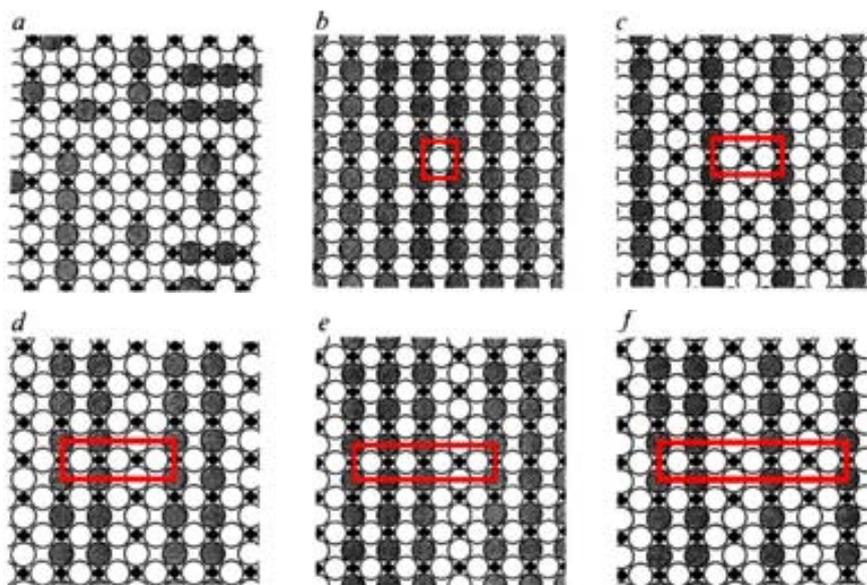
del YBCO viene expresada como  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ , luego  $6+x = 7-\delta$  (ó  $x = 1-\delta$ ). Para muestras con estructura ortorrómbica cuyo contenido de oxígeno esté homogéneamente distribuido y en equilibrio, la temperatura crítica  $T_c$  varía desde  $\sim 35$  K para  $7-\delta \approx 6.35$  hasta  $T_c = 92.5$  K para el material óptimamente dopado ( $7-\delta \approx 6.95$ ). La dependencia de  $T_c$  con  $7-\delta$  muestra dos “hombros” (esto es, un doble plató): el primero presenta  $T_c = 60$  K y aparece para  $7-\delta \approx 6.6$  lo que se corresponde con la formación de la estructura ortorrómbica O-II mientras que el segundo aparece en  $7-\delta \approx 6.90-6.95$  con  $T_c = 92.5$  K y se corresponde con la formación de la estructura ortorrómbica O-I [ver la fig. 1.9]. En un inicio de las investigaciones se encontró que la dependencia de  $T_c(7-\delta)$  se debía mayoritariamente a las súper-estructuras ortorrómbicas I y II observadas con  $x$  (y representadas mediante los símbolos O-I y O-II, respectivamente). Para la estructura básica O-I las cadenas de CuO se encuentra alineadas a lo largo del eje  $b$  y el oxígeno ocupa los sitios O(1), mientras que los sitios O(5) del oxígeno a lo largo del eje  $a$  están completamente vacíos [véase la fig 1.6(a)]. Las súper-estructuras ortorrómbicas O-I y O-II son estructuras tridimensionales ordenadas de largo y corto alcance, respectivamente.



**Fig. 1.9.** Diagrama de temperatura de transición función del contenido de oxígeno  $6+x = 7-\delta$  para el compuesto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  (en este caso nótese que  $x = 1-\delta$ ). En el mismo se representa como varía la temperatura de Néel  $T_N$  para la fase tetragonal y la temperatura crítica de transición  $T_c$  para la fase ortorrómbica en función de  $x$  ( $x = 1-\delta$  si escribimos  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ ) [20].

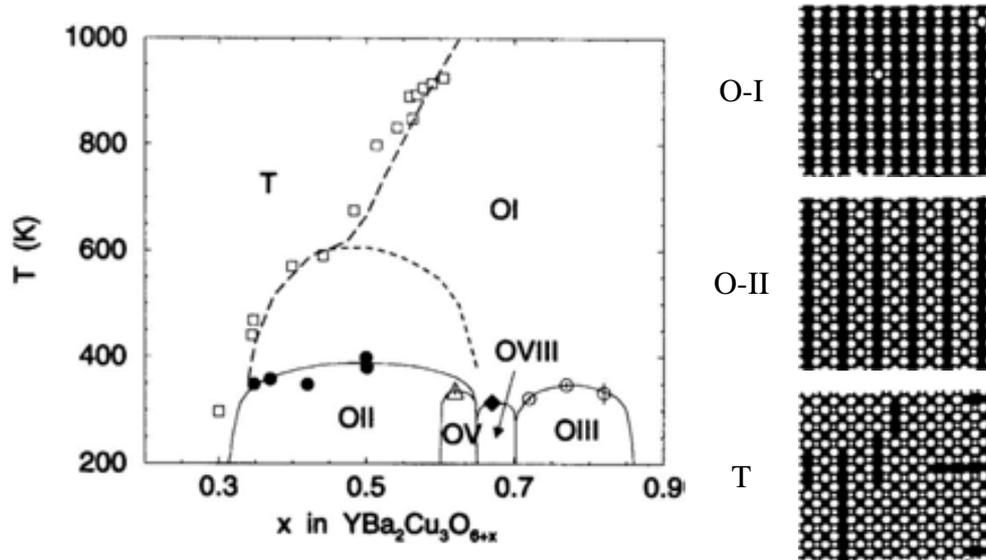
Las súper-estructuras ortorrómbicas tienen periodicidad  $m \times a$  a lo largo del eje  $a$  donde  $m$  es un número entero; se dice que son súper-estructuras ya que no son más que arreglos de cadenas

CuO en los planos basales de varias celdas unidades ortorrómbicas [21]. Experimentalmente, mediante técnicas de microscopía electrónica de transmisión, se han observado súper-estructuras con  $m = 2, 3, 4, 5, 8$  (denominadas como O-II, O-III, O-IV, O-V y O-VIII, respectivamente) [22, 23, 24, 25]. Las mismas se caracterizan por diferentes secuencias llenas de cadenas de CuO y cadenas de Cu sin oxígeno. Para identificarlas se emplea la siguiente notación binaria: “0” para cadenas de Cu con ausencia de átomos de oxígeno, y “1” para la formación completa de la cadena de CuO. Las súper-estructuras ortorrómbicas O-I, O-II, O-III, O-IV, O-V y O-VIII se denotan entonces como  $\langle 1 \rangle$ ,  $\langle 10 \rangle$ ,  $\langle 110 \rangle$ ,  $\langle 1110 \rangle$ ,  $\langle 10110 \rangle$ , y  $\langle 10110110 \rangle$ , respectivamente. La súper-estructura O-VIII se conoce que es una mezcla de O-V y O-III. En la fig. 1.10 se representan algunos ejemplos de los ordenamientos de oxígeno en el plano basal, mientras que en la fig. 1.11 aparece el diagrama de fase estructural de ordenamiento del oxígeno reportado por M. von Zimmermann *et al.* [26] para el YBCO. En este último se ilustra con más detalle la región tetragonal (T) y las súper-estructuras que forma la fase ortorrómbica, a saber O-I, O-II, O-III, O-V y O-VIII. Es importante decir que, de todas ellas, las únicas estructuras en equilibrio son las O-I y T, mientras que el resto de las súper-estructuras formadas por ordenamiento de oxígeno no son de largo alcance sino más bien bidimensionales con dimensiones finitas. Si se relaciona el ordenamiento de oxígeno con la variación que experimentalmente se observa para la  $T_c$ , se encuentra que el plató de  $T_c$  de  $\sim 60$  K coincide con el rango de estabilidad de la súper-estructura O-II. Por su parte, el incremento en  $T_c$  desde 60 K hasta 92.5 K tiene lugar para contenidos de oxígeno  $7-\delta$  para los que se forman las súper-estructuras O-V, O-II, O-VIII y O-III. Finalmente, el plató en 92.5 K está únicamente asociado a la fase O-I.



**Fig. 1.10.** Ejemplos del ordenamiento bidimensional que puede mostrar el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  según el plano basal, según D. de Fontaine *et al.* [21]. (a) fase tetragonal para  $7-\delta = 6.44$  y alta temperatura; (b) O-I  $\langle 1 \rangle$ ; (c) O-II

<10>; (d) O-III <110>; (e) O-IV <1110>; (f) O-V <10110>. Los círculos sólidos pequeños representan los iones de Cu, los círculos grandes los iones de oxígeno y los círculos abiertos los sitios vacantes. En cada caso, el trazo rectangular representa la celda unidad de la súper-estructura en cuestión. La longitud de periodicidad es 1, 2, 3, 4 y 5 para (b), (c), (d), (e) y (f), respectivamente.



**Fig. 1.11.** Diagrama de temperatura en función del contenido de oxígeno  $6+x$  para el compuesto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  (nótese que  $x = 1-\delta$  si la fórmula se expresa como  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ) en que se indican las súper-estructuras que se forman. Tomado de la referencia [18]. La curva convexa con trazo discontinuo se corresponde con las simulaciones de Monte Carlo hechas por D. de Fontaine *et al.* para la estructura O-II [21]; sin embargo, estos no concuerdan con los resultados experimentales reportados por M. von Zimmermann *et al.* [26].

En resumen, podemos decir que el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  presenta las siguientes transiciones de fase [18]:

- 1) una transición estructural de la fase tetragonal a la ortorrómbica para  $7-\delta = 6.40$ . La misma es una transición no difusiva, es decir martensítica.
- 2) una transición metal-aislante que ocurre dentro del rango de composición en que tiene lugar la transición tetragonal-ortorrómbica (a partir de la cual el material pasa del estado normal al superconductor).

- 3) una transición antiferromagnética-superconductor que ocurre para  $7-\delta = 6.22$  cuando se atraviesa la temperatura de Néel.
- 4) una transición en la dependencia de los parámetros de red  $a$  y  $b$  que se manifiesta por su desviación de la linealidad que ocurre para  $7-\delta = 6.75$  e imita a  $T_c$ .
- 5) una transición para  $7-\delta = 6.95$  dada por la separación de fase del estado de sobre-dopaje. Esta es una transformación por desplazamiento (en inglés, “displacive transformation”) relacionada con una acentuada atracción entre los átomos de oxígeno en los planos  $\text{CuO}_2$  y el átomo de Ytrio. Esta transición no es más que la frontera de separación entre los estado de sobre-dopaje y de dopaje óptimo. Físicamente, se manifiesta mediante la formación de islas sobre-dopadas en una matriz de óptimamente dopada de la fase ortorrómbica O-I.

## § 1.2 Comportamiento anisotrópico de la superconductividad en el YBCO.

La fase ortorrómbica del YBCO presenta una fuerte anisotropía en la conductividad eléctrica ya que según la dirección paralela al plano basal  $a$ - $b$  ésta magnitud es 3 órdenes superior que en la dirección del eje  $c$  [27]. Esta anisotropía tiene su origen en el carácter laminar o bidimensional de su estructura cristalina que da lugar a que la superconducción tenga propiedades anisótropas. El carácter bidimensional en la conducción eléctrica es una característica común de todos los cupratos superconductores. Consistentemente, los vórtices manifiestan también anisotropía en su estructura: tanto la longitudes de coherencia  $\xi$  como de penetración  $\lambda$  dependen de la orientación del campo magnético con respecto a los ejes cristalográficos del material. Para  $T = 0$  K, cuando el vórtice se orienta perpendicular a los planos  $\text{CuO}_2$  (esto es, el campo magnético se aplica perpendicular al plano  $a$ - $b$  y según el eje  $c$ )  $\lambda_{ab}$  y  $\xi_{ab}$  toman valores de  $\sim 135$  y  $\sim 1.6$  nm, respectivamente. Sin embargo, si se encuentra orientado paralelamente al plano  $\text{CuO}_2$  ( $\mu_0 H$  paralelo al plano  $a$ - $b$ ) tomarán valores de  $\lambda_c \sim 890$  nm y  $\xi_c \sim 0.24$  nm [28].

El carácter anisotrópico de la superconducción en este material puede ser descrito en términos de la aproximación de Ginzburg-Landau [2]. En este caso se define  $m_{ab}$  y  $m_c$  como la masa de los portadores de carga según el plano  $a$ - $b$  y el eje  $c$ , respectivamente. El coeficiente de anisotropía  $\gamma$  (Ginzburg-Landau) se define como:

$$\gamma = \sqrt{\frac{m_c}{m_{ab}}} = \frac{\lambda_c}{\lambda_{ab}} = \frac{\xi_{ab}}{\xi_c} = \frac{H_{c1}^c}{H_{c1}^{ab}} = \frac{H_{c2}^{ab}}{H_{c2}^c} \quad (2)$$

donde  $\gamma$  es siempre mayor que 1 ( $\gamma > 1$ ). Los valores de  $\gamma$  para la fase ortorrómbica del YBCO varían entre 5 y 8 [29].

### § 1.3 Cristalización en películas delgadas.

El proceso de cristalización en películas delgadas a partir de un precursor amorfo mediante el cual se puede formar la fase cristalina del óxido deseado con orientación preferencial, ocurre mediante dos procesos: nucleación y crecimiento heteroepitaxial. Desde el punto de vista termodinámico la fuerza motriz de los mismos es la diferencia de energía libre de Gibbs  $\Delta G_v$  entre los estados amorfo y cristalino que son los que dan lugar a la transformación estructural orientada [30]. El valor de  $\Delta G_v$  determina la barrera energética y las velocidades de nucleación de las distintas fases cristalinas a una temperatura dada. En la fig. 1.12 se representa un diagrama de energía libre en función de la temperatura para la fase cristalina perovskita y la película amorfa obtenida por CSD, así como el estado líquido en equilibrio. La diferencia entre las dos curvas para una temperatura dada no es más que la barrera energética  $\Delta G_v$ . Este diagrama fue propuesto por R. Roy [31]. La *nucleación heterogénea* sólo tiene lugar en la interfase entre la película amorfa y el sustrato que es donde nuclean los cristales. Si la *nucleación es homogénea* no hay una región en que la nucleación ocurra de manera preferente; en este caso la misma se produce en el volumen de la película amorfa. La barrera de energía para la nucleación homogénea y su dependencia con la fuerza motriz  $\Delta G_v$  viene dada por:

$$\Delta G_{homo}^* = \frac{16 \pi \gamma_i^3}{3 (\Delta G_v)^2} \quad (3)$$

mientras que la nucleación heterogénea responde a una dependencia del tipo:

$$\Delta G_{hetero}^* = \frac{16 \pi \gamma_i^3}{3 (\Delta G_v)^2} f(\theta) \quad (4)$$

donde  $\gamma_i$  es la energía de interfase,  $\Delta G_v$  es la fuerza motriz para la cristalización y  $f(\theta)$  una función relacionada con el ángulo de contacto  $\theta$  con el sustrato. En el caso de núcleos hemisféricos, la función  $f(\theta)$  puede expresarse como  $f(\theta) = [2 - 3 \cos(\theta) + \cos^3(\theta)]/4$ .

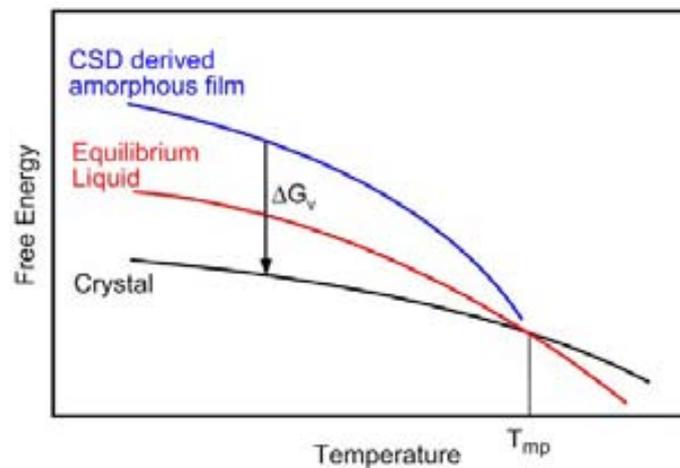


Fig. 1.12. Representación esquemática del diagrama de energía libre en función de la temperatura para una película amorfa obtenida por CSD, un

líquido ideal súper-enfriado y una fase cristalina tipo perovskita [30, 31].  $\Delta G_v$  es la fuerza motriz termodinámica para cristalización mientras que  $T_{mp}$  es la temperatura de fusión.

En el caso de las películas delgadas policristalinas con una orientación preferencial de sus cristalitos se requiere que el crecimiento sea epitaxial. Este se consigue buscando las condiciones de crecimiento bajo las cuales se favorezca la nucleación heterogénea con respecto a la homogénea. En este caso se requiere que granos con dimensiones nanométricas nucleen en la interfase película/sustrato que con posterioridad crecerán a lo largo de la interfase consumiendo a aquellos granos con sus ejes cristalográficos orientados aleatoriamente lo que minimiza la energía de frontera de los granos durante el crecimiento epitaxial. Por otro lado, cuando la fuerza motriz de cristalización es muy alta, la nucleación homogénea tiene lugar en el volumen interior de la película. Esto último es en principio tan probable como la nucleación heterogénea (que ocurre en la interfase) lo que disminuye la influencia del sustrato en la orientación de la película. Si  $\Delta G_v$  es elevada, el término  $f(\theta)$  resulta una barrera de energía menor para la nucleación interfacial; en consecuencia, hay más energía para superar las barreras energéticas para todos los tipos de nucleación (inclusive las energéticamente menos favorables). Subsecuentemente, la cristalización empieza en varios sitios con entornos y energías de activación similares, dando lugar a la formación de un gran número de pequeños cristalitos en la película, que resulta policristalina con orientación aleatoria.

Según muestra la fig. 1.12, la fuerza motriz de la cristalización depende fuertemente con la temperatura. Por lo tanto, mediante el tratamiento térmico es que se modifica la energía térmica disponible en el sistema, y consecuentemente la fuerza motriz de los eventos de nucleación involucrados durante el crecimiento de la película. A menos que el tratamiento térmico sea rápido, la cristalización de la película tiene lugar durante el proceso de calentamiento hasta que se alcanza la temperatura de crecimiento. Por lo tanto, con el incremento de la temperatura el sistema dispone de más energía para superar las barreras energéticas para el proceso de nucleación. Ahora bien, la cristalización a altas temperaturas implica que  $\Delta G_v$  es pequeña y debido al término  $f(\theta)$  de la expresión (4) se disminuye aún más la energía por lo que los eventos de nucleación heterogénea tienen más facilidad de suceder. Esta característica, que es inherente a los procesos CSD, permite que se puedan formar estructuras específicas en películas delgadas si se escogen adecuadamente las condiciones de procesado.

## § 1.4 Procesado de YBCO en forma de cintas.

En los primeros años después de su descubrimiento, los cupratos superconductores basados en la fase ortorrómbica  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  se sintetizaron y estudiaron principalmente en forma de piezas macizas policristalinas obtenidas por sinterización. Estos presentaban valores moderados, o más bien bajos, de densidad de corriente crítica  $J_c$  a 77 K:  $\sim 10^2 - 10^3 \text{ A/cm}^2$ . Dado que son materiales cerámicos estos son, desde el punto de vista mecánico, duros y frágiles lo que impide producir fácilmente cables superconductores. Consecuentemente no podían ser competitivos con respecto a los cables tradicionales de cobre para transmisión de energía eléctrica. Los bajos valores de densidad de corriente crítica que presentan estos materiales policristalinos macizos se explican por el hecho de que las fronteras de grano actúan como uniones Josephson [32, 33].

Si en lugar de muestras macizas nos enfocamos en películas delgadas de estos materiales, la alta anisotropía en las propiedades de transporte, esto es, el hecho de que  $J_c$  para la estructura ortorrómbica sea muy alta según los planos  $a$ - $b$  y mucho más baja a lo largo del eje  $c$ , demanda que los planos superconductores  $\text{CuO}_2$  (o planos  $a$ - $b$ ) queden orientados paralelamente a la superficie del sustrato. Por tanto, para que estas cerámicas superconductoras presenten propiedades de transporte competitivas en forma de cintas se requiere que los cristalitos queden biaxialmente orientados en extensiones de área lo suficientemente grandes para que puedan asemejarse a un mono-cristal. En la práctica esto se ha conseguido mediante el crecimiento de películas texturadas cristalográficamente sobre sustratos monocristalinos orientados (00 $l$ ) tales como  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{MgO}$ , y  $\text{SrTiO}_3$ , entre otros, lo que ha permitido obtener valores de  $J_c(77 \text{ K}) \geq 1 \text{ MA/cm}^2$ . Dentro de las características que debe tener el sustrato para que se consiga un crecimiento con estas características tenemos el coeficiente de expansión térmica, la compatibilidad química y el grado de acople o ajuste entre la celda unidad del sustrato y el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

Para su utilización práctica en forma de cinta superconductora la película de YBCO debe ser depositada sobre un sustrato metálico flexible sobre el cual se depositan una o varias capas tampón previamente. Además, ésta debe ser recubierta con una capa protectora. Para que este sistema multicapa pueda exhibir buenas propiedades sus componentes deben satisfacer varias condiciones: (a) la superficie del sustrato metálico debe ser texturada para que el ángulo entre el eje  $c$  de los granos del superconductor, que representa la desorientación, sea bajo; (b) los parámetros de red del sustrato y las capas tampón que sobre éste se depositan deben ser compatibles; (c) el sustrato debe ser flexible y al mismo tiempo mecánicamente resistente, y; (d) el coeficiente de expansión térmica del sustrato y las capas tampón debe ser similar. Por otra parte, las capas tampón que se utilizan

para desarrollar el conductor recubierto deben también cumplir otros requisitos: (a) deben prevenir el “envenenamiento” de la película de YBCO por difusión de átomos metálicos del sustrato (ya que empobrecería las propiedades superconductoras); (b) deben evitar la oxidación del sustrato metálico por la difusión del oxígeno proveniente de la película de YBCO, y; (c) deben ser capaces de transferir el crecimiento epitaxial biaxial a la película de YBCO para que ésta pueda alcanzar elevados valores de densidad de corriente crítica. Además de lo anterior, las capas tampón deben tener las siguientes propiedades: (a) un buen acople de sus parámetros de red con el sustrato (tanto entre las capas tampón superior e inferior, como con la película de YBCO); (b) un coeficiente de dilatación térmica similar al sustrato, con las otras capas tampón y con la película de YBCO, y; (c) un coeficiente de difusión de oxígeno bajo para que el sustrato no se oxide.

Para fabricar películas delgadas de YBCO con una alta densidad de corriente crítica se han empleado varias técnicas de crecimiento que se clasifican como *in-situ* o *ex-situ* dependiendo de si la fase ortorrómbica se forma durante el propio proceso de deposición (*in-situ*) o después de varios procesos (*ex-situ*). Los procesos *in-situ* y *ex-situ* presentan modos de crecimiento completamente diferentes. Por lo general, los procesos de crecimiento de películas *in-situ* son procesos fuera del equilibrio en los que la movilidad de los llamados ad-átomos es por una difusión superficial. En cambio, los procesos de crecimiento *ex-situ* ocurren en condiciones cercanas al equilibrio. En este caso, las fases cristalinas se forman por difusión atómica durante el tratamiento térmico a alta temperatura de la película precursora. Dentro de las técnicas de crecimientos *in-situ* que se han desarrollado para depositar películas de YBCO tenemos: la deposición láser pulsada (en inglés, “pulsed laser deposition” con acrónimo PLD), la epitaxia en fase líquida (en inglés, “liquid phase epitaxy” con acrónimo LPE), y la deposición de vapores químicos a partir de precursores metal-orgánicos (en inglés, “metal-organic chemical vapour deposition” con acrónimo MOCVD). Por su parte, los métodos *ex-situ* para la deposición de películas epitaxiales se basan principalmente en métodos de deposición de soluciones químicas (en inglés, “chemical solution deposition” con acrónimo CSD). Además de lo anterior, en algunos casos la película precursora pueden ser también depositada mediante deposición física de vapor (éste es el método llamado como BaF<sub>2</sub> *ex-situ*).

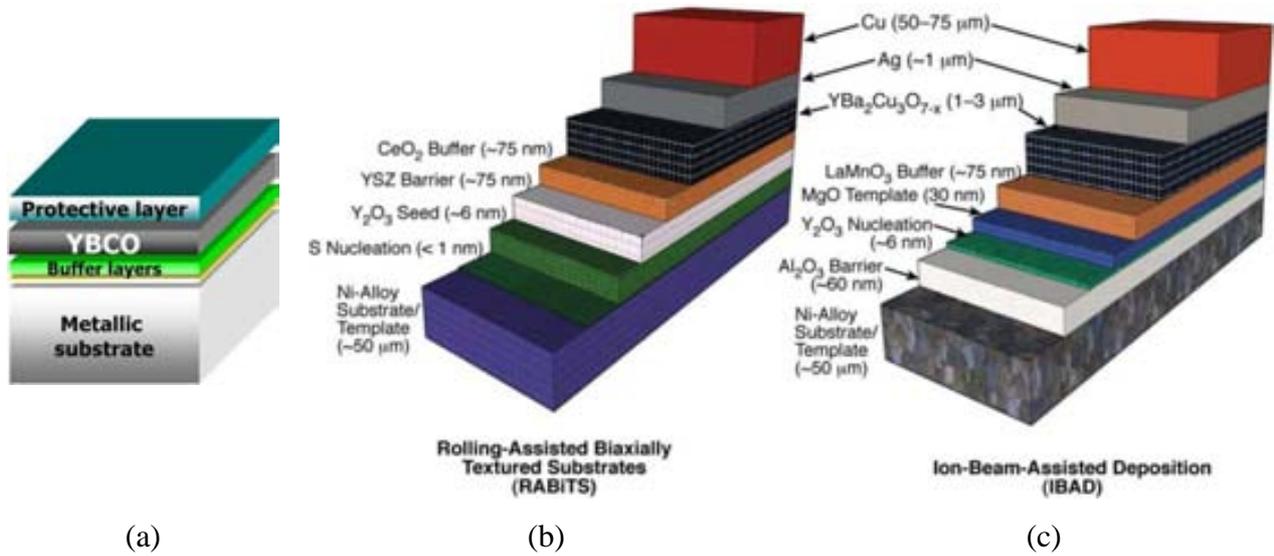
La principal ventaja de las técnicas de crecimiento *in-situ* es el control del proceso de crecimiento de la película a nivel atómico. Desarrollos recientes de este tipo técnicas permiten la deposición de áreas grandes mediante procesos continuos. A pesar del éxito que han tenido las técnicas *in-situ* para obtener longitudes apreciables de cintas superconductoras de YBCO de segunda generación (de 500 m o más), el costo de producción es aún elevado. Además, los sistemas de deposición-crecimiento son en general complejos y caros porque requieren de alto vacío y/o

empleo de los sistemas de ablación láser (como cuando se emplea la técnica de PLD). Por el contrario, los procesos de crecimiento que se basan en la deposición de soluciones químicas ex-situ permiten la depositar en superficies con áreas grandes a presión normal, lo que reduce sensiblemente los costos de producción de estos materiales en forma de cintas superconductoras. Actualmente, con ambos tipos de técnicas se pueden producir películas de YBCO con altos valores de  $J_c(77\text{ K})$ : de 3 a 5 MA/cm<sup>2</sup>.

Aun cuando se han producido avances importantes en este campo en los últimos años, el empleo de películas epitaxiales de YBCO en aplicaciones de potencia es aún limitado. Esto se debe, sobre todo, a la fragilidad de la propia cerámica ya que en la práctica se requieren conductores flexibles, largos y robustos para el diseño y construcción de imanes superconductores, generadores, motores y líneas de transmisión de potencia, entre otros. Estas limitaciones se han venido superando mediante el empleo de las cintas superconductoras con estructura multi-capa; esto es, capa protectora/capa de YBCO epitaxial/capas tampón epitaxiales, depositadas sobre sustratos metálicos [según se ilustra en la fig. 1.13(a)]. En la tecnología de este tipo de cintas superconductoras, la textura biaxial de YBCO es inducida por las capas tampón epitaxiales que se crecen epitaxialmente sobre un sustrato metálico texturado. Esta tecnología suele referirse en la literatura mediante las siglas RABiTS (que en inglés significa “Rolling-Assisted Bi-axial Textured Substrates”) [34] o mediante un proceso de deposición o tecnología IBAD (que en inglés, “Ion Beam Assisted Deposition”) [35]. De hecho, actualmente varias compañías desarrollan y comercializan cintas superconductoras biaxiales con longitudes considerables elaboradas con estos procedimientos. En la fig. 1.13(b) y (c) se muestran las arquitecturas que emplean dos de estas grandes compañías, a saber American Superconductors (AMSC) y SuperPower, respectivamente. En la tabla 1.3 se muestran las características de las cintas de segunda generación que producen ambas compañías. En la arquitectura de AMSC las capas tampón son depositadas por pulverización catódica (en inglés, “sputtering”) y la película de YBCO es crecida por la técnica ex-situ de la deposición de soluciones químicas, mientras que en SuperPower se obtienen las películas tampón por técnicas de deposición in-situ y las de YBCO por MOCVD.

Las densidades de corrientes críticas que exhiben estas cintas superconductoras son similares a las que se obtienen en películas epitaxiales de YBCO crecidas sobre monocristales de LaAlO<sub>3</sub> y SrTiO<sub>3</sub>. Es conocido la fuerte dependencia que tiene  $J_c$  con el ángulo entre las fronteras de grano por lo que la corriente eléctrica de transporte en estos materiales fluye de forma percolativa a través de la red de fronteras de granos [36]. Lo cual hace muy deseable minimizar el ángulo entre las fronteras de granos en la capa de YBCO transmitida por la presencia de cierta

granularidad en los sustratos metálicos. Este problema ha sido resuelto optimizando la tecnología de deposición de las capas tampón (RABiTS y IBAD), con lo cual se reduce la granularidad. El ángulo de desorientación en el plano *a-b* entre granos es de alrededor  $4^\circ$ , lo que no afecta de manera significativa las propiedades superconductoras.



**Fig. 1.13.** (a) Representación esquemática de la arquitectura multicapa de las cintas superconductoras desarrolladas para conductores recubiertos (cintas superconductoras de segunda generación). Arquitectura de cintas producidas por las firmas AMSC (b) y SuperPower (c) empleando los métodos de deposición de soluciones químicas (CSD) por la ruta MOD-TFA y vapor químico metal-orgánico (MOCVD), respectivamente.

**Tabla 1.3.** Propiedades típicas de las cintas superconductoras de segunda generación producidas por las compañías AMSC y SuperPower.

Principales características	AMSC	SuperPower
Longitud (m)	550	>1000
Grosor de YBCO (μm)	0.8-1.2	2.8
$J_c$ (MA/cm <sup>2</sup> ) a T = 77 K	5.0	2.6

En general, para el crecimiento de películas delgadas de óxidos con diferentes propiedades funcionales, tales como capas tampón, superconductoras, piezoeléctricas, entre otras, se emplea el método CSD [30, 37]. El método CSD es uno de los métodos competitivos para la producción de cintas superconductoras a gran escala. Actualmente, los retos relacionados con este procedimiento son producir conductores recubiertos con buenas propiedades superconductoras reduciendo los

costes de producción, y depositar las multicapas a altas velocidades de procesado. Sus principales ventajas como técnica son los bajos costes de inversión, la posibilidad de recubrir áreas grandes y la facilidad para controlar la composición de la película a nivel molecular mediante el control de la estequiometría de la solución precursora. Por otro lado, no se requieren sistemas costosos para su implementación (como por ejemplo de alto vacío). No obstante, es importante decir que la técnica de CSD es relativamente reciente en el campo de la superconductividad por lo que brinda también oportunidad para la optimización, conocimiento y estudio sobre el control de los distintos procesos físicos y químicos involucrados.

Las películas de YBCO estudiadas en la presente tesis han sido depositadas por CSD y, en particular, mediante la descomposición metal-orgánica de los trifluoroacetatos (MOD-TFA). Las películas crecidas se estudian en los capítulos 3, 4 y 5. Para el crecimiento heteroepitaxial se emplearon sustratos monocristalinos de  $\text{LaAlO}_3$ . Esta arquitectura simple (YBCO/ $\text{LaAlO}_3$ ) simplifica considerablemente las posibles interacciones entre la película y sustrato que pueden dar lugar a la formación de fases secundarias. Esto permite estudiar sus propiedades físicas con el objetivo de transferir el conocimiento a las arquitecturas multicapas de las cintas superconductoras.

### § 1.5 Método de descomposición metal-orgánico. Deposición de soluciones químicas.

La deposición de las soluciones químicas (CSD) es un método versátil para la preparación de diferentes tipos de materiales nano-estructurados y películas delgadas [30, 38, 39]. Mediante el mismo se han obtenido películas delgadas con crecimiento epitaxial de óxidos complejos tales como  $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ ,  $(\text{La,Sr})\text{CoO}_3$ , YBCO, y  $\text{CeO}_2$ , entre otros, que poseen distintas funcionalidades por ser materiales ferroeléctricos, dieléctricos, superconductores, aislantes, ferromagnéticos, entre otros [30, 40, 41, 42, 43]. Como ya se mencionó, es un método competitivo en cuanto al coste de fabricación respecto a los métodos de obtención in-situ y los materiales que se obtienen pueden llegar a presentar excelentes propiedades físicas.

El método CSD consta de 5 pasos:

**Paso 1.** Preparación de la solución química con los precursores adecuados que suelen ser sales metal-orgánicas (por ejemplo, carboxilatos). Estos se disuelven y mezclan con la estequiometría necesaria empleando los solventes orgánicos apropiados. En algunos casos, durante la síntesis de la solución es importante adicionar algunos aditivos, tales como agentes quelantes o

polímeros, con el objetivo de conseguir una mejor adhesión y recubrimiento de la solución sobre la superficie del sustrato.

**Paso 2.** Deposición de la solución sobre el sustrato. Con este fin se pueden emplear diferentes técnicas de deposición como recubrimiento por rotación, impresión de disoluciones químicas, entre otras.

**Paso 3.** Secado y descomposición metal-orgánica de la película recién depositada. En algunos casos este paso puede no ser necesario, y luego se procede directamente a descomponer la materia orgánica mediante un tratamiento térmico adecuado. Dependiendo de la fortaleza de los enlaces moleculares de los compuestos metal-orgánicos que se utilicen se emplean temperaturas de tratamiento en atmósfera controlada (usualmente oxidante) entre 300 y 600°C (como máximo). Este proceso es uno de los más críticos en los procesos CSD puesto que la descomposición de los metalorgánicos conlleva una disminución muy elevada de volumen que puede conducir a la generación de grietas si no se controlan las tensiones generadas principalmente con el anclaje del sustrato. Este proceso se denomina *pirólisis*.

**Paso 4.** Cristalización de la película recién pirolizada, que suele ser una mezcla de fases amorfas y policristalinas, en la fase de óxido deseado. Este proceso se hace temperaturas entre 700 y 1000°C. Este proceso es de vital importancia puesto que debe conllevar el crecimiento heteroepitaxial de la película. Opcionalmente, después de la cristalización de la película se puede también realizar un post-recocido que, además de densificarla, permite modificar su microestructura.

**Paso 5.** Oxigenación de las películas de YBCO. Las películas de YBCO recién cristalizadas a alta temperatura se hallan en la fase tetragonal antes mencionada. Por ello es muy importante realizar un proceso de oxigenación óptimo a más baja temperatura para conseguir la fase ortorrómbica superconductora.

En la práctica, reviste gran importancia comprender y controlar los procesos químicos y físicos involucrados en estos 5 pasos para obtener con repetitividad la película del material en cuestión con las propiedades deseadas.

En la ruta de descomposición de precursores metal-orgánicos (MOD), las sustancias que se utilicen como materias primas deben satisfacer las siguiente condiciones: (i) que presenten una solubilidad adecuada en el solvente que se va a utilizar para que la solución de recubrimiento sea estable; (ii) que la solución moje adecuadamente el sustrato; (iii) que no se originen residuos no deseados después de la pirolisis, y; (iv) que después del procesamiento térmico no se produzcan agrietamientos o inhomogeneidades superficiales en la película. Con este fin, los compuestos

orgánicos son muy apropiados ya que su solubilidad en solventes polares, o no-polares, puede ser modificada por la parte orgánica de la molécula, y porque la descomposición de la fracción orgánica en atmósfera oxidante no deja residuos [44]. Los precursores que usualmente se emplean en la ruta MOD son carboxilatos de cadenas cortas (acetatos) y dicetonatos- $\beta$  quelantes fuertes (del tipo acetilacetato). Aunque la ruta MOD es un proceso directo y bien establecido para la preparación de películas de óxidos funcionales posee las siguientes limitaciones: (i) posible aparición de grietas debido a una excesiva pérdida de peso y contracción de la película durante el proceso de descomposición de los precursores; (ii) ocurrencia de cierta porosidad remanente en el interior de la película, y; (iii) un control limitado de la evolución estructural y microestructura de la película.

### **§ 1.6 Descomposición metal-orgánica empleando la ruta de los trifluoroacetatos para la obtención de películas de YBCO.**

Poco tiempo después del descubrimiento de los superconductores de alta temperatura, el proceso MOD fue empleado para la preparación de películas de YBCO. Las sales de carboxilatos de Y, Ba y Cu (como los acetatos) fueron las primeras que se utilizaron como precursores para obtener películas de este material. Sin embargo, en esos momentos los resultados en cuanto a las propiedades superconductoras de las películas sintetizadas no fueron los esperados ya que estas se contaminaban con carbón, por la descomposición incompleta del  $\text{BaCO}_3$ . Gupta *et al.* fueron los primeros en sugerir una solución a este problema [45]. En su trabajo, estos autores reemplazaron el tradicional ligando orgánico de acetato por trifluoroacetato (TFA). En este caso, después de la descomposición se producía la formación de los fluoruros metálicos ( $\text{BaF}_2$  en lugar del  $\text{BaCO}_3$ ). Estos fluoruros metálicos se descomponían con posterioridad en atmósfera húmeda con el objetivo de eliminar el HF. Mediante este proceso se producían los óxidos metálicos, y finalmente el crecimiento de la fase YBCO [45]. La descomposición del  $\text{BaF}_2$  se producía mediante la adición de agua en el flujo de gas, lo que permitía un ajuste fino de la velocidad de crecimiento mediante la variación de la presión de vapor de agua.

A pesar del amplio uso que se ha hecho de los TFA como precursores para la preparación de las películas de YBCO, aún no se ha llegado a comprender totalmente los procesos involucrados en los mecanismos que controlan la conversión de los precursores químicos en una película altamente texturada. Muchos autores han enfocado sus estudios hacia la comprensión de los procesos que tienen lugar en la etapa de descomposición con el objetivo de dilucidar la naturaleza de las fases

intermedias [46, 47, 48, 49, 50, 51, 52]. Los estudios de difracción de rayos X hechos en tales investigaciones han identificado la formación de nanocristales monofásicos de CuO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y BaF<sub>2</sub> embebidos en una matriz amorfa. En contraste, en nuestro grupo de investigación, se ha identificado nanopartículas de CuO en una matriz cuasi-amorfa de la solución sólida Ba<sub>1-x</sub>Y<sub>x</sub>F<sub>2+x</sub> (referida como BYF) [53, 54].

El crecimiento heteroepitaxial de películas de YBCO a partir de películas recién pirolizadas fue estudiado en el grupo de investigación del ICMAB por microscopía electrónica de transmisión y difracción de rayos X [53, 54]. Los resultados indican que en la película precursora amorfa/nanocristalina se produce una fuerte segregación de fases durante el tratamiento térmico lo que evidencia que la nucleación de los cristalitas de YBCO ocurre exclusivamente en la interfase con el sustrato. Para este tipo de nucleación, que es heterogénea, se observó que es asistida por un proceso de difusión de largo alcance dentro de la matriz de oxifluoruro de Ba por reacción entre las diferentes fases. Las condiciones óptimas de crecimiento de películas de YBCO han sido también investigadas a lo largo de estos años por varios autores [55, 56, 57]. Como resultado de estos trabajos se determinó que existe una estrecha relación entre la temperatura de nucleación-crecimiento, la presión parcial de vapor de agua, el flujo de gas y la presión parcial de oxígeno. Todos estos factores influyen y permiten controlar la nucleación y la velocidad de crecimiento, lo que determina la microestructura que se obtiene así como el grado de cristalinidad [58]. Basado en cálculos termodinámicos y resultados experimentales, Feenstra *et al.* [56] propusieron un diagrama de fase que describe la estabilidad y la orientación cristalográfica de la película de YBCO en función de la temperatura y, sobre todo, de la presión parcial de oxígeno. Este diagrama de fase para la obtención de películas ex-situ [56] es consistente con el reportado para películas in-situ por Hammond-Bormann [59]. Un estudio similar relacionado con la estabilidad de la fase YBCO ha sido realizado en nuestro grupo para películas de YBCO-TFA crecida sobre diferentes sustratos [60]. Por otro lado es muy importante para controlar la microestructura de la película de YBCO conocer la velocidad de crecimiento. Con dicha finalidad el grupo implementó una metodología de medida in-situ de la resistencia eléctrica que permitió seguir dicho proceso [61, 62]. La presente tesis amplía dicho análisis y aporta nuevos conocimientos sobre dicho proceso. Finalmente, debe mencionarse que el proceso de oxigenación (paso 5) de las películas de YBCO crecidas mediante el proceso TFA no ha sido estudiado en detalle y se desconoce cómo puede compararse con las otras metodologías de crecimiento y qué relación tiene con las densidades de corrientes críticas. Dicho proceso será examinado en esta tesis basándose en las medidas in-situ de la resistencia eléctrica y con ellas se podrá clarificar cuáles son las condiciones en las que se obtienen elevadas densidades de corrientes críticas.

## Referencias bibliográficas.

- [1] A. M. Campbell, J. E. Evetts, Flux vortices and transport currents in Type II Superconductors, *Adv. Phys.* 21 (1972) 199-428.
- [2] G. Blatter, M. V. Feigel'man, V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin, V. M. Vinokur, Vortices in high-temperature superconductors, *Rev. Mod. Phys.* 66 (1994) 1125-1388.
- [3] A. Polyanskii, D.M. Feldmann, S. Patnaik, J. Jiang, X. Cai, D. Larbalestier, K. DeMoranville, D. Yu, R. Parrella, Examination of current limiting mechanisms in monocore Ag/BSCCO tape with high critical current density, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 11 (2001) 3269-3270.
- [4] Terry P. Orlando, Kevin A. Delin, Foundations of applied superconductivity, Addison-Wesley Publishing Company (1991).
- [5] Duane Dimos, David R. Clarke, The role of grain boundaries and interfaces on superconductivity, in: Surfaces and interfaces of ceramic materials. Louis-C. Dufour, Claude Monty & Georgette Petot-Ervas (editors), NATO ASI Series Volume 173, ISBN 978-94-010-6957-1 (1989) 301-318.
- [6] A. Llordés, A. Palau, J. Gázquez, M. Coll, R. Vlad, A. Pomar, J. Arbiol, R. Guzmán, S. Ye, V. Rouco, F. Sandiumenge, S. Ricart, T. Puig, M. Varela, D. Chateigner, J. Vanacken, J. Gutiérrez, V. Moshchalkov, G. Deutscher, C. Magen, X. Obradors, Nanoscale strain-induced pair suppression as a vortex-pinning mechanism in high-temperature superconductors, *Nature Mater.* 11 (2012) 329-336.
- [7] B. Maiorov, S. A. Baily, H. Zhou, O. Ugurlu, J. A. Kennison, P. C. Dowden, T. G. Holesinger, S. R. Foltyn, L. Civale, Synergetic combination of different types of defect to optimize pinning landscape using BaZrO<sub>3</sub>-doped YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, *Nature Mater.* 8 (2009) 398-404.
- [8] Claus Fischer, Günter Fuchs, Bernhard Holzapfel, Barbara Schüpp-Niewa, Hans Warlimont, Superconductors, in: Springer Handbook of Cond. Matter Mater. Data, Werner Martienssen & Hans Warlimont (editors), ISBN 978-3-540-44376-6 (2005) 695-754.

- [9] Hiroshi Maeda & Kazumasa Togano (editors), proceedings book of Bismuth-based High-temperature Superconductors, Y. Yamada, Powder in tube Bi2223\Ag sheathed tape, Chapter 14 (1996) p289, ISBN13:9780824796907, ISBN10:082479690X.
- [10] A. P. Malozemoff, S. Fleshler, M. Rupich, C. Thieme, X Li, W. Zhang, A. Otto, J. Maguire, D. Folts, J. Yuan, H.P. Kraemer, W. Schmidt, M. Wohlfart, H.W. Neumueller, Progress in high temperature superconductor coated conductors and their applications. *Supercond. Sci. Technol.* 21 (2008) 034005.
- [11] H. Hilgenkamp, J. Mannhart, Grain boundaries in high- $T_c$  superconductors, *Rev. Mod. Phys.* 74 (2002) 485.
- [12] J.L. Smith, J.L. Kirtley Jr., P. Thullen, Superconducting rotating machines, *IEEE Trans. Magn.* 11 (1975) 128-134.
- [13] Ulf P. Trociewitz, Matthieu Dalban-Canassy, Muriel Hannion, David K. Hilton, Jan Jaroszynski, Patrick Noyes, Youri Viouchkov, Hubertus W. Weijers, David C. Larbalestier, 35.4 T field generated using a layer-wound superconducting coil made of (RE)Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (RE = rare earth) coated conductor, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 202506.
- [14] Horst Rogalla & Peter H. Kes (editors), 100 Years of Superconductivity, ISBN: 978-1-4398-4946-0 (2011) Taylor & Francis group.
- [15] Jun-ichi. Shimoyama, Shigeru Horii, Kenji Otschi, Kohji Kishio, How to optimize critical current performance of RE123 materials by controlling oxygen content, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 689 (2002) 265.
- [16] J.D. Jorgensen, M.A. Beno, D.G. Hinks, L. Soderholm, K.J. Volin, R.L. Ritterman, D.G. Grace, I.K. Schuller, C.U. Segre, K.Z. Zhang, M.S. Kleefisch, *Phys. Rev. B* 36 (1987) 3608.
- [17] S.J. Rothman, J.L. Routbort, U. Welp, J.E. Baker, Anisotropy of oxygen tracer diffusion in single-crystal YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> , *Phys. Rev. B* 44 (1991) 2326–2333.

- [18] Emanuel Kaldis, Oxygen nonstoichiometry and lattice effects in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ . Phase transitions, structural distortions and phase separation, in: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, High-Temperature Superconductors – II, K.A. Gschneidner, Jr, L. Eyring and M.B. Maple (editors), ISBN: 978-0-444-50719-8, Vol. 31 (2001) Chapter 195, pp 1-186.
- [19] J.L. Tallon, J.W. Loram, G.V.M. Williams, J.R. Cooper, I.R. Fisher, J.D. Johnson, M.P. Staines, C. Bernhard, Critical Doping in Overdoped High- $T_c$  Superconductors: a Quantum Critical Point ?, *Phys. Status Solidi B* 215 (1999) 531-540.
- [20] J. Rossat-Mignod, L.P. Regnault, P. Bourges, P. Burlet, C. Vettier, J.Y. Henry, Inelastic neutron scattering study of the spin dynamics in the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  system, *Physica B* 192 (1993) 109.
- [21] D. de Fontaine, G. Ceder, M. Asta, Low temperature long-range oxygen order in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_z$ , *Nature* 343 (1990) 544 - 546.
- [22] H.W. Zandbergen, G. van Tendeloo, T. Okabe, S. Amelinckx, Electron Diffraction and Electron Microscopy of the Superconducting Compound  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , *Phys. Status Solidi A* 103 (1987) 45.
- [23] J. Reyes-Gasga, T. Krekels, G. van Tendeloo, J. van Landuyt, S. Amelinckx, W.H.M. Bruggink, H. Verweij, 3-D vacancy ordered superstructures in “homogeneous”  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , *Physica C* 159 (1989) 831.
- [24] D.J. Werder, C.H. Chen, R.J. Cava, B. Batlogg, Oxygen-vacancy ordering and microstructure in annealed  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  superconductors, *Phys. Rev. B* 38 (1988) 5130.
- [25] R. Beyers, B.T. Ahn, G. Gorman, V.Y. Lee, S.S.P. Parkin, M.L. Ramirez, K.P. Roche, J.E. Vazquez, T.M. Gür, R.A. Huggins, Oxygen ordering, phase separation and the 60-K and 90-K plateaus in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ , *Nature* 340 (1989) 619.
- [26] M. v. Zimmermann, J. R. Schneider, T. Frello, N. H. Andersen, J. Madsen, M. Käll, H. F. Poulsen, R. Liang, P. Dosanjh, W. N. Hardy, Oxygen-ordering superstructures in underdoped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  studied by hard x-ray diffraction, *Phys. Rev. B* 68 (2003) 104515.

- [27] V. Breit, P. Schweiss, R. Hauff, H. Wühl, H. Claus, H. Rietschel, A. Erb, G. Müller-Vogt, Evidence for chain superconductivity in near-stoichiometric  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  single crystals, *Phys. Rev. B* 52 (1995) R15727–R15730.
- [28] J. R. Waldram, Superconductivity of Metals and Cuprates, Institut of Physics Publishing (1996).
- [29] U. Welp, W. K. Kwok, G. W. Crabtree, K. G. Vandervoort, J. Z. Liu, Magnetic measurements of the upper critical field of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  single crystals, *Phys. Rev. Lett.* 62 (1989) 1908–1911.
- [30] R. W. Schwartz, T. Schneller, R. Waser, Chemical solution deposition of electronic oxide films, *Comptes Rendus Chimie*. 7 (2004) 433-461.
- [31] R. Roy, Gel route to homogeneous glass preparation, *J. Amer. Ceram. Soc.* 52 (1969) 344.
- [32] D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart, F. K. Legoues, Orientation dependence of grain-boundary critical currents in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  bicrystals, *Phys. Rev. Lett.* 61 (1988) 219-222.
- [33] N. F. Heinig, R. D. Redwing, I. F. Tsu, A. Gurevich, J. E. Nordman, S. E. Babcock, D. C. Larbalestier, Evidence for channel conduction in low misorientation angle [001] tilt  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  bicrystal films, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 577-579.
- [34] A. Goyal, D. P. Norton, J. D. Budai, M. Paranthaman, E. D. Specht, D. M. Kroeger, D. K. Christen, Q. He, B. Saffian, F. A. List, D. F. Lee, P. M. Martin, C. E. Klabunde, E. Hartfield, V. K. Sikka, High critical current density superconducting tapes by epitaxial deposition of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  thick films on biaxially textured metals, *Appl. Phys. Lett.* 69 (1996) 1795-1797.
- [35] Y. Iijima, N. Tanabe, O. Kohno, Y. Ikeno, In-plane aligned  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  thin films deposited on polycrystalline metallic substrates, *Appl. Phys. Lett.* 60 (1992) 769-771.
- [36] D. Larbalestier, A. Gurevich, D. M. Feldmann, A. Polyanskii, High- $T_c$  superconducting materials for electric power applications, *Nature* 414 (2001) 368-377.

- [37] F. F. Lange, Chemical solution routes to single-crystal thin films, *Science* 273 (1996) 903-909.
- [38] X. L. Zhong, J. B. Wang, M. Liao, G. J. Huang, S. H. Xie, Y. C. Zhou, Y. Qiao, J. P. He, Multiferroic nanoparticulate  $\text{Bi}_{3.15}\text{Nd}_{0.85}\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ - $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  composite thin films prepared by a chemical solution deposition technique, *Appl. Phys. Lett.* 90 (2007) 152903.
- [39] M. Gibert, T. Puig, X. Obradors, A. Benedetti, F. Sandiumenge, R. Hühne, Self-organization of heteroepitaxial  $\text{CeO}_2$  nanodots grown from chemical solutions, *Adv. Mater.* 19 (2007) 3937-3942.
- [40] Jong Kuk Kim, Sang Su Kim, Won-Jeong Kim, Amar S. Bhalla, Ruyan Guo, Enhanced ferroelectric properties of Cr-doped  $\text{BiFeO}_3$  thin films grown by chemical solution deposition, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 132901.
- [41] J. G. Wan, X. W. Wang, Y. J. Wu, M. Zeng, Y. Wang, H. Jiang, W. Q. Zhou, G. H. Wang, J. M. Liu, Magnetoelectric  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ - $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$  composite thin films derived by a sol-gel process, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 122501.
- [42] X. Obradors, T. Puig, A. Pomar, F. Sandiumenge, N. Mestres, M. Coll, A. Cavallaro, N. Roma, J. Gazquez,; J. C. Gonzalez,; O. Castano, J. Gutierrez, A. Palau, K. Zalamova, S. Morlens, A. Hassini, M. Gibert, S. Ricart, J. M. Moreto, S. Pinol, D. Isfort, J. Bock, Progress towards all-chemical superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -coated conductors, *Supercond. Sci. Technol.* 19 (2006) S13-S26.
- [43] A. Kirchner, M. Arin, P. Lommens, X. Granados, S. Ricart, B. Holzapfel, I. Van Driessche, Chemical solution deposition of multiferroic  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$  thin films prepared by ink plotting, *J. Alloys Compd.* 516 (2012) 16-19.
- [44] T. Morrison, R. N. Boyd, Organic Chemistry, Allyn and Bacon, Inc., Boston (1974). C. Brinker, G. W. Scherer, The physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Press, New York (1990).

- [45] A. Gupta, R. Jagannathan, E. I. Cooper, E. A. Giess, J. I. Landman, B. W. Hussey, Superconducting oxide films with high transition temperature prepared from metal trifluoroacetate precursors, *Appl. Phys. Lett.* 52 (1988) 2077-2079.
- [46] X. Obradors, T. Puig, S. Ricart, M. Coll, J. Gazquez, A. Palau, X. Granados, Growth, nanostructure and vortex pinning in superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  thin films based on trifluoroacetate solutions, *Supercond. Sci. Technol.* 25 (2012) 123001.
- [47] X. Obradors, T. Puig, A. Pomar, F. Sandiumenge, N. Mestres, M. Coll, A. Cavallaro, N. Roma, J. Gazquez, J. C. Gonzalez, O. Castano, J. Gutierrez, A. Palau, K. Zalamova, S. Morlens, A. Hassini, M. Gibert, S. Ricart, J. M. Moreto, S. Pinol, D. Isfort, J. Bock, Progress towards all-chemical superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ -coated conductors, *Supercond. Sci. Technol.* 19 (2006) S13-S26.
- [48] X. Obradors, T. Puig, A. Pomar, F. Sandiumenge, S. Piñol, N. Mestres, O. Castaño, M. Coll, A. Cavallaro, A. Palau, J. Gázquez, J. C. González, J. Gutiérrez, N. Romà, S. Ricart, J. M. Moretó, M. D. Rossell, G. van Tendeloo, Chemical solution deposition: a path towards low cost coated conductors, *Supercond. Sci. Technol.* 17 (2004) 1055.
- [49] O. Castaño, A. Cavallaro, A. Palau, J. C. González, M. Rossell, T. Puig, F. Sandiumenge, N. Mestres, S. Piñol, A. Pomar, X. Obradors, High quality  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  thin films grown by trifluoroacetates metalorganic deposition, *Supercond. Sci. Technol.* 16 (2003) 45.
- [50] T. Araki, I. Hirabayashi, Review of a chemical approach to  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ -coated superconductors-metalorganic deposition using trifluoroacetates, *Supercond. Sci. Technol.* 16 (2003) R71.
- [51] Paul C. McIntyre, Michael J. Cima, Man Fai Ng, Metalorganic deposition of high- $J_c$   $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$  thin films from trifluoroacetate precursors onto (100)  $\text{SrTiO}_3$ , *J. Appl. Phys.* 68 (1990) 4183-4187.
- [52] J. Shibata, T. Honjo, H. Fuji, R. Teranishi, T. Izumi, Y. Shiohara, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, Transmission electron microscopic studies on the growth mechanism of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  and  $\text{Nd}_{1+x}\text{Ba}_{2-x}\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  films formed by metalorganic deposition method using trifluoroacetates, *Physica C* 378 (2002) 1039-1044.

- [53] Jaume Gàzquez Alabart, TEM investigation of growth mechanisms and microstructure of model YBCO coated conductor architectures deposited by metalorganic decomposition, tesis de doctorado, Universidad Aut3noma de Barcelona (2006).
- [54] J. Gazquez, F. Sandiumenge, M. Coll, A. Pomar, N. Mestres, T. Puig, X. Obradors, Y. Kihn, M. J. Casanove, C. Ballesteros, Precursor evolution and nucleation mechanism of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  films by TFA metal-organic decomposition, *Chem. Mater.* 18 (2006) 6211-6219.
- [55] Paul C. McIntyre, Michael J. Cima, John A. Smith, Robert B. Hallock, Michael P. Siegal, Julia M. Phillips, Effect of growth conditions on the properties and morphology of chemically derived epitaxial thin films of  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$  on (001)  $\text{LaAlO}_3$ , *J. Appl. Phys.* 71 (1992) 1868-1877.
- [56] R. Feenstra, T. B. Lindemer, J. D. Budai, M. D. Galloway, Effect of oxygen pressure on the synthesis of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  thin films by post-deposition annealing, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 6569.
- [57] T. Puig, J. C. Gonz3lez, A. Pomar, N. Mestres, O. Casta3o, M. Coll, J. G3zquez, F. Sandiumenge, S. Pi3ol, X. Obradors, The influence of growth conditions on the microstructure and critical currents of TFA-MOD  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  films, *Supercond. Sci. Technol.* 18 (2005) 1141-1150.
- [58] X. Obradors, F. Mart3nez-Juli3n, K. Zalamova, V.R. Vlad, A. Pomar, A. Palau, A. Llord3s, H. Chen, M. Coll, S. Ricart, N. Mestres, X. Granados, T. Puig, M. Rikel, Nucleation and mesostrain influence on percolating critical currents of solution derived  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  superconducting thin films, *Physica C* 482 (2012) 58.
- [59] R. H. Hammond, R. Bormann, Correlation between the in situ growth conditions of YBCO thin films and the thermodynamic stability criteria, *Physica C* 162 (1989) 703-704.
- [60] Mariona Coll Bau, Chemical solution deposition of oxide buffer and superconducting layers for  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  coated conductors, tesis de doctorado, Universidad Aut3noma de Barcelona (2006).

- [61] H. Chen, K. Zalamova, A. Pomar, X. Granados, T. Puig, X. Obradors, Growth rate control and solid-gas modeling of TFA-YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> thin film processing, *Supercond. Sci. Technol.* 23 (2010) 034005.
- [62] H. Chen, K. Zalamova, A. Pomar, X. Granados, T. Puig, X. Obradors, Nucleation and growth rate influence on microstructure and critical currents of TFA-YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> under low-pressure conditions, *J. Mater. Res.* 25 (2010) 2371-2379.



## Capítulo 2      Materiales y métodos experimentales

En este capítulo se describen los métodos experimentales utilizados tanto para la síntesis de las capas delgadas, las soluciones químicas empleadas, la metodología de resistividad in-situ durante el crecimiento y oxigenación de material superconductor, así como las técnicas empleadas para el estudio de sus propiedades morfológicas, de superficie, estructurales, grosores de capa, microestructurales y superconductoras.

La síntesis de películas delgadas se llevó a cabo siguiendo las siguientes etapas:

- (1) limpieza y/o tratamiento térmico de la superficie del sustrato monocristalino ( $\text{ZrO}_2\text{:Y}$ , o  $\text{LaAlO}_3$ );
- (2) deposición de la solución precursora sobre el sustrato monocristalino mediante el empleo de la técnica de recubrimiento por rotación;
- (3) proceso de pirólisis o descomposición térmica de los componentes orgánicos de la solución, y;
- (4) proceso de cristalización y crecimiento heteroepitaxial de la fase deseada mediante un segundo tratamiento térmico a más alta temperatura, y en el caso de películas de  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (con  $\text{RE} = \text{Y, Gd}$ ) se realiza un proceso de oxigenación.

Todos los procesos descritos son ex-situ sobre láminas monocristalinas púldas por una de sus caras. Es importante enfatizar que la formación de las capas epitaxiales que se obtienen requieren de un tratamiento térmico y éstas se deben colocar sobre un crisol cerámico que permite su manipulación.

Durante los primeros 30 minutos el horno se purga a temperatura ambiente con un flujo continuo de gas (usualmente  $\text{N}_2$  y/o  $\text{O}_2$ ) para eliminar el vapor de agua de su interior. En el caso específico del sustrato  $\text{LaAlO}_3$  antes de realizar la síntesis, éste recibe un tratamiento térmico para eliminar las impurezas de su superficie y planarizar la misma. Cuando se preparan capas de  $\text{REBCO/LaAlO}_3$  o  $\text{YBCO/Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2\text{/YSZ}$  se separa la pirólisis del crecimiento heteroepitaxial y se hacen dos tratamientos térmicos. En cambio, para muestras de  $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2\text{/YSZ}$  la pirólisis y el crecimiento de la fase se realizan consecutivamente en un único tratamiento térmico.

## § 2.1 Soluciones de REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>.

### § 2.1.1 Solución precursora YBCO-TFA.

La solución precursora estándar de YBCO-TFA utilizada en este trabajo ha sido desarrollada en el grupo del ICMAB con anterioridad [1]. La misma está compuesta por sales de trifluoroacetatos de los metales correspondientes [Y(TFA)<sub>3</sub>, Ba(TFA)<sub>2</sub> y Cu(TFA)<sub>2</sub>] disueltas en metanol. Para el Y:Ba:Cu con la estequiometría 1:2:3 la concentración molar de cada uno de estos componentes es 0.25, 0.50 y 0.75 M, respectivamente. La síntesis de las sales de trifluoroacetatos de Y, Ba y Cu fue hecha a partir de una reacción con polvo comercial de YBCO (YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>, Solvay) y una solución compuesta por acetona, un exceso de anhídrido trifluoroacético (99%, Aldrich) y una proporción de ácido trifluoroacético (99%, Aldrich); que es usado como catalizador. La preparación de la solución se hace en atmósfera inerte de Ar dado el carácter higroscópico de las sales resultantes de trifluoroacetatos.

Antes de ser utilizado el polvo de YBCO comercial debe secarse en una estufa a 100°C durante 24 horas. Una vez seco se colocan 8.34 g (6.25 mmol) de YBCO en un balón de 100 ml con un agitador magnético. Con posterioridad se adicionan 25 ml de ácido trifluoroacético, 25 ml de acetona recién destilada, y 5 ml de anhídrido trifluoroacético. A continuación, el recipiente se inserta en un sistema de enfriado con reflujo. Para garantizar una buena mezcla se agita a 50°C por 55 h, aproximadamente. Se sigue la evolución de la reacción hasta que se produce un cambio tanto de color como de solubilidad (de una dispersión de color negro se pasa a una solución de color verde oscuro). Después, se enfría a temperatura ambiente, y en atmósfera de Ar, se filtra a través de jeringuillas con filtros de membrana de teflón con un tamaño de poro de 0.2 μm para garantizar una buena homogeneidad. Entonces, se remueven por evaporación los solventes (como la acetona) y los reactantes residuales (como el ácido trifluoroacético) bajo vacío, empleando un rota-evaporador. La temperatura del baño de calentamiento se incrementa hasta 80°C. Cuando se evapora todo el solvente y los reactantes residuales, quedará un polvo de color verde que no es más que la mezcla de sales de trifluoroacetatos con los metales correspondientes [Y(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>, Ba(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> y Cu(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>] con la estequiometría deseada (1:2:3). La concentración total de metales es de 1.5 M y ésta se alcanza cuando se disuelven las sales en metanol anhidro y recuperando el volumen final de 50 ml con un matraz volumétrico. La solución final obtenida es estable durante 6 meses si se almacena en viales sellados con atmósfera inerte de Ar. Las propiedades reológicas de la solución son las siguientes: su contenido de agua es inferior al 1 %, el pH de la solución es de 2-3

(con 2 % de agua), el ángulo de contacto en sustratos de  $\text{LaAlO}_3$  es de  $20\text{-}23^\circ$ , y su viscosidad dinámica es  $3\text{-}5$  mPa.s.

### § 2.1.2 Pirólisis de la solución precursora YBCO-TFA.

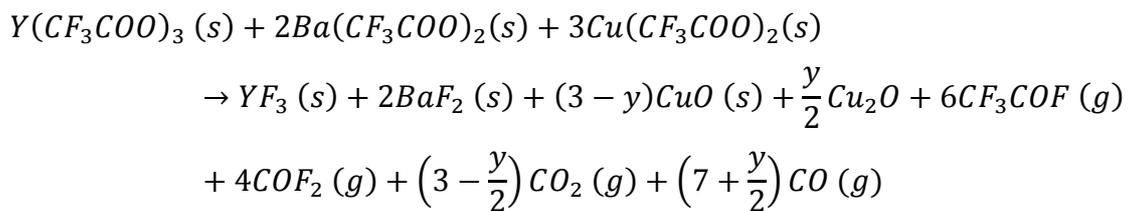
El objetivo de la pirólisis es descomponer la materia orgánica (como los trifluoroacetatos) y eliminar el solvente (en este caso el metanol) de la capa recién depositada, mediante recubrimiento por rotación, a través de un tratamiento térmico a temperaturas relativamente bajas (entre  $200$  y  $500^\circ\text{C}$ ). Con este proceso ocurre una reducción considerable del espesor de la capa de aproximadamente un  $64\%$ . Durante esta reducción del grosor, la relajación de la tensión de tracción puede conducir a la formación de una película irregular desde el punto de vista superficial y a la generación de grietas [2]. Por tanto, es necesario controlar rigurosamente los parámetros del proceso de pirólisis. Si el proceso de pirólisis es demasiado rápido la reducción de grosor ocurre rápidamente. En este caso, la película puede resultar con inhomogeneidades y/o grietas y después del proceso de crecimiento y oxigenación no tendrá buenas propiedades superconductoras. En la fig. 2.1(a) se muestran imágenes ópticas después de la pirólisis de una capa de YBCO/ $\text{LaAlO}_3$  con buenas propiedades. La capa recién pirolizada no es más que una mezcla de  $\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  nanocrystalina parcialmente amorfa y  $\text{CuO}$ . La misma está compuesta por nano-partículas con tamaños entre  $10$  y  $20$  nm embebidas en una matriz amorfa [3]. El grosor de la capa pirolizada es de  $500$  nm cuando se emplea el método de recubrimiento por rotación.

El tratamiento térmico se realiza en atmósfera de  $\text{O}_2$  con un flujo constante de  $0.07$  l/min. El ciclo en temperatura es como sigue: se incrementa la temperatura con una velocidad de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $310^\circ\text{C}$ , se mantiene la muestra a esta temperatura durante  $30$  minutos y luego se enfría a razón de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta temperatura ambiente. Durante la rampa de calentamiento se humedece la atmósfera oxidante con  $\text{H}_2\text{O}(\text{v})$  en  $100^\circ\text{C}$ , manteniéndose durante tratamiento hasta que en el enfriamiento la atmósfera húmeda se elimina a  $160^\circ\text{C}$ . La atmósfera oxidante se humedece con el objetivo de prevenir la sublimación del  $\text{Cu}(\text{TFA})_2$  por hidro-estabilización [4]. El agua que se utiliza es desonizada; la misma se deposita en un frasco burbujeador que se inserta entre el horno y la línea de gas; su presión parcial es de  $22 \times 10^{-3}$  atm.

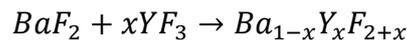
El proceso de descomposición de los precursores metal-orgánicos para películas de YBCO (ruta MOD-TFA) obtenidas en atmósfera oxidante ( $100\% \text{O}_2$ ) y depositadas mediante recubrimiento por rotación sigue las siguientes etapas [5]:

- (a) Etapa 1. Deshidratación y evaporación de los solventes orgánicos cuando se calienta la muestra recién depositada desde temperatura ambiente hasta  $\sim 90^{\circ}\text{C}$  (con una rampa de  $3^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ ). En este proceso la pérdida en peso de la película es de  $\sim 2\%$ .
- (b) Etapa 2. Evaporación de solventes orgánicos coordinados. Este proceso ocurre en un rango de temperatura entre  $\sim 90$  y  $240^{\circ}\text{C}$  ya que la temperatura supera el punto de ebullición de los mismos. En este caso, la película sufre una pérdida en peso de  $\sim 15\%$ . Por su parte, el grosor de la capa se reduce a aproximadamente la mitad. En esta etapa los precursores TFA no se han descompuestos aún.
- (c) Etapa 3. Descomposición por termo-oxidación de la materia orgánica a temperaturas entre  $\sim 240$  y  $340^{\circ}\text{C}$ . En este caso, la pérdida de peso es de  $\sim 60\%$  y el grosor de la película, con respecto a su valor inicial, se reduce en un factor 2.5. Los gases que se liberan en esta etapa son los compuestos fluorados (aunque no se produce ácido fluorhídrico HF).

Según se ha reportado [5], en condiciones isotérmicas a  $310^{\circ}\text{C}$  y atmósfera oxidante la descomposición se produce en  $\sim 10$  min. Este estudio sugiere que en atmósfera oxidante, e incluso inerte, los trifluoroacetato se descomponen siguiendo la siguiente reacción química,



por su parte, los compuestos  $Y\text{F}_3(s)$  y  $\text{BaF}_2(s)$  siguen la siguiente reacción de transformación,



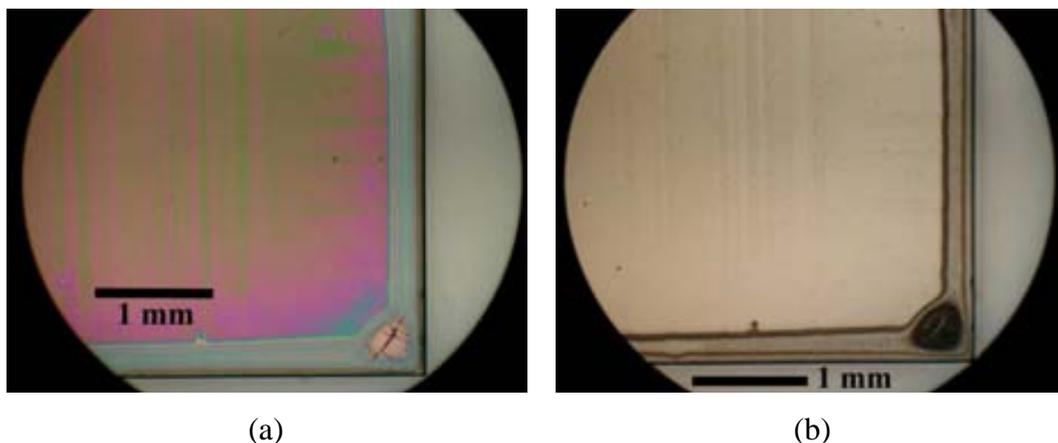
la solución sólida fluorada que se forma muestra la composición  $\text{Ba}_{0.72}\text{Y}_{0.28}\text{F}_{0.28}$ , lo que es consistente con la relación inicial atómica Ba-Y (2:1) en la solución precursora de TFA.

### § 2.1.3 Procesado térmico de la capa recién pirolizada YBCO-TFA: crecimiento y oxigenación.

Con el objetivo de cristalizar la fase superconductora, ya sea en la arquitectura YBCO/LAO que en la YBCO/CZO/YSZ, las capas pirolizadas reciben un segundo tratamiento térmico que consta de dos etapas. Durante la primera etapa crece la fase tetragonal de YBCO mediante un recocido a alta temperatura mientras que en la segunda se hace un proceso de oxigenación para conseguir la fase superconductora ortorrómbica. En la fig. 2.1(b) se muestra una imagen óptica de

una película superconductora con estructura cristalina ortorrómbica perfectamente oxigenada. Su grosor final es  $250 \pm 20$  nm.

El recocido a alta temperatura se hace a  $810^{\circ}\text{C}$  durante 180 min en atmósfera húmeda de  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ ; el flujo de  $\text{N}_2$  y de  $\text{O}_2$  es de 0.6 l/min y  $0.12 \times 10^{-3}$  l/min, respectivamente. Las presiones parciales son las siguientes:  $P(\text{N}_2) = 1.0$  atm,  $P(\text{O}_2) = 2 \times 10^{-4}$  atm, y  $P(\text{H}_2\text{O}) = 22 \times 10^{-3}$  atm. La humedad de la atmósfera se activa en  $100^{\circ}\text{C}$  y se retira la atmósfera húmeda 30 minutos antes de que termine tiempo del recocido a  $810^{\circ}\text{C}$ . La atmósfera húmeda permite la descomposición de  $\text{BaF}_2$ , que se encuentra presente en la capa después de la pirolisis, en  $\text{BaO}$  y  $\text{HF}(\text{g})$ . Este último es evacuado por el flujo de gas y es por esto que la velocidad de crecimiento de la fase YBCO está limitada por la eliminación del compuesto HF a través de la superficie de la capa. El  $\text{BaO}$  reacciona inmediatamente con los otros óxidos metálicos para dar lugar a la fase YBCO. Transcurrido el tratamiento a  $810^{\circ}\text{C}$  se enfría hasta llegar  $600^{\circ}\text{C}$  con una velocidad de  $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . A  $600^{\circ}\text{C}$  se aumenta la  $P(\text{O}_2)$  a 1.0 atm para generar el cambio en la estructura tetragonal e inducir su transformación a la fase ortorrómbica superconductora. Luego desde esta temperatura de  $600^{\circ}\text{C}$  se cambia la rampa de enfriamiento a  $1.3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta que se alcanza la temperatura de  $450^{\circ}\text{C}$  donde se realiza un recocido durante 210 min. Por último, aún a  $P(\text{O}_2) = 1.0$  atm se enfría hasta temperatura ambiente con una rampa de  $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . A éste tratamiento térmico se le denominará *tratamiento o procesado térmico 1* [que en lo adelante lo designaremos por las siglas PT-1].



**Fig. 2.1.** Imagen óptica de una muestra de YBCO-TFA recién pirolizada depositada sobre un monocristal de (001)  $\text{LaAlO}_3$  en estado óptico (a), y después del proceso térmico en el que se producen las etapas de nucleación, crecimiento, sinterización y oxigenación para obtener la fase ortorrómbica superconductora (b).

### § 2.1.4 Otras formulaciones en las soluciones precursoras de YBCO y GdBCO.

En el presente trabajo, se emplearon también las soluciones químicas metal-orgánicas cuyas formulaciones se listan en la tabla 2.1, a partir de las mismas se obtuvieron películas superconductoras de  $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , con RE = Y, ó, Gd, que denominaremos por las siglas de YBCO o GdBCO. Teniendo en cuenta que el flúor es dañino para la salud humana y perjudicial para el medio ambiente es de interés eliminarlo de la disolución YBCO-TFA sobre todo con vistas a la eventual producción de cintas superconductoras de segunda generación. Esta es la razón por la cual hay un interés general y también en el grupo del ICMAB, en investigar otras formulaciones (además de la basada en trifluoroacetatos).

**Tabla 2.1.** Otras soluciones de YBCO empleadas para la obtención de películas de YBCO/LaAlO<sub>3</sub>.

Denominación	Siglas/inglés	Descripción breve y formulación
Solución con bajo contenido de flúor	YBCO-LFS (LFS: Low fluorine solution)	Se utiliza como sales de partida trifluoroacetato de Ytrio [ $Y(CF_3COO)_3$ ], y acetatos de Bario [ $Ba(CH_3COO)_2$ ] y Cobre [ $Cu(CH_3COO)_2$ ] en una relación molar 1:2:3 de Y:Ba:Cu. En la solución final se utiliza metanol como disolvente. Además, esta contiene un 20% de ácido propiónico y un 10% de trietanolamina (TEA). La concentración de metales en la solución es de 1.5 M. La reducción de contenido en átomos de flúor es de un 80%.
Solución de trifluoroacetatos con aditivo de plata	YBCO+(5% Ag)	Para preparar esta solución se utilizan 10 ml de la solución estándar de YBCO-TFA con concentración de metales de 1.5 M. A la misma se añade un 5% de trifluoroacetato de plata [ $Ag(CF_3COO)_2$ ].

En el caso de la solución de YBCO-LFS, la pirólisis para la descomposición metal-orgánica se hace mediante un tratamiento térmico en presencia de O<sub>2</sub> con un flujo constante de 0.12 l/min. El ciclo en temperatura es como sigue: inicialmente se incrementa la temperatura con una velocidad de 5°C/min hasta 240°C y luego a 3°C/min hasta 500°C, en que se mantiene la muestra durante 30 minutos, para luego enfriar a razón de 5°C/min hasta temperatura ambiente. Durante la rampa de calentamiento la atmósfera oxidante se humedece con H<sub>2</sub>O(v) a partir de 100°C, esta condición se elimina cuando se alcanza la temperatura de 160°C en la rampa de enfriamiento. La película nanocristalina precursora que se obtiene con esta solución química es muy similar a la que se consigue a partir de la solución de YBCO-TFA. El tratamiento de nucleación, crecimiento, sinterización y oxigenación que se usa para estas muestras es idéntico al empleado para películas obtenidas a partir de la solución de YBCO-TFA (véase el epígrafe § 2.1.3). En este caso, también se

puede unir el tratamiento de pirólisis con el tratamiento que produce la nucleación, crecimiento, sinterización y oxigenación. En concreto, una vez terminado los 30 min de tratamiento a 500°C se cambia de atmósfera para propiciar un crecimiento epitaxial manteniéndose el H<sub>2</sub>O (v) hasta 810°C, activándose la atmósfera seca 30 min antes de que termine este tratamiento.

Cuando la solución de trifluoroacetatos presenta aditivo de plata los tratamientos térmicos son idénticos al empleado para obtener las películas de YBCO obtenidas a partir de la solución de YBCO-TFA. El tratamiento de pirólisis también se puede separar del tratamiento de nucleación, crecimiento, sinterización y oxigenación si queremos comprobar el estado de la película recién pirolizada. Para más detalles al respecto ver los epígrafes § 2.1.2 y § 2.1.3.

En el grupo hay también interés en obtener películas de GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> ya que pueden presentar valores más elevados de densidad de corriente crítica que las películas de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>. Para su síntesis se ha empleado la ruta de los trifluoroacetatos mediante sales separadas. En este caso, se utiliza como sales de partida trifluoroacetato de Gadolinio [Gd(CF<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>], Bario [Ba(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>] y Cobre [Cu(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>] con una relación estequiométrica 1:2:3 de Gd:Ba:Cu que han sido sintetizadas previamente. Estas se disuelven en una mezcla de acetona, ácido trifluoroacético (HTFA) y anhídrido trifluoroacético (TFAA) con una relación en volumen 10:4:2. Para que la mezcla sea adecuada se agita durante 14 h a 70°C (aproximadamente). Seguidamente, se evapora al vacío hasta la sequedad mediante un evaporador rotatorio. El residuo resultante se re-disuelve en una cantidad apropiada de metanol según se requiera obtener una solución con una concentración 1.5 M ó 0.75 M en metales. El tratamiento térmico para pirólizar se hace en presencia de O<sub>2</sub> con un flujo constante de 0.07 l/min; la temperatura se incrementa a una velocidad de 5°C/min hasta 240°C, y luego a 1°C/min hasta 310°C, en que se mantiene la muestra durante 30 minutos. A continuación se enfría a razón de 5°C/min hasta temperatura ambiente. La atmósfera con H<sub>2</sub>O(v) se activa a 100°C, manteniéndose durante todo el tratamiento y se retira cuando se alcanza la temperatura de 160°C en la rampa de enfriamiento. Para las etapas de nucleación, crecimiento, sinterización y oxigenación se hace un segundo tratamiento con un perfil térmico similar al descrito en el epígrafe § 2.1.3.

## § 2.2 Solución de $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ .

### § 2.2.1 Solución precursora de $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ .

Para obtener las capas de  $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$  se prepararon disoluciones metal-orgánicas. Los productos utilizados proceden de las compañías Sigma-Aldrich, Merck, y Alfa-Aesar. Las disoluciones se obtuvieron a partir sales precursoras de acetilacetonato de Cerio hidratado ( $Ce[CH_3COCH=C(O-)CH_3]_3 \cdot xH_2O$ ; 99.9 % de Aldrich) y de Zirconio ( $Zr[CH_3COCH=C(O-)CH_3]_4$ ; 98.0 % de Aldrich), usándose como solvente una mezcla 1:1 en volumen de isopropanol anhidro ( $(CH_3)_2CHOH$ ; 99.5 % de Sigma-Aldrich) y ácido propiónico ( $CH_3CH_2COOH$ ; 99.7 % de Merck). La concentración molar de los metales en las disoluciones utilizadas fue de 0.25 M. Las propiedades reológicas de la solución son las siguientes: el ángulo de contacto en sustratos de YSZ es de  $8-10^\circ$ , y su viscosidad dinámica es 5 mPa.s. Las disoluciones se mezclaron homogéneamente durante 30 minutos a  $40^\circ C$  en una platina con un agitador magnético a una frecuencia de 900 rpm. Después de su preparación, las disoluciones se pasaron por un filtro de 0.2  $\mu m$ ; éstas resultaron ser estables durante varias semanas.

### § 2.2.2 Procesado térmico de pirólisis y crecimiento epitaxial de capas tampón.

En este epígrafe se describe la obtención de capas epitaxiales (001) de  $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ . Las mismas fueron crecidas por medio de un proceso ex-situ sobre un sustrato monocristalino pulido de YSZ orientado (001). La deposición de la solución metal-orgánica fue realizada mediante recubrimiento por rotación. Las muestras fueron tratadas térmicamente en atmósfera de oxígeno con un flujo de 0.6 l/min. El ciclo térmico empleado fue el siguiente: se calentó desde temperatura ambiente hasta  $900^\circ C$  con una rampa de  $10^\circ C/min$ , las muestras se mantuvieron durante 8 horas y después se enfrió hasta temperatura ambiente con la misma velocidad. Durante el tratamiento térmico ocurren dos procesos diferentes. El primero es la pirólisis, el cual tiene lugar entre 200 y  $300^\circ C$  [6, 7]; durante éste proceso los compuestos orgánicos se descomponen para formar una película nanocrystalina de  $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2$ . El segundo proceso, que ocurre a altas temperaturas (entre  $700$  y  $900^\circ C$ ), produce la recristalización lo que lleva a la formación de la capa epitaxial. Durante la primera etapa de éste segundo proceso, ocurre el crecimiento heteroepitaxial de núcleos cristalinos estables en la interfase del sustrato. Este proceso sigue un modo de crecimiento de tipo Volmer-Weber. Finalmente, después del crecimiento lateral y la coalescencia, se forman fronteras de granos de bajo ángulo que se reconstruyen en un proceso de compresión dando lugar a una reconstrucción

continúa con lo que se obtiene una capa epitaxial con alta densidad, de composición y grosor homogéneos y con elevada cristalinidad [8, 9]. Es importante notar que los procesos de pirólisis y cristalización de la capa ocurren durante el mismo tratamiento térmico y no en dos tratamientos térmicos como requieren otras disoluciones metal-orgánicas.

### § 2.2.3 Estructura cristalina de CeO<sub>2</sub>.

El óxido de Cerio CeO<sub>2</sub> cristaliza en la estructura cúbica centrada en las caras del fluoruro de calcio, CaF<sub>2</sub> o fluorita, con grupo espacial Fm-3m. La estructura es estable desde temperatura ambiente hasta el punto de fusión estimado por Mogensen *et al* en 2750 K [10]. En la estructura del CeO<sub>2</sub>, que aparece en la fig. 2.2, los cationes de Ce<sup>+4</sup> están rodeados por 8 aniones de O<sup>-2</sup> (localizados en los vértices de un cubo). Por su parte, los aniones de O<sup>-2</sup> están rodeados por 4 átomos de Ce localizados en los vértices de un tetraedro regular. El parámetro de red<sup>‡‡</sup> reportado a temperatura ambiente es 5.41134 Å. Para radiación Cu-K<sub>α</sub> las reflexiones de los planos (200) y (400) se localizan en 2θ = 33.082° y 69.402°, respectivamente.

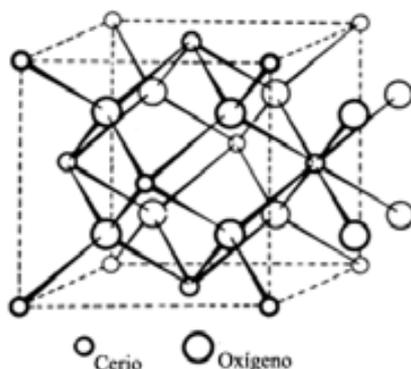


Fig. 2.2. Estructura cristalina del CeO<sub>2</sub> (tipo fluorita, CaF<sub>2</sub>).

El Ce<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> cristaliza en la misma estructura. En este caso los cationes Zr<sup>+4</sup> ocupan posiciones del Ce. El parámetro de red<sup>§§</sup> reportado a temperatura ambiente es 5.385 Å. En tabla 2.2 aparece la configuración electrónica y el número atómico (Z) del Ce, Zr y O.

La estructura fluorita permite la admisión de una gran cantidad de vacantes [11]. En el caso del CeO<sub>2</sub> son mayoritariamente de oxígeno. Las vacantes de oxígeno van a causar una mayor movilidad atómica a la estructura [12, 13], cuyo interés es importante si uno quiere cristalizar capas

<sup>‡‡</sup> Tomado de la "Inorganic Crystal Structure Database" (ICSD), FIZ, Karlsruhe, CC=34394.

<sup>§§</sup> ICSD CC=152478

epitaxiales a temperaturas por debajo de los 1000°C. Una forma de aumentar las vacantes de oxígeno se halla dopando la estructura, ya sea mediante la sustitución de  $Gd^{+3}$  ( $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$ ) o mediante la de  $Zr^{+4}$ . En ambos casos, el mecanismo de formación de vacantes de oxígeno es muy distinto pero relacionado con la generación de distintos defectos con el consiguiente balance de cargas ya que el  $Ce^{+4}$  se puede reducir fácilmente a  $Ce^{+3}$  [13, 14].

**Tabla 2.2.** Configuración electrónica y número atómico del Cerio, Zirconio y Oxígeno.

Elemento	Configuración electrónica	Z
Cerio	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^2 5d^0 6s^2$	58
Zirconio	[Kr] $4d^2 5s^2$	40
Oxígeno	$1s^2 2s^2 2p^4$	8

El óxido de Cerio es un importante compuesto para muchos dispositivos tecnológicos dadas sus excepcionales propiedades [10] mayoritariamente en catálisis, electroquímica, óptica, en capas tampón para cintas superconductoras. Por ello, hay una emergente necesidad de crecer capas de óxido de Cerio con prestaciones mejoradas.

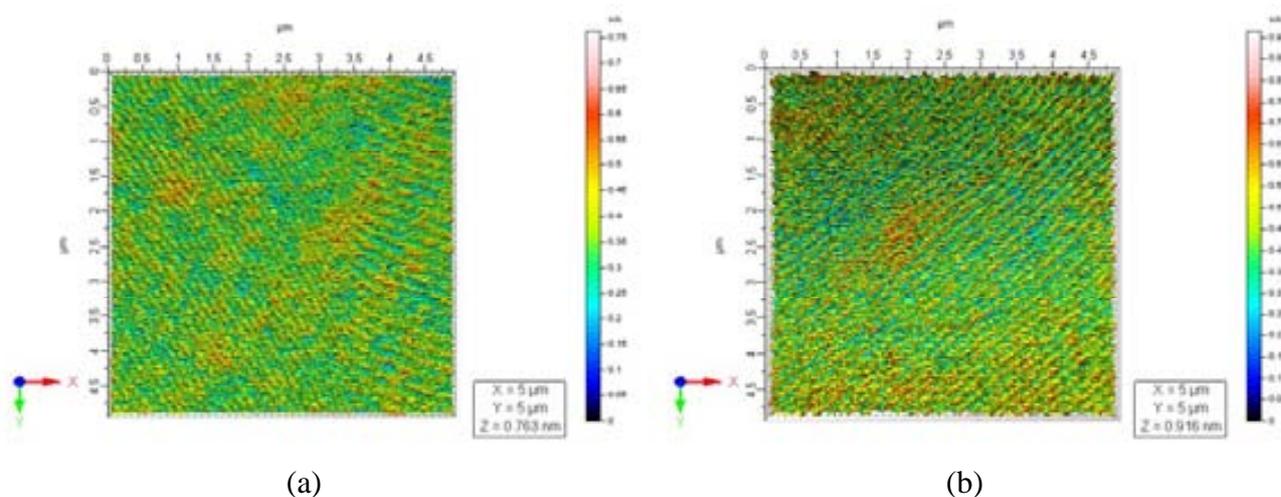
### § 2.3 Características de los sustratos utilizados.

Los sustratos empleados en este trabajo son monocristales de  $LaAlO_3$  y  $ZrO_2:Y$ , respectivamente, orientados según la dirección cristalográfica [001] perpendicular a la cara pulida. Ambos monocristales están pulidos especularmente en una de sus caras sobre la cual se crecen las películas delgadas. El área del sustrato es  $5 \times 5 \text{ mm}^2$  y su espesor 0.5 mm. Los sustratos son fabricados y suministrados por la compañía alemana CrysTec Kristalltechnologie (<http://www.crystec.de>).

#### § 2.3.1 Características del sustrato $LaAlO_3$ .

En su superficie pulida los sustratos (001) de  $LaAlO_3$  una vez tratados térmicamente muestran una estructura de terrazas planas con escalones de una celda unidad y anchos de 100-150 nm. Estos escalones se deben a ángulos de corte  $\theta \approx 0.1 - 0.2^\circ$  (en inglés, “miscut angle”). Los picos

de difracción<sup>\*\*\*</sup> de los planos (001), (002), y (003), aparecen para un ángulo  $2\theta$  de  $23.743^\circ$ ,  $47.939^\circ$ , y  $75.089^\circ$ , respectivamente. Su estructura cristalina es romboédrica con grupo espacial R3m y parámetros de celda  $a = 5.364 \text{ \AA}$  y  $c = 13.110 \text{ \AA}$ . Esta estructura puede ser considerada como pseudo-cúbica ya que el parámetro red romboédrico  $a = 5.364 \text{ \AA}$  corresponde a la dirección  $\langle 110 \rangle$ . Entonces el parámetro de celda cúbica será  $a_{\text{cúbico}} = a/\sqrt{2} = 3.792 \text{ \AA}$ . El compuesto  $\text{LaAlO}_3$  exhibe a alta temperatura una estructura cúbica simple tipo perovskita y a  $T \sim 500^\circ\text{C}$  sufre una transformación de fase hacia una estructura romboédrica distorsionada tipo perovskita. En la fig. 2.3(a) y (b) se presentan una imagen topográfica de la superficie del sustrato  $\text{LaAlO}_3$  sin tratar térmicamente y tratados, respectivamente. La rugosidad cuadrática media (r.m.s.r.) antes y después del tratamiento térmico es de  $0.6 \text{ \AA}$  y  $1.1 \text{ \AA}$ , respectivamente.



**Fig. 2.3.** Imágenes de microscopia de fuerza atómica de un sustrato  $\text{LaAlO}_3$  antes (a) y después (b) del tratamiento térmico.

### § 2.3.2 Características del sustrato $\text{ZrO}_2\text{:Y}$ .

El sustrato (001) de  $\text{ZrO}_2\text{:Y}$  (que en lo adelante llamaremos por las siglas YSZ que provienen de denominación en inglés, “Yttria Stabilized Zirconia oxide”) tiene una estructura cúbica con parámetro de red  $a$  de  $5.16 \text{ \AA}$  correspondiente a la composición  $\text{Zr}_{0.72}\text{Y}_{0.28}\text{O}_{1.862}$ . Las reflexiones de difracción<sup>†††</sup> de sus planos (002) y (004) se encuentran para  $2\theta$  de  $34.743^\circ$  y  $73.329^\circ$ , respectivamente. Este exhibe una rugosidad cuadrática media (r.m.s.r.), determinada mediante microscopia de fuerza atómica, de  $1.2 \text{ \AA}$ .

<sup>\*\*\*</sup> ICSD CC=31-22

<sup>†††</sup> ICSD CC=772112

### § 2.3.3 Limpieza y tratamiento térmico de la superficie del sustrato.

Para remover impurezas de la superficie de los sustratos, estos se someten a una limpieza en un baño de ultrasonido con acetona y después con metanol (ambos durante 5 minutos). A continuación se secan con un chorro de gas  $N_2$  comprimido. Este procedimiento se siguió siempre antes de la deposición de capas o el tratamiento térmico. Cada vez que el horno se utiliza, su tubo de cuarzo se limpia con acetona y aire comprimido para eliminar cualquier tipo de contaminación; esta norma se siguió en todos los tratamientos térmicos hechos. En el caso de los sustratos de  $LaAlO_3$  el tratamiento térmico de reconstrucción de la superficie garantiza la limpieza de la superficie ya que con el mismo se eliminan las impurezas de carbón y se induce la reorganización de la superficie [15]. El tratamiento térmico se realiza en un horno tubular con un flujo constante de  $O_2$  de 0.5 l/min; primero se calienta a razón de  $15^\circ C/min$  hasta  $900^\circ C$ , se mantiene a esta temperatura durante 5 h, y luego se enfría a  $10^\circ C/min$  hasta temperatura ambiente [16].

### § 2.4 Recubrimiento por rotación de disoluciones químicas.

Este método de recubrimiento permite hacer capas delgadas a partir de disoluciones químicas. El mismo viene ilustrado en la fig. 2.4 y consiste en depositar una gota de una solución metal-orgánica sobre un sustrato que luego se rota a cierta frecuencia natural  $f$ . Con este procedimiento se pueden obtener capas con un espesor homogéneo por la acción de la fuerza centrífuga, que tiende a distribuir la masa del líquido con un espesor constante en toda el área del sustrato (excepto en los bordes donde, como regla, se produce cierta acumulación de líquido). Este método tiene la ventaja de que durante la rotación el solvente se evapora con lo cual se elimina el líquido en exceso para recubrir el sustrato. El equipo utilizado con este propósito es un SMA Spinner 6000 Pro, construido especialmente para el grupo de investigación.



Fig. 2.4. Representación esquemática de la deposición de capas delgadas por el método de recubrimiento por rotación (en inglés, “spin coating”). En nuestro caso se depositan  $15 \mu l$  de la solución metal-orgánica sobre un sustrato.

Las disoluciones químicas se depositan en atmósfera de nitrógeno con una humedad relativa  $R < 10.0 \%$ . En todos los casos la frecuencia de rotación es de 6000 rpm durante un tiempo de 2 min, lo que nos asegura homogeneidad en el recubrimiento del sustrato. El sistema alcanza esta frecuencia en 1 y 2 s para las soluciones de  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (con RE = Y, Gd) y  $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ , respectivamente. El control de este paso es importante para evitar grietas e inhomogeneidades por partículas de polvo en la capa recién depositada. Las soluciones que se utilizan para obtener capas de  $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$  se depositan sobre monocristales de YSZ, mientras que las que se utilizan para fabricar las capas de REBCO se depositan ya sea sobre sustratos monocristalinos de  $\text{LaAlO}_3$  tratados térmicamente que de  $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2/\text{YSZ}$ .

## § 2.5 Difracción de rayos X con detectores: puntual y bidimensional.

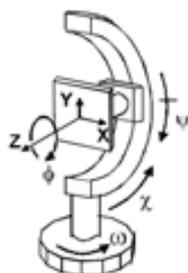
### § 2.5.1 Difracción de rayos X convencional con detector puntual.

Los patrones de difracción convencionales se realizaron en un difractómetro de rayos X Siemens D5000 con geometría Bragg-Brentano. El equipo tiene un tubo de rayos X de cobre que genera las radiaciones  $\text{CuK}_\alpha$  1 y 2 con longitudes de onda  $\lambda_1 = 1.54059 \text{ \AA}$  y  $\lambda_2 = 1.54433 \text{ \AA}$ , respectivamente. La resolución en  $2\theta$  es de  $0.01^\circ$ . Los patrones de difracción fueron medidos con un paso  $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$  y 5.5 s/punto. El patrón de difracción convencional  $\theta$ - $2\theta$  se obtiene en configuración Bragg-Brentano, es decir, donde la muestra se rota en ángulos  $\theta \equiv \omega$  y el detector puntual lo hace a rotación de  $2\theta$ . La determinación del ángulo  $\omega$  de textura fuera del plano se midió mediante un barrido en ángulo  $\omega$  (este tipo de análisis se denomina en inglés, “rocking curve”). Para esto el patrón de difracción se mide dejando fijo el detector de rayos X en un ángulo  $2\theta$  de la reflexión deseada [en nuestro caso la (005) para las capas de YBCO] y la muestra se mueve en ángulos  $2\theta/2 = \pm 5^\circ$  respecto a la posición  $\theta$  de la reflexión.

### § 2.5.2 Difracción de rayos X con detector bidimensional.

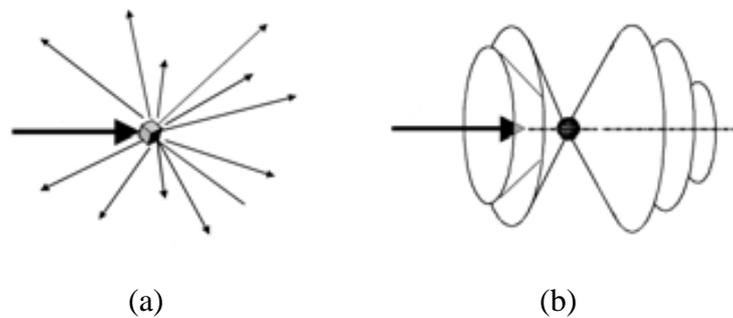
La caracterización por difracción de rayos X se realizó mediante un difractómetro de rayos X con detector bidimensional de haz paralelo (en inglés “General Area Detector Diffraction System”, que en lo adelante lo llamaremos por las GADDS) [17]. El equipo es de la compañía Bruker-AXS modelo D8 Advance y tiene un tubo de rayos X de cobre tipo KFL ( $\lambda$  [Cu- $\text{K}_\alpha$ ] =  $1.541840 \text{ \AA}$ ). Posee un colimador de 0.3 mm y el tubo opera a 40 kV y 40 mA.

El detector es un contador proporcional con forma de red bidimensional, sensible a longitudes de ondas de rayos X en el rango de energías de 3 - 15 keV. La muestra puede rotar según los ángulos  $\omega$ ,  $\Phi$ , y  $\chi$  (como ilustra la fig. 2.5). El haz de rayos X incide según la dirección del eje  $x$ . Para realizar un análisis convencional de difracción en modo  $\theta$ - $2\theta$  para una capa epitaxial como las que se estudian en el presente trabajo, el detector se centra en  $\chi = 0^\circ$  y se realizan 2 barridos en ángulos  $2\theta$  de  $20^\circ$  a  $50^\circ$  y de  $50^\circ$  a  $80^\circ$ , respectivamente, rotándose el ángulo  $\omega$  ( $\omega \equiv \theta$ ) de  $10^\circ$  a  $25^\circ$  y de  $25^\circ$  a  $40^\circ$ . La representación de las intensidades de los haces de rayos X difractados se visualizan en una imagen con ángulos  $2\theta$  y  $\chi$  (entre  $30^\circ$  y  $-30^\circ$ ). El patrón de difracción se obtiene de las imágenes 2D obtenidas mediante la integración en ángulo  $\chi$  y con un paso  $2\theta$  de  $0.02^\circ$ . El tiempo de medida en nuestros experimentos es de 1800 s para cada barrido. El haz de rayos X es de 1.0 a 1.5 mm (de diámetro) en dependencia del ángulo  $\omega$ .



**Fig. 2.5.** Ángulos de rotación de la muestra en un difractor de rayos X con detector bidimensional de haz paralelo tipo GADDS. Nota: el ángulo complementario de  $\chi$  es  $\psi$ .

De acuerdo a la ley de Bragg, para un sólido monocristalino en el difractor GADDS se obtendrá un patrón de puntos correspondiente a la reflexión de las distintas familias de planos [según se representa esquemáticamente en la fig. 2.6(a)]. Sin embargo, si la muestra es policristalina tendremos anillos de Debye debido a los conos de difracción según ilustra fig. 2.6(b). Para el caso de crecimientos de capas epitaxiales sobre monocristales o sustratos texturados, la potencialidad de esta técnica radica en que la epitaxialidad puede detectarse fácilmente a partir de la observación directa de las imágenes que se obtienen, esto es, si la textura del sustrato se transfiere o no a la capa. También, pueden coexistir volúmenes texturados y no texturados policristalinos y por ello en nuestro caso la información que proporciona esta técnica es de vital importancia.



**Fig. 2.6.** Representación esquemática de los haces difractados para: (a) un monocristal; (b) una muestra policristalina. Nota: la flecha horizontal representa el haz de rayos X (que incide de izquierda a derecha). Recuérdese, que en un difractómetro el tubo de rayos X se mantiene fijo.

El difractómetro GADDS permite la obtención de figuras de polo (en inglés, “pole figure”) a partir de un barrido del detector en ángulo  $\Phi$  (en inglés, “ $\Phi$ -scan”), así como los mapas en el espacio recíproco (en inglés, “Q-plots”) [18] (aun cuando esto último no ha sido utilizado en este trabajo). La figura de polo para una reflexión (hkl) dada se obtiene a partir de inclinar la muestra un ángulo  $\chi$  y rotarla según el ángulo  $\Phi$  para la reflexión escogida; como se ilustra en la fig. 2.5, en este tipo de medición el detector bidimensional se mantiene fijo en la posición  $2\theta$  correspondiente a la condición de difracción de los planos (hkl). Una de las informaciones relevantes que se obtiene de las figuras de polo es el semi-ancho  $\Delta\Phi$  del pico de difracción que mide el grado de desorientación de los granos según el plano *a-b*. Para determinar una figura de polo se rota el ángulo  $\Phi$  desde  $0$  hasta  $360^\circ$  y cada  $2^\circ$  debe medirse una imagen GADDS. Con posterioridad se integra en  $2\theta$  el conjunto de imágenes GADDS para cada reflexión del sustrato y la película. De esta manera es que se obtienen las figuras de polo estereográficas. Las figuras de polo no son más que un mapa en coordenadas polares de intensidad en función de los ángulos  $\Phi$  y  $\chi$ , donde  $\Phi$  y  $\chi$  varían desde  $0$  hasta  $360^\circ$  y  $0$  hasta  $90^\circ$ , respectivamente.

## § 2.6 Técnicas de microscopias.

### § 2.6.1 Microscopia óptica.

Las imágenes ópticas de las capas obtenidas fueron hechas por reflexión con un microscopio Olympus modelo BX51. La iluminación proviene de una lámpara halógena.

## § 2.6.2 Microscopia electrónica de barrido.

Los análisis por microscopia electrónica de barrido (que se suele identificar por sus siglas en inglés SEM, “Scanning Electron Microscopy”) se hicieron con un microscopio de la firma FEI modelo Quanta 200F ESEM. El mismo está equipado con un cañón de emisión de campo para una óptima resolución espacial. El voltaje de operación puede variar entre 0.5 a 30 kV. Este tipo de microscopio puede operar en tres modos: de alto vacío, de bajo vacío, y ambiental. El mismo está equipado con un sistema de microanálisis de rayos X (EDX) que permite el análisis químico elemental.

El haz de electrones incide sobre la superficie del espécimen barriendo la superficie de interés. De la muestra provienen electrones secundarios, electrones retrodispersados y radiación de rayos X debido a las transiciones electrónicas de los átomos que componen el material. Los electrones secundarios se detectan con un detector de centelleo (de Everhart Thornley), mientras que los electrones retrodispersados se miden con un detector a estado sólido. Las imágenes conformadas a partir de electrones secundarios nos proporcionan información de la topografía de la superficie. Las imágenes de electrones retrodispersados proporcionan información sobre la diferencia en composición de las diferentes fases presentes en la muestra y sobre su topografía.

Teóricamente la alta resolución y magnificación del SEM estarían determinadas por el diámetro del haz de electrones que incide sobre el espécimen [19]. En la práctica, depende de la intensidad del haz electrónico, del voltaje de aceleración, de la velocidad de barrido, la distancia de trabajo, el ángulo formado por la superficie del espécimen y el detector. Además, si se varía la ganancia del amplificador de centelleo se puede ajustar el contraste en las imágenes de electrones secundarios. Un aspecto muy importante para obtener buenas imágenes SEM es la preparación de la muestra. En particular que sea buena conductora de la electricidad para poder drenar la corriente electrónica que sobre ella incide, de lo contrario la muestra se carga eléctricamente con el consecuente empeoramiento de la nitidez de la imagen. En nuestro caso, la preparación de las muestras analizadas se realizó como sigue: se sujeta el espécimen con celo de carbono sobre el portamuestra. Esta metodología se utilizó para la observación de la superficie de la capa. En todos los casos se trabajó en el modo de bajo vacío.

### § 2.6.3 Utilización de la técnica de haces de iones focalizados para la realización de cortes en capas de YBCO.

La técnica de haces de iones focalizados (en inglés “Focused Ion Beam technique” con acrónimo FIB) es un complemento integrado a un microscopio electrónico de barrido que puede ser utilizado para la realización de cortes en materiales mediante un haz enfocado de iones de Galio ( $\text{Ga}^+$ ). Además, mediante la misma se pueden obtener imágenes, así como erosión local y pulido sobre una región de un material [20]. En la actualidad es muy utilizada tanto para microfabricación como para el corte de láminas para su examen posterior mediante el microscopio electrónico de transmisión.

La misma consiste en acoplar un cañón de iones de Galio a un microscopio electrónico de barrido que se puede enfocar en un spot menor de 10 nm, que, al igual que el haz de electrones, efectúa un barrido sobre una muestra. A partir de los iones o de los electrones emitidos, se puede obtener una imagen de la superficie. La emisión depende de la corriente del haz; para obtener imágenes se emplean corrientes bajas mientras que para erosionar la superficie y/o efectuar cortes en la muestra se utilizan corrientes altas. Teniendo en cuenta esto último, en nuestro caso fue empleada para hacer cortes hasta el sustrato sobre las películas YBCO y poder visualizar la microestructura del corte transversal.

Las imágenes de SEM-FIB que se presentan en esta tesis fueron realizadas por la Dra. A. Palau Masoliver del grupo de investigación (ICMAB-CSIC). Las mismas fueron obtenidas en un microscopio SEM-FIB con haz dual marca 1560 XB de la compañía Carl Zeiss; localizado en el Centro Nacional de Microelectrónica (CNM-CSIC). El haz de iones es perpendicular a la cara ancha de la película mientras que el haz de electrones forma un ángulo de  $36^\circ$ . El corte se realizó aplicando un voltaje de 30kV al haz de iones de Galio y una corriente de 50 pA.

Antes de proceder a efectuar el corte la muestra se prepara para poder obtener imágenes FIB con nitidez en la superficie y/o de la sección transversal inclinada de la misma. La preparación consiste en depositar una película de 50 nm de Ag en la mitad de la película delgada. Esto garantiza la conducción de los electrones en la zona de observación. Luego se emplea el haz de iones de Galio para realizar el corte mencionado en la zona de la película donde hay depositado Ag. En nuestro caso las películas observadas son de YBCO depositadas sobre sustratos monocristalinos de  $\text{LaAlO}_3$ . Las imágenes observadas son de sección transversal inclinada para conocer características tales como porosidad y detalles relacionados con el crecimiento de cristales mal orientados.

#### § 2.6.4 Análisis por microscopía electrónica de transmisión.

Para el análisis por microscopía electrónica de transmisión (en inglés “Transmission Electron Microscopy”, TEM) se empleó un microscopio JEOL modelo 2011 equipado con un cañón electrónico termo-iónico y un cátodo monocristalino de  $\text{LaB}_6$ . Este microscopio está ubicado en los servicios científico-técnicos de la Universidad de Barcelona (España). El equipo opera a un voltaje de 200 kV y posee una resolución espacial máxima de 0.18 nm. El análisis como tal y las imágenes de las muestras que se caracterizaron fueron hechos por el M.Cs. R. Guzmán Aluja y el Dr. J. Arbiol Cobos del grupo de investigación (ICMAB-CSIC). Para obtener imágenes TEM el grosor del espécimen debe ser inferior 100 nm para que el haz de electrones pueda atravesarlo. Las muestras fueron preparadas empleando el llamado método trípode de adelgazamiento mecánico (en inglés “mechanical tripod polisher technique”) [21], seguido de adelgazamiento con iones de Ar (en inglés “Ar milling”) [22, 23]. Por tanto, las imágenes que se presentan de la sección transversal de las películas de  $\text{YBCO}/\text{LaAlO}_3$  depositadas fueron obtenidas en muestras adelgazadas tal y como se describe en estos trabajos en estas referencias. A partir de las imágenes TEM se puede obtener información sobre la estructura interna del material, esto es tipo, tamaño y densidad de defectos cristalinos (en particular defectos de apilamiento, en inglés “stacking faults”), tamaño de grano, existencia y distribución de fases secundarias, grosor de la película, entre otros aspectos.

#### § 2.7 Medidas superconductoras por magnetometría de extracción.

Las propiedades superconductoras de las capas obtenidas se midieron en un magnetómetro de extracción de la firma Quantum Design que es una opción de medida de una plataforma del tipo MPMS-XL modelo 7. El sistema permite aplicar un campo magnético máximo  $H = 70$  kOe y su sensibilidad en la medida del momento magnético es de  $1 \times 10^{-8}$  e.m.u.. En la medición se utiliza el modo de operación de muestra recíproca (en inglés, “reciprocating sample option”, RSO). La alta resolución se debe a un sensor SQUID (en inglés, “superconducting quantum interference device”) que es un dispositivo de interferencia cuántica superconductora y permite medir campos magnéticos muy bajos de hasta  $5 \times 10^{-22}$  Oe. Este tipo de sensor está formado por dos uniones Josephson en paralelo. Con este equipo se determinaron varias propiedades superconductoras tales como densidad de corriente crítica  $J_c$  en función del campo magnético, temperatura crítica  $T_c$  y temperatura de irreversibilidad  $T_{irr}$ .

Para el material superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  la medición del ciclo de histéresis  $m(H)$  a una temperatura de 5 K se realiza a partir del llamado régimen de enfriamiento en ausencia de campo (en inglés “zero-field-cooled”, con acrónimo ZFC), esto es, enfriando la muestra en ausencia de campo aplicado desde una temperatura  $T \gg T_c$  hasta  $T = 5$  K y a esa temperatura se mide el momento magnético  $m$  en función del campo magnético  $H$  aplicado todo un ciclo de campo, hasta un campo de 30 kOe. Si la medida se hace a 77.2 K se procede de la misma manera, pero en ese caso se enfría hasta esa temperatura en ausencia de campo.

Para medir el momento magnético que es proporcional a la densidad de corriente crítica  $J_c$  (en su auto-campo) desde 5 hasta 95 K primero se enfría la muestra en presencia de un campo magnético estático  $H$  de 30 kOe desde 100 K hasta 5 K. A ésta temperatura se retira el campo magnético con lo cual el superconductor queda en estado remanente (esto es, en estado mixto con flujo atrapado en el interior del mismo). A seguidas, se mide la curva  $m(T)$  a campo magnético cero ( $H = 0$  Oe).

La medición de la temperatura crítica  $T_c$  se realiza llevando el superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  al estado Meissner-Ochsenfeld. Para esto se realiza un enfriamiento en ausencia de campo aplicado hasta 10 K y luego se aplica un campo magnético pequeño de 2 Oe para situarlo en estado Meissner-Ochsenfeld. A continuación se mide la curva de  $m(T)$  para  $H = 2$  Oe desde 10 hasta 95 K. Aquí es importante recordar que para este material la temperatura crítica es  $T_c \sim 92.5$  K.

Para determinar la temperatura de irreversibilidad  $T_{\text{irr}}$  en función del campo magnético aplicado se miden las curvas  $m(T)$  para un campo magnético  $H$  dado de manera sucesiva en régimen de calentamiento, enfriamiento y calentamiento nuevamente. La medida inicia enfriando la muestra en ausencia de campo hasta 10 K, esto es, en el régimen denominado como ZFC, y, una vez en esa temperatura, se aplica el campo  $H$  y se miden las curvas  $m(T)$  calentando hasta 95 K, enfriando y calentando nuevamente. A estos dos últimos regímenes se les suele llamar por su denominación en la literatura en inglés “field-cooled” (FC) y “field-heated” (FH). La temperatura para la cual se separan las curvas  $m(T)$  medidas en régimen ZFC con respecto a las FC-FH es la temperatura de irreversibilidad  $T_{\text{irr}}$  para ese valor de campo aplicado. Cuando se va medir nuevamente con otro valor de campo magnético es importante desmagnetizar previamente tanto la muestra como la bobina superconductora con el campo aplicado anteriormente.

A partir del ciclo de magnetización en función de campo magnético se puede calcular la densidad de corriente crítica  $J_c$  a partir del modelo del estado crítico de Bean [24, 25]. En nuestro

caso se considera que la película delgada posee geometría cilíndrica. En el sistema internacional de unidades los valores de  $J_c(H)$  se calculan mediante la siguiente expresión [26],

$$J_c(H) = \frac{3 \Delta M(H)}{2 a} \quad (1)$$

donde  $a$  es radio de la muestra y  $\Delta M$  la diferencia de magnetización entre la rama positiva y la negativa de la curva  $M(H)$ . Por su parte,  $\Delta M$ , que es momento magnético por unidad de volumen, se calcula como,

$$\Delta M = \frac{\Delta m}{\pi a^2 t} \quad (2)$$

donde  $t$  es el grosor del cilindro y  $\Delta m$  la diferencia de momento magnético entre la rama positiva y la negativa de la curva  $m(H)$ .

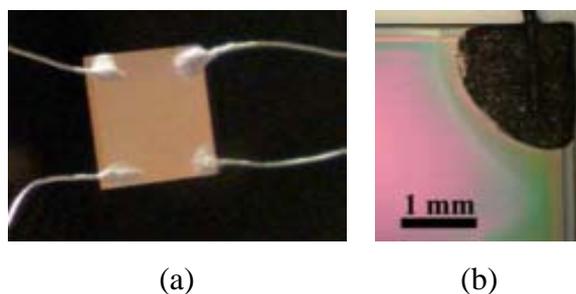
Todas las mediciones se realizan en modo dinámico, esto quiere decir que cuando se aumenta la temperatura se mide los valores de momento magnético. El campo magnético  $H$  se aplica perpendicular a la cara ancha de la capa (es decir,  $H$  es paralelo tanto al eje  $c$  del cristal de YBCO como al del sustrato). El valor de  $J_c$  se reporta a 77.2 K que es la temperatura del  $N_2$  líquido a nivel del mar y presión atmosférica. Cuando se mide la curva  $m(T)$ , ya sea para determinar  $T_c$  como  $T_{irr}$ , la temperatura se varía desde 10 hasta 95 K, con una rampa de 3 K/min hasta 80 K y de 0.5 K/min hasta 95 K. Se toman valores de  $m$  cada 2 K para  $10 \text{ K} \leq T < 80 \text{ K}$  y cada 0.2 K para  $80 \text{ K} \leq T \leq 95 \text{ K}$ . Para la medición de  $J_c$  en función de la temperatura se mide desde 5 hasta 95 K a razón de 3 K/min tomándose valores de  $m$  cada 1 K.

## § 2.8 Medida de resistencia eléctrica in-situ.

Para la medida de resistencia eléctrica in-situ se empleó el método de las 4 puntas. El mismo permite determinar la velocidad de crecimiento de las capas. Esto presupone fijar cuatro contactos eléctricos con hilos de Ag sobre un sustrato y luego depositar una capa pirolizada de YBCO. El sistema consta de un horno resistivo con tubo de cuarzo (con diámetro interior de 22 mm), un controlador de temperatura Eurotherm modelo 902, una punta de medición, una fuente de corriente programable Keithley modelo 224 y un nano-voltímetro Keithley modelo 2182. El sistema permite monitorear la temperatura, tiempo y voltaje a través de un programa desarrollado en LabView y una computadora (que posee una tarjeta de control y adquisición de datos IEEE-488). Para temperaturas superiores a 325°C las oscilaciones térmicas del horno son de  $\pm 0.4^\circ\text{C}$ .

La punta de medición que soporta a la muestra mediante una platina tiene 4 hilos de cromel ( $\text{Ni}_{0.80}\text{Cr}_{0.20}$  con diámetro de 0.3 mm), una entrada para aplicar un flujo de gas y un termopar tipo K acoplado (de alta temperatura). La platina está sostenida por dos de las varillas de alúmina y el sistema está sellado por sus dos extremos con juntas de vacío. El termopar descansa sobre una platina de Ag en que se coloca la muestra. Los gases son manipulados mediante controladores de flujo Bronkhorst High-Tech B.V., con rangos de trabajo entre  $3 \times 10^{-3}$  l/min y 0.6 l/min. La salida del tubo de cuarzo va conectada con una manguera a un frasco burbujeador con etilenglicol líquido para atrapar cualquier tipo de gas dañino que pueda emanar durante el proceso de pirólisis y/o de crecimiento de la capa de YBCO. Esto último, también, evita la entrada de gas proveniente de la atmósfera.

En las figs. 2.7(a) y (b) aparecen imágenes ópticas de una capa monocristalina de  $\text{LaAlO}_3$  con sus cuatro contactos de hilo de Ag y de una capa recién pirolizada de YBCO-TFA con un contacto en uno de sus extremos, respectivamente. Los contactos se hacen en las esquinas del sustrato tratado térmicamente con alambres finos (de 10 mm de longitud y diámetro de 125  $\mu\text{m}$ ) y pintura de Ag. Estos se recuecen a alta temperatura con un flujo constante de  $\text{O}_2$  de 0.5 l/min (primero se calienta a razón de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $900^\circ\text{C}$ , mateniéndose 6 min en esa temperatura y se enfría a  $3^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta temperatura ambiente). El tratamiento elimina cualquier componente químico de la pintura de Ag. Después del tratamiento se piroliza la capa de YBCO. Para hacer la medida in-situ de la resistencia entre dos de los contactos se aplica una corriente eléctrica y a través de las otras se mide el voltaje. Para evitar el efecto termoeléctrico se hace pasar la corriente eléctrica en un sentido y otro, y se mide el voltaje. A partir de la semidiferencia del voltaje se calcula la resistencia.



**Fig. 2.7.** Fotografías de: (a) una capa monocristalina de  $\text{LaAlO}_3$  con sus cuatro contactos de hilos de Ag; (b) una capa recién pirolizada de YBCO-TFA con un contacto en uno de sus extremos.

La transformación de la capa precursora en la capa epitaxial ocurre mediante un proceso de nucleación que comienza en la interfase YBCO/sustrato. La resistencia eléctrica se mide durante el proceso de transformación estructural del YBCO, hay que resaltar que se produce una reducción de grosor desde 500 nm hasta 250 nm (aproximadamente). El método tiene como premisa la menor resistividad eléctrica de las fases tetragonal y ortorrómbica del YBCO con respecto a la de los precursores aislantes nanométricos [27] y del sustrato monocristalino de  $\text{LaAlO}_3$  que tiene un fuerte carácter aislante.

## Referencias bibliográficas.

- [1] N. Roma, S. Morlens, S. Ricart, K. Zalamova, J. M. Moreto, A. Pomar, T. Puig, X. Obradors, Acid anhydrides: a simple route to highly pure organometallic solutions for superconducting films, *Supercond. Sci. Tech.* 19 (2006) 521-527.
- [2] Katerina Zalamova, Neus Romà, Alberto Pomar, Stephanie Morlens, Teresa Puig, Jaume Gázquez, Anna E. Carrillo, Felip Sandiumenge, Susana Ricart, Narcís Mestres, Xavier Obradors, Smooth stress relief of trifluoroacetate metal–organic solutions for  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  film growth, *Chem. Mater.* 18 (2006) 5897–5906.
- [3] J. Gázquez, F. Sandiumenge, M. Coll, A. Pomar, N. Mestres, T. Puig, X. Obradors, Y. Kihn, M. J. Casanove, C. Ballesteros, Precursor evolution and nucleation mechanism of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$  films by TFA metal–organic decomposition, *Chem. Mater.* 18 (2006) 6211-6219.
- [4] P.C. McIntyre, R.C. Chiu, M.J. Cima, W.E. Rhine, Metal-organic decomposition and microstructure development in  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_{7-x}$  films from metal trifluoroacetate precursors, in *High Temperature Superconductors: Fundamental Properties and Novel Materials Processing*, Vol. 169. Edited by J. Narayan, C.W. Chu, L.F. Schneemeyer, and D.K. Christen, Materials Research Society, Pittsburg, PA, (1990) pp. 743-746.
- [5] A. Llordés, K. Zalamova, S. Ricart, A. Palau, A. Pomar, T. Puig, A. Hardy, M. K. Van Bael, X. Obradors, Evolution of metal-trifluoroacetate precursors in the thermal decomposition toward high-performance  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  superconducting films, *Chem. Mater.* 22 (2010) 1686–1694.
- [6] P. Roura, J. Farjas, J. Camps, S. Ricart, J. Arbiol, T. Puig, X. Obradors, Decomposition processes and structural transformations of cerium propionate into nanocrystalline ceria at different oxygen partial pressures, *J. Nanopart. Res.* 13 (2011) 4085–4096.
- [7] P. Roura, J. Farjas, S. Ricart, M. Aklalouch, R. Guzman, J. Arbiol, T. Puig, A. Calleja, O. Peña-Rodríguez, M. Garriga, X. Obradors, Synthesis of nanocrystalline ceria thin films by low-temperature thermal decomposition of Ce-propionate, *Thin Solid Films* 520 (2012) 1949–1953.

- [8] J.A. Floro, E. Chason, R.C. Cammarata, D.J. Srolovitz, Physical origins of intrinsic stresses in Volmer-Weber thin films, *MRS Bull.* 27 (2002) 19–25.
- [9] X. Obradors, F. Martínez-Julián, K. Zalamova, V.R. Vlad, A. Pomar, A. Palau, A. Llordés, H. Chen, M. Coll, S. Ricart, N. Mestres, X. Granados, T. Puig, M. Rikel, Nucleation and mesostrain influence on percolating critical currents of solution derived  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  superconducting thin films, *Physica C* 482 (2012) 58–67.
- [10] Mogens Mogensen, Nigel M. Sammes, Geoff A. Tompsett, Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria, *Solid State Ionics* 129 (2000) 63–94.
- [11] M. Mogensen, D. Lybye, N. Bonanos, Factors controlling the oxide ion conductivity of fluorite and perovskite structured oxides, *Solid State Ionics* 174 (2004) 279.
- [12] P. L. Chen, I. W. Chen, Role of defect interaction in boundary mobility and cation diffusivity of  $\text{CeO}_2$ , *J. Am. Ceram. Soc.* 77 (1994) 2289.
- [13] P. L. Chen, I. W. Chen, Grain growth in  $\text{CeO}_2$ : dopant effects, defect mechanism and solute drag, *J. Am. Ceram. Soc.* 79 (1996) 1793.
- [14] G. Balducci, J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani, M. Saiful Islam, J. D. Gale, Computer simulation studies of bulk reduction and oxygen migration in  $\text{CeO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  solid solutions, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 1750.
- [15] J.M. Huijbregtse, J.H. Rector, B. Dam, Effect of the two (1 0 0)  $\text{SrTiO}_3$  substrate terminations on the nucleation and growth of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin films, *Physica C* 351 (2001) 183-199.
- [16] Marta Gibert Gutiérrez, Self-assembled strain-induced oxide nanostructures grown by chemical solutions, tesis de doctorado, Universidad Autónoma de Barcelona (2009).
- [17] B.B. He, Introduction to two-dimensional X-ray diffraction, *Powder Diffr.* 18 (2003) 71-85.

- [18] Mario Birkholz, Thin films analysis by X-ray scattering, Wiley-VCH, ISBN: 3-527-31052-5 (2006).
- [19] Peter J. Goodhew, John Humphreys, Richard Beanland, Electron microscopy and analysis, 3<sup>th</sup> Edition, Taylor & Francis, ISBN: 0 74840968 8 (2001).
- [20] Joachim Loos, Jeroen K.J. van Duren, Francis Morrissey, René A.J. Janssen, The use of the focused ion beam technique to prepare cross-sectional transmission electron microscopy specimen of polymer solar cells deposited on glass, *Polymer* 43 (2002) 7493–7496.
- [21] Xiao-Feng Zhang, Ze Zhang (Editor), Progress in transmission electron microscopy 1: concepts and techniques, Springer Series in Surface Sciences, Springer-Verlag, ISBN: 3642087175 (2001).
- [22] Jaume Gàzquez Alabart, TEM investigation of growth mechanisms and microstructure of model YBCO coated conductor architectures deposited by metalorganic decomposition, tesis de doctorado, Universidad Autónoma de Barcelona (2006).
- [23] Patricia Abellán Baeza, Interfacial structure and microstructural evolution of solution-derived dissimilar nanostructures. Implications on their functional properties, tesis de doctorado, Universidad Autónoma de Barcelona (2011).
- [24] C.P. Bean, Magnetization of hard superconductors, *Phys. Rev. Lett.* 8 (1962) 250-253.
- [25] C.P. Bean, Magnetization of high-field superconductors, *Rev. Mod. Phys.* 36 (1964) 31-39.
- [26] D.X. Chen, R.B. Goldfarb, Kim model for magnetization of type-II superconductors, *J. Appl. Phys.* 66 (1989) 2489-2500.
- [27] V.F. Solovyov, H.J. Wiesmann, L.J. Wu, M. Suenaga, High rate deposition of 5  $\mu\text{m}$  thick  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  films using the  $\text{BaF}_2$  ex-situ post annealing process, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 9 (1999) 1467-1470.



### Capítulo 3 Nucleación y crecimiento en películas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

En la literatura se ha reportado la región para temperaturas y presiones parciales de oxígeno donde las películas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (Y123 ó YBCO) crecen con su eje  $c$  orientado según la dirección perpendicular al plano del sustrato de  $\text{SrTiO}_3$  (001). En la fig. 3.1 aparece una representación esquemática del diagrama de fase para el YBCO a altas temperaturas, en el que se indica las zonas donde YBCO se vuelve inestable o crece orientado, así como la región de transición en cuanto al cambio de orientación [1]. La información que nos proporciona este diagrama de fase T- $P(\text{O}_2)$  es importante ya que nos permite conocer las inestabilidades de la fase YBCO que pueden afectar el crecimiento epitaxial en películas delgadas de este material. Como se conoce, la fase Y123 es inestable en ambiente oxidante y se descompone en una mezcla de  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  (Y211), óxido de Ba-Cu, y CuO [2]. Según se ha determinado, la zona más favorable para el crecimiento epitaxial de películas ex-situ de YBCO es la cercana a la línea de descomposición de la fase YBCO [3]. Según se conoce, el Y123 es estable a altas temperaturas (700 - 830°C) con baja  $P(\text{O}_2)$  (entre  $2 \times 10^{-4}$  y  $1 \times 10^{-3}$  atm) [4].

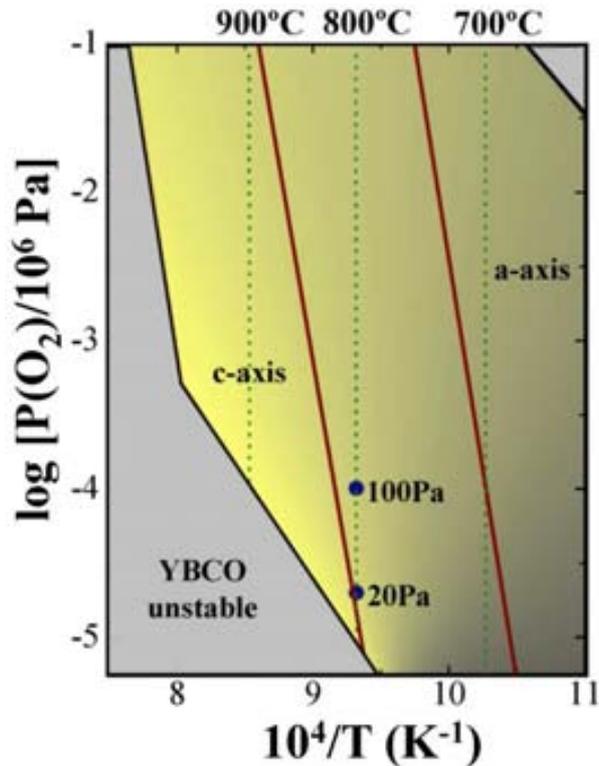
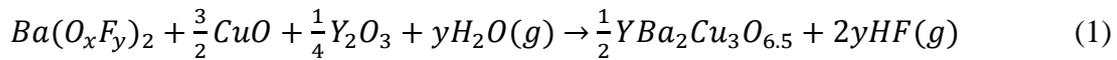


Fig. 3.1. Representación esquemática del diagrama de fase para el YBCO a alta temperatura. En el mismo se indica las zonas donde YBCO se vuelve

inestable o crece orientado; así como la región de transición en cuanto al cambio de orientación del eje cristalográfico  $c$ .

Una vez que concluye la pirólisis de los precursores, a partir de  $T \sim 400^\circ\text{C}$  comienza una evolución de la composición química de las fases existentes durante la rampa de calentamiento que finaliza a  $T \sim 700^\circ\text{C}$  (es decir, antes de que se alcance la temperatura de crecimiento  $T_{C+S} = 810^\circ\text{C}$ ). Durante este proceso térmico la fase  $\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$ , con una composición  $x \sim 0.35$ , se transforma en oxifluoruro (OF) de Bario con estructura de fluorita (que no contiene Y) [5]. Esta fase  $\text{Ba}_{1-x}\text{Y}_x\text{F}_{2+x}$  presenta una relación de Y/Ba de  $\sim 0.54$  (que es cercana a la relación de metales introducida o existente) que evoluciona hacia la fase OF debido a la atmósfera oxidante y húmeda. Una vez que se alcanza la temperatura de crecimiento comienzan distintas reacciones de fases intermedias dando lugar a la formación del YBCO.

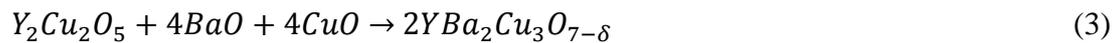
En los estudios sobre películas superconductoras de YBCO obtenidas a partir de trifluoroacetatos se ha sugerido que la principal reacción de transformación del YBCO a la temperatura de crecimiento  $T_{C+S} = 810^\circ\text{C}$  es a través de las fases intermedias de oxifluoruros (OF), CuO, e  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [5]. La reacción principal que tiene lugar es,



con  $0 < y < 1$  (siendo también muy posible que  $y < 0.75$ ). Por otro lado, hay reacciones intermedias que compiten con la reacción principal (1) tales como,



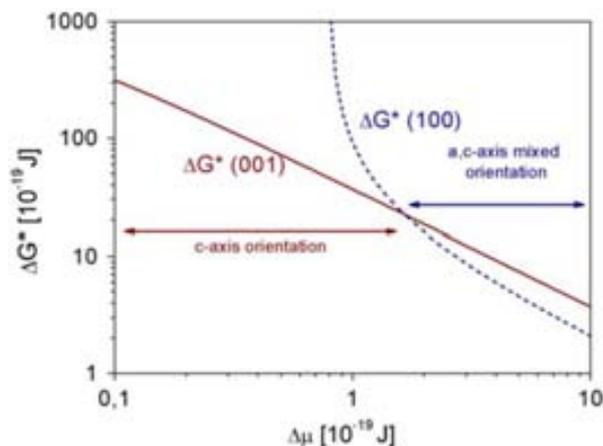
y



que son limitadas por la influencia de la microestructura y las características cinéticas propias de las reacciones (2) y (3). Cuando la reacción no se completa por impedimentos cinéticos, se retiene en la capa algunas impurezas en su interior, tales como CuO,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , e  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ . La ruta de los trifluoroacetatos (TFA) es más viable que la de los acetatos para obtener capas de YBCO ya que cuando se utilizan acetatos, el  $\text{BaCO}_3$  se descompone a muy alta temperatura mientras que el Ba-TFA se descompone a baja temperatura cuando se emplea atmósfera húmeda [ $\text{H}_2\text{O}(v)$ ]. Además, la presencia de vapor de agua en la atmósfera acelera el proceso de descomposición de los oxifluoruros y, simultáneamente, evita la formación de carbonato de bario. La transformación de la capa precursora de YBCO implica la descomposición del fluoruro de Bario ( $\text{BaF}_2$ ) y otros oxifluoruros mediante la expulsión de  $\text{HF}(g)$  durante el proceso de nucleación y crecimiento a la temperatura  $T_{C+S}$  de la capa pirolizada nanocrystalina [6], que da lugar a una nucleación epitaxial de la fase tetragonal de YBCO en la interfase película/sustrato, con el subsecuente crecimiento epitaxial en

toda la película. Por último, ocurre un proceso de sinterización en que la película se compacta debido a la reducción de la porosidad de las fronteras de granos.

La teoría clásica de nucleación establece cómo ocurre la formación de núcleos en películas de YBCO [7], siendo la fuerza motriz del proceso de cristalización epitaxial la supersaturación [8]. Este proceso tiene lugar en la interfase película/sustrato. Los núcleos que se forman por supersaturación llevan a la formación de nano-islas con su eje  $c$  orientado perpendicularmente al plano del sustrato cuando las condiciones son de baja supersaturación  $\Delta G_v$  (es decir, cuando el potencial químico es bajo:  $\Delta\mu < 10^{-19}$  J), ver la fig. 3.2. Sin embargo, cuando la supersaturación es alta, la nucleación según el eje  $a$ - $b$  y el eje  $c$  tienen igualdad de probabilidad de ocurrencia con lo cual no se consigue la textura cristalográfica deseada, según ilustra la fig. 3.2. La nucleación heterogénea es más favorable que la homogénea, y ocurre para la fase tetragonal del YBCO a altas temperaturas en condiciones de baja presión parcial de oxígeno. Esto último provoca que se pueda vencer la barrera  $\Delta G$  de energía libre de Gibbs y por tanto aparezcan en la interfase película/sustrato los primeros núcleos aislados en forma de islas epitaxiales. En películas delgadas se busca una temperatura de tratamiento térmico cercana a la línea de inestabilidad de formación de la fase YBCO, ya que esto facilita la formación de los núcleos epitaxiales de YBCO sobre los escalones del sustrato o los granos epitaxiales de la capa tampón en cuestión [9].



**Fig. 3.2.** Dependencia típica de la barrera energética  $\Delta G^*$  para la nucleación en función del potencial químico  $\Delta\mu$  en el crecimiento de YBCO. La dependencia de los núcleos orientados (001) y (100) son indicadas [7, 8].

Es importante decir que, aun cuando domine la nucleación heterogénea puede existir también la nucleación homogénea, la cual lleva a la formación de una estructura policristalina en la capa. Según lo reportado por varios autores [7, 8], la barrera de energía de Gibbs  $\Delta G^*$  para formar

núcleos epitaxiales orientados según una dirección cristalográfica dada depende del grado de supersaturación  $\Delta G_v$  (es decir, del potencial químico), por lo que en principio se pueden formar núcleos estables con distintas orientaciones (como la  $c$ ,  $a$ - $b$ ) e incluso una nucleación homogénea en todas partes. Por lo tanto, es importante encontrar las condiciones de procesamiento necesarias para conseguir nucleación heterogénea favoreciendo la formación de islas epitaxiales orientadas según el eje  $c$  [10].

El modelo de crecimiento aplicado, que se relaciona con la medición de conductancia eléctrica  $1/R$  en función del tiempo  $t_{C+S}$ , consiste en que para tiempos  $t_{C+S} \ll t_{inc}$  a la temperatura de crecimiento  $T_{C+S}$ , a la atmósfera antes descrita, comienzan a formarse los primeros núcleos epitaxiales de la fase YBCO heterogéneamente en la interfase película/sustrato por un mecanismo de Volmer-Weber según se ilustra en la fig. 3.3(a). Solovyov *et al.* sugieren que éste es el mecanismo más viable en películas de YBCO obtenidas mediante procesos ex-situ a partir de  $BaF_2$  [9], de forma similar a lo que se ha demostrado en óxidos crecidos a partir de soluciones químicas [11, 12], dado que en ambos casos se han observado nano-islas epitaxiales durante la etapa de nucleación [13]. En principio, la resistencia eléctrica  $R$  que se mide en ese momento debe ser infinita y la conductancia cero, pero en la práctica esto no se observa porque para tiempos  $t_{C+S} < t_{inc}$  siempre hay algo de conducción eléctrica a través de la matriz precursora nanocristalina. Por tanto, la resistencia tiene un valor finito pero mucho mayor que el de la fase tetragonal de YBCO y la conductancia es baja, tal como se confirma experimentalmente en ésta tesis. Con el avance del proceso de nucleación heterogénea, que se representa esquemáticamente en las figs. 3.3(b) - (d) para distintos tiempos, comienzan a crearse caminos percolativos [según se ilustra en la fig. 3.3(e)] con lo cual la conductancia eléctrica empieza a aumentar, aun cuando su dependencia no comienza a ser lineal para  $t_{C+S} < t_{inc}$  hasta que no se complete en toda la cara ancha del sustrato un tamiz de la fase tetragonal de YBCO por coalescencia de las nano-islas que se van formando. Este proceso está también relacionado con que la velocidad de crecimiento en el plano  $a$ - $b$  es entre 5 y 7 veces mayor que en la dirección del eje  $c$  con lo cual se forma rápidamente una película delgada de YBCO en la interfase [14]. Posteriormente el crecimiento epitaxial a lo largo del eje  $c$  transforma la matriz nanocristalina de los precursores mediante un frente de crecimiento en esa dirección [15]. Durante ésta etapa de crecimiento la conductancia aumenta linealmente con el tiempo. A medida que crece la zona volumétrica con crecimiento epitaxial se produce una reducción de la zona precursora hasta que ésta se convierte completamente en fase tetragonal de YBCO. Finalmente, la evolución de  $1/R$  en función del tiempo  $t_{C+S}$  se suaviza hasta que se vuelve constante, por lo que se dice que la capa se encuentra en la etapa de sinterización lo que minimiza la porosidad de la película. La dependencia de  $1/R$  con el tiempo  $t_{C+S}$  viene esquemáticamente representada en la fig. 3.3(f). Esta

desviación de la linealidad es una corrección al modelo esquemático anterior. La capa no es 100% densa pero los granos de YBCO pueden crecer y conectarse mejor, debido a la sinterización que es un proceso en el cual la fuerza motriz hace disminuir la superficie total libre y la interficie entre granos [8].

Como sabemos, la resistencia eléctrica de un material con sección transversal constante y medido con una configuración tipo 4 puntas viene dada por:

$$R = \frac{\rho l}{S} \quad (4)$$

donde  $\rho$  es la resistividad,  $l$  es la distancia entre los contactos de voltaje, y en nuestro caso,  $S = a h$  es el área de sección transversal siendo  $a$  el ancho y  $h$  el espesor (o altura) de la película. A partir de ésta fórmula se puede estimar el tiempo de crecimiento  $t_C$  cuando se tiene una dependencia lineal para el inverso de resistencia  $1/R$  en función del tiempo  $t_{C+S}$  a una temperatura  $T_{C+S}$  constante. Si se multiplica y divide al miembro derecho de la ecuación (4) por el tiempo  $t_C$ , y despejamos  $1/R$  se obtiene que,

$$R^{-1} = \left(\frac{a}{\rho l}\right) G t_C \quad (5)$$

donde  $G = h/t_C$  es la velocidad de crecimiento promedio. El término entre paréntesis en esta expresión es una constante propia del material, y de la configuración de medida. Para nuestra configuración de contactos eléctricos tipo Van de Pauw, este factor va a cambiar pero la relación entre  $R^{-1}$ ,  $G$  y  $t_C$  se va a mantener. Usualmente, el grosor final  $h$  de las películas es de varios cientos de nanómetros. Otro método que se ha empleado para determinar la velocidad de crecimiento  $G$  es hacer difracción de rayos X in-situ y monitorear la reflexión (002) del YBCO [16]. Una alternativa a esto último es detener el proceso y congelar la estructura cristalina a la temperatura  $T_{C+S}$  mediante un enfriamiento brusco a distintos tiempos  $t_{C+S}$ , y medir el área integral de la reflexión (005) del YBCO [17]. Ambos métodos son igualmente efectivos para estimar la velocidad de crecimiento  $G$  en películas de YBCO, sin embargo la medida de resistencia es más versátil ya que puede modificarse la atmósfera con mayor facilidad que en las medidas de difracción in-situ, excepto, claro está, en el caso de que se utilizase radiación sincrotrón.

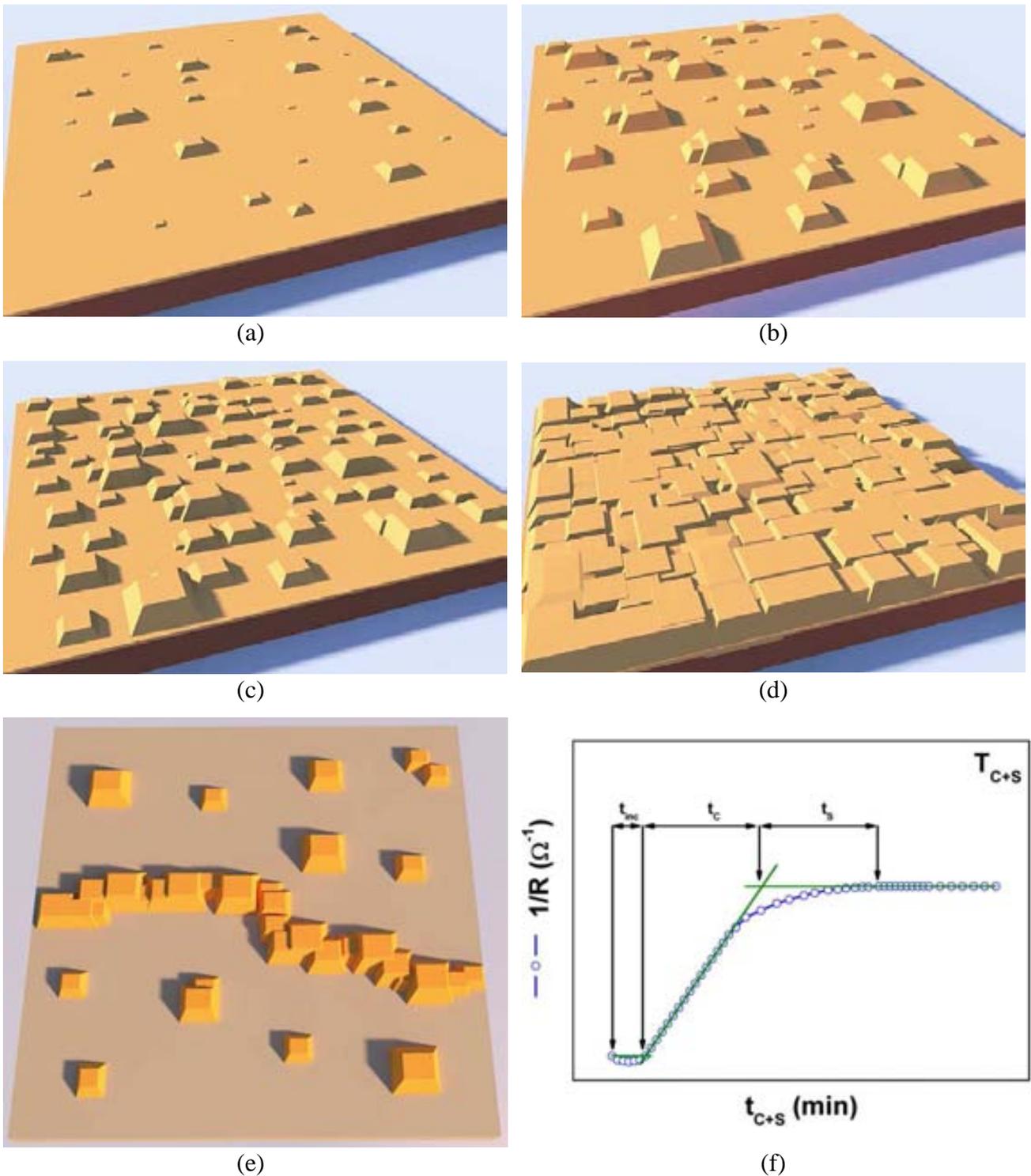
A continuación se definen las magnitudes que caracterizan a las etapas de nucleación, crecimiento y sinterización. Éstas son los tiempos de incubación ( $t_{inc}$ ), crecimiento ( $t_C$ ), y sinterización ( $t_S$ ), así como la velocidad de crecimiento promedio  $G$  ( $G = h/t_C$ ). Por su parte, el tiempo de nucleación no es más que la suma del tiempo real que se requiere para formar núcleos estables en la interfase película/sustrato más el tiempo necesario para que la corriente eléctrica percole a través de los núcleos que han coalescido. Por lo tanto, el tiempo de incubación depende

tanto de la velocidad con que se forman los núcleos como de la velocidad de crecimiento a lo largo de los ejes  $a$ - $b$ ; por lo que ambos factores reducen notablemente el tiempo de incubación. El tiempo de incubación que se reporta en el presente trabajo es el tiempo en que la corriente eléctrica percola como resultado de la coalescencia de todos núcleos. En la fig. 3.3(f) se representa una curva típica de  $1/R$  en función del tiempo  $t_{C+S}$  de la que se pueden distinguir estas tres etapas. En la figura también se ilustra el procedimiento de extrapolación empleado para determinar los tiempos  $t_{inc}$ ,  $t_C$  y  $t_S$ , y se señalan los intervalos para cada proceso. Recuérdese que todas estas magnitudes corresponden a una temperatura de crecimiento  $T_{C+S}$  dada. La etapa del procesado térmico que corresponde al crecimiento es desde temperatura ambiente hasta la temperatura  $T_{C+S}$  (en este caso, la rampa de calentamiento que se utiliza es de  $25^\circ\text{C}/\text{min}$ ); luego es que se mide la resistencia eléctrica (ó  $1/R$ ) en función de  $t_{C+S}$ . La rampa de calentamiento se asume que es lo suficientemente rápida como para que no se inicie la etapa de nucleación antes que se alcance la temperatura  $T_{C+S}$ . La atmósfera utilizada es  $P(\text{N}_2) = 1.0 \text{ atm}$  y  $P(\text{O}_2) = 2 \times 10^{-4} \text{ atm}$ , y normalmente la atmósfera húmeda se activa a  $100^\circ\text{C}$  y se retira 30 minutos antes de que finalice el tiempo  $t_{C+S}$  a la temperatura  $T_{C+S}$ . No obstante, también se ha investigado el proceso de crecimiento cuando la atmósfera húmeda se inicia a alta temperatura. A continuación se definen los tiempos antes mencionados:

*Tiempo de incubación*  $t_{inc}$ : tiempo comprendido desde que se forman los primeros núcleos epitaxiales de YBCO en la interfase entre el precursor pirolizado y el sustrato hasta que se produce la coalescencia de los mismos. Esto conlleva a la formación de un tamiz de unas cuantas celdas unidades en toda la superficie del sustrato. Como se indica en la fig. 3.3(f) en ese intervalo de tiempo la curva  $1/R$  vs.  $t_{C+S}$  permanece prácticamente constante ya que no existe percolación eléctrica entre los granos de YBCO. Sin embargo, cuando ésta se inicia se observa un cambio de pendiente que se mantiene constante.

*Tiempo de crecimiento*  $t_C$ : tiempo en que se produce el crecimiento epitaxial de la película completa. Esto ocurre a continuación de la etapa de nucleación y, como muestra la fig. 3.3(f), durante este proceso la curva  $1/R$  vs.  $t_{C+S}$  muestra una dependencia lineal.

*Tiempo de sinterización*  $t_S$ : intervalo de tiempo que requieren los granos de YBCO de la película para se lleve a cabo un proceso de sinterización. Como muestra la fig. 3.3(f) a partir de cierto instante la pendiente de la curva  $1/R$  vs.  $t_{C+S}$  toma nuevamente valor cero por lo que  $1/R$  alcanza un valor constante.



**Fig. 3.3.** Representación esquemática del proceso de nucleación heterogénea epitaxial en función del tiempo  $t_{C+S}$  cuando el mecanismo es de Volmer-Weber: (a) para un tiempo  $t_1$  con muy baja densidad de núcleos; (b) para un tiempo  $t_2$  con baja densidad de núcleos; (c) para un tiempo  $t_3$  con densidad intermedia de núcleos; y (d) para un tiempo  $t_{inc}$  en que se ha producido la coalescencia de los núcleos. En este caso se tiene que  $0 < t_1 < t_2 < t_3 < t_{inc}$ . (e) Representación esquemática de los caminos percolativos que se forman por coalescencia de núcleos a

través de los cuales puede circular la corriente eléctrica. (f) Curva típica de  $1/R$  en función del tiempo  $t_{C+S}$  para una película de YBCO tratada térmicamente a una temperatura  $T_{C+S}$  dada. A la temperatura  $T_{C+S}$  los cristalitas de la capa de YBCO crecen con el eje  $c$  orientado cuando  $P(O_2) = 20$  Pa según lo que indica el diagrama de fase T-P( $O_2$ ) de la fig. 3.1.

Según se muestra en la fig. 3.3(f), como criterio para determinar dónde termina el intervalo de tiempo que corresponde al crecimiento y comienza la sinterización se extrapolan las líneas rectas que corresponden a cada etapa. El punto en que se interceptan dos líneas rectas lo definimos como el instante de tiempo final de crecimiento e inicio de la sinterización. Este es el criterio que se emplea en este capítulo para reportar los valores de  $t_C$  y  $t_S$ . Aunque evidentemente el redondeo observado significa que ambos procesos ocurren de forma simultánea. Incluso el redondeo puede provenir de la existencia de una cierta inhomogeneidad en la capa en el tiempo total de crecimiento, es decir en el tiempo de incubación o la velocidad de crecimiento.

El presente capítulo recoge los resultados obtenidos sobre la medición in-situ de la resistencia eléctrica en películas de YBCO obtenidas a partir de distintas soluciones metal-orgánicas; su objetivo principal es el de caracterizar las etapas de nucleación, crecimiento epitaxial, y sinterización de la fase tetragonal a una temperatura  $T_{C+S}$  dada bajo condiciones definidas en los parámetros de procesado. Esta técnica fue utilizada por Chen *et al.* para analizar la velocidad de crecimiento de YBCO usando los precursores de TFA [10], sobre todo a bajas presiones totales, aunque la dependencia de otros parámetros de procesado no fue explorada. Para estos experimentos se emplea el sistema de medición de resistividad eléctrica in-situ que viene descrito en el epígrafe § 2.8. A partir de una capa recién pirolizada previamente depositada sobre un monocristal, o capa-tampón/sustrato, sobre la que se han hecho cuatro contactos eléctricos, se conecta al sistema de medición y se hacen las medidas a alta temperatura. La muestra se coloca dentro de un horno resistivo y cuando comienza el proceso de calentamiento se activa la atmósfera de gases en que este se realiza. De las mediciones de resistencia in-situ se determinarán los tiempos característicos de las diferentes etapas por las que pasa el crecimiento epitaxial de las películas depositadas. Cuando se emplean soluciones de YBCO-TFA se debe tener en cuenta que durante el proceso de transformación la capa precursora pirolizada tiene, a temperatura ambiente, un grosor aproximado de 500 nm. Durante el proceso de calentamiento hasta la temperatura  $T_{C+S}$  se producen varias reacciones químicas y con posterioridad el crecimiento epitaxial en la interfase película/sustrato. Esto da lugar a la transformación de la matriz precursora nanocristalina en la capa de YBCO, y, por

ende, a una reducción progresiva de su grosor. Una vez que este proceso concluye el grosor final aproximado de la capa es de  $250 \pm 20$  nm. En el próximo epígrafe se explica con más detalle los diferentes procesos que ocurren simultáneamente.

### **§ 3.1 Velocidad de crecimiento en películas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crecidas sobre sustratos de $\text{LaAlO}_3$ obtenidas a partir de la solución de trifluoracetatos.**

En este epígrafe se estudia la velocidad de crecimiento en función de la temperatura  $G(T)$  para películas de YBCO mediante la medición de resistividad in-situ manteniéndose la presión total a 1.0 atm. Las mediciones se realizan a partir de una temperatura  $T_{C+S} = 700^\circ\text{C}$ , ya que se ha comprobado por difracción de rayos X que a esta temperatura comienzan a cristalizar nano-islas de la fase YBCO [18]. Este estudio es clave para obtener información sobre las distintas etapas por las que transita el proceso de formación de las películas de YBCO y a partir del mismo se determinarán los tiempos característicos en que ocurren los procesos de nucleación, crecimiento y sinterización. Según se describe en el epígrafe § 2.8, las películas de YBCO que se estudian se depositan sobre un sustrato monocristalino de  $\text{LaAlO}_3$ . Las medidas se hacen sobre una capa pirolizada con sus contactos e hilos de Ag ya conectados. Se introduce la punta de medición con la muestra en el horno resistivo y se activa la atmósfera de crecimiento. Recuérdese que la atmósfera es una mezcla de  $\text{N}_2$  y  $\text{O}_2$ , con flujos de 0.6 l/min y  $0.12 \times 10^{-3}$  l/min, respectivamente. La corriente eléctrica que se aplica a la muestra es de 1.0 mA desde temperatura ambiente hasta la temperatura  $T_{C+S}$  en que se permanece un tiempo  $t_{C+S}$  (la rampa de calentamiento utilizada es de  $25^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Es importante tener en cuenta que la atmósfera húmeda se activa a  $100^\circ\text{C}$  y usualmente se retira 30 min antes de que termine el tiempo  $t_{C+S}$ . La resistencia se monitorea durante todo el perfil térmico (que fue descrito anteriormente en el epígrafe § 2.1.3). En este capítulo sólo se presenta la información relativa a las etapas de nucleación, crecimiento y sinterización, mientras que en el capítulo 4 se analiza la etapa de oxigenación.

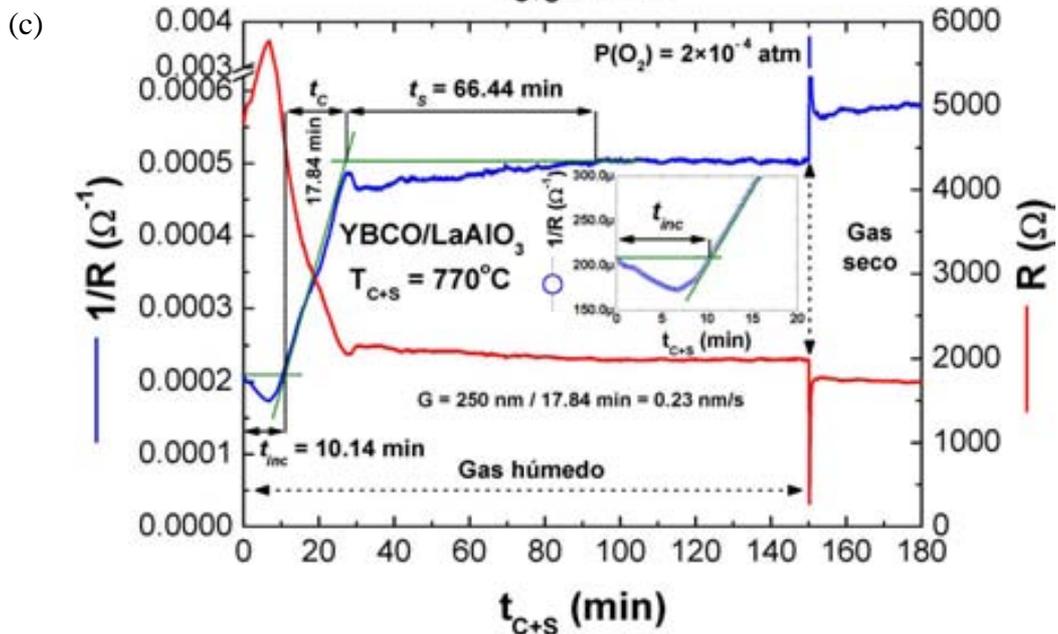
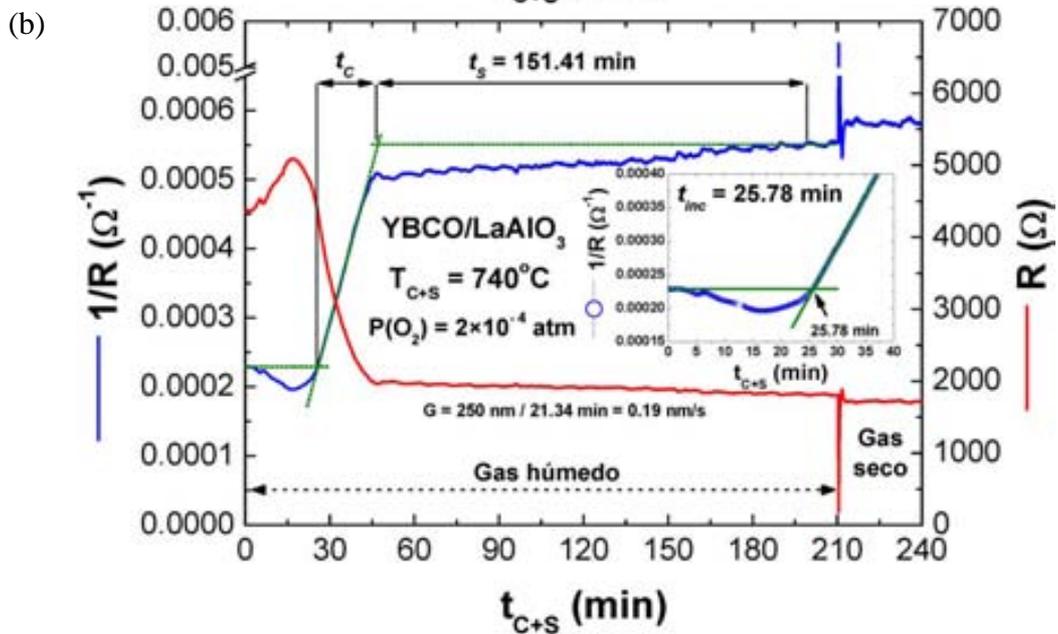
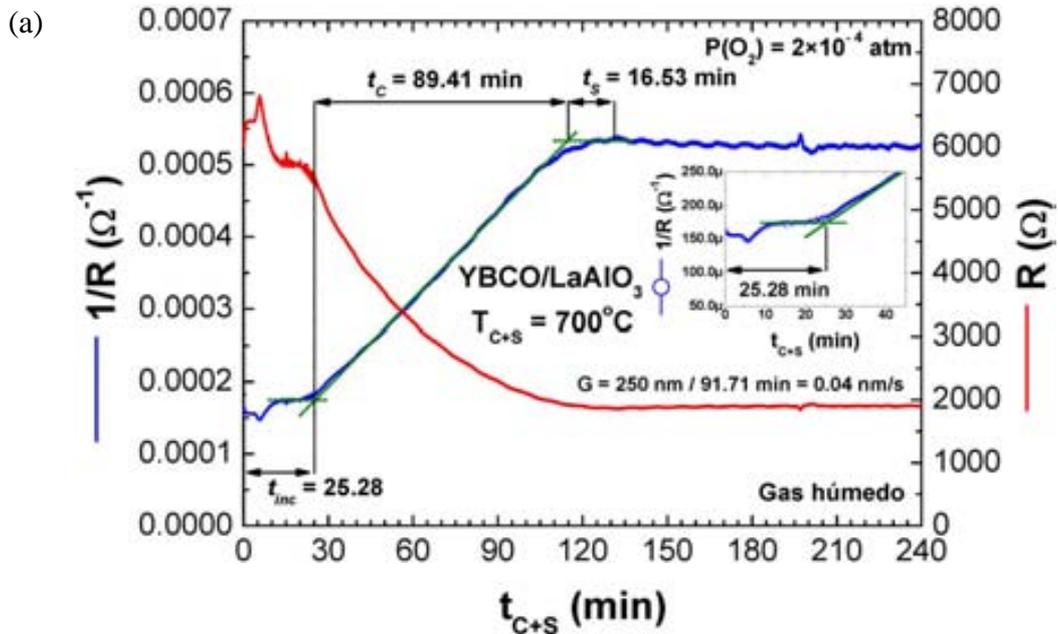
A continuación, se hará un comentario importante respecto al grosor desde la capa pirolizada y aproximadamente qué grosor tiene cuando se llega a  $T_{C+S}$ . Gázquez *et al.* reportan imágenes de TEM de la sección transversal para capas pirolizadas hechas a partir de los precursores de YBCO depositados sobre sustratos de  $\text{LaAlO}_3$  a partir de una solución de YBCO-TFA [18]. Este estudio muestra que después de la pirólisis la capa tiene un grosor de  $\sim 800$  nm. Si se enfría rápidamente desde  $795^\circ\text{C}$  a temperatura ambiente se “congela” la reacción de la capa a esa temperatura lo que permite determinar las fases intermedias presentes en la capa. Es importante decir que la atmósfera

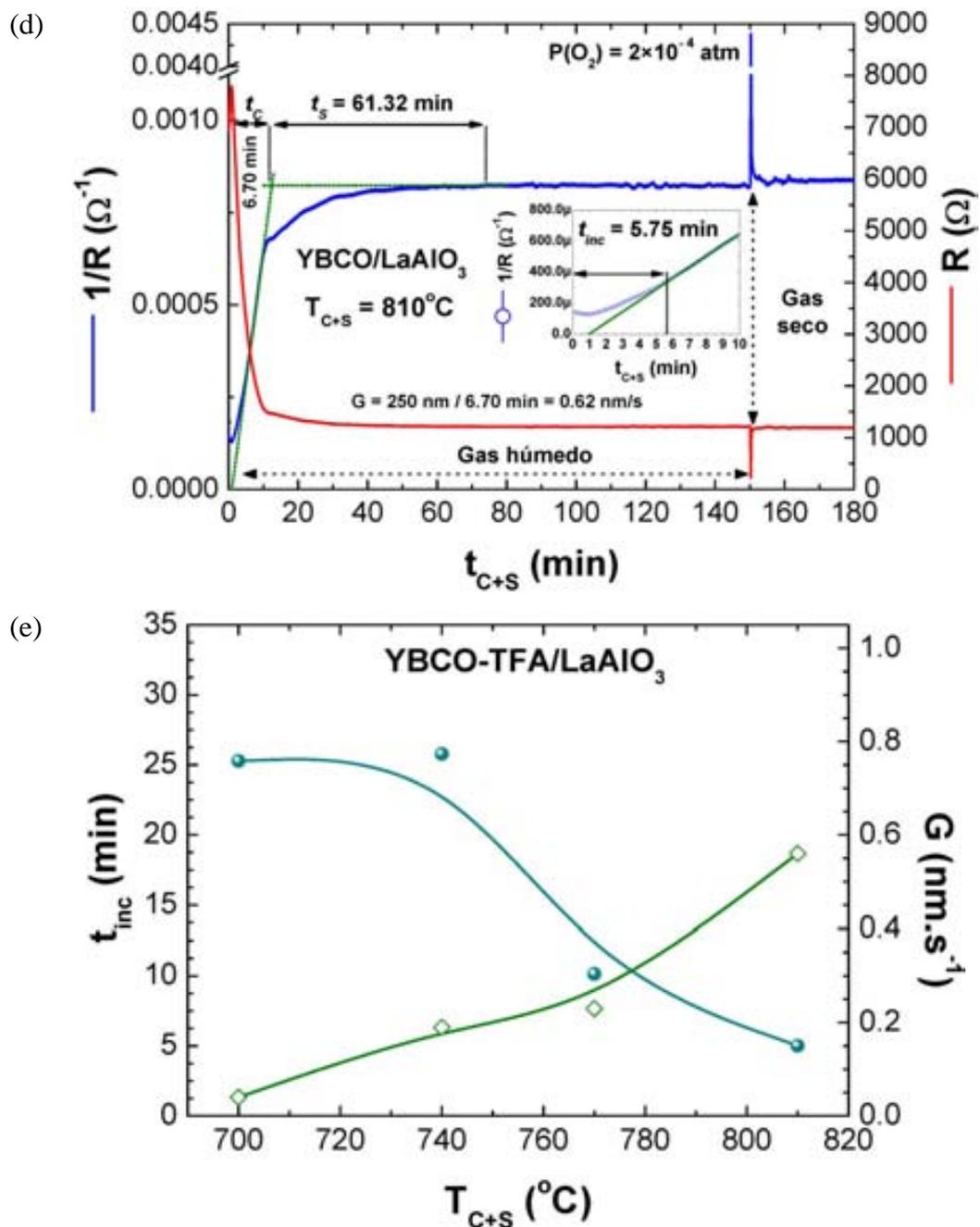
de  $N_2/O_2$  que emplean los autores (durante la rampa de calentamiento;  $25^\circ C/min$ ) coincide con la empleada por nosotros. De este estudio se determina que el grosor de la capa a  $795^\circ C$  es de  $\sim 450$  nm. En las imágenes de TEM que se presentan en este trabajo se observan dos islas de la fase YBCO orientada (001) sobre el sustrato monocristalino separadas entre sí unos 900 nm de distancia mientras que su altura es de 80 a 90 nm. Estas islas están contenidas dentro de la capa y junto a distintos óxidos de las fases intermedias. Es importante considerar que mediante mediciones de resistividad eléctrica in-situ no se puede determinar la resistividad de la capa debido a que su grosor varía debido a la transformación de los precursores de YBCO en la fase tetragonal de YBCO. Además, la configuración Van der Pauw requeriría de una doble medida de inversión de contactos que no es posible realizar en una medida in-situ. En nuestro caso, se asume que durante la compactación que tiene lugar durante la etapa de sinterización la reducción de grosor no debe ser apreciable. Además, se conoce que los precursores nanocristalinos de YBCO se transforman en una capa epitaxial de YBCO con estructura tetragonal a la temperatura  $T_{C+S}$ . Cuando se estima el valor de  $G$  se asume que el grosor de la capa es de  $\sim 250$  nm (es decir, que ha alcanzado su grosor definitivo). Una vez concluido el crecimiento, el grosor permanece constante.

En las figs. 3.4(a) - (d), se muestran las mediciones de resistencia  $R$  en función de  $t_{C+S}$  para películas de YBCO depositadas sobre sustratos de  $LaAlO_3$  obtenidas a partir de la solución YBCO-TFA tratadas a  $T_{C+S} = 700, 740, 770$  y  $810^\circ C$ . En los gráficos insertados se presenta como varía la conductancia ( $1/R$ ) con el tiempo de crecimiento  $t_{C+S}$  durante la etapa de nucleación y/o crecimiento. La determinación de los tiempos característicos se hace a partir de la conductancia eléctrica como se ha mencionado anteriormente. Los resultados que aparecen en la fig. 3.4(a) corresponden a atmósfera húmeda mientras que para las figs. 3.4(b) - (d) la atmósfera seca se activa 30 min antes de que termine el tiempo  $t_{C+S}$ . De las figuras se puede observar que tanto el tiempo de incubación  $t_{inc}$  como el tiempo de crecimiento  $t_{crec}$  disminuyen con el aumento de la temperatura. Esto es de esperar porque la energía térmica que recibe la película nanocristalina aumenta con el incremento de la temperatura de crecimiento ya que los procesos de nucleación y crecimiento son más rápidos. Es importante decir que las medidas presentadas en las figs. 3.4(a) - (d) se realizan en muestras diferentes por lo que la porosidad que se produce después de la pirólisis puede ser diferente en cada caso. Por tanto, en ocasiones puede ser controversial que el tiempo de sinterización no disminuya a medida que aumente la temperatura de crecimiento (como debería ser). La sinterización depende sensiblemente del grado de compactación de las fronteras de granos y de cómo ocurrieron los procesos de nucleación y crecimiento. De las figs. 3.4(a) - (d) se estimaron velocidades de crecimiento  $G$  para el YBCO de 0.04, 0.19, 0.23, y 0.62 nm/s para temperaturas  $T_{C+S}$  de 700, 740, 770, y  $810^\circ C$ , respectivamente; los cuales se representan en la fig. 3.4(e). Estos valores

corresponden a una presión total de 1.0 atm de la mezcla de gases mientras que la presión de vapor de agua se mantiene constante. Chen *et al.* demuestran que la velocidad de crecimiento  $G$  depende de la presión total  $P_t(N_2+O_2)$ , la presión de vapor de agua  $P(H_2O)$  y el flujo de gas [10]. La presente tesis amplía este conocimiento con la dependencia de  $T$  y diferentes parámetros de procesado. Cuando el YBCO/LaAlO<sub>3</sub> se crece epitaxialmente a partir de la solución de YBCO-TFA en atmósfera húmeda a partir de 100°C durante la rampa de calentamiento en las medidas en  $T_{C+S}$  sólo se observa una velocidad de crecimiento. En todas las medidas de resistencia se observa que cuando se retira el vapor de agua durante el procesado térmico, existe un período transitorio en el cual la resistencia experimenta una caída y en pocos segundos se restablece el valor de resistencia en atmósfera seca. Este proceso ocurre en un  $\Delta t_{C+S}$  de unos 30 s. Su origen no ha podido determinarse, sin embargo, es muy probable que se trate de alguna inestabilidad eléctrica originada por la entrada del gas seco pudiendo dar una incorrecta compensación de la señal termoelectrónica. Aunque este comportamiento es repetitivo, no sabemos aún a qué se debe esto. En las figs. 3.4(a) - (d) las variaciones de resistencias van desde los rangos de 5.0 k $\Omega$  - 7.7 k $\Omega$  hasta 1.1 k $\Omega$  - 1.9 k $\Omega$ . Esto significa que al inicio las películas tienen una resistencia muy alta.

De la inspección de las figs. 3.4(a) y (b), podemos ver que entre 700 y 740°C se requiere un tiempo más largo a la temperatura de crecimiento  $T_{C+S}$  desde que se inicia la etapa de nucleación hasta que finaliza el crecimiento. En la tabla 3.1 se resumen los valores determinados para los tiempos y la velocidad de crecimiento  $G$ . Como puede verse, tanto los tiempos de incubación como los de crecimiento se reducen al aumentar la temperatura. Una vez finalizadas las tres etapas para un tiempo  $t_f$ , las propias mediciones sugieren que no es necesario más tiempo de recocido a no ser que esto conlleve al mejoramiento de las propiedades superconductoras de la capa. En el capítulo 5 se verá que si el proceso de oxigenación es el adecuado, es suficiente que  $t_{C+S} = 20$  min en el caso de  $T_{C+S} = 820^\circ\text{C}$  para obtener valores elevados de  $J_c$  y  $T_c$ . Para que se alcancen elevados valores de  $J_c$  es necesario un tiempo adicional al tiempo  $t_{inc}+t_c$  necesario para que la película de YBCO reduzca los defectos en las fronteras de grano. Es decir, se necesita cierto tiempo de sinterización. De lo contrario, puede ocurrir que, una vez finalizado la etapa de crecimiento, las fronteras de grano no presenten las características requeridas y actúen como uniones débiles de Josephson limitando la percolación de la  $J_c$  en la película de YBCO [8].





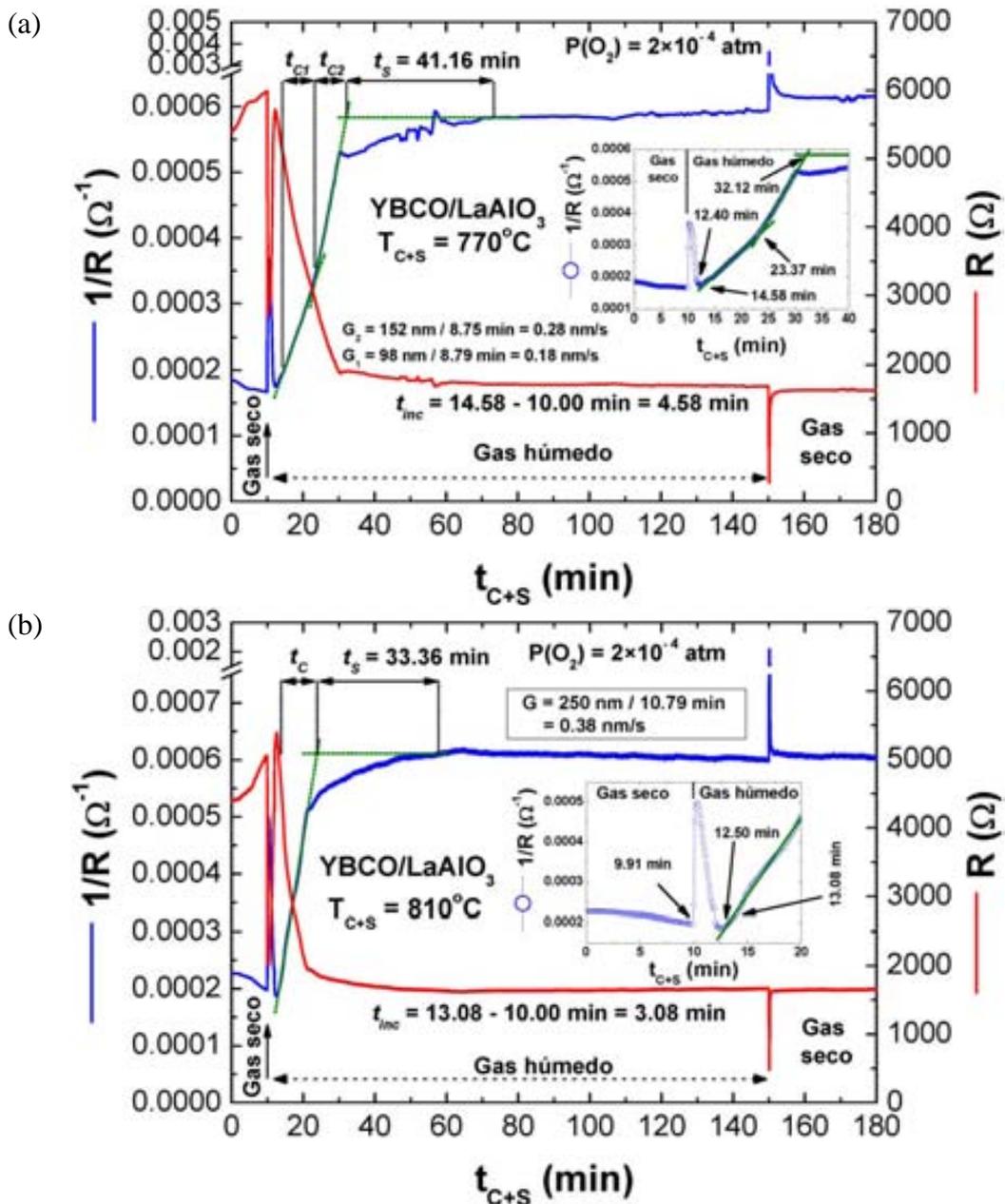
**Fig. 3.4.** Resistencia in-situ  $R$  y conductancia eléctrica  $1/R$  (gráfico insertado) en función del tiempo recocido  $t_{C+S}$  para películas obtenidas a partir de la solución de YBCO-TFA a diferentes temperaturas: (a)  $700^{\circ}\text{C}$ ; (b)  $740^{\circ}\text{C}$ ; (c)  $770^{\circ}\text{C}$ , y; (d)  $810^{\circ}\text{C}$ . (e) Velocidad de crecimiento  $G$  y tiempo de incubación  $t_{\text{inc}}$  en función de la temperatura de crecimiento para las películas de YBCO-TFA/LaAlO<sub>3</sub>

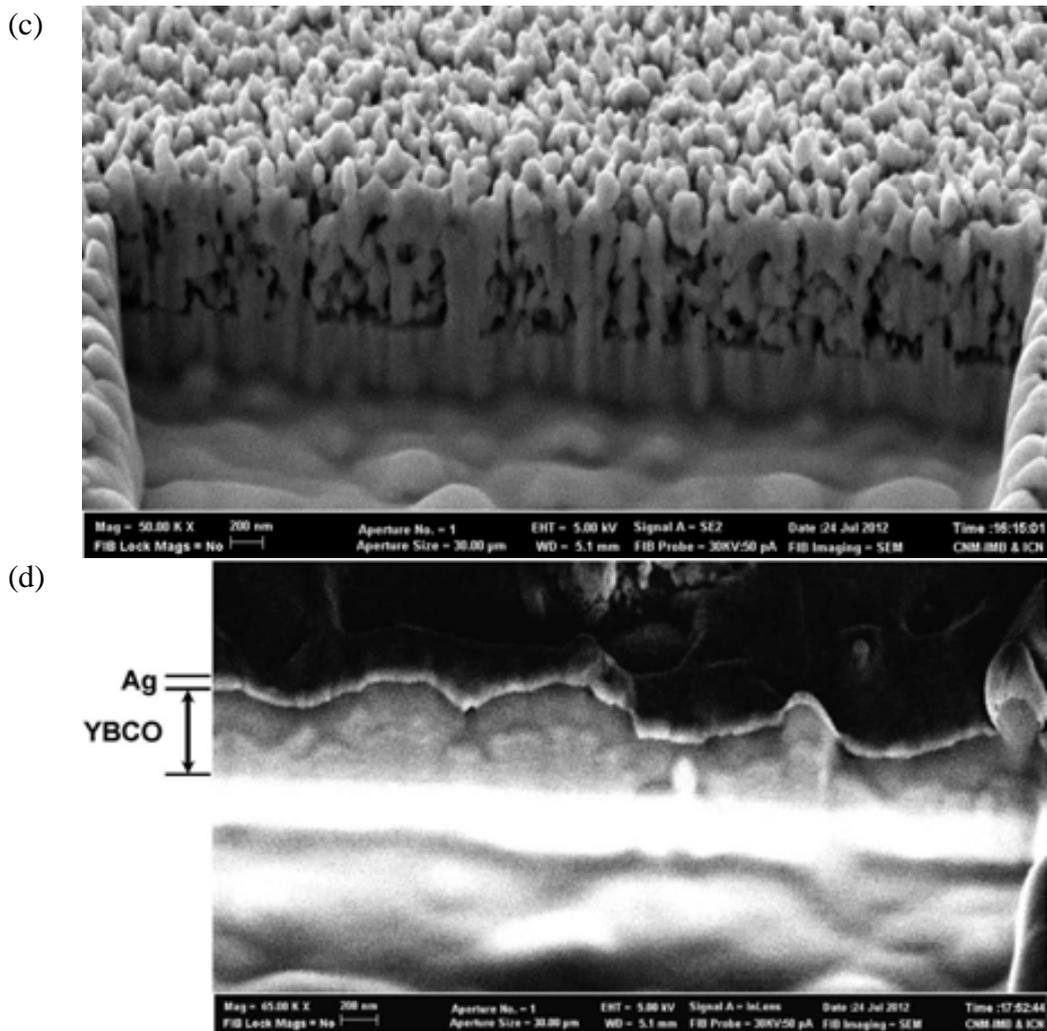
**Tabla 3.1.** Tiempos y velocidades característicos para películas de YBCO/LaAlO<sub>3</sub> obtenidas a partir de la solución de YBCO-TFA. Los valores reflejados para 810°C son un promedio de 3 mediciones y no coincide con los de la fig. 3.4(d).

$T_{C+S}$ (°C)	$t_{inc}$ (min)	$t_C$ (min)	G (nm/s)	$t_S$ (min)	$t_f$ (min)
700	25.28	89.41	0.04	16.53	131.22
740	25.78	21.34	0.19	151.41	198.53
770	10.14	17.84	0.23	66.44	97.22
810	5.02	7.35	0.56	44.16	60.93

Feenstra *et al.* [16] estudian la necesidad o no de emplear atmósfera húmeda durante la rampa de calentamiento hasta la temperatura de cristalización. Dichos autores sugieren que en este caso es necesario un proceso intermedio de eliminación de la porosidad antes de iniciar el proceso de crecimiento. En estos experimentos se tiene una  $P(O_2) \approx 100$  mTorr con una presión total muy inferior a 1.0 atmósfera (que aunque no se da explícitamente su valor muy probablemente  $P_1(N_2+O_2)$  debe ser del orden de  $10^{-5}$  Torr) [19]. El objetivo es producir capas con grosores elevados de  $\sim 1.2$   $\mu$ m. Con este fin, miden los patrones de difracción de rayos X in-situ y monitorean durante el tratamiento térmico la intensidad de la reflexión (002) del REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> . En este estudio se alcanza la temperatura de 750°C en atmósfera seca con una rampa extremadamente rápida de 300°C/min. Cuando se alcanza ésta temperatura se mantiene la atmósfera seca, o se activa una de poca humedad, y se observa que después de 10 minutos apenas aparece la reflexión (002), lo cual indica que la nucleación se había iniciado. Luego en apenas 1 min se incrementa la temperatura hasta 770°C para determinar la velocidad de crecimiento en presencia de atmósfera húmeda durante la descomposición de los precursores metal-orgánicos. Estos autores reportan para estas condiciones un valor de G de 3.3 nm/s y 2.1 nm/s según si el tratamiento a 750°C se hizo en atmósfera húmeda o seca, respectivamente. Teniendo en cuenta los resultados reportados en este trabajo, se realizaron experimentos para determinar la velocidad de crecimiento en las películas de YBCO obtenidas a partir de la solución YBCO-TFA una vez que se activa la atmósfera húmeda a la temperatura  $T_{C+S}$ . En las fig. 3.5(a) y (b) se grafica la resistencia in-situ cuando se activa la atmósfera húmeda a temperaturas de crecimiento  $T_{C+S}$  de 770 y 810°C, respectivamente; una vez transcurrido  $t_{C+S} = 10$  min es que se establece la atmósfera húmeda la cual se retira 30 min antes de que termine el tratamiento térmico. En las figuras se puede ver que cuando la atmósfera de N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> se humedece hay una caída de la resistencia asociada a la humectación del gas con una duración  $\Delta t_{C+S} \approx 2$  min. Una vez que se activa la atmósfera, y que la resistencia se restablece al valor inicial, se puede decir que comienza la nucleación y el crecimiento epitaxial de la película, ya que la conductancia muestra un comportamiento lineal para ambas temperaturas. Nótese que la capa de la fig. 3.5(a) muestra dos

velocidades de crecimiento ( $G_1$  y  $G_2$ ) para  $T_{C+S} = 770^\circ\text{C}$  ya que el gráfico muestra dos regiones lineales con diferente pendiente. Para calcular  $G_1$  y  $G_2$  en este caso, se estimó el grosor  $h_1$  y  $h_2$  que corresponde a cada velocidad asumiendo que el tiempo total es la suma de los tiempos  $t_{C1}$  y  $t_{C2}$  a lo que correspondería un grosor total de 250 nm; así se determinó el grosor correspondiente a cada tiempo de crecimiento. De las figs. 3.5(a) y (b), que corresponden a las temperaturas 770 y  $810^\circ\text{C}$ , respectivamente, se tienen tiempos  $t_{inc}$  de 4.58 y 3.08 min, mientras que  $t_s$  vale 41.16 y 33.36 min, respectivamente. Para  $T_{C+S} = 770^\circ\text{C}$  se tienen valores de  $G_1$  y  $G_2$  de 0.18 y 0.28 nm/s, respectivamente. En cambio para  $T_{C+S} = 810^\circ\text{C}$  se tiene que una  $G \approx 0.38$  nm/s. Es interesante notar que las velocidades de crecimiento medidas son más bajas que las que se obtienen para una menor presión total, como, por ejemplo, los valores de  $G$  estimados por Feenstra *et al.* [16] y Chen *et al.* [10].





**Fig. 3.5.** Gráficos de  $R$  y  $1/R$  (gráfico insertado) en función de tiempo de recocido  $t_{C+S}$  a dos temperaturas: (a)  $770^{\circ}\text{C}$ , y; (b)  $810^{\circ}\text{C}$ . La entrada del vapor de  $\text{H}_2\text{O}$  se inicia 10 min después que comienza el recocido a cada temperatura. Imágenes de SEM-FIB, con inclinación de  $54^{\circ}$ , en muestras de YBCO/LaAlO<sub>3</sub>: (c) para un enfriamiento rápido desde  $T_{C+S} = 810^{\circ}\text{C}$  con  $t_{C+S} = 0$  min en atmósfera seca; (d) para la muestra de la fig. 3.5(b) donde  $T_{C+S} = 810^{\circ}\text{C}$  por  $t_{C+S} = 180$  min con proceso de oxigenación en  $T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}} = 550^{\circ}\text{C}$  durante un  $t_{\text{ann}} = 210$  min.

Por otro lado, los valores que se obtienen cuando la película delgada es calentada en atmósfera seca, o sea G(10 min -  $\text{H}_2\text{O}$ ) para  $T_{C+S} = 770$  y  $810^{\circ}\text{C}$  son menores que los que se obtuvieron al calentar en atmósfera húmeda (tabla 3.1) a las mismas temperaturas. Esto puede estar dado por la alta porosidad que presenta la capa nanocrystalina que va reaccionando con la atmósfera seca hasta alcanzar la temperaturas  $T_{C+S}$ . Para dilucidar este aspecto se enfrió una muestra de YBCO/LaAlO<sub>3</sub> cuando  $t_{C+S} = 0$  min en  $T_{C+S} = 810^{\circ}\text{C}$ . A continuación se obtuvo la imagen de SEM+FIB que ilustra la fig. 3.5(c). De la misma se observa que existe una alta porosidad dentro de

la capa nanocristalina que contiene los precursores de YBCO. Esto podría limitar la velocidad de crecimiento dada la alta densidad de poros. Se observa también una interfase libre de poros, la cual corresponde al monocristal empleado. Sería también útil conocer si al finalizar el tiempo  $t_{c+s}$  luego de nuclear, crecer, sinterizar y oxigenar al óxido YBCO/LaAlO<sub>3</sub> empleando este método de activar la atmósfera húmeda a los 10 min se mantiene esa alta porosidad. Con este fin se obtuvo otra imagen de SEM+FIB en otra muestra para la misma temperatura una vez que concluye el procesamiento térmico. La misma se muestra en la fig. 3.5(d) y, como se puede observar, la porosidad que se obtiene es reducida. A partir de las imágenes de SEM que se presentarán en el capítulo 5 se constató que en la superficie de la capa quedan aún micro-poros. Por tanto, el material permanece siempre con una cierta porosidad remanente. Por último, se confirma que la presencia de la atmósfera húmeda durante la rampa de calentamiento permite una mayor compactación de la capa recién pirolizada, ya que tiene menor porosidad respecto a la de atmósfera seca. Esto se aprecia en las imágenes de SEM reportadas por Llordés *et al.* [20] y Obradors *et al.* [5].

En multitud de aplicaciones de potencia de los conductores recubiertos (cintas superconductoras de segunda generación) se busca tener elevados grosores en la película superconductora de REBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  (RE = tierra rara) para aumentar la corriente crítica total  $I_c$ . Con este fin se están creciendo en el ICMA B películas delgadas con mayores grosores mediante la técnica de multideposición. Para estimar la velocidad de crecimiento  $G$  en películas con grosores hasta  $\sim 1.2 \mu\text{m}$  se hizo multideposición de 3 capas de precursores de YBCO empleando un sistema de impresión por inyección con cabezal piezoeléctrico [21]. En este caso, a partir de la medición de la resistencia in-situ que se muestra en la fig. 3.6(a) se estimó que cuando se activa la atmósfera húmeda desde 100°C,  $G(810^\circ\text{C}; 1.2 \mu\text{m}) = 0.52 \text{ nm/s}$  (como ha sido ya descrito anteriormente en el primer tercio del tiempo total  $t_c$ , lo cual corresponde aproximadamente a la primera de las tres deposiciones efectuadas). Este valor coincide con la media de  $\langle G(810^\circ\text{C}; 250 \text{ nm}) \rangle$  que se presenta en la tabla 3.1. Este resultado indica que, al menos en este rango de grosores, el valor de  $G$  no está influido por el grosor de la película. Debemos señalar, no obstante, que existe una progresiva desviación de  $1/R$  respecto a la recta lineal, lo cual podría indicar, sea que  $G$  disminuye, sea que la porosidad de la película es mayor en este rango de grosores. A partir de las imágenes SEM+FIB puede verse que permanecen poros grandes para estas deposiciones en la parte inferior de las capas, lo cual parece confirmar la segunda hipótesis. Un ejemplo de esto se muestra en las figs. 3.6(b) y (c); de la imagen SEM+FIB se observan poros en el interior de la capa así como granos  $a$ - $b$  que crecen desde la interfase de la película/sustrato.

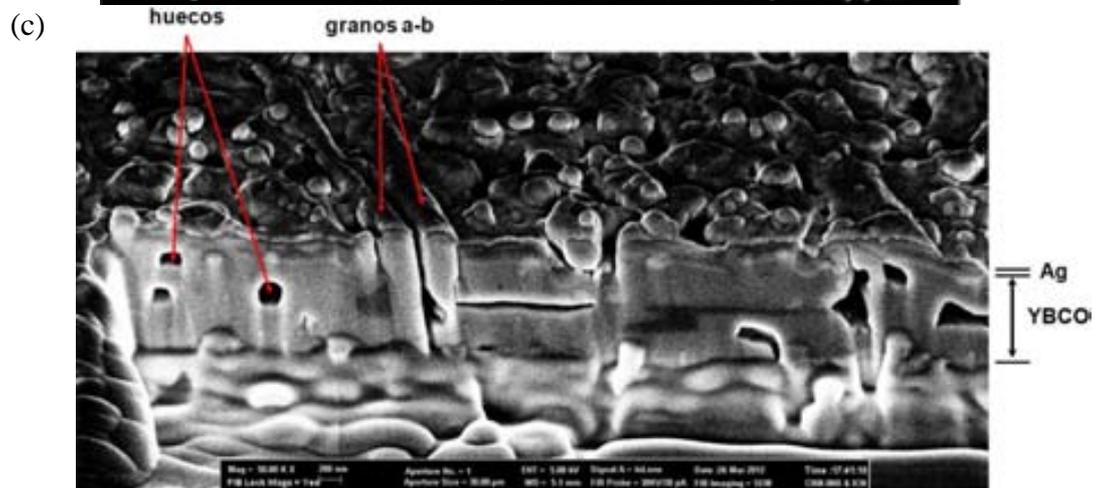
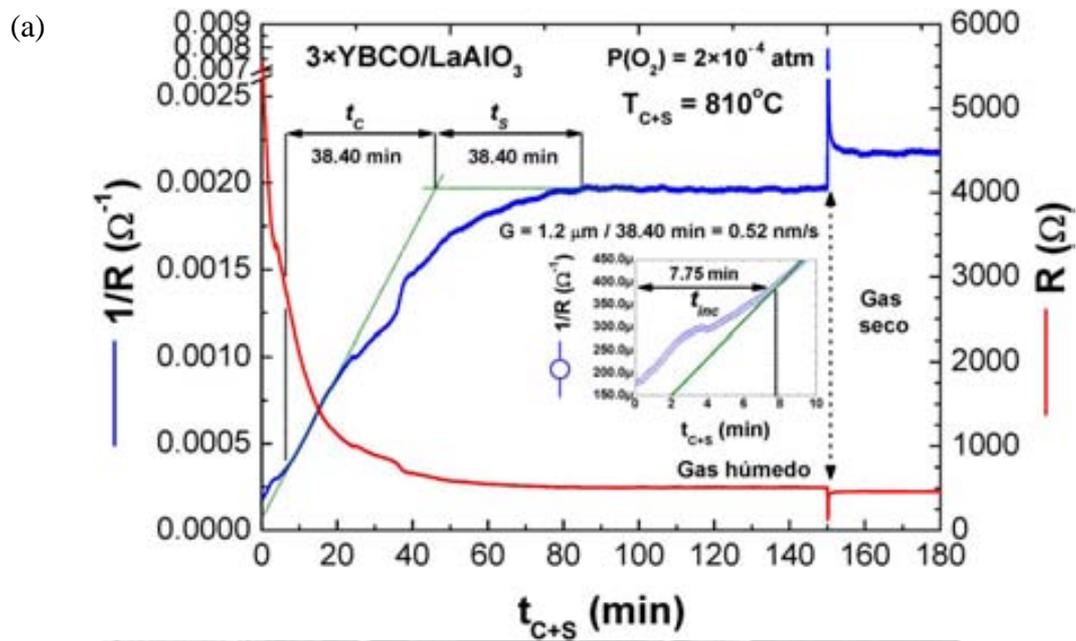


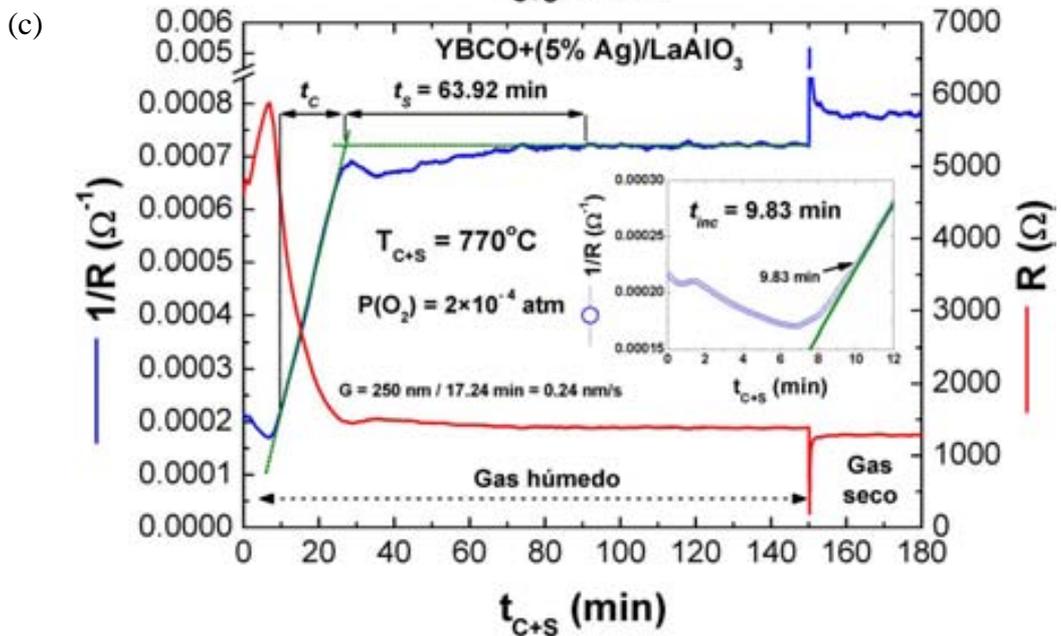
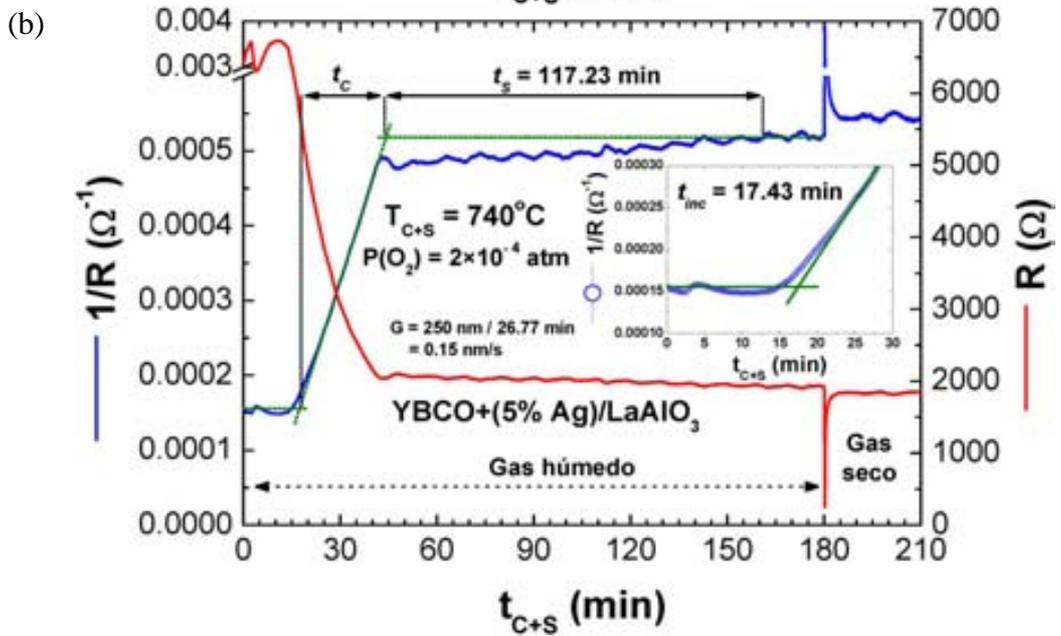
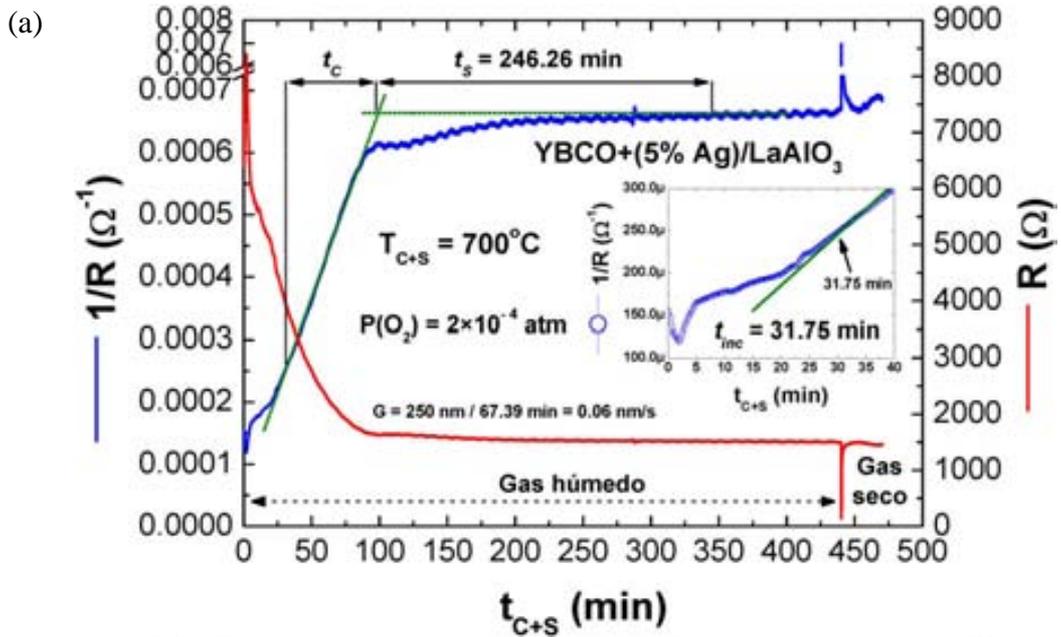
Fig. 3.6. (a) Gráficos de  $R$  y  $1/R$  (gráfico insertado) en función de tiempo de recocido  $t_{C+S}$  a  $810^{\circ}\text{C}$  para una muestra con grosor medio de  $1.2\ \mu\text{m}$ .

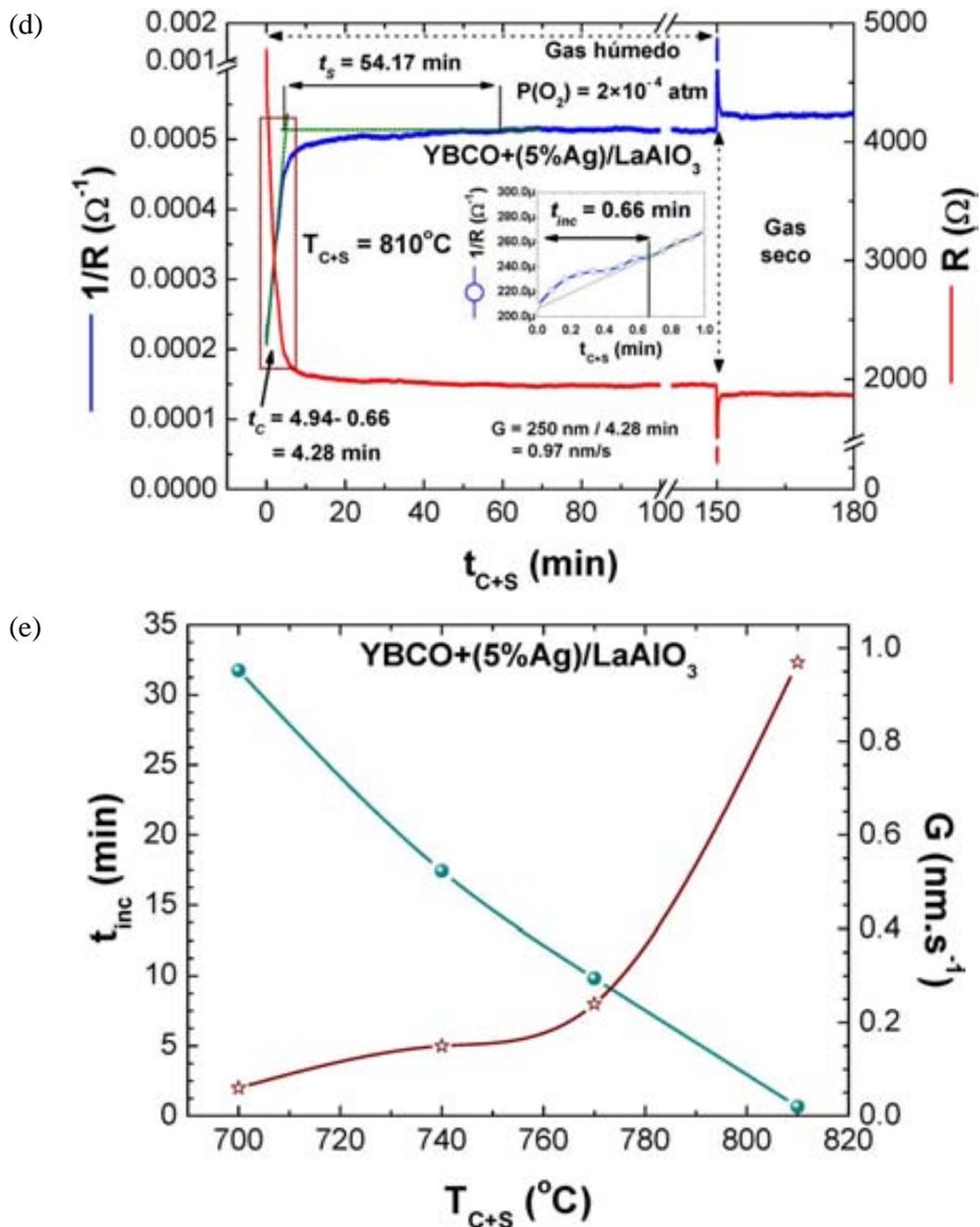
(b) Imagen de SEM-FIB, con inclinación de  $54^\circ$ , para la muestra de la fig. 3.6(a) con el tratamiento térmico estándar (para más detalle ver el epígrafe § 2.1.3). (c) Imagen típica, con inclinación de  $54^\circ$ , de una sección transversal de una capa con 3 deposiciones en las que se observan granos nucleados *a-b* y poros.

### § 3.2 Velocidad de crecimiento en películas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crecidas sobre sustratos de $\text{LaAlO}_3$ obtenidas a partir de distintas soluciones: solución de trifluoracetatos con aditivo de plata y con bajo contenido de flúor.

En el presente apartado se presentan las mediciones de resistencia in-situ para películas de YBCO obtenidas a partir de dos tipos de soluciones modificadas, a saber: (a) YBCO-TFA con un 5 % de Ag-TFA, y; (b) YBCO con bajo contenido de flúor (YBCO-LFS). La constitución de ambas disoluciones viene descrita en detalle en el epígrafe § 2.1.4. Los grosores finales para películas obtenidas por YBCO+(5% Ag) e YBCO-LFS son 250 y 300 nm, respectivamente. Para poder establecer una comparación con las medidas que se reportan en el epígrafe § 3.1 se realizan las mediciones de G a las mismas temperaturas  $T_{C+S}$ .

En las figs. 3.7(a) - (d) se grafica la dependencia de R y 1/R en función de  $t_{C+S}$  para películas de YBCO obtenidas a partir de una solución de YBCO-TFA con un 5 % de Ag-TFA. A partir de las mismas se obtuvieron velocidades de crecimiento G de 0.06, 0.15, 0.24 y 0.97 nm/s para temperaturas  $T_{C+S}$  de 700, 740, 770, y  $810^\circ\text{C}$ , respectivamente; los cuales se representan en la fig. 3.7(e). En la tabla 3.2 se resumen los valores característicos determinados para los tiempos y la velocidad de crecimiento G para películas obtenidas a partir de la solución de YBCO con aditivo de Ag. Para esta solución, se observa que tanto los tiempos de incubación como los de crecimiento se reducen al aumentar la temperatura. En la fig. 3.7(e) se grafica la dependencia del tiempo de incubación con la temperatura de crecimiento, el cual se reduce rápidamente. Nótese que en este caso la velocidad  $G(810^\circ\text{C})$  se incrementa en un 73 % con respecto a las capas crecidas a partir de la solución YBCO-TFA sin aditivo [ver las figs. 3.7(d) y 3.4(d)]. En comparación con la solución sin aditivo, se tienen tiempos ( $t_{\text{inc}} + t_{\text{C}}$ ) similares para temperaturas entre  $700$  y  $770^\circ\text{C}$ , mientras que para  $810^\circ\text{C}$  este se reduce a la mitad. Nótese que, cuando se añade el aditivo de Ag a la solución YBCO-TFA y se trata térmicamente a  $700^\circ\text{C}$  la etapa de sinterización toma más tiempo en completarse (relativamente); compárese los valores de  $t_{\text{S}}$  en las tablas 3.1 y 3.2. Sin embargo, para ambas soluciones (con y sin aditivo de Ag) los valores de  $t_{\text{S}}$  permanecen del mismo orden.





**Fig. 3.7.** Resistencia in-situ  $R$  e inverso de la resistencia  $1/R$  (gráfico insertado) en función del tiempo  $t_{C+S}$  para películas obtenidas a partir de la solución de YBCO-TFA con un 5 % de Ag-TFA tratadas a diferentes temperaturas: (a)  $700^{\circ}\text{C}$ ; (b)  $740^{\circ}\text{C}$ ; (c)  $770^{\circ}\text{C}$ , y; (d)  $810^{\circ}\text{C}$ . (e) Velocidad de crecimiento epitaxial  $G$  y tiempo de incubación  $t_{\text{inc}}$  en función de la temperatura de crecimiento para las películas de YBCO+(5% Ag)/LaAlO<sub>3</sub>.

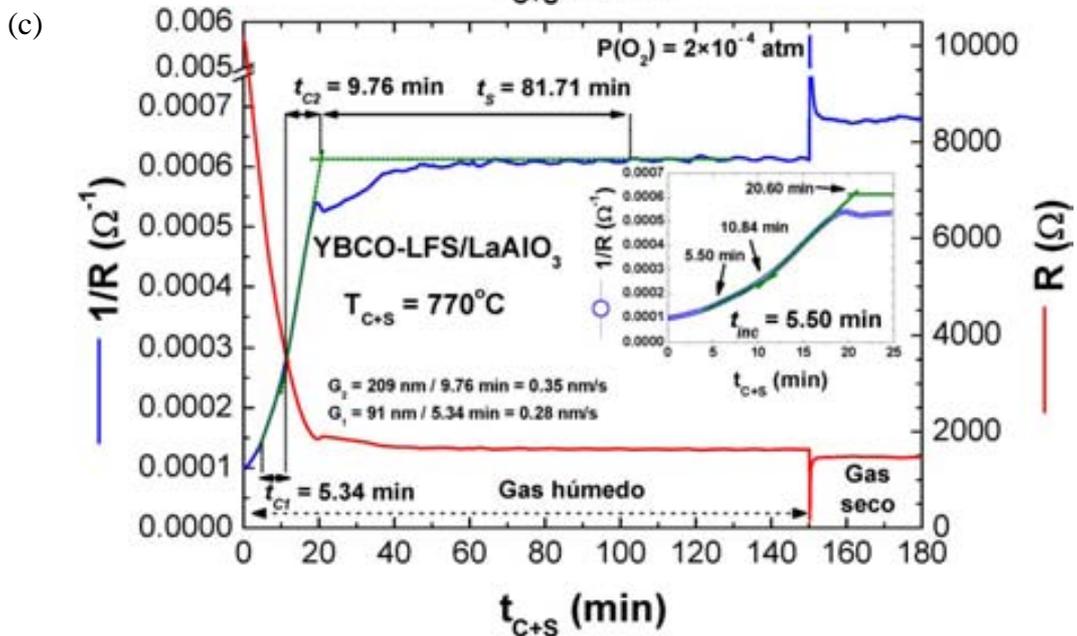
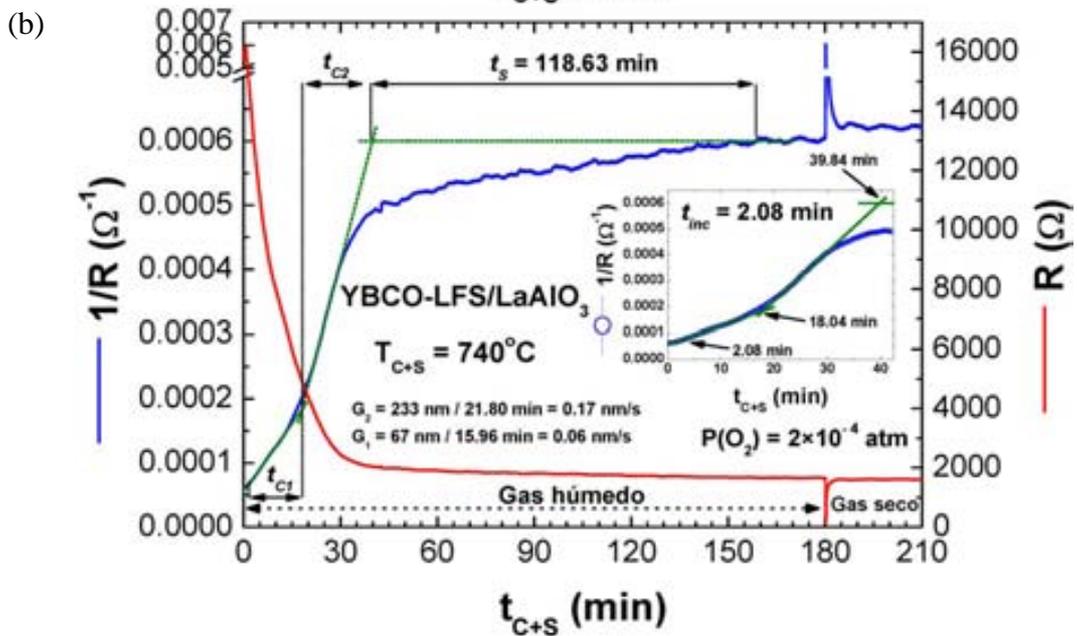
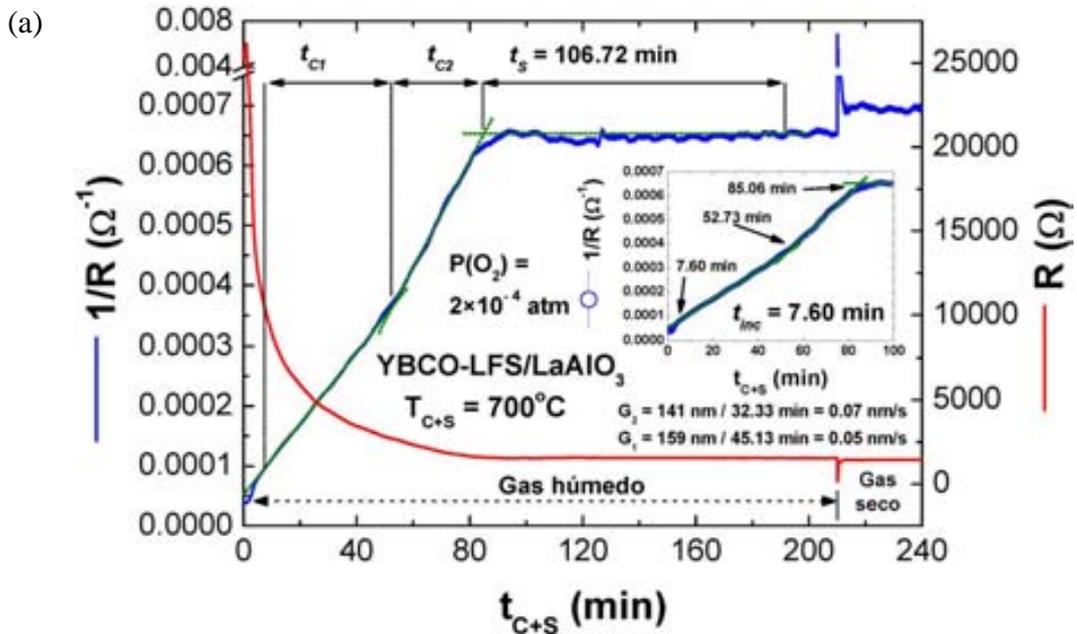
Por otro lado, la adición de Ag a la solución precursora de YBCO tiene varios efectos positivos: (a) que en el crecimiento se favorezca la nucleación de tipo Volmer-Weber; (b) el crecimiento lateral de los granos; (c) la coalescencia en fronteras de grano de bajo ángulo, y; (d) la

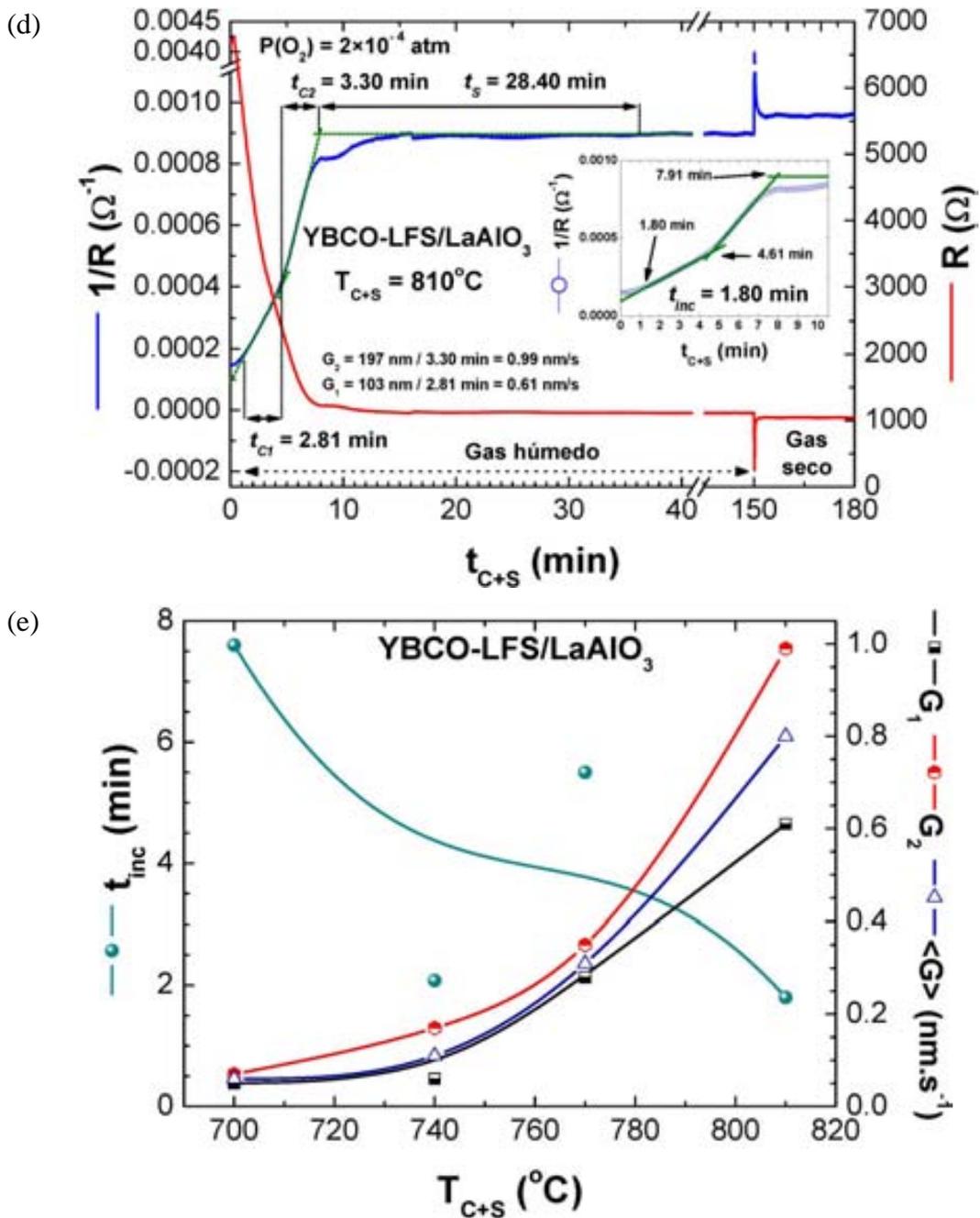
reconstrucción de las fronteras de grano. Todos estos efectos se ven fuertemente influenciados por la mejora de la movilidad atómica y, en consecuencia, se consigue obtener películas más planas y menos porosas [8]. Como consecuencia del aumento de la movilidad atómica, y la disminución de la temperatura de descomposición se pueden crecer películas epitaxiales a  $T_{C+S} = 720^{\circ}\text{C}$  con elevados valores de  $J_c$  (baja porosidad y nucleadas eje  $c$ ). La disminución de la temperatura de descomposición ha sido también observada en películas de  $\text{YbBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  conduciendo a resultados similares [7].

**Tabla 3.2.** Tiempos y velocidades característicos para películas de YBCO crecidas a partir de la solución de YBCO-TFA con un 5 % de Ag-TFA.

$T_{C+S}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$t_{inc}$ (min)	$t_c$ (min)	$G$ (nm/s)	$t_s$ (min)	$t_f$ (min)
700	31.75	67.39	0.06	246.26	345.40
740	17.43	26.77	0.15	117.23	163.03
770	9.83	17.24	0.24	63.92	93.79
810	0.66	4.28	0.97	54.17	63.51

Para las películas que se obtienen a partir de la solución de YBCO-LFS (bajo contenido en flúor) en todas las mediciones de conductancia eléctrica,  $1/R$ , revelan la existencia de dos regiones lineales con diferente pendiente en función de la temperatura de crecimiento, indicando que hay dos velocidades de crecimiento. De modo general, para las películas de YBCO obtenidas empleando esta solución tenemos que  $G_1$  corresponde a una fracción de la capa de grosor  $h_1$ , correspondiente a la zona entre la interfase del sustrato/película y algún punto del interior de la película; mientras que  $G_2$  es característica del resto de la capa. En las figs. 3.8(a) - (d) aparecen las curvas de resistencia y conductancia eléctrica para las diferentes temperaturas de tratamiento (700, 740, 770 y  $810^{\circ}\text{C}$ ). El punto donde se observa un cambio de pendiente corresponde a entre  $\sim 1/3$  y  $1/2$  del grosor de la capa. El valor promedio de  $\langle G(\text{YBCO-LFS}) \rangle$  es de 0.06, 0.11, 0.31, y 0.80 nm/s para temperaturas  $T_{C+S}$  de 700, 740, 770, y  $810^{\circ}\text{C}$ , respectivamente; los cuales se representan en la fig. 3.8(e) junto a los valores de  $G_1$  y  $G_2$ . Nótese que los valores de  $G_2$  son mayores que  $G_1$  para las temperaturas evaluadas. En la tabla 3.3 se resumen los tiempos característicos y velocidades de crecimiento con el grosor estimado para  $h_1$  y  $h_2$  para las películas con la temperatura. Es interesante notar que a menor contenido de flúor en la solución YBCO-LFS, la velocidad de crecimiento  $G$  se incrementa notablemente cuando la temperatura de tratamiento  $T_{C+S}$  pasa de 770 a  $810^{\circ}\text{C}$  si se compara con lo obtenido para la solución de YBCO-TFA (para una comparación en detalle compárense los resultados que se recogen en las tablas 3.1 y 3.3).





**Fig. 3.8.** Resistencia in-situ  $R$  e inverso de la resistencia  $1/R$  (gráfico insertado) en función del tiempo  $t_{C+S}$  para películas de YBCO obtenidas a partir de la solución YBCO-LFS (con bajo contenido de flúor) tratadas a diferentes temperaturas: (a)  $700^{\circ}\text{C}$ ; (b)  $740^{\circ}\text{C}$ ; (c)  $770^{\circ}\text{C}$ , y; (d)  $810^{\circ}\text{C}$ . (e) Velocidades de crecimiento  $G_1$ ,  $G_2$ ,  $\langle G \rangle$  y tiempo de incubación  $t_{inc}$  en función de la temperatura de crecimiento para las películas de YBCO-LFS/LaAlO<sub>3</sub>. Nótese que existe una incertidumbre elevada en  $t_{inc}$  debido a su importante reducción respecto a los valores indicados en otros precursores.

**Tabla 3.3.** Tiempos y velocidades característicos para películas de YBCO obtenidas a partir de la solución YBCO-LFS (bajo contenido en flúor).

$T_{C+S}$ (°C)	$G_1$ (nm/s)	$G_2$ (nm/s)	$t_{inc}$ (min)	$h_1/t_{C1}$ (nm/min)	$h_2/t_{C2}$ (nm/min)	$t_s$ (min)	$t_f$ (min)
700	0.05	0.07	7.60	159/45.13	141/32.33	106.72	191.78
740	0.06	0.17	2.08	67/15.96	233/21.80	118.63	158.47
770	0.28	0.35	5.50	91/5.34	209/9.76	81.71	102.31
810	0.61	0.99	1.80	103/2.81	197/3.30	28.40	36.31

Además, nótese que para  $T_{C+S} = 810^\circ\text{C}$  las etapas de nucleación y crecimiento ocurren en tiempos ( $t_{inc} + t_C$ ) entre 4 y 13 min para las tres soluciones de YBCO, es decir, que ocurren rápidamente. Es interesante notar que cuando se emplea la solución de YBCO-LFS y los tratamientos se hacen a temperaturas  $T_{C+S}$  entre 700 y  $770^\circ\text{C}$ , los tiempos de incubación para la formación de nano-islas de la fase YBCO epitaxial son cortos, si se comparan con los que se tienen para las soluciones de YBCO sin y con aditivo de Ag. En los experimentos de activación en atmósfera húmeda para  $770^\circ\text{C} \leq T_{C+S} \leq 810^\circ\text{C}$  y películas hechas a partir de la solución de YBCO-TFA se observan tiempos  $t_{inc}$  igualmente cortos con respecto a los que se obtienen para la solución de YBCO-LFS. Ahora bien, como tendencia general tenemos que cuando  $T_{C+S}$  aumenta los tiempos característicos  $t_C$ ,  $t_s$ , y  $t_f$  disminuyen. Por tanto, la velocidad de crecimiento a  $810^\circ\text{C}$  es 0.56, 0.97 y 0.80 nm/s para las soluciones YBCO-TFA, YBCO+(5% Ag) e YBCO-LFS, respectivamente. La misma es moderada para YBCO-TFA y más alta para YBCO+(5% Ag) e YBCO-LFS. Clarificar el origen microscópico de este aumento de velocidad es un tema que requerirá un análisis más detallado de la influencia de los demás parámetros relevantes [ $P(\text{H}_2\text{O})$ ,  $P(\text{N}_2+\text{O}_2)$ ,  $P(\text{O}_2)$ , flujo de gas].

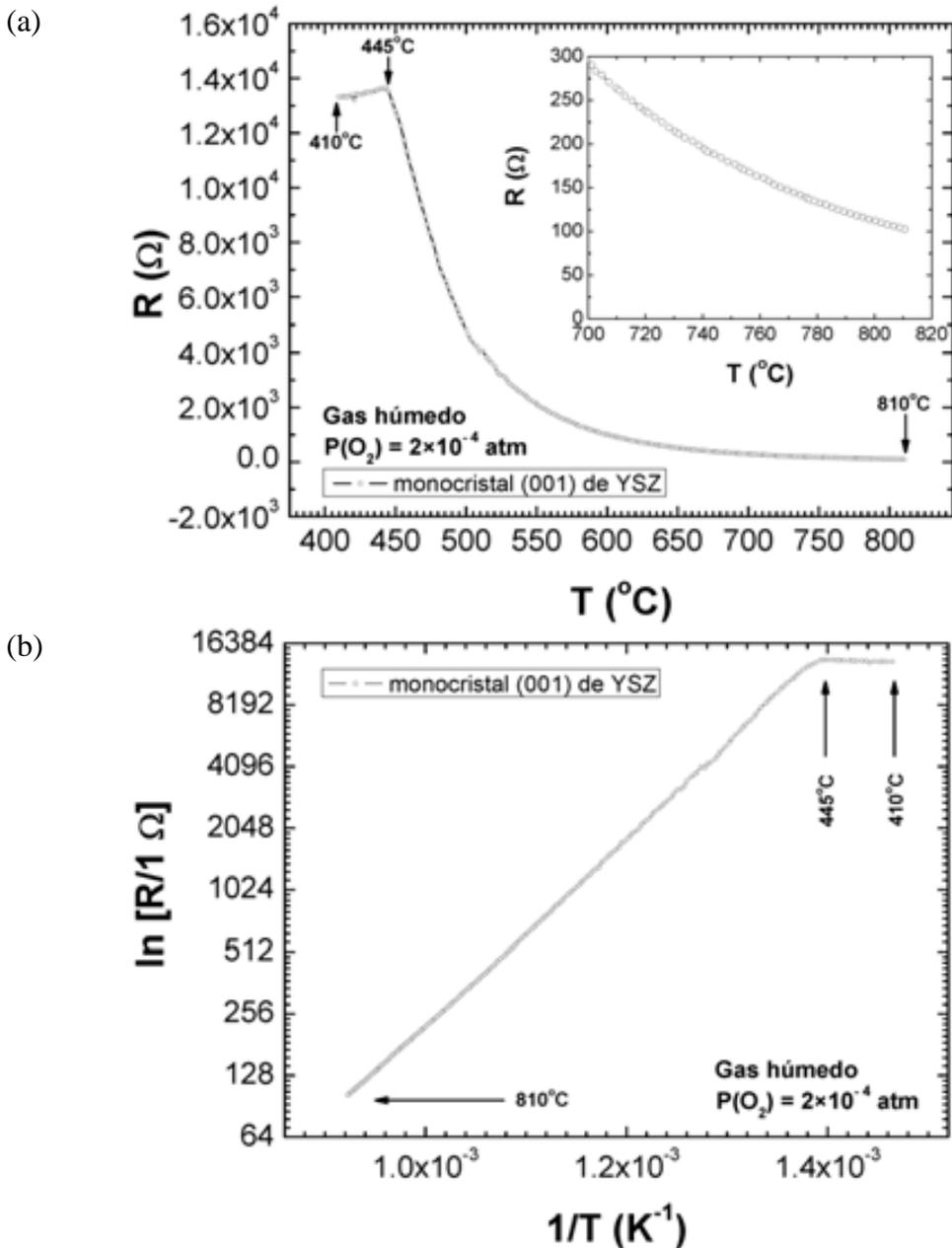
### § 3.3 Velocidad de crecimiento en películas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crecidas sobre $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2/\text{YSZ}$ obtenidas a partir de la solución de trifluoracetatos.

El estudio de la velocidad de crecimiento en multicapas YBCO/ $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2/\text{YSZ}$  es un caso interesante. Anteriormente, los contactos se hacían sobre la capa tampón  $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2/\text{YSZ}$ ; en este caso, la soldadura se hace durante el tratamiento térmico según fue descrito en el epígrafe § 2.8. A continuación se depositaba la solución de precursores metal-orgánicos de YBCO encima de  $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2/\text{YSZ}$  con los hilos de Ag y por último se lleva a cabo la pirólisis. Sin embargo, desde el punto de vista experimental se observaba que: (a) en torno a los  $450^\circ\text{C}$  la curva de resistencia en

función del tiempo comenzaba a decaer exponencialmente desde  $\sim 4.3 \text{ k}\Omega$  hasta  $\sim 80 \text{ }\Omega$ ; (b) a la temperatura  $T_{C+S} = 810^\circ\text{C}$  para tiempos  $t_{C+S}$  mayores que 50 min la evolución de la resistencia no era muy coherente en algunos puntos decreciendo hasta  $R \sim 0.17 \text{ }\Omega$ , lo que indicaba un fallo en los contactos de voltaje, y; (c) una vez que se había terminado el tratamiento térmico estándar (para medir la evolución de la resistencia en función de la temperatura y el tiempo total) y se extraía la punta de medición del horno se observaba que los contactos de Ag (unido a los hilos de Ag de los terminales de voltaje) estaban despegados de la superficie de la capa tampón de  $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ . Todo esto apunta a que la sujeción del contacto de pintura de Ag sobre la capa tampón no era el adecuado (al menos cuando se hacían pasar corrientes entre 0.5 y 1.0 mA a una temperatura de  $810^\circ\text{C}$ ). En los resultados que se presentaron anteriormente en el presente capítulo para ninguna de las muestras medidas de YBCO/ $\text{LaAlO}_3$  se tuvo problemas de sujeción de los contactos de pintura de Ag con el hilo de Ag sobre el monocristal de  $\text{LaAlO}_3$  (a pesar de que se hizo un número apreciable de mediciones). Como solución al problema se optó por realizar contactos con pintura de Ag en las esquinas del monocristal de YSZ para evitar la existencia de  $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$  entre el contacto y el sustrato; lo que garantiza la sujeción de los hilos de Ag con el tratamiento térmico a alta temperatura. Con posterioridad, se deposita la solución precursora metal-orgánica de la capa tampón  $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$  mediante recubrimiento por rotación y se procesa térmicamente para que ésta crezca epitaxialmente (a  $900^\circ\text{C}$  durante 8 horas, según se describe en el capítulo 2). Estas son de  $\sim 25 \text{ nm}$  de grosor una vez crecidas. Una vez crecida la película tampón sobre el monocristal con los contactos de pintura de Ag solidificados, se vuelve a hacer el contacto de los hilos de Ag sobre los contactos ya hechos y se procede a tratar térmicamente a alta temperatura ( $900^\circ\text{C}$  por 6 min). Sobre el sistema  $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2/\text{YSZ}$  con los hilos ya adheridos al monocristal se deposita la solución de YBCO-TFA y se piroliza. Este procedimiento es el que se ha seguido para medir la evolución de la resistencia eléctrica en función del tiempo en el sistema heteroepitaxial y multicapa YBCO/ $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2/\text{YSZ}$ . En las mediciones in-situ presentadas en el presente apartado se aplicó una corriente eléctrica de 0.5 mA.

La fig. 3.9(a) muestra la evolución de la resistencia eléctrica con la temperatura para el monocristal de YSZ. Desde  $410$  hasta  $810^\circ\text{C}$  la rampa de calentamiento utilizada fue de  $25^\circ\text{C}/\text{min}$ . En varios experimentos se observó el mismo comportamiento. La figura muestra en primer lugar en el caso de medir el monocristal que se utiliza como sustrato una caída de resistencia a partir de  $T \sim 445^\circ\text{C}$  debido a la conducción iónica por activación térmica del sustrato (001) de YSZ. Sólo se muestra en el rango de interés por lo que respecta a la temperatura, mientras que en la fig. 3.9(c) se muestra en YBCO/ $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2/\text{YSZ}$  la evolución de  $R$  vs.  $T$  en todo el rango de temperatura (tanto durante el calentamiento como en el enfriamiento). Para determinar la energía de activación de la

conductividad iónica del monocristal de YSZ a partir de la fig. 3.9(a) se realiza un gráfico semi-logarítmico de  $R$  en función de  $1/T$ , el cual se muestra en la fig. 3.9(b). En el intervalo que corresponde a la activación térmica del sustrato (entre 445 y 810°C), se ajusta linealmente según la ley de Arrhenius [22], es decir se cumple que  $R = R_o \exp[-E_{act}/k_B T]$ . A partir de la pendiente de la recta se obtiene la energía de activación  $E_{act}$ . Del ajuste lineal se encontró que el monocristal (001) de YSZ tiene una energía de activación  $E_{act}$  de  $0.91 \pm 0.01$  eV.



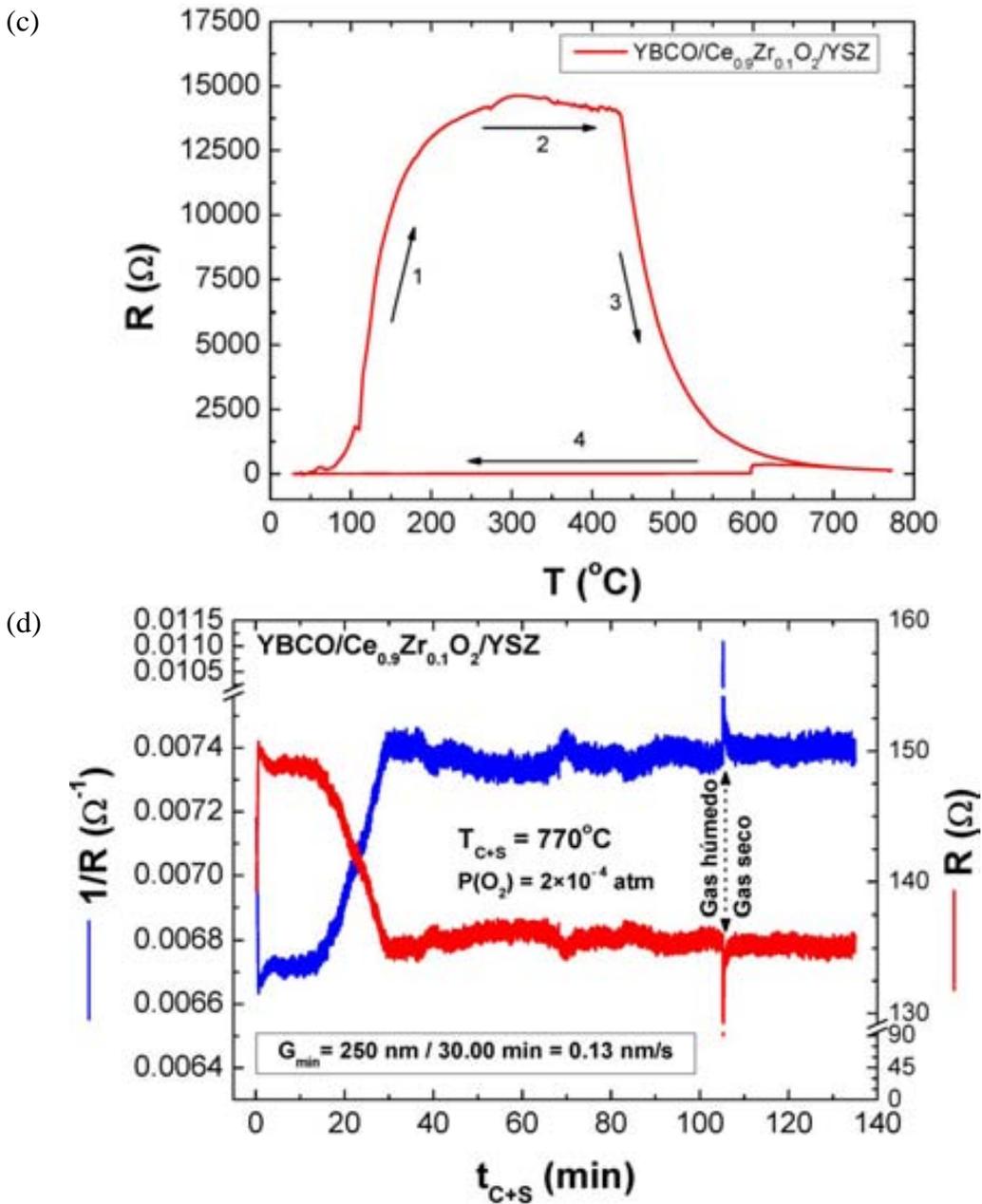


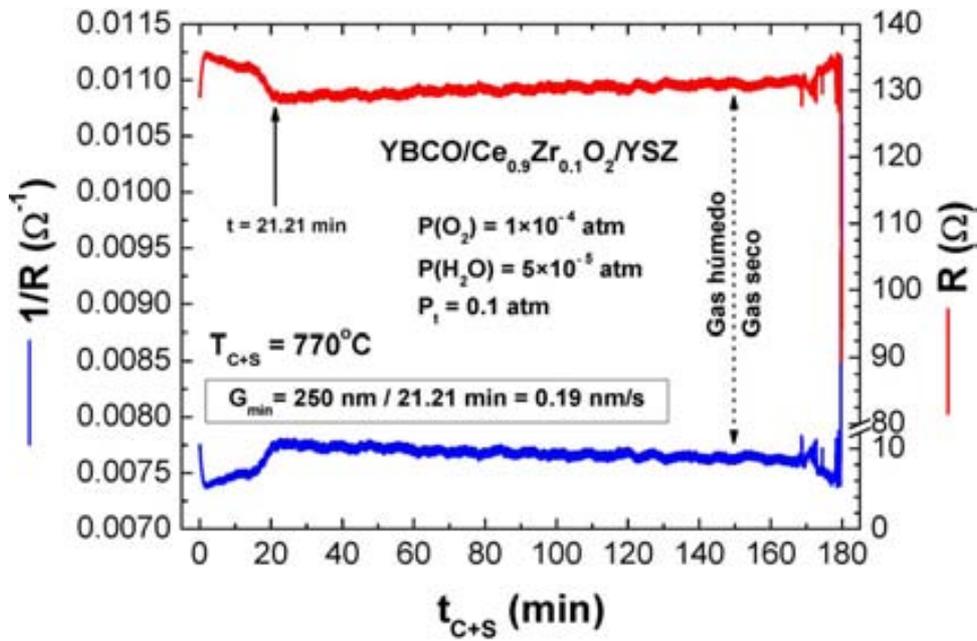
Fig. 3.9. (a) Evolución de la resistencia eléctrica en función de la temperatura entre 410 y 810°C para el monocristal de YSZ durante un proceso de calentamiento controlado a 25°C/min. (b) Gráfico semi-logarítmico de la resistencia en función del inverso de la temperatura obtenido de la fig. 3.9(b) en que se muestra el comportamiento lineal que corresponde a la ley de Arrhenius. (c) Resistencia en función de la temperatura para la película de YBCO/Ce<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>/YSZ obtenida mediante un tratamiento estándar ( $r_2 = 2.5^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta 600°C y  $r_3 = 1.3^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta 450°C). Nótese que la capa había sido tratada previamente a 310°C para la pirólisis. (d) Resistencia y conductancia en función del tiempo  $t_{C+S}$  a la temperatura  $T_{C+S} = 770^\circ\text{C}$  en condiciones de presión normal para el sistema multicapa YBCO/Ce<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>/YSZ. Se observa un

descenso de la resistencia eléctrica total que se atribuye al crecimiento de la película de YBCO.

Para el sistema heteroepitaxial YBCO/Ce<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>/YSZ no se pudo determinar estrictamente la velocidad de crecimiento; en este caso sólo se pudo estimar su cota inferior  $G_{\min}$ . Esto se debe a que la resistencia eléctrica del monocristal se activa térmicamente para  $T \geq 445^\circ\text{C}$  de modo que a medida que aumenta la temperatura su resistencia eléctrica sigue el comportamiento que predice la ley de Arrhenius y, por tanto, su conducción eléctrica aumenta. Es importante recordar que el tiempo escogido para calcular  $G_{\min}$  incluye las etapas de nucleación, crecimiento y sinterización. De ahí que es sólo podamos obtener el límite inferior para el valor de  $G$ . Para el siguiente análisis nos apoyaremos en las figs. 3.9(c) y (d) donde se muestra la evolución de la resistencia durante el tratamiento térmico estándar (que es a  $T_{C+S} = 770^\circ\text{C}$  durante  $t_{C+S} = 135$  min). Como muestra la fig. 3.9(c) durante todo el ciclo térmico la curva  $R$  vs.  $T$  muestra cuatro trayectos; donde los trayectos 1, 2 y 3 corresponden a la rampa de calentamiento  $r_1 = 25^\circ\text{C}/\text{min}$ . En el trayecto 1, la resistencia aumenta a medida que se aumenta la temperatura. En el trayecto 2, a partir de  $250^\circ\text{C}$ , la resistencia toma un valor elevado y relativamente constante ( $\sim 14.4$  k $\Omega$ ). Una vez que se alcanza la temperatura de  $\sim 445^\circ\text{C}$  el monocristal se activa térmicamente (según muestra el intervalo 3). Una vez que se llega a  $770^\circ\text{C}$  se mantiene esta temperatura por 135 min. El tratamiento concluye con el trayecto 4 (que incluye las rampas de enfriamiento así como el recocido a una temperatura baja de  $T_{\text{ann}} = 450^\circ\text{C} - 210$  min). En la fig. 3.9(c) se observa la caída brusca de la resistencia a  $\sim 600^\circ\text{C}$  debido a la oxigenación del material superconductor que produce la transformación estructural de la fase tetragonal a la ortorrómbica (esto ocurre durante la trayectoria 4). Esto último se explica con más detalle en el capítulo 4, epígrafe § 4.1. Si se asume que tenemos tres resistencias en paralelo, a saber las correspondientes al YBCO, Ce<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>, e, YSZ, en función de sus valores y su evolución con la temperatura se observa una variación importante de la conducción eléctrica. Si comparamos los valores de resistencia eléctrica mostrados en las figs. 3.9(a) y (c) entre  $410$  y  $445^\circ\text{C}$  para el monocristal de YSZ y el sistema YBCO/Ce<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>/YSZ, podemos concluir que la resistencia de la capa Ce<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> es mucho mayor que para los otros dos materiales, por tanto, la corriente eléctrica no circula por ella sino que lo hace a través de la capa de YBCO y el monocristal de YSZ. Esto se debe a que a pesar de ser la capa de Ce<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> un conductor iónico tiene un espesor pequeño y por tanto una elevada resistencia eléctrica. Al tener tres resistencias en paralelo su contribución es despreciable. En la fig. 3.9(d) se reporta como varía la resistencia eléctrica en función del tiempo  $t_{C+S}$  cuando el sistema es tratado térmicamente a  $770^\circ\text{C}$  durante 135 min a una presión total de 1.0 atm de mezcla de gases [ $P_t (\text{N}_2 + \text{O}_2) = 1.0$  atm]. Cuando se alcanza la temperatura  $T_{C+S} = 770^\circ\text{C}$ , la resistencia del sustrato resulta menor que la de la capa con los

precursores nanocristalinos de YBCO. Para poder establecer la comparación es importante recordar que la película de YBCO comienza a cristalizar sobre monocristal de  $\text{LaAlO}_3$  en tiempos  $t_{C+S}$  muy cortos (cerca de cero) y, según muestra la fig. 3.4(c), su resistencia  $R(\text{YBCO}/\text{LaAlO}_3; 770^\circ\text{C}) \sim 4.78 \text{ k}\Omega$ . En el caso de las películas  $\text{YBCO}/\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2/\text{YSZ}$  [fig. 3.9(d)], durante los primeros 13 min el YBCO está cristalizando sobre la superficie epitaxial de la capa tampón de  $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2$ . A partir de  $t_{C+S} = 13 \text{ min}$  es cuando la resistencia de las capas de YBCO y del monocristal de YSZ comienzan a tener valores comparables. Por tanto, para tiempos  $t_{C+S}$  entre 13 y 30 min la resistencia eléctrica del YBCO disminuye en valor con respecto a la del sustrato  $R(\text{YSZ}; 770^\circ\text{C}) \sim 150 \Omega$  [según puede verse de la figura insertada en la fig. 3.9(a)]. Dado que estaremos midiendo el paralelo entre estas dos resistencias, sólo cuando sean comparables los valores de  $R(\text{YBCO})$  y  $R(\text{YSZ})$  se puede medir la resistencia eléctrica que tiene la película de YBCO. Si consideramos que para  $t_{C+S} = 30 \text{ min}$  se ha completado la etapa de sinterización, la resistencia queda en un valor constante de  $\sim 135 \Omega$ . A partir de esta condición es que podemos estimar un valor mínimo de  $G_{\text{mín}}(1.0 \text{ atm})$  de  $\sim 0.13 \text{ nm/s}$ .

Además de lo anterior, resulta interesante estimar la velocidad de crecimiento mínima cuando se realiza el crecimiento epitaxial en condiciones de baja presión total [ $P_t (\text{N}_2 + \text{O}_2) = 0.1 \text{ atm}$ ]. A partir de la  $G_{\text{mín}}(0.1 \text{ atm})$  se puede establecer una comparación con la  $G_{\text{mín}}(1.0 \text{ atm})$ . Para esto, antes de iniciar el tratamiento térmico, se conecta una bomba de vacío a la salida del tubo de cuarzo para reducir la presión durante el segmento del tratamiento térmico que se requiera. La bomba de vacío se activa cuando  $T_{C+S} = 770^\circ\text{C}$  durante un tiempo  $0 \leq t_{C+S} \leq 180 \text{ min}$ , es decir, durante las etapas de nucleación, crecimiento y sinterización. En la fig. 3.10 se muestra como varía la resistencia y la conductancia eléctrica en función del tiempo  $t_{C+S}$ . Como muestra la figura, el tiempo para el cual se puede estimar el valor mínimo de  $G$  es 21.21 min, al que le corresponde  $G_{\text{mín}}(0.1 \text{ atm}) = 0.19 \text{ nm/s}$ . Como es de esperar, si se compara  $G_{\text{mín}}(0.1 \text{ atm})$  con  $G_{\text{mín}}(1.0 \text{ atm})$  en el sistema multicapas con la reducción de la presión total se aceleran los procesos de nucleación, crecimiento y sinterización en al menos  $\sim 46 \%$ . Este resultado indica que en estas condiciones se acelera el crecimiento epitaxial lo cual es importante para el escalado y la eventual producción industrial de cintas superconductoras.



**Fig. 3.10.** Resistencia  $R$  y conductancia eléctrica  $1/R$  en función del tiempo  $t_{C+S}$  a la temperatura  $T_{C+S} = 770^{\circ}\text{C}$  en condiciones de baja presión para el sistema multicapa  $\text{YBCO}/\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2/\text{YSZ}$ .

### § 3.4 Esquema general de velocidades de crecimiento en función de la temperatura.

Dentro de los límites de crecimiento epitaxial, es conocido que si se aumenta la temperatura de tratamiento a la capa nanocrystalina que se obtiene a partir de los precursores de YBCO, el sistema capa/sustrato recibe más energía térmica, y por tanto, la velocidad de crecimiento  $G$  aumenta. Esto acelera la transformación de los precursores en la fase tetragonal del YBCO mediante un proceso de nucleación heterogénea seguido de un proceso de crecimiento cristalino desde la interfase con el sustrato. Según se ha descrito en la introducción de este capítulo, la nucleación y el crecimiento epitaxial de la fase YBCO sobre el sustrato monocristalino son favorables cuando el sistema se trata a altas temperaturas en condiciones de baja presión parcial de oxígeno. En concreto, si las presiones parciales son  $P(\text{N}_2) = 1.0 \text{ atm}$ ,  $P(\text{O}_2) = 2 \times 10^{-4} \text{ atm}$ , y  $P(\text{H}_2\text{O}) = 22 \times 10^{-3} \text{ atm}$ . A continuación se analizará la tendencia general que muestra la velocidad de crecimiento  $G$  en función de la temperatura para los diferentes experimentos que se describen en el presente capítulo. La fig. 3.11 muestra cómo depende  $G$  para todas las soluciones químicas empleadas para obtener películas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sobre sustratos de  $\text{LaAlO}_3$  y  $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2/\text{YSZ}$ . Recuérdese que el tratamiento se hace a una presión total de 1.0 atm para todos los experimentos en que la película se deposita sobre monocristales de  $\text{LaAlO}_3$  mientras que para el sustrato de  $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2/\text{YSZ}$  la presión total puede variar.

La fig. 3.11 muestra que para las distintas soluciones y temperaturas entre 700 y 740°C se obtienen valores de G entre 0.04 y 0.19 nm/s, respectivamente. En este rango de temperatura no hay variaciones significativas en G si se comparan entre sí las tres soluciones de YBCO. Para  $T_{C+S} = 770^\circ\text{C}$  la cinética de crecimiento cambia para películas de YBCO crecidas epitaxialmente sobre sustratos de  $\text{LaAlO}_3$ . Experimentalmente se determina que G alcanza un valor promedio de 0.31 nm/s cuando se utiliza la solución YBCO-LFS (recuérdese que para esta solución se tienen dos velocidades de crecimiento  $G_1$  y  $G_2$ ). En cambio si  $T_{C+S} = 770^\circ\text{C}$  tanto para las soluciones YBCO-TFA sin y con aditivo de Ag, G permanece prácticamente constante en 0.23 - 0.24 nm/s. Lo mismo ocurre cuando se activa la atmósfera húmeda a partir de  $t_{C+S} = 10$  min para esta solución de YBCO-TFA. En los experimentos de crecimiento de películas de YBCO sobre sustratos de  $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2/\text{YSZ}$  a  $T_{C+S} = 770^\circ\text{C}$  y presiones totales de 1.0 y 0.1 atm, existe una cierta incertidumbre sobre el valor real de G, aunque todo parece indicar que G aumenta en  $\sim 46\%$  cuando  $P_t(\text{N}_2+\text{O}_2) = 0.1$  atm con respecto a las condiciones de presión normal. Este aumento es significativo y cobra importancia si se desea hacer el crecimiento epitaxial del YBCO a temperatura más baja que la normalmente empleada. La fig. 3.11 muestra también que para  $T_{C+S} = 810^\circ\text{C}$  el valor obtenido para G se diferencia bastante entre sí para las distintas disoluciones. Cuando se activa la atmósfera húmeda a esta temperatura,  $G(\text{YBCO-TFA}; 250 \text{ nm})$  permanece en alrededor de 0.38 nm/s (que es el menor valor de todos los medidos). Tanto para una capa de 250 nm como de 1.2  $\mu\text{m}$  hecha a partir de la solución de YBCO-TFA, la G es similar tomando valores de 0.56 y 0.52 nm/s, respectivamente. Esto concuerda con lo reportado por Honjo *et al.* [6]; según estos autores, G debe ser independiente del grosor de la capa, lo que concuerda con lo obtenido tanto para las capas de 250 nm como de 1.2  $\mu\text{m}$  en la presente tesis [6]. Para las soluciones de YBCO-LFS e YBCO+(5% Ag) se tienen los valores más altos de G: 0.80 y 0.97 nm/s, respectivamente; aunque el origen de la observación de una doble velocidad de crecimiento es actualmente desconocido. De modo general, si se comparan los valores de  $G(810^\circ\text{C})$  a  $P_t = 1.0$  atm se tiene que son bastante menores que los medidos previamente, de 3.3 nm/s y 2.1 nm/s a  $770^\circ\text{C}$ , por difracción de rayos X in-situ [16] en el cual la  $P(\text{O}_2) \approx 100$  mTorr con una presión total muy inferior a 1.0 atmósfera (que aunque no se da explícitamente su valor muy probablemente  $P_t(\text{N}_2+\text{O}_2)$  debe ser del orden de  $10^{-5}$  Torr) [19]. Por otro lado, para películas de YBCO crecidas sobre sustratos de  $\text{SrTiO}_2$  con grosores de  $\sim 1 \mu\text{m}$  se ha reportado que los valores de G cambian desde 0.05 nm/s hasta 1.10 nm/s para  $T_{C+S} = 735^\circ\text{C}$  [23]. En este caso se fija  $P(\text{O}_2) \approx 100$  mTorr mientras que se aplican presiones parciales de  $P(\text{H}_2\text{O})$  desde  $10^{-3}$  hasta  $2 \times 10^2$  Torr para presiones totales  $P_t(\text{N}_2+\text{O}_2)$  de 1.2, 5, 10, 13 y 760 Torr.

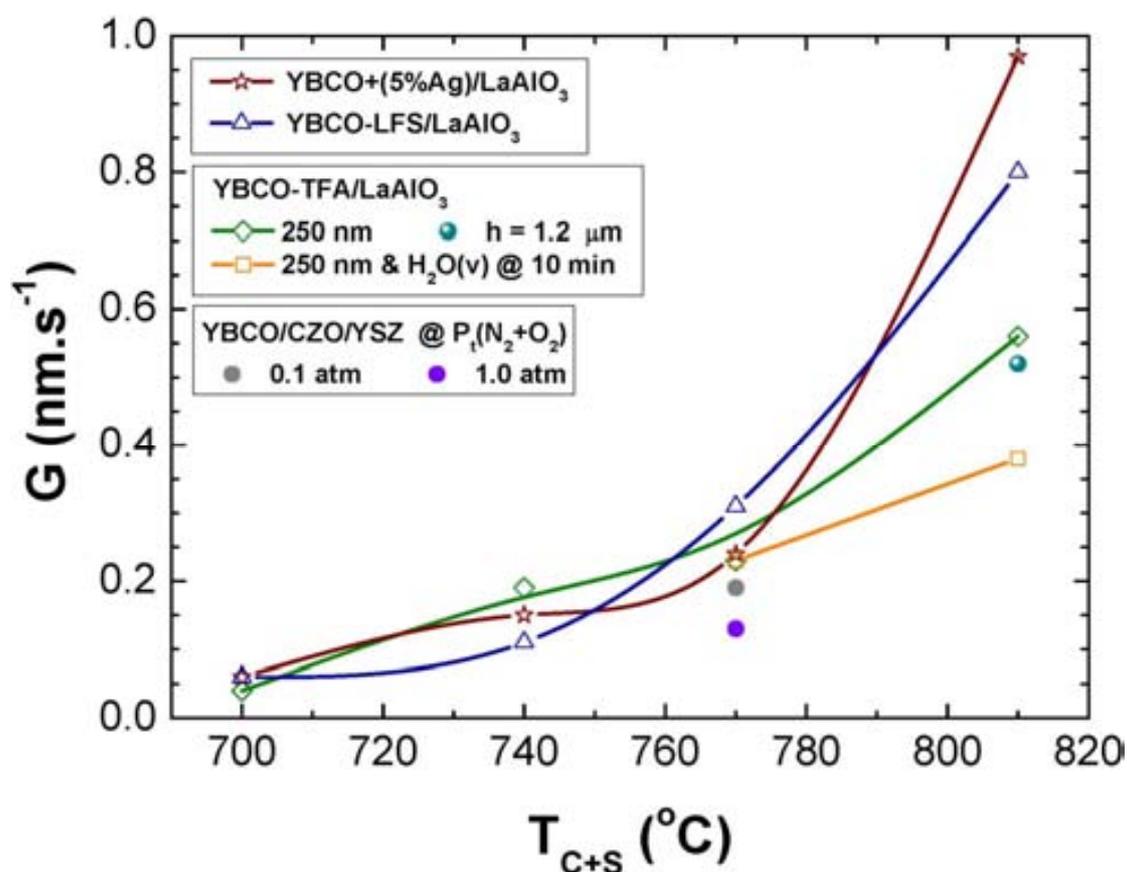


Fig. 3.11. Velocidad de crecimiento  $G$  en función de la temperatura para todas las soluciones químicas empleadas para obtener películas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  sobre sustratos de  $\text{LaAlO}_3$  y  $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2/\text{YSZ}$ .

A modo de resumen, podemos decir que los resultados medidos en la presente tesis son consistentes en orden de magnitud y menores que los reportados por Suenaga *et al.* [23] y Feenstra *et al.* [16], respectivamente. Con anterioridad, en nuestro grupo se habían medido con anterioridad valores de  $G(740^\circ\text{C})$  entre 0.05 y 1.00 nm/s para capas obtenidas a partir de la solución de YBCO-TFA variando distintos parámetros del procesado tales como el flujo de gas, la presión parcial de vapor de agua y la presión total [10]. Por último, es importante también decir que Honjo *et al.* [6] determinaron valores de  $G$  entre, aproximadamente, 0.09 y 0.35 nm/s en películas de YBCO obtenidas a partir de soluciones metal-orgánicas con grosores 300 nm usando también la ruta de los trifluoroacetatos [6]. Por tanto, los valores  $G$  obtenidos en el presente estudio son consistentes con los reportados previamente en la literatura.

### § 3.5 Conclusiones del capítulo.

El estudio realizado en este capítulo nos permitió llegar a las siguientes conclusiones:

- (a) La medición in-situ de la resistencia eléctrica constituye una herramienta importante para la estimación de la velocidad de crecimiento durante el crecimiento epitaxial en películas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Esta herramienta permitió evaluar los tiempos característicos ( $t_{\text{inc}}$ ,  $t_c$  y  $t_s$ ) involucrados en las etapas de nucleación, crecimiento y sinterización a distintas temperaturas de crecimiento  $T_{\text{C+S}}$  en las películas obtenidas por diferentes soluciones metal-orgánicas.
- (b) Las velocidades de crecimiento estimadas  $G(810^\circ\text{C})$  fueron 0.97, 0.80 y 0.56 nm/s para las películas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{LaAlO}_3$  obtenidas a partir de las soluciones  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -TFA con aditivo de Ag,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -LFS, e  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -TFA, respectivamente. En cambio, para temperaturas de crecimiento  $T_{\text{C+S}}$  entre 700 y 760°C los valores de  $G$  son más bajos y similares entre sí para las distintas soluciones empleadas.
- (c) Se interpreta que el aumento de la velocidad de crecimiento con la adición de Ag se debe a un aumento de la movilidad atómica. Asimismo hemos comprobado que el procesado térmico previo al proceso de crecimiento, en concreto la realización de una rampa de aumento de temperatura en atmósfera seca, tiene también una cierta influencia en la velocidad de crecimiento de las capas. Asociamos dichos cambios a modificaciones de la porosidad inicial de la capa nanocrystalina precursora.
- (d) Las películas  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -TFA con aditivo de Ag, e  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -LFS presentan una velocidad de crecimiento  $G(810^\circ\text{C})$  un  $\sim 73$  y  $43$  % superior con respecto a las obtenidas a partir de la solución de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -TFA depositadas sobre sustrato de  $\text{LaAlO}_3$ . Estos resultados sugieren que, para una presión total de 1.0 atm, la adición del 5 % de Ag-TFA a la solución de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -LFS podría incrementar la  $G(810^\circ\text{C})$  a  $\sim 1.2$  nm/s, aunque deberá clarificarse si ambos efectos son realmente aditivos.
- (e) El origen del aumento de  $G$  en el caso de la adición de Ag se encuentra probablemente ligado a cambios del diagrama de fase, mientras que en el caso de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -LFS se desconoce cuál es el origen de la aceleración.

- (f) Para las películas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{LaAlO}_3$  se comprobó que en condiciones similares de crecimiento, a una presión total de 1.0 atm, el valor de  $G(810^\circ\text{C})$  es independiente del grosor de la capa.
- (g) Los valores de  $G(T_{\text{C+S}})$  a  $P_t(\text{N}_2+\text{O}_2) = 1.0$  atm determinados para películas epitaxiales de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{LaAlO}_3$  mediante mediciones isotérmicas de resistencia eléctrica in-situ son consistentes con los reportados en la literatura.
- (h) Adicionalmente, se ha demostrado que existe una importante dependencia con la temperatura del tiempo de incubación, es decir del tiempo necesario para que nucleen islas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  en la interfase con el sustrato y que éstas percolen eléctricamente para que se inicie el proceso de disminución de la resistencia eléctrica medida in-situ.
- (i) De las medidas se ha puesto en evidencia que una vez completado el crecimiento de la capa de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  existe un proceso de sinterización que implica una disminución de la porosidad residual de las capas y que influencia a la resistencia eléctrica medida in-situ. Como tendencia general se observa que el tiempo de sinterización disminuye al aumentar la temperatura de crecimiento.
- (j) Para películas epitaxiales de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{LaAlO}_3$  obtenidas a partir de las soluciones de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -TFA calentadas en una atmósfera seca y crecidas en atmósfera húmeda a la temperatura  $T_{\text{C+S}} = 810^\circ\text{C}$ , se ha comprobado que la velocidad de crecimiento  $G(810^\circ\text{C})$  disminuye debido a la alta porosidad inicial de la capa.
- (k) En películas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2/\text{YSZ}$  se estimó un valor mínimo de la velocidad de crecimiento  $G_{\text{mín}}$ . La incertidumbre proviene del hecho que el sustrato de YSZ presenta una conductividad eléctrica comparable a la capa de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Para  $T \geq 445^\circ\text{C}$  la resistencia eléctrica del material YSZ obedece una ley de Arrhenius con energía de activación  $E_{\text{act}}$  de  $0.91 \pm 0.01$  eV. En este sistema no se pudo estimar el valor de  $G$  sino su cota inferior  $G_{\text{mín}}$ . A baja presión total y  $T_{\text{C+S}} = 770^\circ\text{C}$ , en este sistema se observó que  $G_{\text{mín}}(0.1 \text{ atm})$  se incrementa un  $\sim 46\%$  con respecto al valor de  $G_{\text{mín}}(1.0 \text{ atm})$ .
- (l) El conjunto de medidas presentadas de velocidades de crecimiento de películas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , basándose en precursores nanocristalinos de óxidos y oxifluoruros, muestra que existen múltiples parámetros para su control. Mientras que trabajos anteriores se

centraron en las variables  $P_i(\text{N}_2+\text{O}_2)$ ,  $P(\text{H}_2\text{O})$  y  $P(\text{O}_2)$ , en el presente trabajo se ha mostrado que la temperatura es también un parámetro muy relevante.

## Referencias bibliográficas.

- [1] X. Obradors, T. Puig, A. Pomar, F. Sandiumenge, N. Mestres, "Growth and microstructure of high critical current YBCO thin films based on Trifluoroacetate metal-organic precursors" in "HTS Thin films, their processing and properties", Series Studies of High Temperature Superconductors, A.V. Narlikar eds., New York: Nova Science Publishers 49 (2005) 79.
- [2] R. K. Williams, K. B. Alexander, J. Brynstad, T. J. Henson, D. M. Kroeger, T. B. Lindemer, G. C. Marsh, J. O. Scarbrough, E. D. Specht, Oxidation induced decomposition of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 906.
- [3] R. Feenstra, T. B. Lindemer, J. D. Budai, M. D. Galloway, Effect of oxygen pressure on the synthesis of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  thin films by post-deposition annealing, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 6569.
- [4] F. Sandiumenge, T. Puig, J. Rabier, J. Plain, X. Obradors, Optimization of flux pinning in bulk melt textured 1-2-3 superconductors: Bringing dislocations under control, *Adv. Mater.* 12 (2000) 375.
- [5] X. Obradors, T. Puig, S. Ricart, M. Coll, J. Gazquez, A. Palau, X. Granados, Growth, nanostructure and vortex pinning in superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  thin films based on trifluoroacetate solutions, *Supercond. Sci. Technol.* 25 (2012) 123001.
- [6] Tetsuji Honjo, Yuichi Nakamura, Ryo Teranishi, Hiroshi Fuji, Junko Shibata, Teruo Izumi, Yuh Shiohara, Growth mechanism of YBCO films in metal organic deposition method using trifluoroacetates, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 13 (2003) 2516.
- [7] Y. Ichino, K. Sudoh, K. Miyachi, Y. Yoshida, Y. Takai, Orientation mechanism of  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  (RE = Nd, Sm, Gd, Y, Yb) thin films prepared by pulsed laser deposition, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 13 (2003) 2735-2738.
- [8] X. Obradors, F. Martínez-Julián, K. Zalamova, V.R. Vlad, A. Pomar, A. Palau, A. Llordés, H. Chen, M. Coll, S. Ricart, N. Mestres, X. Granados, T. Puig, M. Rikel, Nucleation and

mesostrain influence on percolating critical currents of solution derived  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  superconducting thin films, *Physica C* 482 (2012) 58.

- [9] Vyacheslav F Solovyov, Katherine Develos-Bagarinao, Qiang Li, Jie Qing, Juan Zhou, Nature of  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  nucleation centers on ceria buffers, *Supercond. Sci. Technol.* 23 (2010) 014008.
- [10] H. Chen, K. Zalamova, A. Pomar, X. Granados, T. Puig, X. Obradors, Growth rate control and solid-gas modeling of TFA- $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  thin film processing, *Supercond. Sci. Technol.* 23 (2010) 034005.
- [11] Marta Gibert, Teresa Puig, Xavier Obradors, Alessandro Benedetti, Felip Sandiumenge, Ruben Hühne, Self-Organization of Heteroepitaxial  $\text{CeO}_2$  Nanodots Grown from Chemical Solutions, *Adv. Mater.* 19 (2007) 3937–3942.
- [12] Marta Gibert, Patricia Abellán, Alessandro Benedetti, Teresa Puig, Felip Sandiumenge, Alberto García, Xavier Obradors, Self-Organized  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-y}$  Nanowire Networks with Very Fast Coarsening Driven by Attractive Elastic Interactions, *Small* 6 (2010) 2716–2724.
- [13] Vyacheslav F. Solovyov, Harold J. Wiesmann, Application of low-angle polishing for rapid assessment of the texture and morphology of thick film  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  superconducting tapes, *Physica C* 467 (2007) 186.
- [14] Y. Shiohara, A. Endo, Crystal growth of bulk high- $T_c$  superconducting oxide materials, *Mater. Sci. Eng. Report*, R19 (1997) 1–86.
- [15] Vyacheslav F. Solovyov, Harold J. Wiesmann, Li-jun Wu, Masaki Suenaga, High rate deposition of 5  $\mu\text{m}$  thick  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  films using the  $\text{BaF}_2$  ex-situ post annealing process, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 9 (1999) 1467.
- [16] R. Feenstra, F.A. List, Xiaoping Li, M.W. Rupich, D.J. Miller, V.A. Maroni, Yifei Zhang, J.R. Thompson, D.K. Christen, A modular ex situ conversion process for thick MOD-fluoride RBCO precursors, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 19 (2009) 3131.

- [17] Katerina Zalamova, Fast growth rate of superconducting coated conductors based on metal-organic chemical solutions, tesis de doctorado, Universidad Autónoma de Barcelona (2009).
- [18] J. Gázquez, J. C. González, M. Coll, O. Castaño, N. Romà, A. Pomar, F. Sandiumenge, N. Mestres, T. Puig, X. Obradors, Nucleation mechanism of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  by CSD using TFA precursors, 7th European Conference on Applied Superconductivity, *J. Phys.: Conf. Series* 43 (2006) 321.
- [19] F.A. List, E.D. Specht, L. Heatherly, K.J. Leonard, S. Sathyamurthy, D.M. Kroeger, Crystalline phase development during vacuum conversion of thin barium fluoride precursor films on metallic substrates, *Physica C* 391 (2003) 350-362.
- [20] A. Llordés, K. Zalamova, S. Ricart, A. Palau, A. Pomar, T. Puig, A. Hardy, M. K. Van Bael, X. Obradors, Evolution of Metal-Trifluoroacetate Precursors in the Thermal Decomposition toward High-Performance  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Superconducting Films, *Chem. Mater.* 22 (2010) 1686–1694.
- [21] I. Van Driessche, J. Feys, S.C. Hopkins, P. Lommens, X. Granados, B. A. Glowacki, S. Ricart, B. Holzapfel, M. Vilardell, A. Kirchner, M. Bäcker, Chemical solution deposition using ink-jet printing for YBCO coated conductors, *Supercond. Sci. Technol.* 25 (2012) 065017.
- [22] Richard J. D. Tilley, Understanding Solids: The Science of Materials, ISBN: 978-0-470-85275-0 (2004) John Wiley & Sons inc.
- [23] M. Suenaga, V.F. Solovyov, L. Wu, H.J. Wiesmann, Y. Zhu,  $\text{BaF}_2$  post-deposition reaction process for thick YBCO films, in “Second-generation HTS conductors”, Amit Goyal (Editor), Chapter 9, Ed. Kluwer Academic Publishers, ISBN 1-4020-8117-0 (2005) pp. 135-148.].

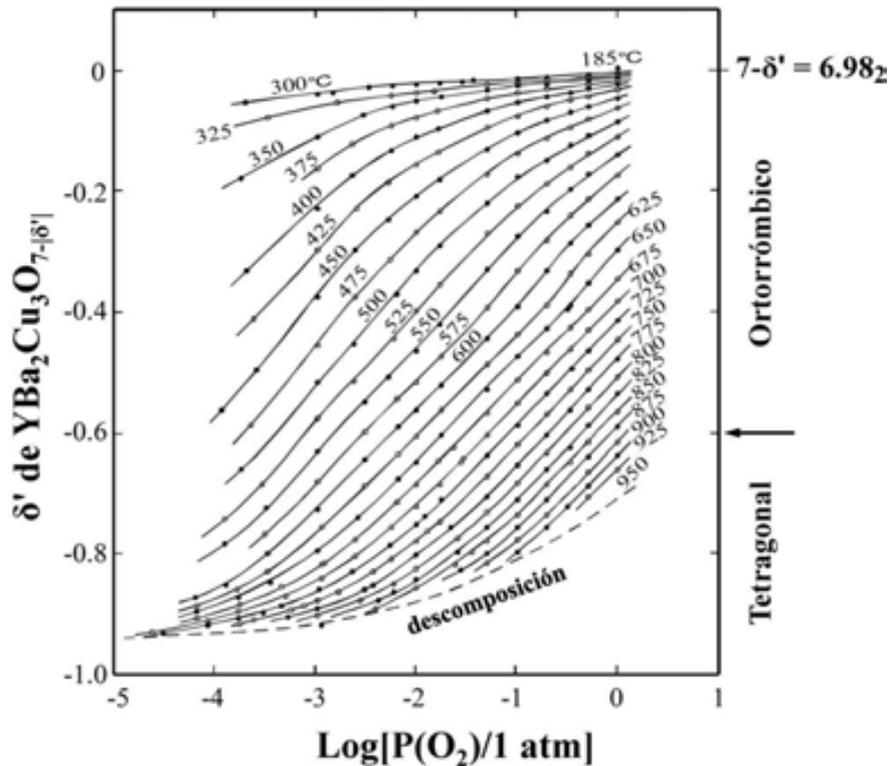


## Capítulo 4 $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ : Oxigenación y difusión de $\text{O}_2$ .

En los cupratos superconductores se conoce que las propiedades superconductoras, esto es  $T_c$  y  $J_c$ , dependen fuertemente del contenido de oxígeno. En materiales macizos el contenido de oxígeno se determina a través de mediciones termogravimétricas, empleando micro-balanzas de alta precisión. En particular, para el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  se ha estudiado cómo depende el valor de  $\delta$  en función de la presión parcial de oxígeno  $P(\text{O}_2)$  para diferentes temperaturas en condiciones de equilibrio termodinámico [1]. Los resultados obtenidos por estos autores se muestran en la fig. 4.1. En este trabajo, las muestras sintetizadas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  se obtienen mediante reacción en estado sólido en atmósfera controlada de  $\text{Ar}/\text{O}_2$ . Las condiciones de equilibrio termodinámico se alcanzan cuando la muestra se deja mucho tiempo a cada temperatura y presión parcial de oxígeno, que puede ser de 16 horas o más. Este estudio de Shimoyama *et al.* constituye el punto de partida del presente trabajo cuyo objetivo fue adquirir conocimiento en el proceso de oxigenación y su cinética en las películas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  crecidas mediante el método de soluciones químicas usando la ruta de los trifluoroacetatos y sintetizadas a partir de soluciones precursoras metal-orgánicas (recuérdese que  $\delta$  representa el déficit de oxígeno). Es importante notar que en la literatura  $\delta$  define tanto el contenido como la deficiencia de oxígeno, y se diferenciará en la notación cuando se escribe cuantos átomos de oxígeno hay en la estructura, o sea,  $6 + \delta$  ó  $7 - \delta$ , respectivamente. Para evitar confusión, en este capítulo se utiliza la relación  $\delta = 1 - \delta'$  donde  $\delta$  representa el contenido de oxígeno y  $\delta'$  la deficiencia del mismo.

En el estudio de películas de YBCO es imposible determinar el contenido de oxígeno empleando mediciones termogravimétricas debido a la poca masa de las muestras (que es inferior al límite de resolución de la técnica). Según nuestro conocimiento, en la literatura sobre películas delgadas de estos materiales existe una buena referencia que asocia el contenido de oxígeno de la estructura de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  con los parámetros de red [2]. Mediante un refinamiento Rietveld de los patrones de difracción de rayos X, Ye *et al.* relacionan los parámetro de red con los valores del contenido de oxígeno para películas delgadas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/(001)$  MgO obtenidas por epitaxia de haces moleculares (en inglés “Molecular Beam Epitaxy”, con acrónimo MBE) asistida con ozono. La correlación de  $\delta'$  en cada una de las diferentes películas se realiza equilibrando el potencial químico durante el tratamiento térmico con una muestra maciza de YBCO con  $\delta'_o = 0.07$  y masa entre 0.3 y 0.5 g. Ambas muestras son sometidas al mismo tratamiento térmico por lo que deben encontrarse en las mismas condiciones de equilibrio termodinámico; a partir de un  $\delta'$  conocido en la muestra maciza se mide el  $\delta'$  final y se asume que ambas muestras deben tener la misma deficiencia

de oxígeno [3]. En este trabajo se reportan los parámetros de red en función  $\delta'$  para las muestras estudiadas, a saber, para la muestra maciza y películas delgadas obtenidas por dos métodos de deposición.



**Fig. 4.1.** Deficiencia de oxígeno  $\delta'$  en la estructura del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta'}$  en función de la presión parcial de oxígeno para el material macizo (figura tomada y traducida de la referencia 1).

Por otro lado, también se hicieron medidas de relajación de resistividad isotérmica cuando se realiza subsecuentes cambios en la presión parcial de oxígeno en post-recocidos a una misma muestra de YBCO/LaAlO<sub>3</sub>. El objetivo en las medidas de resistencia isotérmica es estimar el tiempo de relajación en el cual se alcanza el equilibrio termodinámico en función de la temperatura de recocido. Para esto se conoce que el equilibrio en la muestra se alcanza cuando en la resistencia se llega a un valor de saturación. En  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta'}$  es fundamental controlar la concentración de oxígeno  $C(x,y,z)$ , relacionado con  $7 - \delta' = \langle C(x,y,z) \rangle = \int C(x,y,z) dx dy dz$ . Ahora, en el interior del material hay altas concentraciones de oxígeno cuando se tiene la estructura ortorrómbica y la resistividad del material muestra un comportamiento metálico, esto es para  $7 > 7-\delta' \geq 6.4$  y es un material con estado superconductor. En cambio, cuando la estructura es tetragonal se exhibe un comportamiento semiconductor con baja concentración de oxígeno ( $6.4 > 7-\delta' > 6.0$ ) y entonces deja de existir la superconductividad. En la estructura cristalina de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta'}$  se conoce que las

capas están apiladas en la forma  $\text{CuO}/\text{BaO}/\text{CuO}_2/\text{Y}/\text{CuO}_2/\text{BaO}/\text{CuO}$  según la dirección del parámetro  $c$ . La deficiencia de oxígeno se concentra en las cadenas de  $\text{CuO}$ .

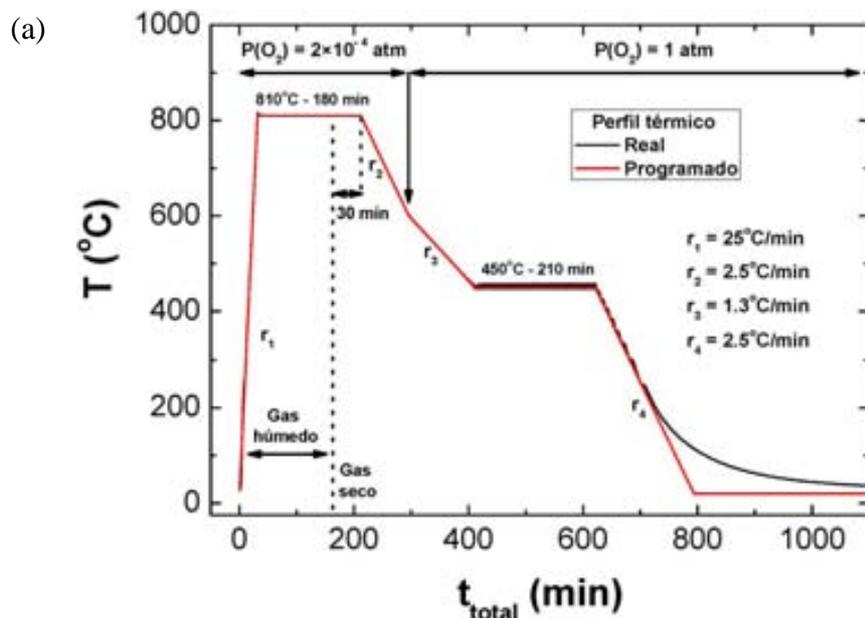
En el presente capítulo se relacionará las diferentes etapas relevantes de las mediciones de resistencia in-situ con el contenido de oxígeno  $\delta$  y el parámetro de red  $c$  para diferentes presiones parciales de oxígeno durante el tratamiento térmico tomándose como base los artículos antes citados de Shimoyama *et al.* así como de Ye *et al.* Además, se realizarán experimentos de difusión de oxígeno.

#### **§ 4.1 Evolución de la resistencia in-situ en películas de YBCO-TFA: cinética del proceso de oxigenación durante el tratamiento térmico.**

Las mediciones “in-situ” permiten evaluar la cinética del proceso de crecimiento y oxigenación del YBCO por lo que se han convertido en una herramienta clave en este tipo de estudios. En las mismas se miden tres magnitudes: resistencia eléctrica  $R$ , temperatura  $T$  y tiempo total de la medición  $t_{\text{total}}$ . En cualquier análisis de cinética se deben presentar los gráficos correspondientes a estos tres parámetros. Es importante tener en cuenta que dentro del tiempo total hay que diferenciar dos intervalos de tiempo en función de la presión parcial de oxígeno: el tiempo  $t_{\text{C+S}}$  en que ocurre la nucleación, el crecimiento y sinterizado en la película a una  $P(\text{O}_2) = 2 \times 10^{-4}$  atm, el cual ha sido analizado en el capítulo 3; y el tiempo de recocido  $t_{\text{ann}}$  durante el cual  $P(\text{O}_2) = 1.0$  atm, que será analizado en el presente capítulo.

Como se explicó en capítulos anteriores, para la medición de la resistencia in-situ se parte de películas pirolizadas de YBCO para las que, entre otras magnitudes, podemos estimar la velocidad de crecimiento. En la fig. 4.2(a) aparece el perfil térmico descrito en el epígrafe § 2.1.3. En la misma se representa tanto el perfil térmico programado (línea roja) como el experimental (línea negra). Obsérvese también que durante el recocido a  $450^\circ\text{C}$  durante 210 min el perfil real presenta oscilaciones térmicas del horno. Si estas oscilaciones son amplias, su influencia se observará en la medición de resistencia. Además, después del recocido a baja temperatura, esto es a  $450^\circ\text{C}$ , tenemos la inercia térmica del horno resistivo que aparece cuando el sistema se enfría desde  $200^\circ\text{C}$  hasta temperatura ambiente. Por lo tanto, por debajo de ese valor de temperatura no podemos tener un enfriamiento controlado del horno.

Ahora analizamos la evolución de la resistencia durante el tratamiento térmico para películas de YBCO/LaAlO<sub>3</sub> obtenidas a partir de la solución estándar de YBCO-TFA desarrollada por el grupo. En las figs. 4.2(a) y (b) se presentan los gráficos de T y de R en función de  $t_{total}$ , respectivamente. En la fig. 4.2(b) aparecen señaladas y se puede identificar las etapas de nucleación, crecimiento y sinterizado a alta temperatura, esto es a 810°C, así como la presión parcial de O<sub>2</sub> utilizada. Dichas etapas han sido analizadas en el capítulo anterior. Una vez que estas etapas terminan comienza una etapa de oxigenación la cual tiene un proceso de oxigenación a  $P(O_2) = 1.0$  atm. Una aclaración importante es que cuando la resistencia cae de ~ 4000 a 1670  $\Omega$  en las etapas de crecimiento y sinterizado con atmósfera húmeda a 810°C, el grosor de la película se ha reducido hasta su valor final (en este caso ~ 250 nm). En la rampa de enfriamiento a 2.5°C/min para  $P(O_2) = 2 \times 10^{-4}$  atm (en atmósfera seca) se observa que existe normalmente un comportamiento semiconductor, en este caso, según la temperatura disminuye la resistencia aumenta desde 1530 hasta 1915  $\Omega$ . Sin embargo, a medida que disminuye la temperatura aumenta el contenido de oxígeno  $6+\delta$  y por ello la resistividad también disminuye. El compromiso entre ambas tendencias es el responsable del máximo observado en  $R(t_{total})$ . Posteriormente, con la disminución de la temperatura la resistencia se reduce desde 1915 hasta 713  $\Omega$ . El carácter semiconductor se manifiesta marcadamente para valores de resistencia entre 1530 y 1915  $\Omega$ , y desde 1915 hasta 713  $\Omega$  se produce un proceso lento de oxigenación de la capa.



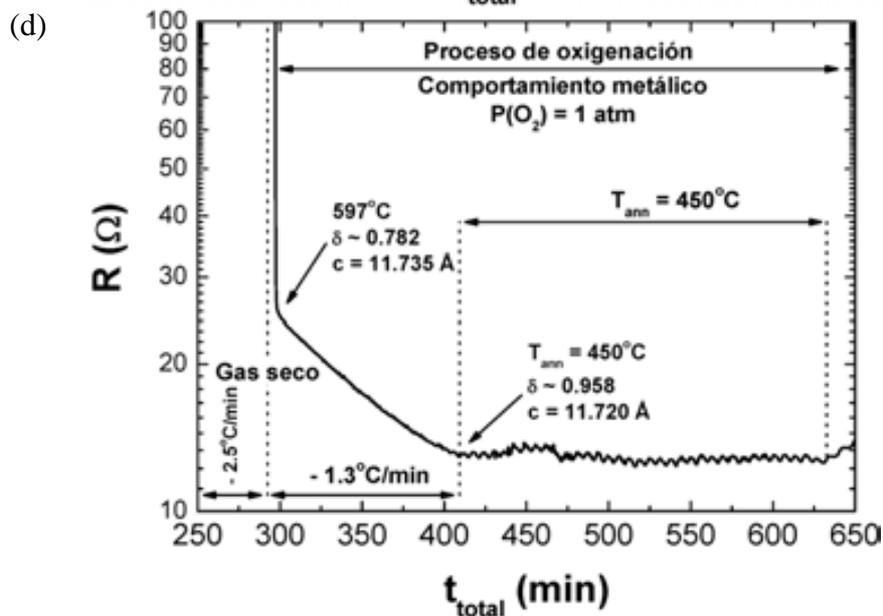
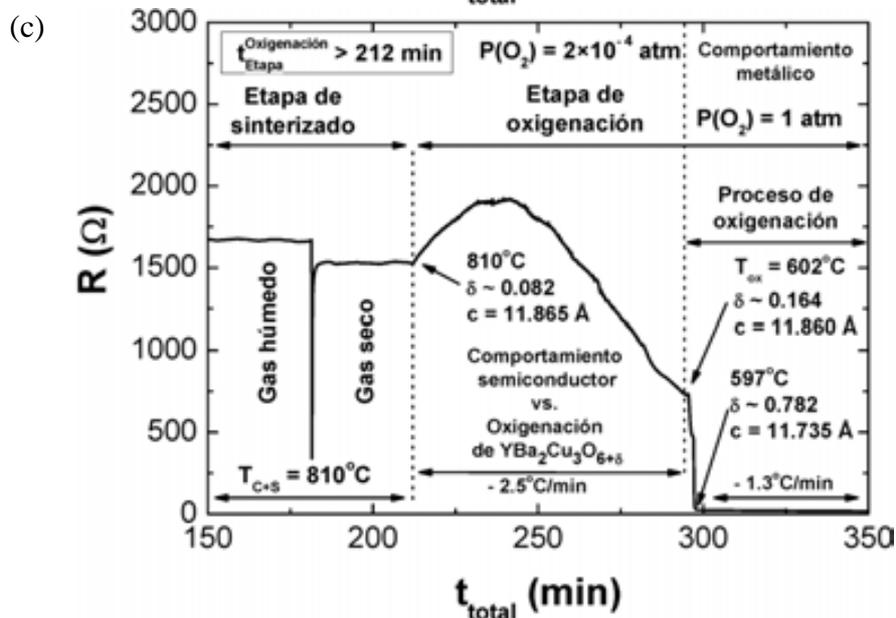
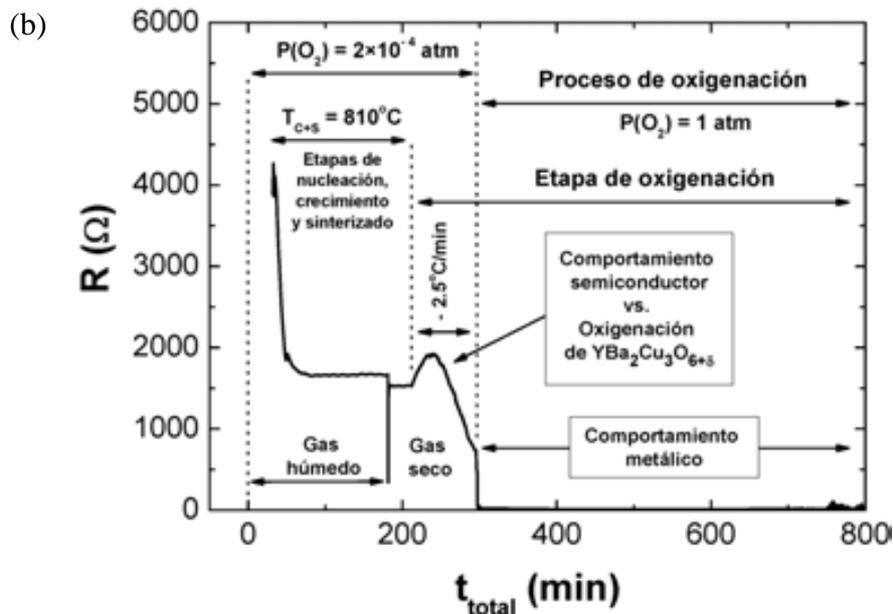


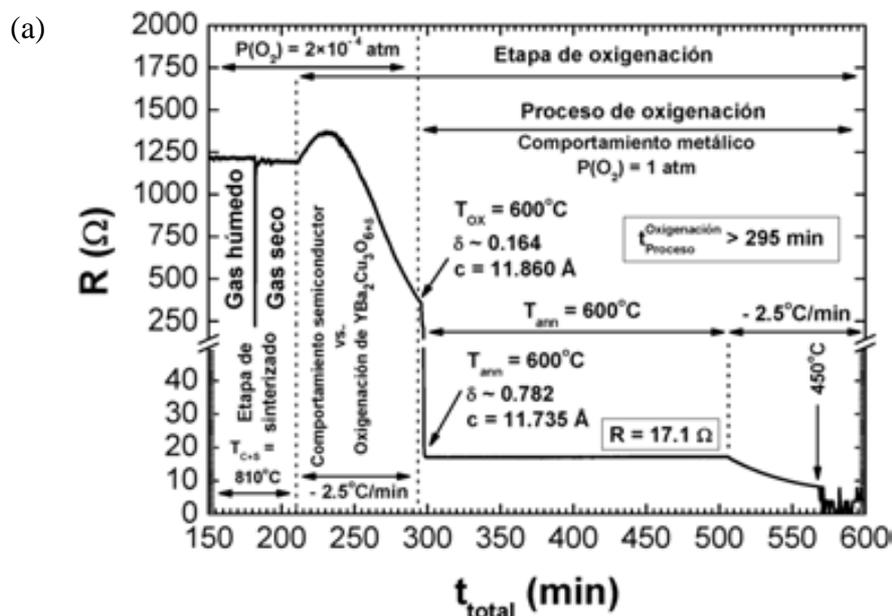
Fig. 4.2. (a) Tratamiento térmico estándar: programado (línea roja) y real (línea negra). Resistencia en función del tiempo total de procesado  $t_{total}$  para

un tratamiento estándar ( $r_2 = 2.5^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $600^\circ\text{C}$  y  $r_3 = 1.3^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta  $450^\circ\text{C}$ ); (b) comportamiento de  $R$  vs.  $t_{\text{total}}$  durante el tratamiento; (c) ampliación de la fig. 4.2(b) entre el final de la etapa de sinterizado y el enfriamiento controlado para mostrar la caída de resistencia debido a la entrada de  $\text{O}_2$  en la estructura de YBCO tetragonal para una transformación a la fase ortorrómbica; y (d) ampliación de la curva después de la caída de resistencia y de la temperatura de recocido debido al proceso de oxigenación. Tanto el contenido de oxígeno  $\delta$  como el parámetro  $c$  del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  se indican en la figura.

En la fig. 4.2(c) se muestra una ampliación de la fig. 4.2(b) entre el final de la etapa de sinterizado y el enfriamiento controlado. Según los trabajos mencionados en la introducción, para ambas figuras se puede asociar cada etapa, proceso y comportamiento en temperatura con el contenido de oxígeno y el parámetro de celda  $c$  esperado. Como es conocido, se confirma que la fase de YBCO cristaliza en estructura tetragonal a  $810^\circ\text{C}$  en equilibrio y esto ocurre para un contenido de oxígeno  $\delta \sim 0.082$  y un parámetro de red  $c = 11.865 \text{ \AA}$  [1, 2]. Por otro lado, a  $600^\circ\text{C}$  antes de que se cambie la presión parcial de oxígeno para oxigenar completamente la película  $\delta$  alcanza un valor de  $\sim 0.164$ . Todavía no se ha producido la transformación martensítica de primer orden de la estructura tetragonal a la ortorrómbica, lo cual ocurre a  $\delta = 0.40$ . Una vez que se cambia la presión parcial  $P(\text{O}_2)$  de  $2 \times 10^{-4}$  a  $1.0 \text{ atm}$ , a  $600^\circ\text{C}$   $\delta$  cambia de  $0.164$  a  $0.782$  lo que reduce el parámetro  $c$  de  $11.860$  a  $11.735 \text{ \AA}$ , respectivamente. Esta contracción en el parámetro  $c$  ocurre en un tiempo corto ( $\sim 3 \text{ min}$ ), lo que reduce en  $1.05 \%$  el parámetro de celda  $c$ . De las figs. 4.2(b) y (c) se comprueba que la película pasa de un comportamiento semiconductor a otro metálico ya que la resistencia cae de  $713$  a  $26 \Omega$  debido a la incorporación de oxígeno a la estructura cristalina del material. De la fig. 4.2(d) se puede ver que en el recocido a  $450^\circ\text{C}$  (durante  $210 \text{ min}$ ), no se produce una variación apreciable de resistencia ( $R \approx 13 \Omega$ ), luego  $\delta$  permanece constante en  $\sim 0.958$  y  $c = 11.720 \text{ \AA}$ . En la literatura se establece que para  $\delta = 0.95$  el YBCO se encuentra en el estado de dopaje óptimo a lo que corresponde una concentración de huecos  $p = 0.16$  en los planos de  $\text{CuO}_2$  de la estructura ortorrómbica, alcanzándose el máximo valor permisible de  $T_c$ . Por otro lado, en la fig. 4.2(d) también se observa la influencia en la resistencia de las oscilaciones térmicas que produce el horno durante el proceso de estabilización de la temperatura a  $450^\circ\text{C}$ .

Teniendo en cuenta lo descrito anteriormente veremos ahora lo que ocurre cuando se aumenta la temperatura  $T_{\text{ox}}$  a la que se oxigena la estructura tetragonal del YBCO para obtener la fase ortorrómbica cuando la presión parcial de  $\text{O}_2$  cambia de  $2 \times 10^{-4}$  a  $1.0 \text{ atm}$ . Para poder realizar

estos experimentos hemos impuesto la condición  $T_{ox} = T_{ann}$  para que la oxigenación se pueda producir incluso a temperaturas tan altas como la temperatura misma de nucleación, crecimiento y sinterización, esto es, a  $T_{C+S} = 810^{\circ}\text{C}$ . Además, para simplificar el tratamiento térmico se impuso que  $r_2 = r_3 = r_4 = 2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  [para más detalle compárese con la fig. 4.2(a)]. En las figs. 4.3(a) - (c) se muestran los resultados de las mediciones de resistencia in-situ para diferentes muestras. Estas tres figuras guardan relación con la fig. 4.2(c). La fig. 4.3(a) se diferencia respecto a la fig. 4.2(c) en que el cambio de presión parcial de oxígeno a  $600^{\circ}\text{C}$  no se hace en una rampa de enfriamiento sino que se mide la resistencia isotérmicamente, es decir durante el propio recocido a baja temperatura para poder detectar más fácilmente la duración de la incorporación de oxígeno. En las figs. 4.3(a) - (c) se mide isotérmicamente la resistencia para temperaturas  $T_{ox} = T_{ann}$  de  $600$ ,  $735$  y  $810^{\circ}\text{C}$ . Intencionalmente se escogió  $T_{ox} = T_{ann} = 735^{\circ}\text{C}$  a partir de la fig. 4.2(c) para interrumpir el proceso de oxigenación para la estructura tetragonal del YBCO con  $P(\text{O}_2) = 2 \times 10^{-4}$  atm durante la rampa de enfriamiento, lo cual se ilustra en la fig. 4.3(b). Para las figs. 4.3(a) - (c) en la etapa de sinterizado se tiene la estructura tetragonal a  $810^{\circ}\text{C}$  con  $\delta \sim 0.082$  y  $c = 11.865$  Å; y para  $737^{\circ}\text{C}$  y  $P(\text{O}_2) = 2 \times 10^{-4}$  atm se tiene  $\delta \sim 0.088$  y un parámetro  $c = 11.865$  Å. Entre  $737$  y  $810^{\circ}\text{C}$  el parámetro  $c$  no cambia. Luego con el cambio de presión parcial para  $T_{ox} = T_{ann} = 600$ ,  $735$  y  $810^{\circ}\text{C}$  se obtienen estructuras ortorrómbicas con  $\delta = 0.782$ ,  $0.582$  y  $0.482$ , y parámetros  $c = 11.735$ ,  $11.770$  y  $11.785$  Å, respectivamente. Para temperaturas entre  $600$  y  $810^{\circ}\text{C}$  se produce una marcada disminución en el parámetro  $c$  de  $\sim 1.05$  % en  $\sim 3$  minutos cuando se cambia  $P(\text{O}_2)$ . Lo que es común para todas las muestras es que después que el  $\text{O}_2$  se incorpora a la estructura de YBCO con  $P(\text{O}_2) = 1.0$  atm la resistencia cae hasta alcanzar un valor constante que corresponde a la temperatura de medición isotérmica, o sea, al equilibrio termodinámico a esa temperatura.



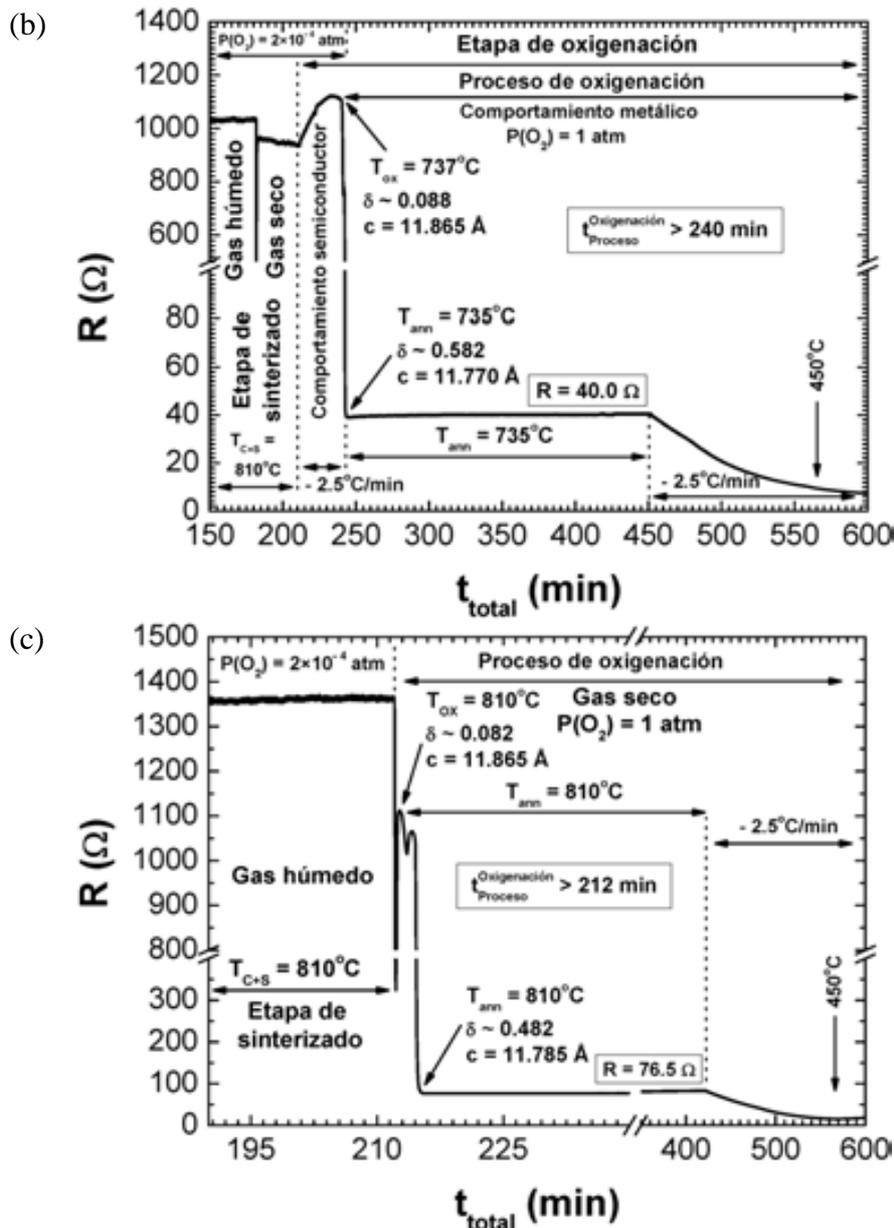
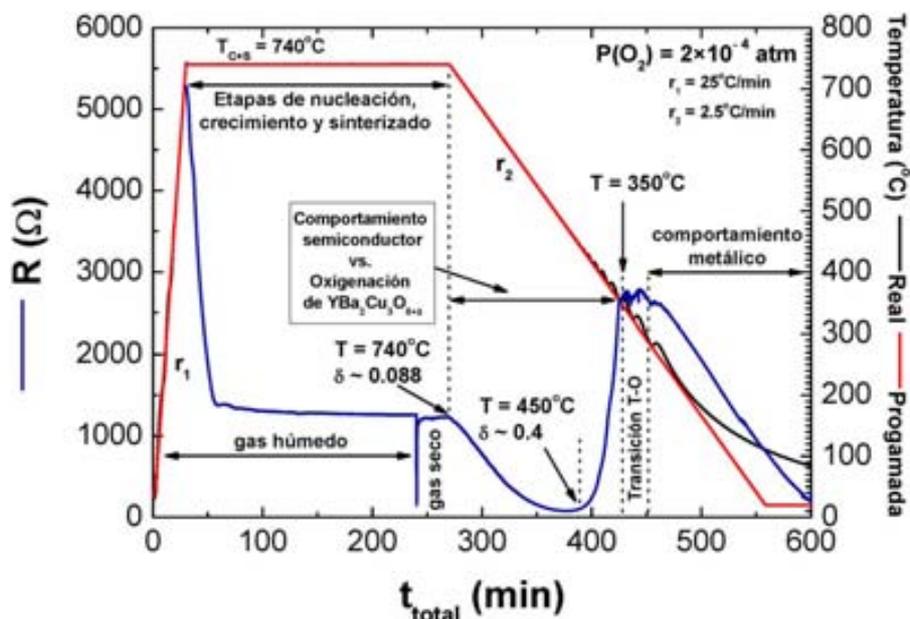


Fig. 4.3. Resistencia en función del tiempo total para valores de  $T_{oxy} = T_{ann}$  de: (a)  $600^\circ\text{C}$ ; (b)  $735^\circ\text{C}$ , y; (c)  $810^\circ\text{C}$ .

Por otro lado analicemos qué sucede si no se realiza el proceso de oxigenación mencionado anteriormente, o sea, que se mantenga la presión parcial de  $\text{O}_2$  en  $2 \times 10^{-4} \text{ atm}$  durante todo el tratamiento térmico. La descripción que se dará a bajas temperaturas es aproximada puesto que se puede estar en condiciones de no equilibrio termodinámico. Con este fin en la fig. 4.4 se superponen el tratamiento térmico y la resistencia in-situ en función del tiempo total. Una vez terminadas la etapas de nucleación, crecimiento y sinterizado a  $T_{C+S} = 740^\circ\text{C}$  se observa que la muestra no exhibe el comportamiento semiconductor después del enfriamiento partiendo desde un  $\delta \sim 0.088$ , sino que se pasa directamente a un comportamiento en el que domina el proceso de oxigenación durante la rampa de descenso [compárese con la fig. 4.2(c)]. Este proceso se realiza probablemente en condiciones cercanas al equilibrio termodinámico. Luego se alcanza un mínimo

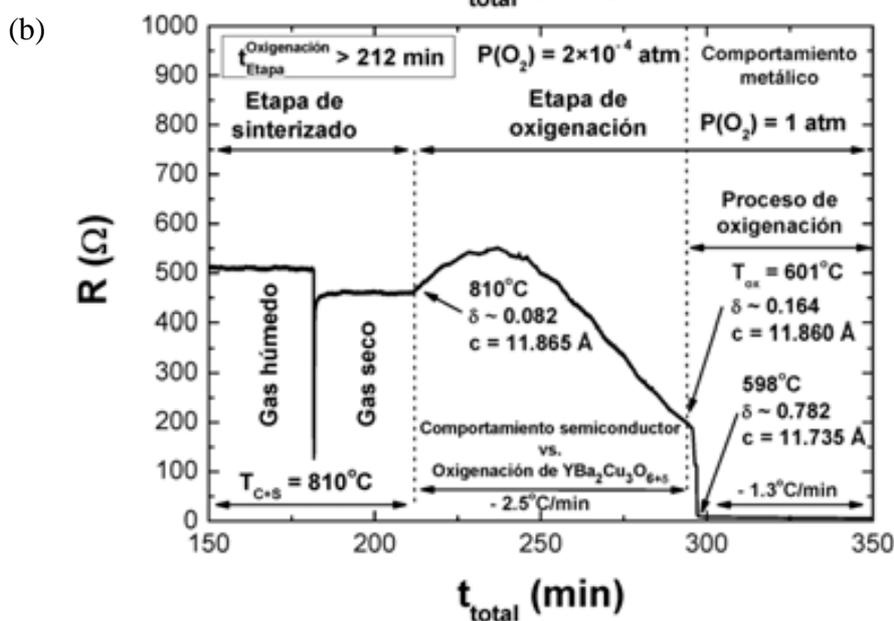
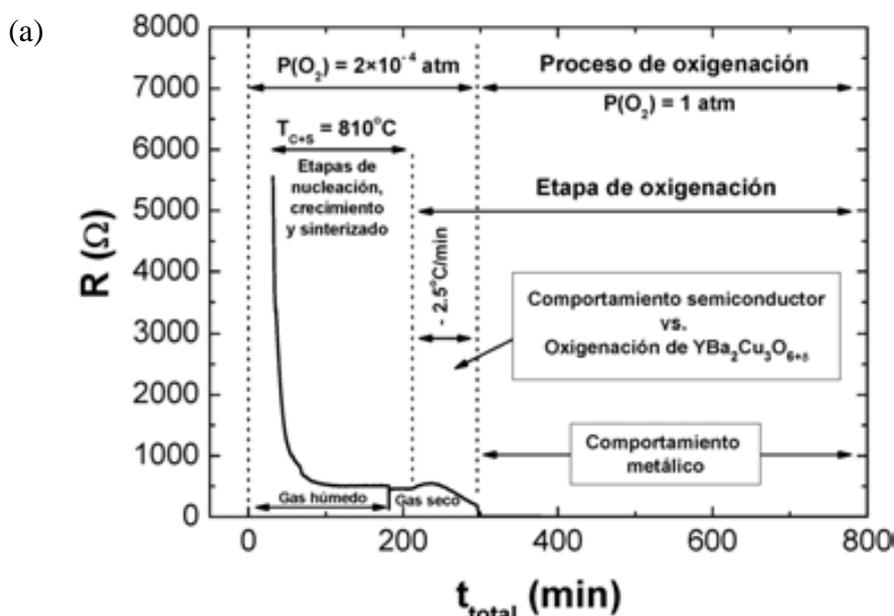
en la resistencia (de  $78.6 \Omega$  alrededor de  $472^\circ\text{C}$ ) seguido de un brusco aumento de la resistencia cuando disminuye la temperatura. Probablemente, a partir de aquí el sistema quede muy alejado del equilibrio termodinámico con la atmósfera que le rodea debido que no tiene el tiempo suficiente para que el compuesto se oxigene al contenido de oxígeno que le correspondería de acuerdo al diagrama de equilibrio representado en la fig. 4.1. Bajo éstas premisas la cinética redistributiva del contenido de oxígeno de las películas influirá la resistencia medida. Por ello durante aproximadamente  $\sim 40$  min (enfriamiento entre  $450$  y  $350^\circ\text{C}$ ) el comportamiento semiconductor (aumento de resistencia al disminuir la temperatura) domina sobre el descenso de resistencia asociado a la incorporación de oxígeno a la estructura. Finalmente, al llegar a  $T \sim 350^\circ\text{C}$  el contenido de oxígeno correspondería al de la transición semiconductor-metal (tetragonal-ortorrómbica) por lo que se invierte la dependencia con la temperatura de la resistencia (comportamiento metálico).

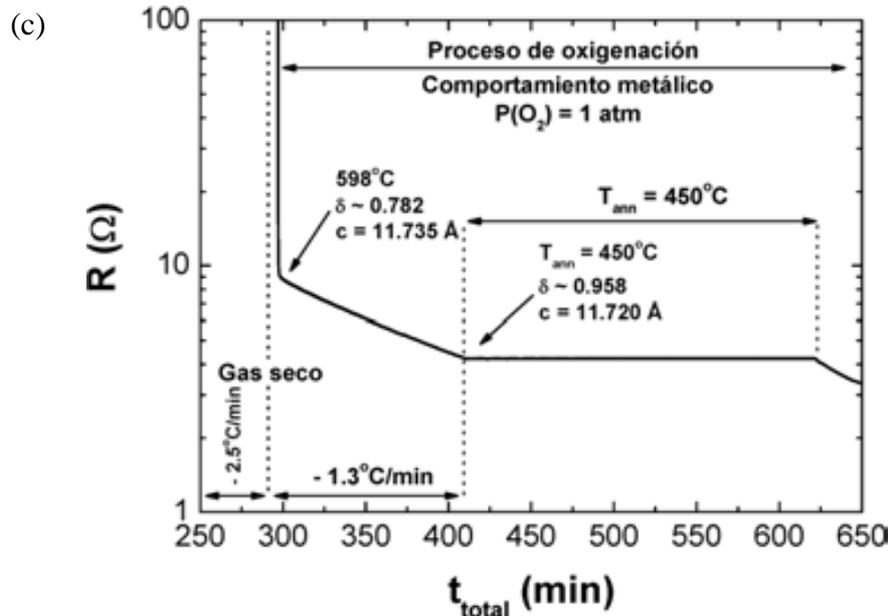


**Fig. 4.4.** Resistencia en función del tiempo total para YBCO/LAO con  $P(\text{O}_2) = 2 \times 10^{-4} \text{ atm}$ . En el gráfico se superpone el tratamiento térmico asociado al tiempo total de medición.

Otro aspecto interesante es conocer qué ocurre en películas de grosores de  $\sim 1.2 \mu\text{m}$  obtenidas por multideposición de 3 capas. En este caso, las películas fueron obtenidas empleando un sistema de impresión por inyección con cabezal piezoeléctrico [4]. Las mediciones de resistencia in-situ se presentan en las figs. 4.5(a) - (c); estas fueron hechas siguiendo el mismo protocolo térmico que aparece en la fig. 4.2(a) para poder comparar. Como es de esperar, en este caso los parámetros  $\delta$  y  $c$  mantienen los mismos valores que para las películas con un grosor de 250 nm. Ahora bien, como es lógico el valor absoluto de la resistencia cambia si se compara con el que

aparece en las figs. 4.2(b) - (d) y figs. 4.3(a) - (c). En concreto, la variación de resistencia en las etapas de nucleación, crecimiento y oxigenación es mayor, por ejemplo, de un valor inicial de  $R = 5.5 \text{ k}\Omega$  se reduce a  $0.5 \text{ k}\Omega$  (mientras que cuando tenemos una sola deposición decrece desde  $4.0$  hasta  $1.0 - 1.4 \text{ k}\Omega$ ). Por último, es importante enfatizar que tanto en muestras de grosor  $250 \text{ nm}$  como  $1.2 \mu\text{m}$ , el proceso de oxigenación con  $P(\text{O}_2) = 1.0 \text{ atm}$  en escala temporal se mantiene, o sea, es de unos  $3 \text{ min}$ . Podemos concluir por tanto que el proceso de oxigenación es independiente del grosor de la capa. Este resultado es consistente con el hecho de que la difusión de oxígeno es extremadamente anisótropa ( $D_{ab} \sim 10^6 \times D_c$  [5]) y por lo tanto el problema de la difusión es esencialmente bidimensional.

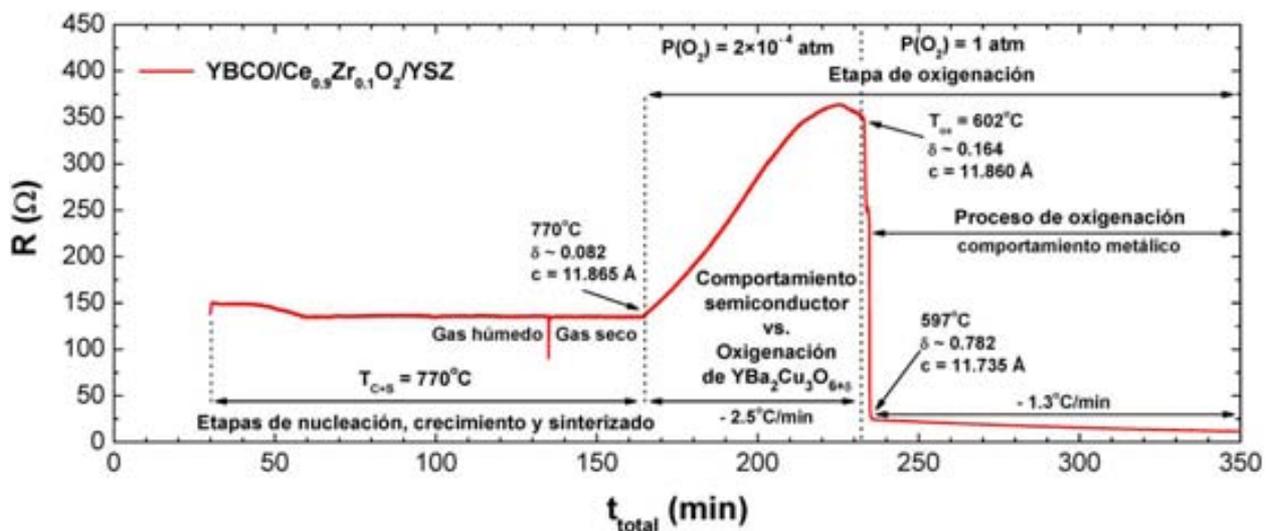




**Fig. 4.5.** Resistencia en función del tiempo total de procesado para un tratamiento estándar: (a) comportamiento de  $R$  vs.  $t_{total}$ ; (b) ampliación de la gráfica fig. 4.5(a) entre final de la etapa de sinterizado y el enfriamiento controlado, y; (c) ampliación en la caída de resistencia cercana a la temperatura de recocido por el proceso de oxigenación. El contenido de oxígeno  $\delta$  y el parámetro  $c$  para el  $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$  viene indicado en la figura.

Otro caso interesante que hemos investigado es cómo evoluciona la resistencia in-situ durante el tratamiento térmico estándar en sistemas heteroepitaxiales, es decir, con arquitecturas más complejas como el caso de las películas  $YBCO/Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2/YSZ$ . Como se explicó en el capítulo 3, para este sistema heteroepitaxial no se pudo determinar la velocidad de crecimiento; sólo se consiguió determinar que como mínimo es de 0.13 nm/s. En este caso se observó que el sustrato de YSZ comienza a conducir eléctricamente debido a un proceso de activación térmica reversible que obedece a la ley de Arrhenius (con  $E_{act} = 0.91$  eV), a partir de  $\sim 445^\circ\text{C}$ ; por tanto, cuando se alcanza la temperatura  $T_{C+S} = 770^\circ\text{C}$  el valor de resistencia del sustrato resulta menor que para la capa nanocristalina de los precursores de YBCO. Esto es,  $R(YSZ; 770^\circ\text{C}) \sim 150 \Omega$  y  $R(YBCO/LaAlO_3; 770^\circ\text{C}) \sim 4.78 \text{ k}\Omega$ . Como es de esperar, sólo cuando la resistencia de YBCO es menor que la del sustrato se puede medir la señal correspondiente a la película de YBCO. En la fig. 4.6 se presentan los resultados obtenidos; a partir de  $t_{total} = 45$  min es cuando la resistencia del YBCO e YSZ comienzan a ser del mismo orden en valor puesto que el crecimiento epitaxial de YBCO casi finaliza. Dado que para  $t_{total} = 60$  min se ha completado la etapa de sinterización la resistencia queda en un valor constante de  $\sim 135 \Omega$ . Obsérvese que es posible medir la resistencia de la película de YBCO en la rampa de enfriamiento ya que la resistencia del sustrato aumenta

exponencialmente con la disminución de la temperatura y alcanza el valor de  $R(\text{YSZ}; 600^\circ\text{C}) \sim 0.98 \text{ k}\Omega$ . Como es de esperar, los valores de  $\delta$  y el parámetro  $c$  coinciden con los obtenidos tanto para películas finas como más gruesas de YBCO/LaAlO<sub>3</sub>; por lo que la descripción en la etapa de oxigenación en el YBCO/Ce<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>/YSZ es similar a la antes descrita en el sistema YBCO/LaAlO<sub>3</sub>. En lo único en que puede influir la interfase de crecimiento (capa tampón/sustrato) es en el valor de la velocidad de crecimiento así como en su modo pero no en el contenido de oxígeno  $\delta$  ni en el parámetro  $c$  de la estructura cristalina que le corresponde al compuesto a cada temperatura.



**Fig. 4.6.** Resistencia en función del tiempo total durante las etapas de nucleación, crecimiento y sinterizado, y en la rampa de enfriamiento, para películas YBCO/Ce<sub>0.9</sub>Zr<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>/YSZ cuando se sigue un tratamiento estándar.

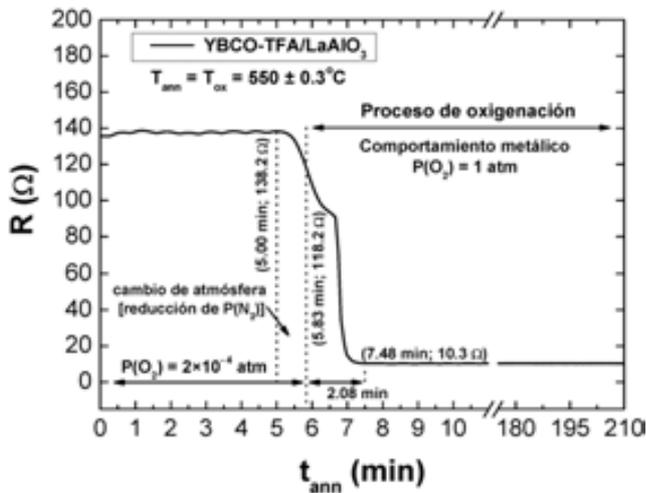
#### § 4.2 Estudio del proceso de oxigenación a partir de mediciones isotérmicas de resistencia in-situ para películas de YBCO/LaAlO<sub>3</sub> preparadas a partir de diferentes soluciones de YBCO.

En este epígrafe se discute sobre el proceso de captación de oxígeno en películas de YBCO/LaAlO<sub>3</sub> preparadas a partir de diferentes soluciones durante el cambio de presión parcial. Con este fin, se hacen mediciones isotérmicas de resistencia cuando  $T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}}$  para alta y baja temperatura en el sistema heteroepitaxial YBCO/LaAlO<sub>3</sub> obtenido a partir de diferentes disoluciones químicas. En nuestro caso, es de particular interés conocer si existen o no similitudes en cuanto al proceso de oxigenación para películas obtenidas a partir de distintas soluciones. Las

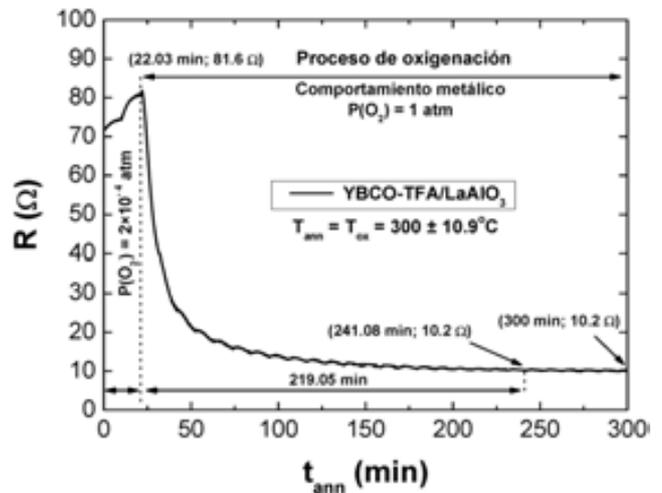
disoluciones de YBCO utilizadas son: YBCO-TFA, YBCO-TFA con aditivo de plata (5 %) e YBCO-LFS; su preparación y constitución se describe en el epígrafe § 2.1.4.

En las figs. 4.7(a) - (h) se presentan las medidas para cada capa obtenida a partir de estas disoluciones. Para YBCO-TFA las películas se crecen a  $T_{C+S} = 810^{\circ}\text{C}$  con  $T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}} = 550^{\circ}\text{C}$  [fig. 4.7(a)], y  $T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}} = 300^{\circ}\text{C}$  [fig. 4.7(b)], respectivamente. En cambio, las disoluciones de YBCO con 5% de Ag se crecieron para  $T_{C+S} = 770, 740, \text{ y } 700^{\circ}\text{C}$  con  $T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}} = 700, 400 \text{ y } 300^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Los resultados se representan en las figs. 4.7(c), (e) y (g), respectivamente. Por último, las películas obtenidas a partir de soluciones de YBCO-LFS se crecieron a  $T_{C+S} = 810, 740, \text{ y } 700^{\circ}\text{C}$  con  $T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}} = 600, 400 \text{ y } 300^{\circ}\text{C}$ , y los resultados se muestran en las figs. 4.7(d), (f) y (h), respectivamente.

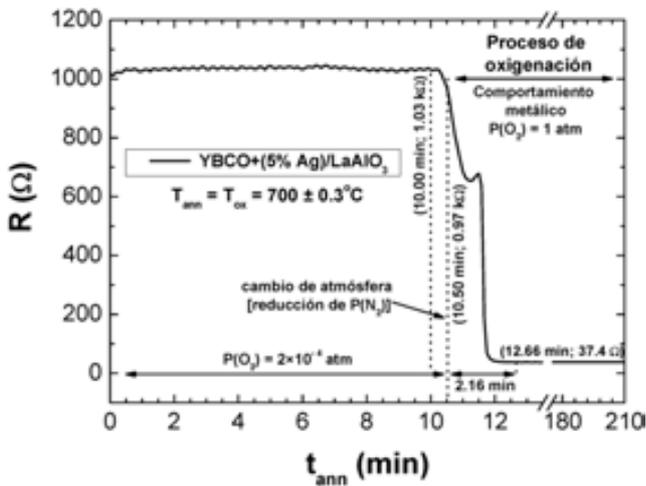
Para las capas obtenidas a partir de la disolución YBCO-TFA se comparará el proceso de oxigenación apoyándonos en las mediciones que muestran las figs. 4.7(a) y (b). En este caso la entrada de  $\text{O}_2$  cuando la presión varía de  $2 \times 10^{-4}$  a 1.0 atm se hace para  $T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}} = 550$  y  $300^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. En la fig. 4.7(a) se ve con más detalle que la entrada ocurre en 2.08 min, en dos etapas, con una variación de resistencia  $\Delta R \sim 130 \Omega$ . En cambio la fig. 4.7(b) muestra que a  $300^{\circ}\text{C}$ , se limita el proceso de difusión de  $\text{O}_2$  y debe transcurrir un tiempo de 219.05 min para que la resistencia se estabilice y alcance un valor constante; en este caso  $\Delta R \sim 71 \Omega$ . Como es de esperar, la difusión de  $\text{O}_2$  es más lenta a más baja temperatura. A temperaturas intermedias y altas, esto es cuando  $\sim 390^{\circ}\text{C} < T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}} \leq 810^{\circ}\text{C}$  tanto para las películas obtenidas a partir de disoluciones de YBCO+(5% Ag) como en las de YBCO-LFS, la entrada de  $\text{O}_2$  cuando la presión varía desde  $2 \times 10^{-4}$  a 1.0 atm, ocurre en menos de 3 minutos (es muy rápida) según ilustran las figs. 4.7(c) - (f). Por tanto, para películas obtenidas a partir de estas tres disoluciones se alcanza muy rápido el comportamiento metálico que promueve el proceso de oxigenación; ahora en YBCO-TFA se confirma el mismo resultado en la fig. 4.7(a). Para temperaturas del orden de  $T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}} = 300^{\circ}\text{C}$ , la difusión en el YBCO es más lenta para las tres soluciones; en estos casos los tiempos de captación son de  $\sim 219, 27$  y  $20$  minutos, respectivamente, según ilustran las figs. 4.7(b), (g) y (h) (para películas obtenidas a partir de las disoluciones YBCO-TFA, YBCO-TFA con aditivo de plata (5 %), e YBCO-LFS, respectivamente).



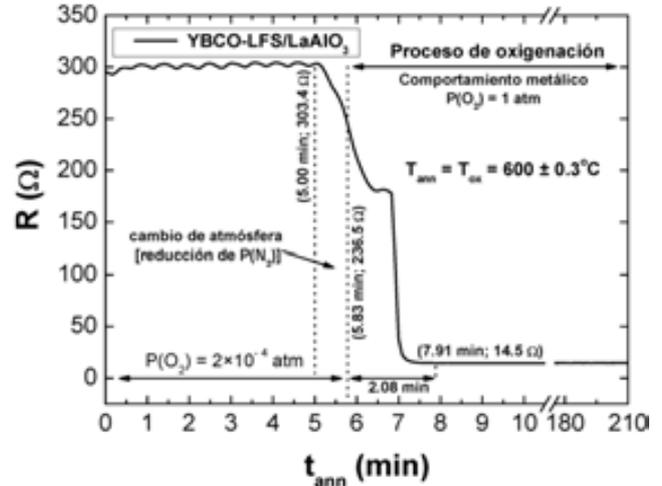
(a)



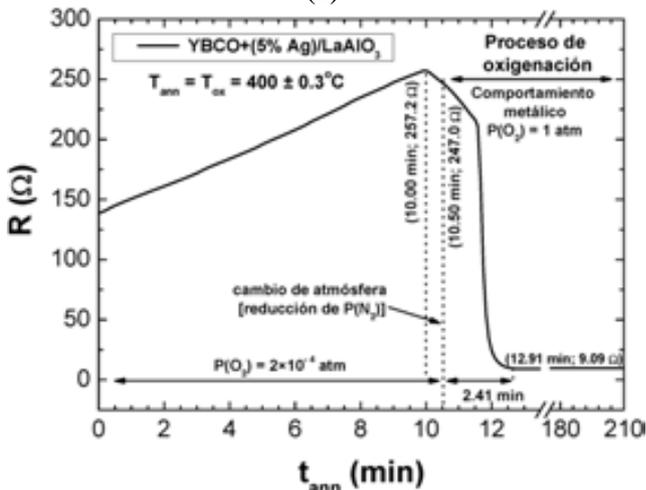
(b)



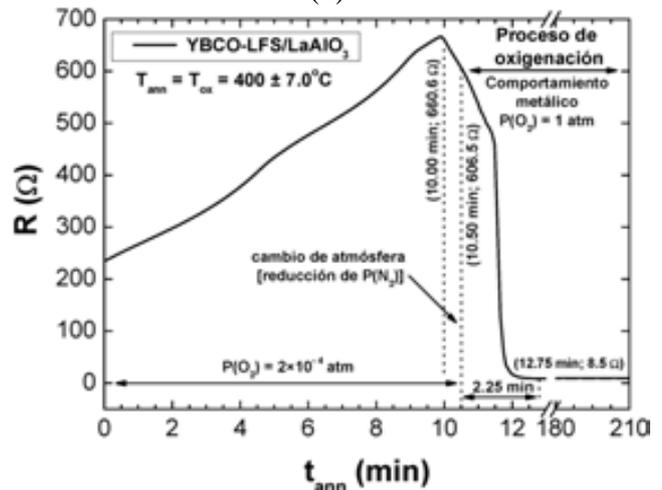
(c)



(d)



(e)



(f)

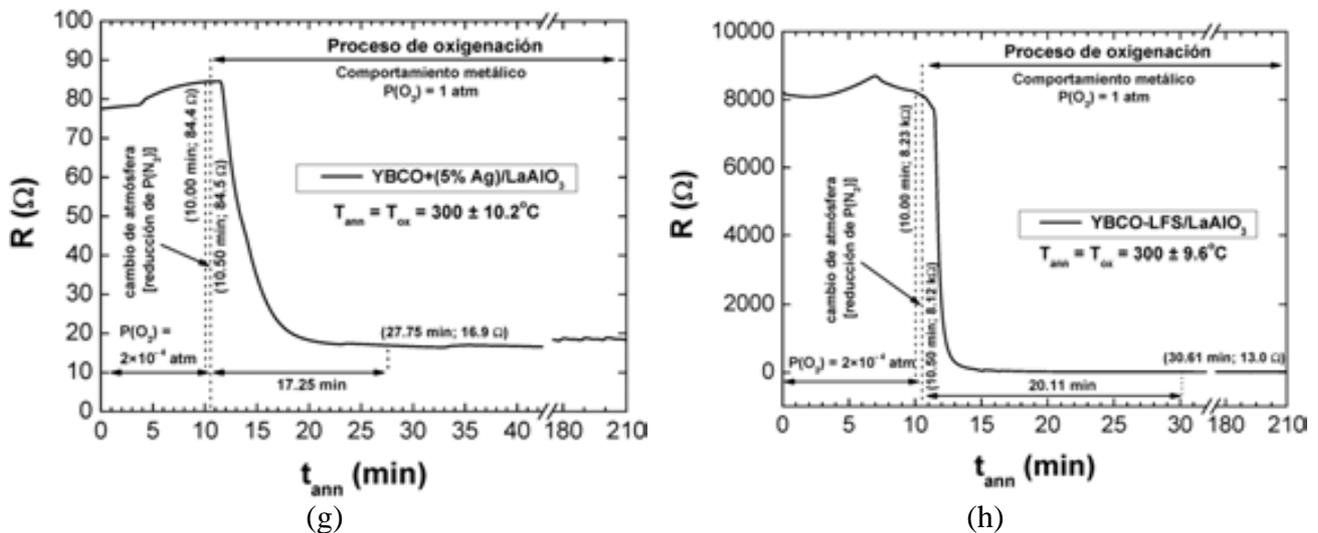


Fig. 4.7. Gráficos de resistencia en función del tiempo de recocido  $t_{ann}$  para películas de YBCO/LaAlO<sub>3</sub> obtenidas a partir de diferentes disoluciones químicas. Estos permiten estudiar cómo ocurre el proceso de oxigenación mediante medidas de resistencia isotérmica in-situ.

En el epígrafe § 4.5 se describirá el modelo que explica el comportamiento de los procesos de oxigenación que se muestra en las figs. 4.7(a), (c) - (f). La resistencia eléctrica que se mide inicialmente presenta una contribución que proviene de la difusión en volumen y que luego se verá limitada por una barrera de superficial (que lleva a una caída abrupta de la resistencia) que no permite a la corriente eléctrica percolar a través del interior de los granos de la película en cuestión debido a lo cual la corriente eléctrica circula percolando a través de una capa en la superficie de la red de granos. En las curvas de resistencia  $R$  versus  $t_{ann}$  esto se refleja mediante la aparición de un doble escalón en la evolución y caída de la misma cuando se cambia la  $P(O_2)$  de  $2 \times 10^{-4}$  a 1.0 atm. Esta barrera superficial impide determinar correctamente cual es el tiempo necesario para que ocurra una difusión en volumen del ion oxígeno en la estructura cristalina para las temperaturas de oxigenación  $T_{ox} = T_{ann} \geq 400^\circ C$ . No obstante, como ilustran las figs. 4.7(b), (g) y (h), para  $T_{ox} = T_{ann} = 300^\circ C$  la situación es distinta. En este caso, el mecanismo de entrada del oxígeno es por difusión en volumen (sin que parezca que se afecte por la existencia de la barrera superficial antes descrita).

Es importante decir que todas las películas de YBCO obtenidas a partir de las distintas disoluciones metal-orgánicas que se presentan en el presente epígrafe, y que han sido recocidas a temperaturas intermedias con una presión  $P(O_2)$  de 1.0 atm, exhiben un comportamiento o respuesta similar en cuanto a la captación de oxígeno. Por lo tanto, estas presentarán también coeficientes de difusión químico similares para las temperaturas evaluadas.

### § 4.3 Estudio del proceso de oxigenación para películas de GdBCO/LaAlO<sub>3</sub> preparadas a partir de la solución GdBCO-TFA.

Con el objetivo de obtener información sobre el proceso de oxigenación y describir sus características en películas de GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>/LaAlO<sub>3</sub> se realizaron también mediciones in-situ de resistencia eléctrica. Las películas se obtuvieron a partir de la solución de GdBCO-TFA con concentración en metales de 0.75 M; su grosor final fue de 90 nm. Las películas de este cuprato superconductor puede llegar a tener valores de densidad de corriente crítica ligeramente superiores al que se obtiene para el YBCO por lo es de interés investigar cómo se comporta el proceso de oxigenación mediante la medición de resistencia eléctrica in-situ. Para las películas de GdBCO los valores de  $J_c$  que se reportan a 77 K se encuentran entre 3 y 4 MA/cm<sup>2</sup> [6, 7, 8, 9].

En las figs. 4.8(a), (c) y (e) se representan las curvas de resistencia en función del tiempo total para diferentes temperaturas de crecimiento  $T_{C+S}$ , a saber: 710, 750 y 770°C. En las figs. 4.8 (b), (d) y (f) aparecen los resultados obtenidos sobre el estudio del proceso de oxigenación hecho a temperaturas  $T_{ox} = T_{ann}$  de 400, 500 y 600°C, respectivamente. Como puede verse, el comportamiento observado es similar al descrito para las capas de YBCO/LAO. Por otro lado, de la fig. 4.8(a) se puede ver que existe un mínimo en la resistencia eléctrica en la rampa de enfriamiento entre 307 y 310 min que corresponde a las temperaturas 463 y 455°C cuando  $P(O_2) = 2 \times 10^{-4}$  atm. Luego a partir de este tiempo total aumenta la resistencia. Esto último sugiere que el comportamiento semiconductor (aumento de resistencia eléctrica al disminuir la temperatura) domina al proceso de incorporación de oxígeno. Ello puede indicar, como se explicó anteriormente, que no se alcanza el equilibrio termodinámico porque el proceso de difusión queda limitado y el contenido de oxígeno apenas se modifica con la disminución de la temperatura, pero también puede indicar que el diagrama de la fig. 4.1 se ve modificado. Esta segunda posibilidad fue efectivamente sugerida por Shimoyama *et al.* [1]. En las figs. 4.8(c) y (e), no se observa el mínimo en la resistencia puesto que se hace el proceso de oxigenación en las temperaturas de 500 y 600°C antes de llegar a las temperaturas de en la cual se registra el mínimo (esto es, 463 y 455°C).

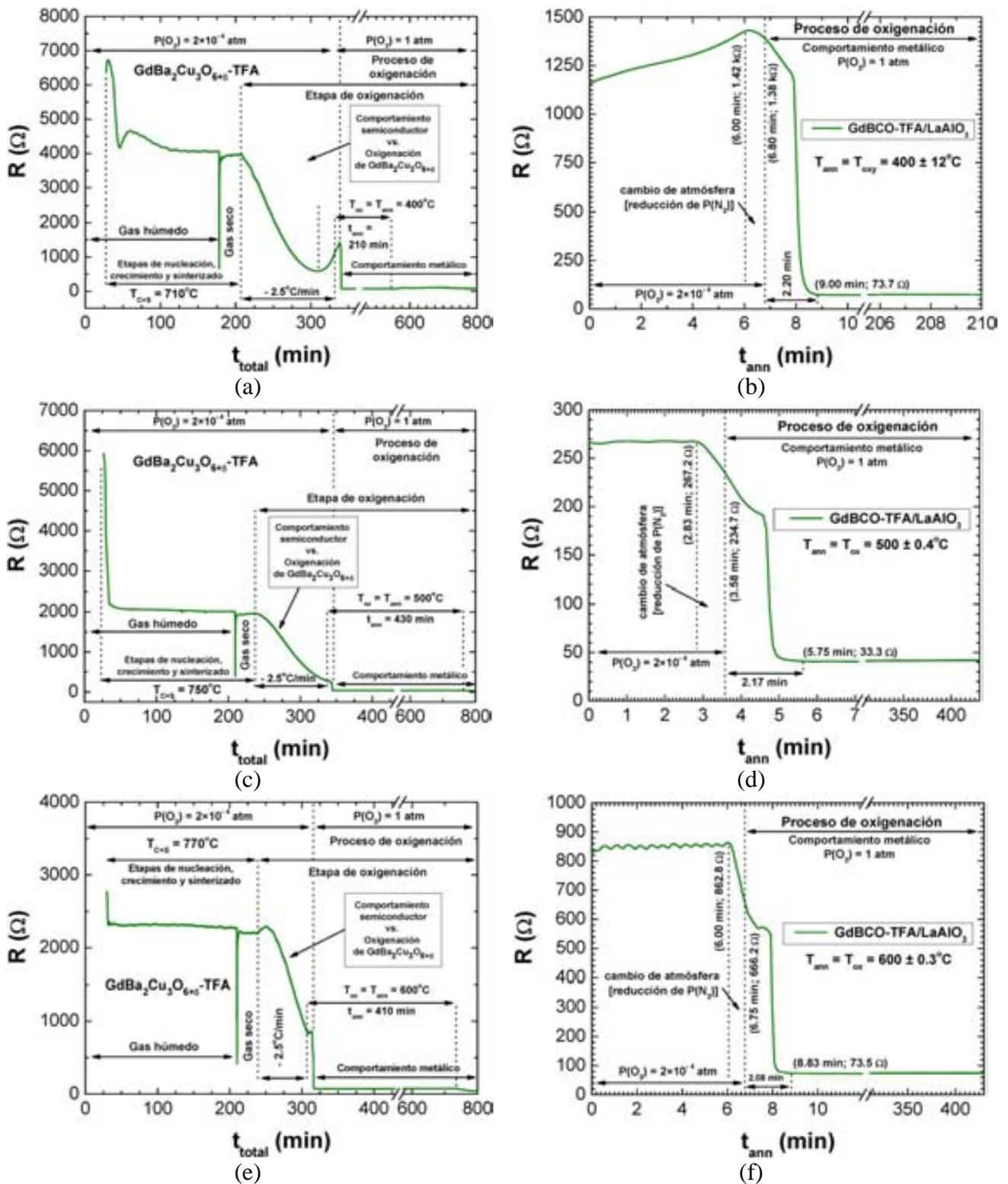


Fig. 4.8. Resistencia en función del tiempo total de procesado para un tratamiento modificado. Comportamiento de  $R$  en función de  $t_{\text{total}}$  para  $T_{\text{C+S}}$  de  $710^\circ\text{C}$  (a),  $750^\circ\text{C}$  (c) y  $770^\circ\text{C}$  (e) con su correspondiente ampliación en la caída de resistencia cercana a la temperatura de recocido debido al proceso de oxidación con  $T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}}$  de  $400^\circ\text{C}$  (b),  $500^\circ\text{C}$  (d) y  $600^\circ\text{C}$  (f).

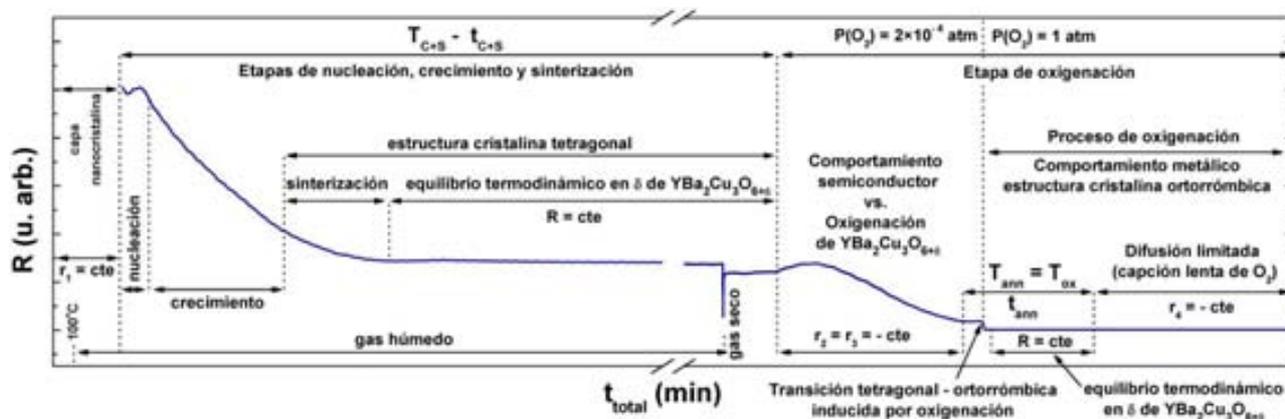
Según ilustra la fig. 4.8(e), para las películas de GdBCO después de los procesos de nucleación, crecimiento y sinterización a la temperatura  $T_{C+S} = 770^{\circ}\text{C}$  se observa la competición entre el comportamiento semiconductor y la oxigenación durante el enfriamiento controlado para un  $t_{\text{total}}$  entre 240 y 307 min. Las figs. 4.8(b), (d) y (f) muestran que el proceso de oxigenación ocurre de forma similar entre 400 y 600°C, lo que coincide con lo obtenido para películas de YBCO obtenidas a partir de distintas soluciones, según fue descrito en el epígrafe anterior [obsérvese el comportamiento que muestran las figs. 4.7(a), (c) - (f)].

#### § 4.4 Resumen de la evolución de la resistencia eléctrica in-situ en función del tiempo total de procesado térmico durante las diferentes etapas.

La fig. 4.9 es un gráfico resumen de la evolución de la resistencia eléctrica in-situ en función del tiempo total de procesado térmico durante las diferentes etapas y procesos que tienen lugar durante el crecimiento y la oxigenación de películas de YBCO. Esta descripción es también válida para las películas de GdBCO estudiadas, aunque se dará en términos del YBCO. Cuando se calienta una capa nanocrystalina recién pirolizada de YBCO con una rampa  $r_1$  rápida para tratar después a alta temperatura e inducir así las etapas de nucleación, crecimiento y sinterización se observó que:

- el crecimiento epitaxial tiene lugar a la temperatura  $T_{C+S}$  durante un tiempo  $t_{C+S}$ ; en este proceso la resistencia disminuye hasta que alcanza cierto valor de equilibrio que se corresponde con la formación de la estructura tetragonal. Esto fue estudiado en más detalle en el capítulo anterior;
- durante el tratamiento térmico los procesos que suceden son: (i) la nucleación heterogénea de islas orientadas (00 $l$ ); (ii) el crecimiento epitaxial, y; (iii) la sinterización (que reduce la porosidad remanente de la película). Con posterioridad, se inicia la etapa de oxigenación donde se aumenta el contenido de oxígeno de la fase YBCO. Para esta última etapa se disminuyó la temperatura desde  $T_{C+S}$  hasta  $T_{\text{ann}}$  (con una tasa  $r_2 = r_3$ ), observándose un comportamiento semiconductor cuya cinética se ve modificada por una oxigenación lenta a  $P(\text{O}_2) = 2 \times 10^{-4}$  atm. A la temperatura  $T_{\text{ann}}$  se inicia un proceso de oxigenación isotérmico con  $P(\text{O}_2) = 1.0$  atm (por lo que  $T_{\text{ann}} = T_{\text{ox}}$ ) y la difusión de oxígeno es un fenómeno que tiene lugar según el plano  $a$ - $b$  de la estructura del YBCO;
- Este proceso de oxigenación con  $P(\text{O}_2) = 1.0$  atm induce la transición de la estructura tetragonal a la ortorrómbica, lo que se manifiesta mediante una caída abrupta de la resistencia hasta un valor bajo de resistencia, lo que indica que la película presenta un comportamiento metálico. Cuando se enfría controladamente hasta temperatura ambiente (con una rampa  $r_4$ ) la

película continúa muy lentamente captando oxígeno (hasta 300°C donde se limita el proceso de difusión de O<sub>2</sub>).



**Fig. 4.9.** Gráfico resumen de resistencia en función del tiempo de procesado en el que se muestran las diferentes etapas y procesos involucrados en el tratamiento térmico de crecimiento y oxidación de películas de YBCO. Esta descripción es válida también para las películas de GdBCO estudiadas.

#### § 4.5 Difusión de oxígeno en películas de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> preparadas a partir de la solución de YBCO-TFA.

En este apartado se reportan los resultados experimentales obtenidos a partir de mediciones de resistividad eléctrica isotérmica para la determinación de los coeficientes de difusión química del oxígeno en YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub>. Estas mediciones son idóneas para muestras con pequeña masa y volumen. Normalmente, se reportará la resistencia de la película de YBCO con dimensiones laterales  $a = b = 5$  mm con grosor de 250 nm y realizadas con configuración de Van der Pauw. Las muestras estudiadas son películas epitaxiales (00ℓ) sobre monocristales de LaAlO<sub>3</sub>. Es importante recordar que la difusión química del oxígeno en la estructura del YBCO es un problema esencialmente bidimensional. En la literatura existen varios trabajos basados en este método para películas delgadas obtenidas por diferentes métodos [10, 11, 12, 13, 14, 15]; sin embargo, no hay ningún trabajo realizado sobre películas YBCO-TFA obtenidas por CSD-MOD. A partir de este tipo de medida se determina la dimensión media lateral  $L$  de los granos en nuestras películas de YBCO-TFA a partir del coeficiente de difusión químico [14].

En la literatura hay mucha controversia con respecto a la simetría o no de la resistencia eléctrica en las medidas isotérmicas de relajación en el proceso de difusión de oxígeno en óxidos cuando se incorpora o se libera oxígeno de la estructura cristalina, en particular en el caso del YBCO [16]. En algunos artículos se reporta que la salida de oxígeno por difusión es más rápida que la entrada, mientras que en otros lo contrario. En cambio hay otros autores que reportan las dos observaciones. La discrepancia en la literatura parece tener su origen en aspectos microestructurales (porosidad, tamaño de grano, fronteras de grano por crecimiento en espiral, defectos de apilamiento, entre otros) de los diferentes tipos de muestras (polvos, cerámicas policristalinas con distintos grados de porosidad, películas delgadas y monocristales) [14]. En particular, a una temperatura de difusión de 708°C, LaGraff *et al.* realizan estudios de difusión de O<sub>2</sub> mediante medidas isotérmicas de resistencia eléctrica sobre un monocristal y dos cerámicas policristalinas (una densa y otra porosa) [16]. De los estudios se entiende que a medida que hay más porosidad conectada en las muestras la captación de oxígeno ocurre en menos tiempo, con una función exponencial más abrupta con el aumento de porosidad [16]. Por otro lado, la difusión de salida de O<sub>2</sub> en el YBCO también estará influenciada por la porosidad; por ejemplo, para muestras policristalinas porosas y densas, la difusión de salida presenta un comportamiento lineal y en cambio para una muestra monocristalina de YBCO se tiene una dependencia exponencial para la difusión de salida.

Los aspectos teóricos del fenómeno de la difusión de oxígeno son bien descritos por Kittelberger *et al.* [14]. En monocristales de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> se conoce que el coeficiente de difusión químico es muy anisótropo; por ejemplo,  $D_b \approx 100 D_a$  mientras que  $D_c \approx 10^{-6} \times D_{ab}$ , siendo  $D_i$  el coeficiente de difusión químico, con  $i = (a,b,c)$ , a lo largo de las direcciones  $a$ ,  $b$  y  $c$  en la estructura cristalina ortorrómbica mientras que  $D_{ab}$  es el coeficiente de difusión en el plano  $a$ - $b$  de la estructura cristalina. Debemos señalar que además el coeficiente  $D_{ab}$  es asimismo anisótropo ( $D_b \approx 100 D_a$ ). Ello se debe a que a lo largo de las cadenas CuO, paralelas a la dirección del eje  $b$ , el oxígeno puede difundirse a mayor velocidad que perpendicularmente a ellas [5]. Los átomos de oxígeno de dichas cadenas de CuO<sub>x</sub> son mayormente las responsables de captar o liberar el oxígeno bajo condiciones de no equilibrio [17].

Para determinar la concentración de oxígeno,  $C(x,y,z,t)$ , y sus cambios durante las mediciones isotérmicas de resistencia, se utiliza la correlación entre la concentración de oxígeno y la resistividad de la muestra [11, 18]. Por otro lado, en este tipo de análisis se asume normalmente que el coeficiente de difusión es independiente del contenido de oxígeno. Aunque LaGraff *et al.* demostraron que existe una cierta evolución de  $D_{ab}$  con  $\delta$  [19, 20, 21]. Ahora, analicemos que sucede en un grano monocristalino que en los eje  $x$ - $y$  tiene dimensiones laterales  $L$  en cada

dirección. La otra hipótesis que se asume es que  $D_a \approx D_b = D_{ab} \gg D_c$ , y por tanto la difusión sólo ocurre en las dos dimensiones del plano  $a-b$  de la estructura cristalina. Para esta aproximación la ecuación de difusión es:

$$\frac{\partial C(x,y,t)}{\partial t} = D_{ab} \left( \frac{\partial^2 C(x,y,t)}{\partial^2 x} + \frac{\partial^2 C(x,y,t)}{\partial^2 y} \right) \quad (1)$$

cuyas soluciones se hallan proponiendo el siguiente cambio de variable para separar las variables:

$$C(x, y, t) = C(x, t) C(y, t) \quad (2)$$

donde la solución de la ecuación para una dimensión es,

$$C_x(x, t) = \frac{4 C_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \left[ \frac{1}{2n+1} e^{-[(2n+1)\frac{\pi}{L}]^2 D_{ab} t} \times \sin \left( (2n+1) \frac{\pi}{L} x \right) \right] \quad (3)$$

siendo  $C_0$  la concentración inicial. Integrando  $x$  desde 0 hasta  $L$  encontramos que,

$$C_x(t) = \frac{8 C_0}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} e^{-[(2n+1)\frac{\pi}{L}]^2 D_{ab} t} \quad (4)$$

aproximando al primer término de la serie con  $n = 0$  se tiene que la solución es,

$$C_x(t) = \frac{8 C_0}{\pi^2} e^{-\left[\frac{\pi}{L}\right]^2 D_{ab} t} \quad (5)$$

lo cual es válido si  $t > t^* = 0.044 L^2/D_{ab}$  asegurando que el error sea menor que 1 % cuando se toma sólo el primero término de la suma (4). Ahora bien, la solución de la ecuación (1) viene dada por la multiplicación de las soluciones en cada dirección ( $x$  e  $y$ ) por la relación,

$$C_{xy}(t) = C_x(t) C_y(t) = \frac{64 C_0^2}{\pi^4} e^{-t/\tau_{ab}} \quad (6)$$

siendo

$$\tau_{ab} = \frac{L^2}{2 \pi^2 D_{ab}} \quad (7)$$

el tiempo de relajación para la difusión. Asumiendo proporcionalidad entre pequeños cambios de  $C$  y la resistividad  $\rho$ , la fórmula (6) lleva a la siguiente dependencia para variaciones en resistividad,

$$\frac{\rho(t) - \rho_{\infty}}{\rho_0 - \rho_{\infty}} \propto e^{-t/\tau_{ab}} \quad (8)$$

donde  $\rho_0$  y  $\rho_{\infty}$  es la resistividad inicial y de saturación (esto es, para tiempos muy grandes), respectivamente. En términos de resistencia y considerando tiempos finitos se tiene que,

$$\ln \left[ \frac{r(t) - r_f}{1 - r_f} \right] = cte - \frac{t}{\tau_{ab}} \quad (9)$$

siendo  $r_f = R_f/R_0$  el cociente de resistencia entre el valor final y el inicial. Para cada temperatura se puede obtener  $\tau_{ab}$  si se hace un ajuste lineal en un gráfico de  $\ln[(r(t) - r_f)/(1 - r_f)]$  en función del tiempo  $t$  a partir de mediciones isotérmicas de resistencia con cambios de presión parcial de oxígeno, tanto para la difusión durante el proceso de captación como de liberación de oxígeno. La relación lineal (9) implica, aproximadamente, que un mismo proceso de activación térmica controla la relajación de la resistividad y la difusión de oxígeno. Por tanto, la difusión de oxígeno es un proceso descrito por una ley de Arrhenius con el tiempo de relajación  $\tau_{ab}$  dado por:

$$\tau_{ab} = \tau_0 e^{\frac{E_{act}}{k_B T}} \quad (10)$$

donde  $E_{act}$  es la energía de activación,  $k_B = 8.617 \times 10^{-5}$  eV/K es la constante de Boltzmann y  $\tau_0$  es un tiempo característico constante. A partir de un gráfico de  $\ln[\tau_{ab}]$  en función de  $1/T$  se puede determinar, mediante un ajuste lineal, la energía de activación,  $E_{act}$ , para las películas de YBCO-TFA.

Un aspecto importante es cómo se realizan las mediciones en experimentos de difusión empleando un post-recocido. Inicialmente se probó a poner los contactos sobre la capa de YBCO, la cual se había crecido, sinterizado y oxigenado apropiadamente. En este caso, se intentó fijar los hilos de Ag ya sea con pintura de plata y dando un recocido extra a la muestra para fijar los contactos por soldadura, como durante el propio proceso de post-recocido que se realiza cuando se hacen los experimentos de difusión. El tratamiento extra introducido seguía el siguiente protocolo térmico: calentamiento a  $15^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta alcanzar la temperatura de  $450^\circ\text{C}$ , permanecer durante 60 min en atmósfera de  $\text{O}_2$  (a un flujo de 0.5 l/min) y enfriar a  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta temperatura ambiente. Ahora bien, se encontró que durante el post-recocido se despegaba uno o dos de los 4 contactos. Luego, se intentó hacer el contacto de los hilos de Ag con pintura de Ag sobre un contacto en forma de película de 500 nm de espesor de Ag depositado previamente por evaporación en la superficie de YBCO. Se exploraron dos opciones: recocer los contactos mediante un tratamiento térmico extra así como durante el propio tratamiento de post-recocido. Ninguna de las dos aproximaciones resultó ser exitosa. Finalmente, para poder hacer las medidas se optó por fijar los hilos de Ag sobre el monocristal que actúa de sustrato y luego depositar la película, como se describe en el epígrafe § 2.8 (puesto que ya había permitido obtener con éxito todos los resultados que se presentan en los epígrafes § 4.1 al 4.3). Por otro lado, el horno se calibró para dos temperaturas, 280 y  $810^\circ\text{C}$ , para garantizar que las oscilaciones térmicas tengan la menor amplitud posible. En dependencia del rango de temperatura que interese, se usa una calibración u otra. Para realizar los tratamientos térmicos de nucleación, crecimiento, sinterización y oxigenación se emplea la calibración del horno resistivo para la temperatura de  $810^\circ\text{C}$  cuyas oscilaciones  $\Delta T \leq \pm 0.4^\circ\text{C}$  para temperaturas superiores a  $325^\circ\text{C}$ . Para post-recocidos con temperaturas entre 300 y  $500^\circ\text{C}$  donde  $\Delta T \leq \pm 0.4^\circ\text{C}$  se emplea la calibración a  $280^\circ\text{C}$ ; la cual garantiza un mejor control de la temperatura que se desea estabilizar, así como la linealidad en las rampas, menor sobre-calentamiento y menos sobre-enfriamientos.

Con el objetivo de estimar, en promedio, la dimensión lateral  $L$  de los granos que hay en películas de YBCO/ $\text{LaAlO}_3$  obtenidas por la ruta TFA se tiene que considerar la difusión en volumen de oxígeno [ec. (7)]. Para esto se hicieron dos tipos de experimentos de difusión. El

primero consiste en realizar la captación/salida de  $O_2$  en el YBCO a continuación de las etapas de nucleación, crecimiento, sinterización y oxigenación; en este caso el cambio de presión parcial  $P(O_2)$  es de 1.0 atm a  $2 \times 10^{-4}$  atm, y viceversa. Hay que tener en cuenta que durante la nucleación, el crecimiento y la sinterización se aplica una corriente eléctrica de 1.0 mA, al igual que durante la temperatura a las cuales se hacen los experimentos de difusión que van desde 350 hasta 810°C. En cambio, se advertirá que sólo se podrá reportar el tiempo  $\tau_{ab}$  desde 500 hasta 810°C. El segundo tipo de experimento consiste en realizar en un tratamiento térmico de nucleación, crecimiento, sinterización y oxigenación sin la aplicación de corriente eléctrica en la muestra previamente contactada y conectada al sistema de medición in-situ. A continuación se realiza en un post-recocido los experimentos de difusión aplicando una corriente eléctrica de 10.0 mA; donde la variación de presión parcial de  $O_2$  es de 1.0 a 0.1 atm, y viceversa. Para este caso, las temperaturas donde se realizan los procesos de difusión son entre 410 y 460°C.

Todas las muestras se crecen y sinterizan a 810°C, como se ha descrito. Ahora bien, en el segundo tipo de experimento el proceso de oxigenación se realiza a la temperatura óptima para obtener la  $J_c$  más alta posible en el superconductor, esto es a la temperatura de 550°C por 210 min (para más detalle véase el capítulo 5). Luego de cada medición se ha confirmado que las muestras se mantienen epitaxiales (00 $\ell$ ) una vez finalizado el proceso de oxigenación. Cuando se realizan los experimentos en condición de post-recocido, o sea, en el segundo tipo de experimento, se comprueba en una muestra de YBCO/LaAlO<sub>3</sub> contactada y tratada térmicamente que tiene buenas propiedades físicas. Para la misma se tiene que  $T_c \approx 91.3$  K, y los valores estimados de  $J_c$  a 5.0 y 77.2 K son como mínimo de  $21.3 \times 10^6$  y  $2.6 \times 10^6$  A/cm<sup>2</sup>, respectivamente. Estos valores de  $J_c$  son estimados ya que se calculan para una capa completa de YBCO a partir del momento magnético de la capa con contactos de Ag en sus esquinas y en cuyos sitios no hay material superconductor. En realidad la capa debe tener los valores de una capa sin contactos ( $T_c = 89.9$  K, y valores de  $J_c$  a 5.0 y 77.2 K de  $40.5 \times 10^6$  y  $5.2 \times 10^6$  A/cm<sup>2</sup>, respectivamente). Cuando a una muestra de YBCO/LaAlO<sub>3</sub> con sus contacto eléctricos se aplica corriente de 1.0 mA sus propiedades bajan ( $T_c = 92.2$  K, y valores de  $J_c$  a 5.0 y 77.2 K de  $\sim 88.4 \times 10^4$  y  $\sim 4.6 \times 10^4$  A/cm<sup>2</sup>, respectivamente). Estos valores corresponden a muestras con una oxigenación hecha a  $T_{ox} = T_{ann} = 600^\circ\text{C}$ . En cuanto a la textura, se tiene que el ancho a media altura para un barrido en  $\omega$  para la reflexión (005) de YBCO es de 0.36° para una muestra sin aplicarle corriente eléctrica, mientras que cuando se aplica 1.0 mA es de 0.92°.

En las figs. 4.10 - 4.13 se presentan los resultados para el primer tipo de experimento de difusión a través de variaciones de presión parcial de  $O_2$ . Para esto se emplearon cuatro muestras, de igual composición, designadas con números romanos desde I hasta IV para evaluar los diferentes

rangos de temperaturas. La fig. 4.1 muestra que a una temperatura constante cuando se realiza un cambio de presión  $P(O_2)$  desde 1.0 atm hasta  $2 \times 10^{-4}$  atm cuando la muestra presenta la estructura ortorrómbica se induce la transformación de la estructura ortorrómbica a la tetragonal del  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta'}$  en condiciones de equilibrio. En este caso, se producen grandes variaciones en el contenido de oxígeno  $7-\delta'$  para el compuesto  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta'}$ . Ahora se describirán los experimentos programados para cada muestra que se realizan para temperaturas entre 350 y 810°C. En la fig. 4.10(a) se presentan las mediciones programadas de difusión para cada temperatura para la muestra I. En la fig. 4.10(b) observamos la salida de  $O_2$  de la estructura cristalina por la evolución exponencial de la resistencia cuando  $P(O_2) = 2 \times 10^{-4}$  atm para 600, 650, 700, 735, 750 y 810°C; donde cada curva es extraída de la fig. 4.10(a). En las figs. 4.10(c) y (d) se ilustra el valor de resistencia de saturación para  $P(O_2)$  de  $2 \times 10^{-4}$  y 1.0 atm, respectivamente. Como sugieren las figs. 4.10(c) y (d) las muestras exhiben un aumento de resistencia eléctrica asociado al descenso de contenido de oxígeno ( $7-\delta'$  menor al aumentar la temperatura). En las figs. 4.11(a) - (c), 4.12(a) - (c), y 4.13(a) - (c) se ilustran los experimentos de difusión isotérmicos para las muestras II, III y IV a diferentes temperaturas, respectivamente. De estos encontramos que de 500 hasta 600°C la salida de  $O_2$  sigue describiéndose por una función exponencial. Por otro lado, en las figs. 4.12(a) y 4.13(a) se ilustra la evolución de la resistencia cuando se hacen experimentos de difusión luego de la nucleación, crecimiento, sinterización y oxigenación. Por su parte, en la fig. 4.11(c) se representa la resistencia en función de la temperatura. En ese gráfico se observa el aumento de la resistencia para las temperaturas de 550 y 600°C porque se cambia de presión parcial, lo cual se complementa con las figs. 4.11(a) y (b). En una rampa de enfriamiento desde 810°C, hay un aumento de la resistencia debido al comportamiento semiconductor. A posteriori, debido al proceso de oxigenación lento la tendencia cambia y la resistencia comienza a disminuir. Para este caso, se oxigena en 600°C con lo cual R cae desde  $\sim 1.01$  k $\Omega$  a  $\sim 56$   $\Omega$  (según aparece señalado con una flecha asociada al número 1). En la fig. 4.11(c) los experimentos de difusión aparecen señalados con los números 2 y 3, y 5 y 6 para  $T_{ann} = 600$  y 550°C, respectivamente. Nótese que en las figs. 4.13(a) - (c) para las temperaturas de 350, 400 y 450°C la curva es lineal durante el proceso de liberación del  $O_2$  de la estructura de YBCO, fenómeno que no ocurre a temperaturas superiores [figs. 4.10(b) y 4.12(c)]. Esto es debido a que se produce un cambio de mecanismo donde la difusión pasa a ser controlada por la superficie, la cual se comporta como una barrera para la salida de oxígeno según explican LaGraff *et al.* [16] y Merkle *et al.* [22]. En la tabla 4.1 se resumen los valores de  $\tau_{ab}$  obtenidos a partir de un ajuste lineal de la pendiente en  $\ln[(r(t) - r_f)/(1 - r_f)]$  en función de t. Este ajuste, que hace uso de la fórmula (9), se realiza para los primeros 35 minutos de cada curva. Esto es hasta llegar a la saturación. Al final de este epígrafe en el gráfico de  $\ln[\tau_{ab}]$  vs.  $1/T$  se reportan los valores promedios de  $\tau_{ab}$  que se obtienen para las temperaturas de 550 y 600°C. Por último, nótese que existe una

diferencia de resistencia eléctrica  $\Delta R(2 \times 10^{-4} \text{ atm})$  de  $\sim 483$  y  $\sim 545 \Omega$  en las figs. 4.10(a) y 4.11(a) para  $T_{\text{ann}}$  de 810 y 600°C, respectivamente. Esta diferencia de resistencia eléctrica  $\Delta R$  a  $P(\text{O}_2) = 2 \times 10^{-4} \text{ atm}$  indica que hay una situación en que se está cerca del equilibrio termodinámico y otra en él, porque como hay un  $\Delta R(2 \times 10^{-4} \text{ atm})$  le corresponde a una diferencia en contenido de oxígeno  $7-\delta'$ . El equilibrio termodinámico se alcanza para el experimento de difusión de salida de oxígeno a  $P(\text{O}_2) = 2 \times 10^{-4} \text{ atm}$  a un  $7-\delta'$  según muestra el diagrama de la fig. 4.1, mientras tanto durante la rampa de enfriamiento a  $P(\text{O}_2) = 2 \times 10^{-4} \text{ atm}$  la muestra se encuentra con un contenido de oxígeno  $7-\delta'$  cercano al valor que le correspondería si estuviese en equilibrio termodinámico.

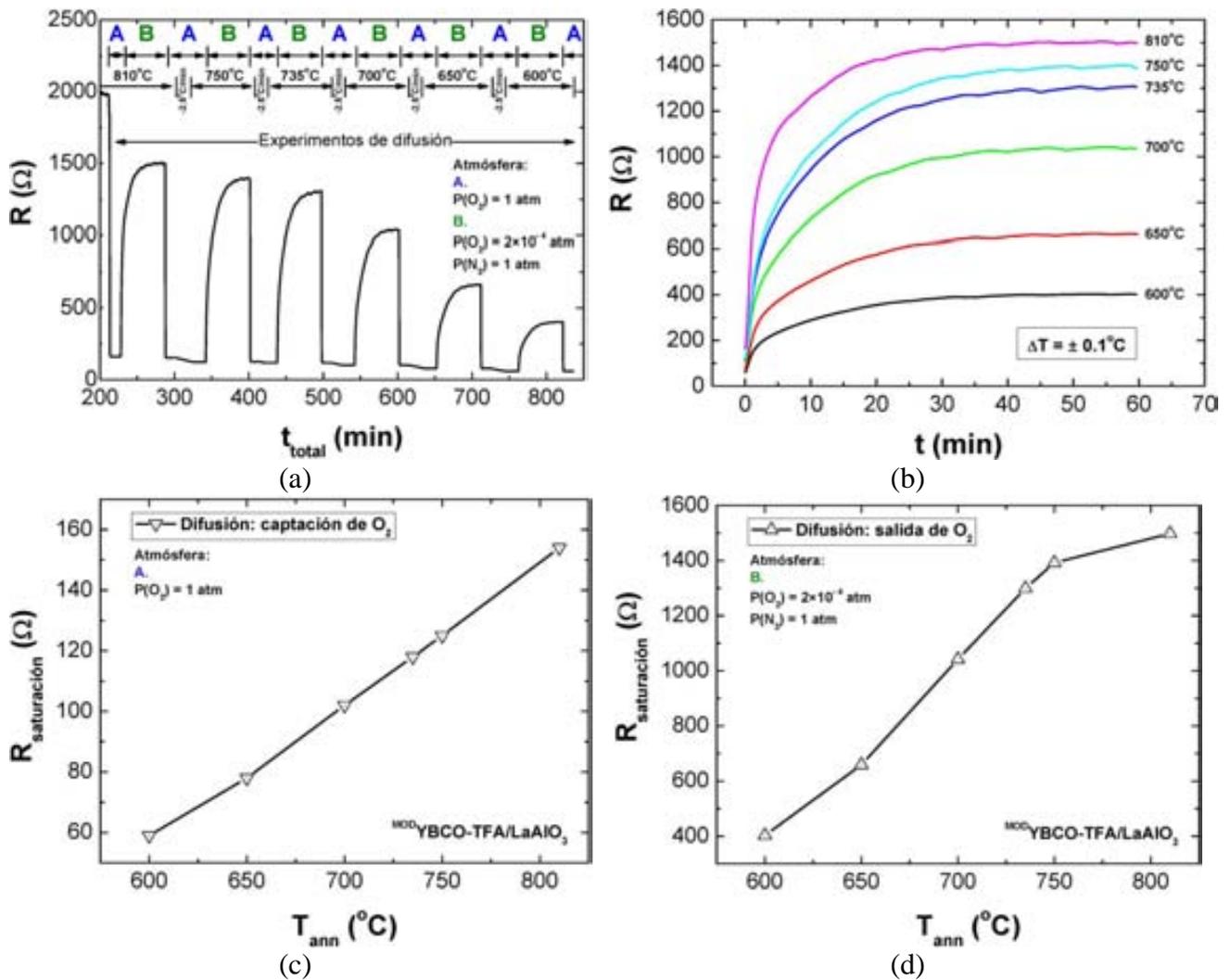


Fig. 4.10. Experimentos de difusión para la muestra I: (a) evolución de la resistencia en función del tiempo total para temperaturas  $T_{\text{ann}}$  entre 810 y 600°C donde se realizan sucesivos ciclos de captión/salida de  $\text{O}_2$ ; (b) curvas de resistencia en función del tiempo para cada  $T_{\text{ann}}$  cuando  $P(\text{O}_2) = 2 \times 10^{-4} \text{ atm}$  en el proceso de salida del  $\text{O}_2$ ; (c) y (d) curvas de resistencia de saturación en función de  $T_{\text{ann}}$  para la estructura ortorrómbica (metal) y tetragonal (semiconductor), respectivamente.

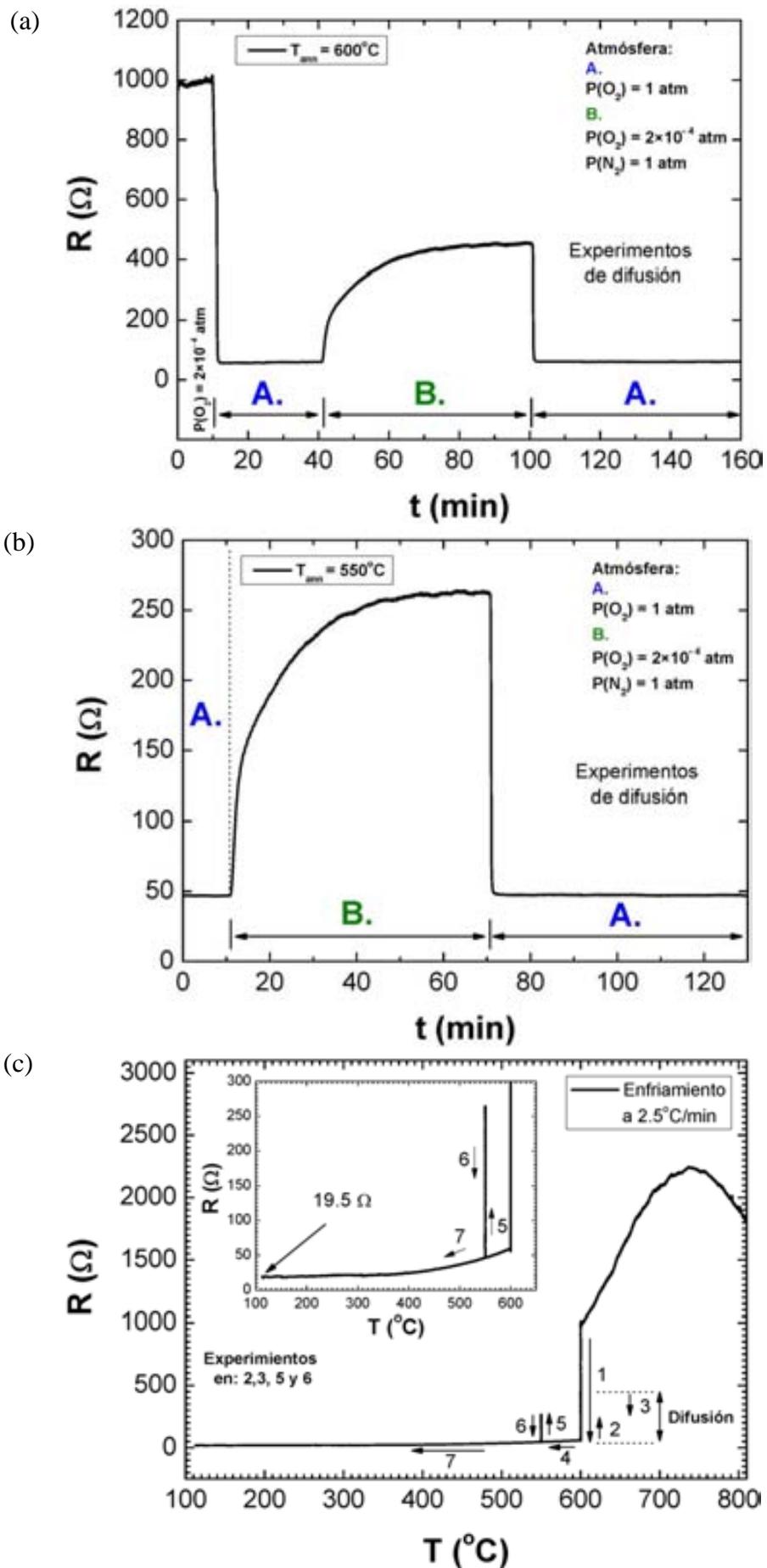
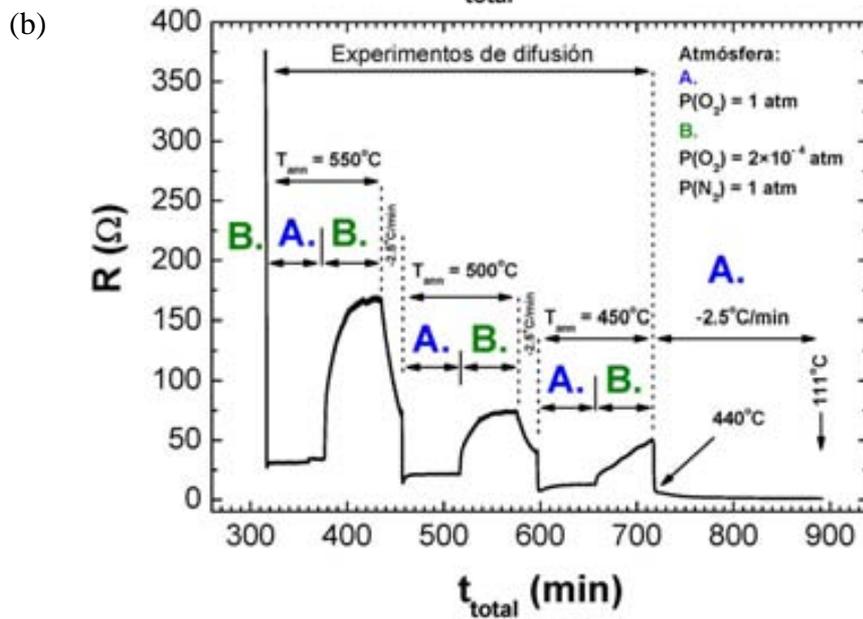
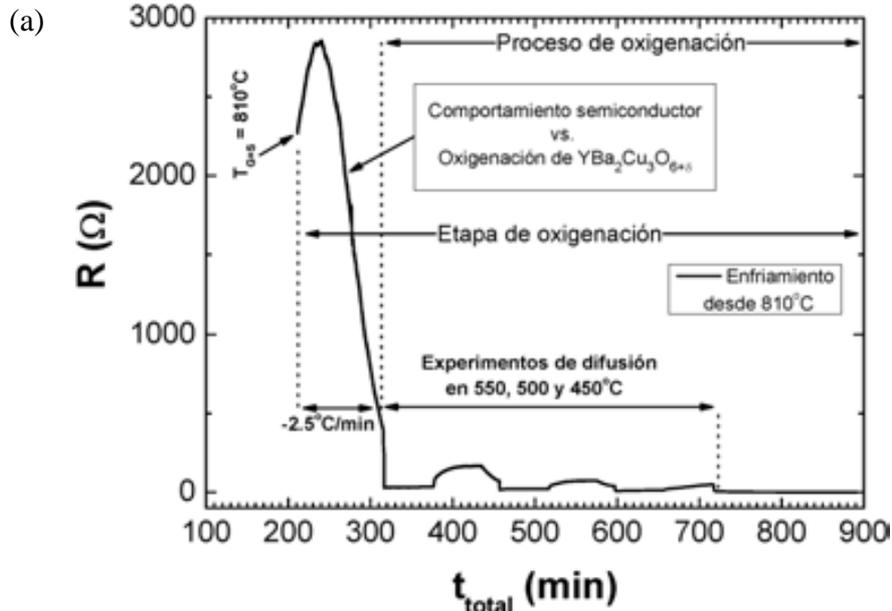


Fig. 4.11. Experimentos de difusión a partir de la relajación de resistencia isotérmica para la muestra II: capción/salida de  $\text{O}_2$  para valores de  $T_{\text{amb}}$

= 600°C (a), y 550°C (b), y; (c) evolución de la resistencia en función de la temperatura una vez concluidas las etapas de nucleación, crecimiento y sinterizado. El margen de las oscilaciones de temperaturas de todas las figuras corresponden a una estabilidad de  $\Delta T \leq \pm 0.3^\circ\text{C}$ .



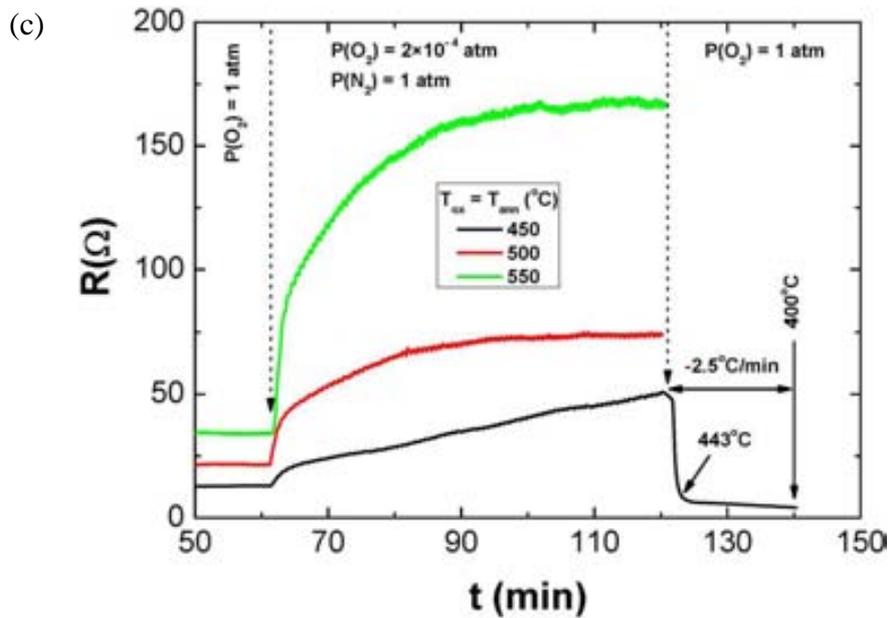
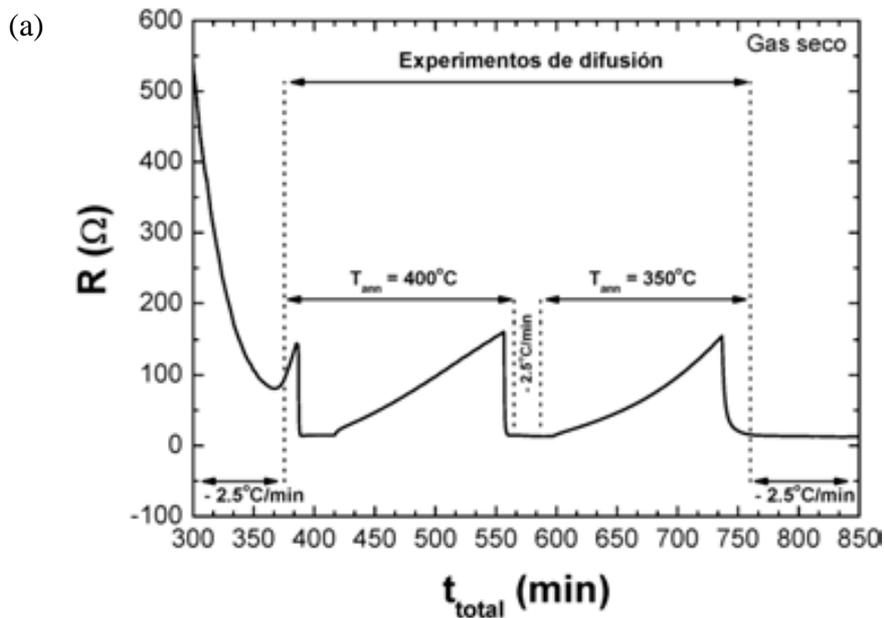
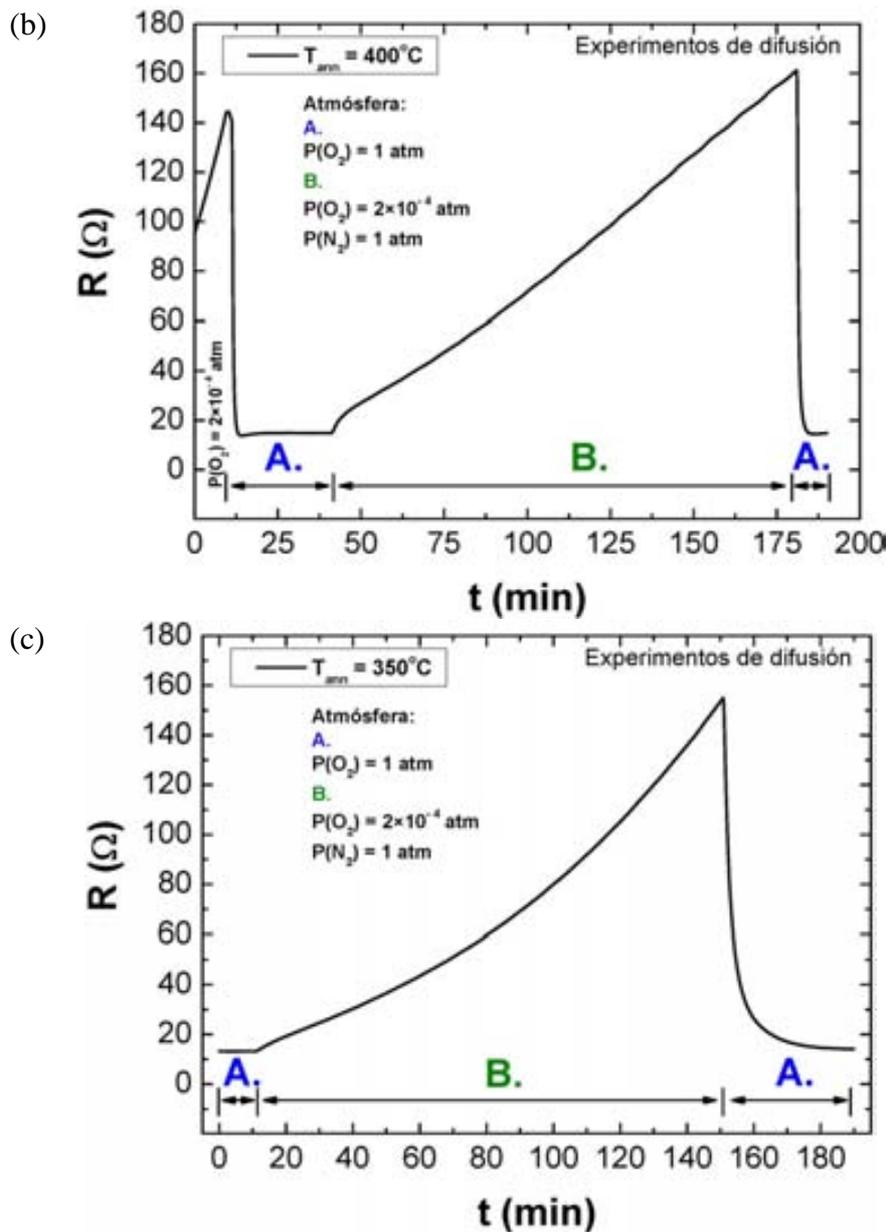


Fig. 4.12. Experimentos de difusión a partir de la relajación de resistencia isotérmica para la muestra III: (a) evolución de la resistencia en función del tiempo total; (b) ampliación de la gráfica fig. 4.12(a) entre final de la etapa de sinterizado y el enfriamiento controlado para realizar la captación/salida de  $\text{O}_2$  a  $T_{\text{ann}}$  de 550, 500 y  $450^\circ\text{C}$ , y; (c) gráfica de salida de  $\text{O}_2$  a  $2 \times 10^{-4} \text{ atm}$  desde 1.0 atm para diferentes  $T_{\text{ann}}$ . El margen de las oscilaciones de temperaturas de todas las figuras corresponden a una estabilidad de  $\Delta T \leq \pm 0.3^\circ\text{C}$ .





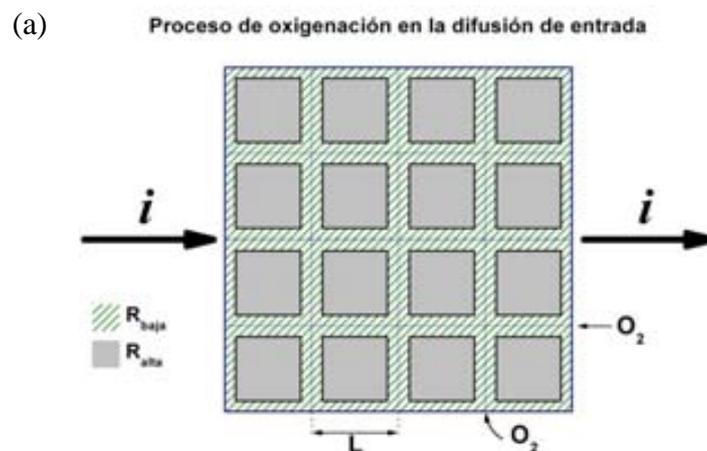
**Fig. 4.13.** Experimentos de difusión a partir de la relajación de resistencia isotérmica para la muestra IV: (a) evolución de la resistencia en función del tiempo total durante el enfriamiento controlado para realizar la captación/salida de  $\text{O}_2$  a  $T_{amb}$  de 400 y  $350^\circ\text{C}$ ; captación y salida de  $\text{O}_2$  para  $T_{amb}$  de  $400^\circ\text{C}$  (b) y  $350^\circ\text{C}$  (c). El margen de las oscilaciones de temperaturas de todas las figuras corresponden a una estabilidad de  $\Delta T \leq \pm 0.3^\circ\text{C}$ .

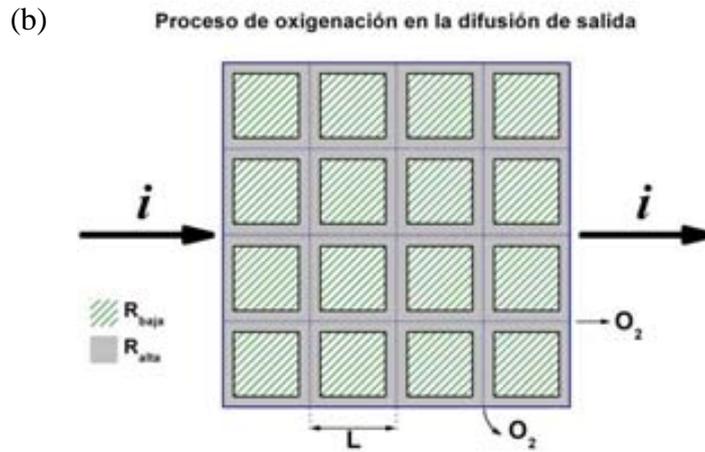
**Tabla 4.1.** Valores de tiempos de la salida de oxígeno para diferentes temperaturas y  $P(O_2) = 2 \times 10^{-4}$  atm para películas de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  obtenidas a partir de una solución de trifluoracetatos.

muestra	I						II		III	
T(°C)	810	750	735	700	650	600	600	550	550	500
$\tau_{ab}$ (s)	499	567	624	608	629	633	584	604	596	647

LaGraff *et al.* en su trabajo [16] muestran con un modelo simple como se alcanza o no el equilibrio en el proceso de oxigenación durante el cambio de resistencia eléctrica, siendo más rápido en el proceso de difusión durante la entrada del oxígeno que durante la de salida. El modelo consiste en considerar a los granos de la muestra como un conjunto de resistencias en paralelo y serie. Esto es, en cada grano hay dos resistencias en paralelo y entre granos la conexión es en serie. Si se supone que dentro de cada grano de la película de YBCO coexisten dos resistencias eléctricas una que corresponde al volumen interior del grano y la otra a una capa cercana a la frontera de grano. La resistencia es baja o alta si se ha producido o no la difusión del oxígeno dentro del grano, respectivamente. Analicemos el caso de la entrada de oxígeno [que viene ilustrado en la fig. 4.14(a)]. Cuando la estructura es tetragonal el material es aislante, por tanto, todos los granos poseen una elevada resistencia eléctrica. Cuando se realiza el cambio de presión parcial de oxígeno  $P(O_2)$  de  $2 \times 10^{-4}$  a 1.0 atm, si la difusión en la entrada del oxígeno es lenta, se comienza a oxigenar la frontera de los granos, lo que provoca que la resistencia en una zona interior, es decir en el volumen del grano, mantenga un valor alto,  $R_{alta}$ . Sin embargo, en la superficie se mantiene baja,  $R_{baja}$ . Por tanto, se consigue que después de un tiempo las fronteras de grano se conecten eléctricamente y la resistencia baja a  $R_{baja}$  y la conducción eléctrica no se realiza por todo el grano. Esto provoca que la corriente eléctrica circula en el interior del material y se mide la resistencia de la zona oxigenada que es baja observándose un escalonamiento en la entrada de  $O_2$  durante el proceso de oxigenación [según se ilustra en la fig. 4.14(a)]. La razón de este comportamiento es un cambio aparente en la resistencia en el material en el cual la superficie de los granos, al estar oxigenada, actúa como un cortocircuito, según puede verse en las figs. 4.7(a), (c) y (d) para YBCO así como las figs. 4.8(b), (d) y (f) en el GdBCO; esto también se observa en las figs. 4.10(a), 4.11(a) - (b), 4.12(a) - (b) y 4.13(a) - (b). A medida que pasa el tiempo ( $t \rightarrow \infty$ ), se reduce la región con  $R_{alta}$  en los granos de YBCO hasta que el material esté homogéneamente oxigenado (es decir, con cierto contenido de oxígeno  $\delta$  y una  $R_{baja}$ ). En el caso contrario [fig. 4.14(b)], cuando la difusión de salida se realiza para un cambio en  $P(O_2)$  de 1.0 a  $2 \times 10^{-4}$  atm, se tiene que los granos del material presentan una  $R_{baja}$  en todo su volumen, y su carácter es metálico debido a la formación de la

estructura ortorrómbica. Luego, se comienza a extraer oxígeno por la frontera de grano y se consigue una capa en la región superficial de cada grano con la resistencia  $R_{alta}$  (cuando en el interior del grano es  $R_{baja}$ ). Este proceso es lento y es controlado por la difusión. Así se tendrá una dependencia exponencial de  $R$  en función del tiempo cuando el oxígeno sale a  $P(O_2) = 2 \times 10^{-4}$  atm. De las figs. 4.11(a) - (b), puede verse que la entrada y salida de oxígeno por difusión es aparentemente un proceso “asimétrico”. En realidad, lo que ocurre es que sólo el proceso de salida de oxígeno refleja la realidad. En el proceso de entrada de oxígeno la medida de resistencia se encuentra falseada. Por otro lado, se conoce por algunos autores, entre ellos LaGraff *et al.* [16] y Merkle *et al.* [22], que en la difusión durante la salida del oxígeno puede haber linealidad que no satura en la dependencia de  $R$  en función del tiempo. A este proceso se le describe como una difusión de salida controlada por la barrera de superficie. Desde el punto de vista experimental, la linealidad en la difusión de salida del oxígeno, que es controlada por la superficie de los granos epitaxiales, se observa explícitamente en las figs. 4.13(a) - (b). La velocidad de la difusión de salida es directamente proporcional al cambio de concentración de portadores  $dR/dt$ , y algunos autores han sugerido que este proceso es térmicamente activado, con lo cual  $dR/dt = B_0 e^{-E_0/k_B T}$  siendo  $B_0$  un factor pre-exponencial y  $E_0$  la energía de activación [16]. En resumen, la resistencia total durante la difusión de entrada de oxígeno se comporta de una forma parecida a una red de resistencias en paralelo, de las fronteras de grano y del interior de los granos, mientras que la difusión de salida se describe mejor por un modelo de resistencias en serie [16]. La barrera superficial está intrínsecamente relacionada con el proceso de disociación de la molécula de oxígeno para la difusión de entrada de oxígeno al sólido y en caso contrario con la formación de la molécula a partir de oxígeno atómico cuando se realiza la difusión de salida.



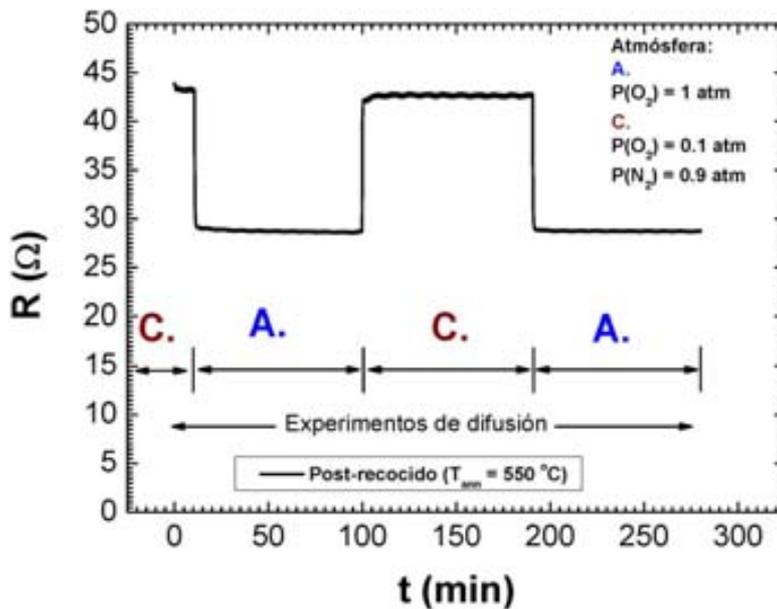


**Fig. 4.14.** Representación esquemática de la distribución inhomogénea de zonas de alta y baja resistividad de una lámina delgada epitaxial de YBCO cuando por ella circula una corriente eléctrica  $i$ . En este caso, los procesos de difusión química del oxígeno son controlados por la superficie en granos cuadrados con dimensiones laterales  $L \times L$  según el plano  $a$ - $b$  de la estructura del YBCO. El eje  $c$  es perpendicular al plano  $a$ - $b$ : (a) proceso de entrada del oxígeno; y (b) proceso de salida del oxígeno. Recuérdese que la difusión en este material es un problema bidimensional.

La cinética de incorporación o salida del oxígeno es un proceso importante en la mejora de las propiedades físicas de muchos materiales. En particular en los cupratos superconductores de tipo 1:2:3 donde los defectos involucran procesos de reacción y transporte. Según Merkle *et al.* [22] el proceso de equilibrar el contenido de oxígeno de una muestra no estequiométrica con cierta  $P(O_2)$  a elevada temperatura es un proceso que comprende varias etapas. En la superficie, el oxígeno molecular se transforma en ion oxígeno en la primera capa maciza del óxido. En este caso, la reacción involucra electrones, así como transferencia de iones. A continuación, la difusión química del oxígeno en el material macizo implica el movimiento de defectos iónicos y electrónicos (como vacancias de oxígeno y huecos) de manera que el oxígeno neutral total es transportado a través de toda la muestra. Si la reacción en la superficie es relativamente lenta comparada con la difusión química en el volumen, la concentración dentro de los cristales será casi homogénea. Por tanto, la reacción superficial controla el proceso de difusión y representa una barrera para el transporte de oxígeno. La reacción en la superficie es en sí misma una serie de reacciones múltiples tales como adsorción, transferencia de electrones, disociación de enlaces O-O y la incorporación de las especies de oxígeno atómico en las vacancias de oxígeno. En contraste, cuando la reacción superficial no es relevante, es la difusión química quien controla el transporte de oxígeno. La frontera de grano actúa como un canal de difusión rápido en el transporte de oxígeno. Estos tres

procesos de transporte son relevantes en la incorporación o liberación de oxígeno en los cupratos superconductores.

Para la muestra IV se le realizó una medida isotérmica de difusión en un post-recocido a  $550^{\circ}\text{C}$ . Para esto luego de haberse hecho las medidas de las figs. 4.13(a) - (c) se enfría con  $P(\text{O}_2) = 1.0 \text{ atm}$  hasta  $200^{\circ}\text{C}$  y se sube a  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta  $550^{\circ}\text{C}$ , manteniéndose la misma atmósfera por 1 hora a esa temperatura. Luego se cambia la atmósfera para medir la relajación isotérmica de la resistencia. La fig. 4.15 muestra que a esta temperatura la entrada y salida de  $\text{O}_2$  en el YBCO es simétrica para cambios de presiones parciales de  $0.1 \text{ atm}$  a  $1.0 \text{ atm}$  y viceversa. Los datos obtenidos sugieren que para  $450^{\circ}\text{C} \leq T \leq 550^{\circ}\text{C}$  se puede obtener los tiempos  $\tau_{\text{ab}}$  tanto de la entrada como salida de oxígeno. De la misma figura se observa que el equilibrio en la resistencia se alcanza muy rápido para los cambios en la presión parcial de  $\text{O}_2$  a  $550^{\circ}\text{C}$ . Por tanto, dichos tiempos sólo se podrán medir a temperaturas menores de  $550^{\circ}\text{C}$ . Recordemos que para estos cambios de presión parcial de  $\text{O}_2$  la estructura permanece siempre como ortorrómbica en dicho rango de temperaturas, como se puede interpretar a partir de la fig. 4.1.

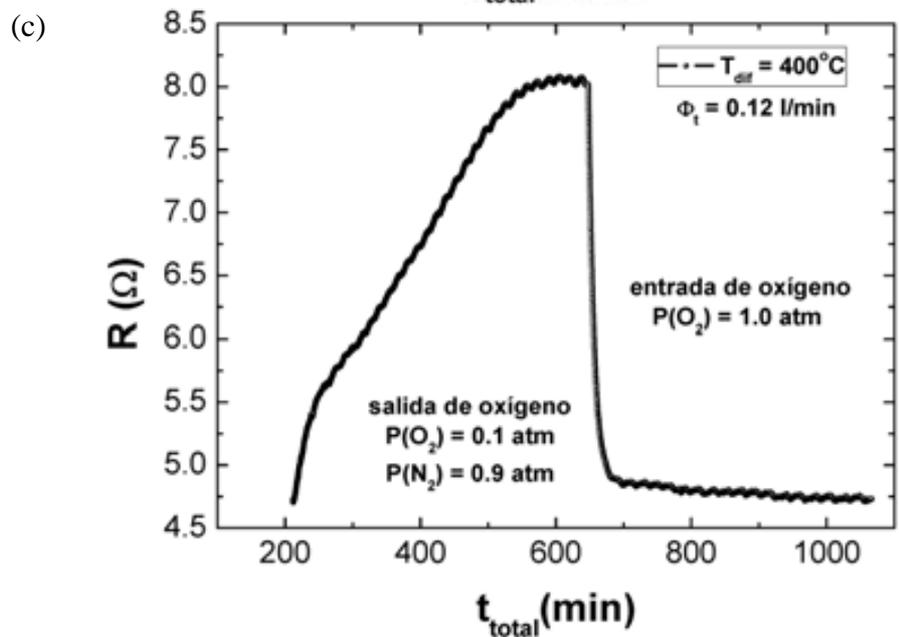
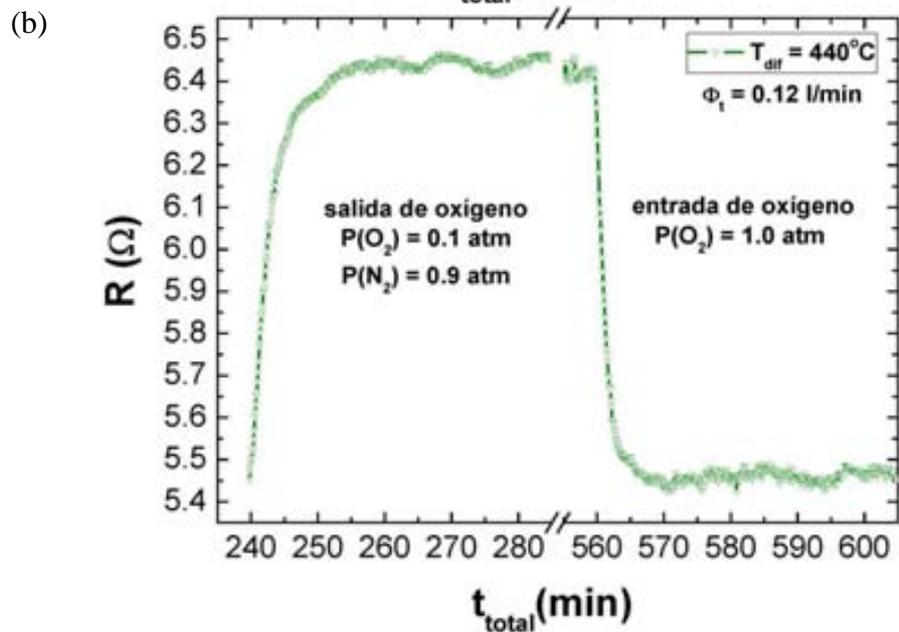
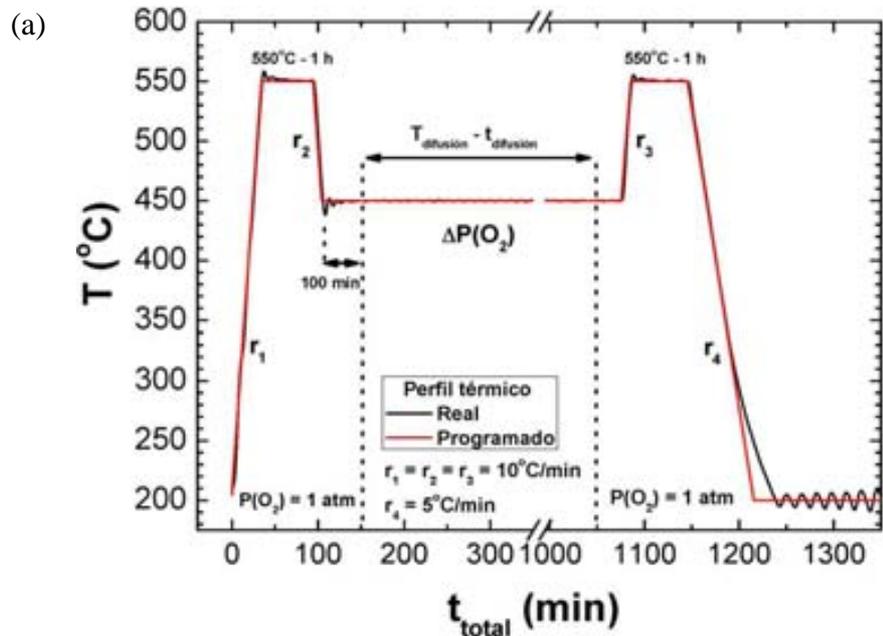


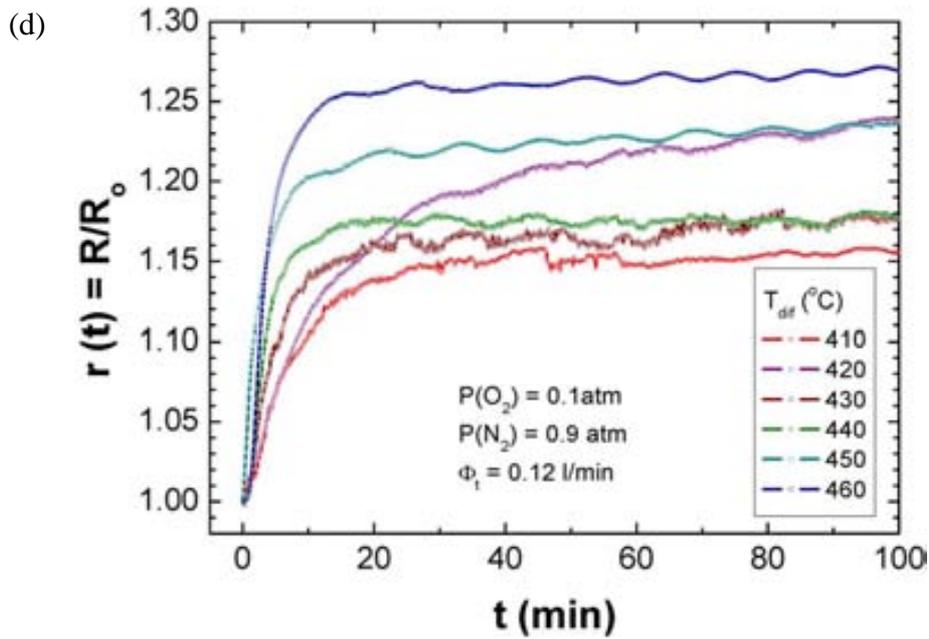
**Fig. 4.15.** Experimento de difusión isotérmica de relajación de la resistencia en un post-recocido para la muestra IV a la temperatura  $T_{\text{amb}} = 550^{\circ}\text{C}$  con  $\Delta T \leq \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ , aplicando un flujo constante de  $0.12 \text{ l}/\text{min}$ .

Una vez resuelto el problema de los contactos se procedió a medir la relajación isotérmica de la resistencia en experimentos de difusión con tratamientos de post-recocido con diferentes cambios de presión parcial de oxígeno y a diferentes temperaturas. Primero, se realizan los pasos previos de pirólisis, nucleación, crecimiento epitaxial, sinterización y oxigenación; no se aplica

corriente eléctrica para realizar las mediciones en una muestra superconductor con estado sobredopado. Segundo, desde temperatura ambiente hasta la temperatura de difusión se intenta medir los tiempos de relajación empleando el tratamiento de post-recocido. Vale la pena decir que se hicieron muchos intentos sin éxito ya que no fue posible obtener información sobre el proceso de difusión. Por último, para poder realizar experimentos de difusión se optó por no enfriar la muestra por debajo de 200°C una vez concluido el tratamiento térmico de crecimiento y oxigenación. Esto último fue lo que permitió que se pudieran realizar los experimentos. Entre cada medición de difusión a diferentes temperaturas, desde 200°C con 1.0 atm se aplicó el tratamiento de la fig. 4.16(a). Cuando se alcanza la temperatura de 550°C se deja la muestra durante 60 minutos para que se estabilice el contenido de oxígeno, ya que para el YBCO-TFA/LaAlO<sub>3</sub> esta es la temperatura óptima de oxigenación. Luego se lleva la muestra a la temperatura para realizar los experimentos de difusión y se espera de 45 a 100 min para estabilizar las oscilaciones térmicas. Luego que la temperatura se estabiliza se realizan los cambios de presión parcial de oxígeno con la duración necesaria para cada experimento (en el caso de fig. 4.16(a) se programa un tiempo de 970 min a temperatura constante); donde el flujo de la atmósfera  $\Phi$  es de N<sub>2</sub> y O<sub>2</sub> [ $\Phi(\text{N}_2 + \text{O}_2) = 0.12$  l/min] con una presión total  $P_t(\text{N}_2 + \text{O}_2) = 1.0$  atm. El último cambio de presión consiste en poner 1.0 atm de O<sub>2</sub> a la temperatura medición. Se va a la temperatura de 550°C en que la muestra permanece por 60 min para garantizar que se alcance buena homogeneidad en el contenido de oxígeno. Si se desea realizar otra medición se enfría hasta 200°C y se permanece a esta temperatura, luego se programa 1000 min para no dejar enfriar la muestra y continuar la próxima medición al día siguiente.

Ahora, en la muestra V se explicaran los resultados para el segundo tipo de experimento de difusión que se ha mencionado. Para poder realizar los experimentos de difusión a través de un post-recocido se empleó el tratamiento térmico que se ilustra en la fig. 4.16(a). Las curvas de resistencia isotérmicas para cambios de presiones parciales de O<sub>2</sub> son simétricas para el rango de temperaturas entre 410 y 460°C [como se ilustra en la fig. 4.16(b) a 440°C], lo cual indica que la difusión en volumen es el factor limitante. En cambio, a 400°C la entrada y salida de oxígeno es asimétrica, lo cual indica que la barrera superficial ya empieza a ser relevante [como ilustra la fig. 4.16(c)]. En el rango de temperaturas de entre 410 y 460°C, los ajustes lineales se hacen para los primeros 12 ó 15 minutos en un gráfico de  $\ln[(r(t) - r_f)/(1 - r_f)]$  vs.  $t$  ya que el equilibrio termodinámico se alcanza muy rápido, como se recoge en las curvas de la fig. 4.16(d). Los resultados se resumen en la tabla 4.2. Nótese que a la misma muestra se le realizaron varios experimentos de difusión, lo que hace interesante este tipo de medida. La razón es que con una muestra se puede sacar la información de forma iterativa en un amplio rango de temperaturas.





**Fig. 4.16.** (a) Tratamiento térmico de post-recocido para realizar experimentos de difusión: programado (línea roja) y real (línea negra). Experimentos de difusión isotérmico de relajación de la resistencia eléctrica para salida y entrada de oxígeno a la temperatura  $T_{dif}$  de: (b) 440, y; (c) 400°C; en este caso la difusión en volumen tiene una respuesta simétrica y asimétrica, respectivamente. (c) Resistencia normalizada  $r$  en función del tiempo  $t$  para la salida de  $O_2$  en experimentos de difusión para películas de YBCO-TFA con tratamientos de post-recocido. Para cada temperatura desde 410 hasta 460°C se tiene una  $R_0$  de 4.748, 4.888, 5.217, 5.481, 6.164 y 6.185  $\Omega$ , respectivamente.

**Tabla 4.2.** Resumen de los valores de tiempo de la salida de oxígeno para cada temperatura y  $P(O_2) = 0.1 \text{ atm}$  en películas obtenidas a partir de la solución de trifluoracetatos de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ .

muestra	V					
T(°C)	410	420	430	440	450	460
$\tau_{ab}$ (s)	473	639	398	210	176	196

Una comparación general entre películas de YBCO obtenidas por pulverización catódica (en inglés, “sputtering”, aunque el acrónimo que usaremos es PC) y epitaxia en fase líquida (en inglés “liquid phase epitaxy” y acrónimo LPE) así como en muestras másicas con dimensiones milimétricas de YBCO con elevada textura [23] (en inglés “YBCO melt textured growth by seed” y acrónimo MTG, cuya traducción es “crecimiento texturado a partir del fundido mediante el uso una

semilla”) aparece en la referencia 15. En la tabla 4.3 se resumen los datos extraídos de esa referencia. Las energías de activación de películas de YBCO obtenidas por LPE y pulverización catódica son de 1.09 y 1.10 eV, respectivamente; en cambio para MTG-YBCO macizo es de 0.73 eV.

**Tabla 4.3.** Resumen de los valores de tiempos de captación de oxígeno en función temperatura para películas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  con su eje  $c$  orientado según la referencia 15.

LPE-YBCO		Lámina MTG-YBCO		Pulverización catódica	
T (°C)	$\tau$ (s)	T (°C)	$\tau$ (s)	T (°C)	$\tau$ (s)
500	13479	500	1160	350	487
475	26583	450	1692	345	925
450	40257	400	4030	335	1251
425	82448	350	13479	325	1967

Una vez calculados los tiempos  $\tau_{ab}$  para las películas de YBCO-TFA, los datos se representan en la fig. 4.17. En la misma aparece el tiempo  $\tau_{ab}$  para los dos valores de presión parcial de  $\text{O}_2$  utilizado en los dos experimentos. Además, se grafican también los resultados obtenidos junto con los reportados en la literatura [15], los que aparecen resumidos en la tabla 4.3. A partir de la fórmula (10) con un ajuste lineal para una curva de  $\ln[\tau_{ab}]$  en función de  $1/T$ , obtenemos la energía de activación para los dos experimentos. Sus valores son 0.04 y 1.09 eV para  $P(\text{O}_2) = 2 \times 10^{-4}$  y 0.1 atm, respectivamente; lo cual muestra que los procesos de difusión de oxígeno son fuertemente dependientes de  $P(\text{O}_2)$ .

Del coeficiente de difusión químico  $D_{ab}$  previamente determinado para YBCO [14, 24] se determina la dimensión lateral  $L$  promedio de los granos en las películas de YBCO-TFA. Para las películas obtenidas a partir de  $\tau_{ab}(410^\circ\text{C}) = 473$  s y considerando que  $D_{ab}(410^\circ\text{C}) = 2 \times 10^{-13}$   $\text{cm}^2/\text{s}$ , así como la fórmula (7), se puede estimar la longitud lateral media de grano  $L$ . En las películas de YBCO-TFA obtenidas por CSD-MOD se tiene que  $L \approx 0.4$   $\mu\text{m}$ . Para asegurar que el error cometido sea menor del 1 % cuando se emplea la aproximación del primer término de la serie (4) hay que comprobar que los ajustes lineales se realizaron en tiempos de  $t$  mayores que  $t^*$  [esto garantiza que la aproximación (5) sea válida]. Empleando la fórmula  $t^* = 0.044 L^2/D_{ab}$  y el valor estimado  $L \approx 0.4$   $\mu\text{m}$  con  $D_{ab}(410^\circ\text{C}) = 2 \times 10^{-13}$   $\text{cm}^2/\text{s}$  se encuentra que  $t^* \approx 5.9$  min. Recuérdese que los tiempos de ajuste son superiores a 12 min para los dos tipos de experimentos.

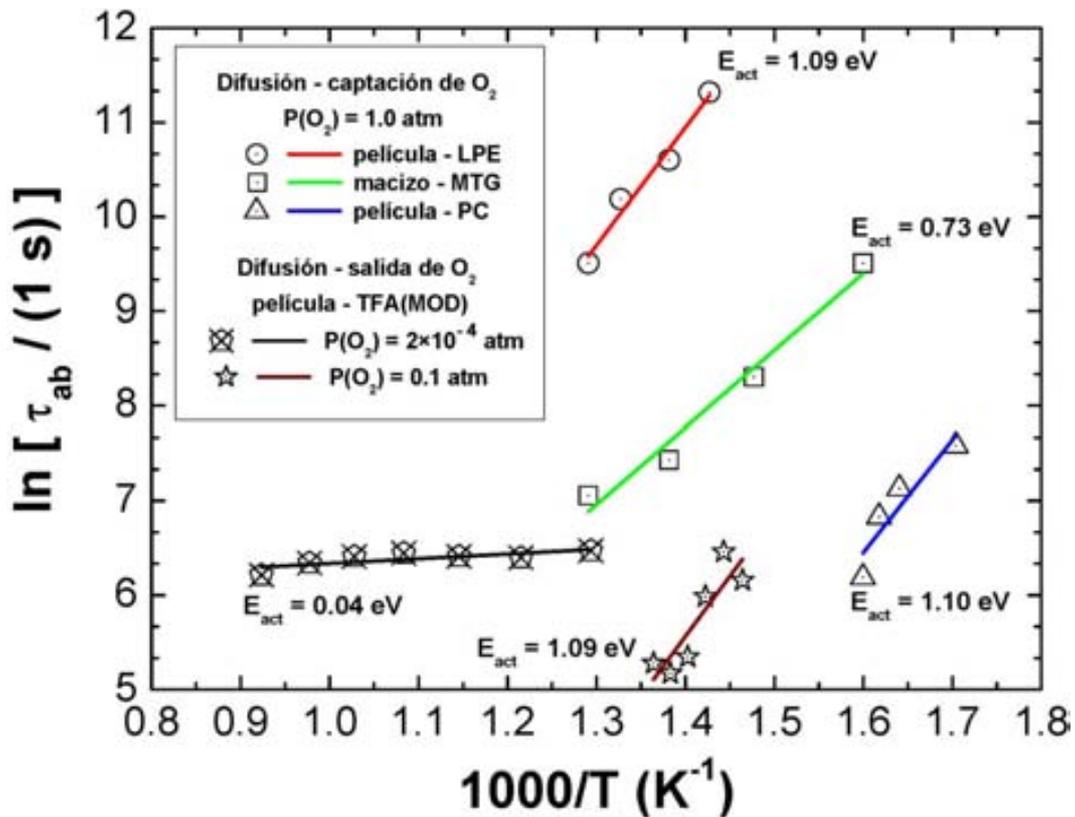


Fig. 4.17. Dependencia de  $\ln[\tau_{ab}]$  en función del  $1/T$  para películas YBCO obtenidas por CSD-TFA, LPE y PC y su comparación con láminas macizas MTG [15].

Por último, a partir de imágenes de SEM de alta resolución en películas de YBCO-TFA muestran que la longitud lateral media de grano monocristalino  $L$  es del orden del estimado (esto es,  $L \approx 0.4 \mu\text{m}$ ) según se puede observar en un trabajo reciente del grupo de investigación [25]. En la literatura las dimensiones de la longitud lateral media de grano  $L$  reportadas para películas de YBCO crecidas por epitaxia en fase líquida [15] y pulverización catódica [14] son de 220 y  $0.2 \mu\text{m}$ , respectivamente. Mientras que para láminas másicas de MTG-YBCO se reporta un  $L$  entre  $10^3$  y  $10^4 \mu\text{m}$ , en este caso se dificulta la determinación exacta de un  $L$  efectivo por la presencia de defectos macroscópicos (grietas, huecos, etc.) y microscópicos (dislocaciones, fallas de apilamiento, entre otros) que permite la difusión en volumen del oxígeno. En resumen, nuestro valor  $L$  estimado se encuentra más cercano al valor estimado en películas de YBCO obtenidas por pulverización catódica que por LPE. Adicionalmente, valores comparables para dimensiones laterales de tamaños de granos  $L$  en YBCO han sido publicado por Grader *et al.* [10] y Krauns *et al.* [13] de  $0.4$  y  $0.1 - 0.5 \mu\text{m}$ , respectivamente.

#### § 4.6 Conclusiones del capítulo.

A partir de medidas in-situ de resistencia eléctrica en función del tiempo de procesado en películas de  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (con RE = Y, Gd) se llegó a las siguientes conclusiones:

- (a) Las mediciones de resistencia eléctrica in-situ permitieron evaluar y obtener información sobre la cinética de los procesos de crecimiento y oxigenación en películas de  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  obtenidas a partir de distintas soluciones metal-orgánicas (YBCO-TFA con y sin aditivo de Ag-TFA, YBCO con bajo contenido en flúor; y GdBCO-TFA) depositadas sobre sustratos de  $\text{LaAlO}_3$  y  $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2/\text{YSZ}$ . En estos casos, después de la etapa de oxigenación a  $P(\text{O}_2)$  de  $2 \times 10^{-4}$  atm las películas presentan comportamiento semiconductor. Los valores de contenido de oxígeno  $7-\delta$  son cercanos a los que se obtienen en condiciones de equilibrio termodinámico. Sin embargo, si el proceso de oxigenación se hace a  $P(\text{O}_2) = 1.0$  atm los valores de la resistencia eléctrica que se obtienen son típicos de un comportamiento metálico.
- (b) Las películas  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  con diferentes porosidades obtenidas a partir de distintos precursores (con RE = Y, Gd; aditivo de Ag; TFA ó LFS) depositadas sobre diferentes sustratos ( $\text{LaAlO}_3$ ;  $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2/\text{YSZ}$ ) mostraron una evolución similar de la resistencia medida in-situ en función del tiempo total de procesado térmico. En particular, la curva  $R(t)$  muestra un doble escalón y revela que el proceso de oxigenación ocurre rápidamente cuando la presión parcial de oxígeno  $P(\text{O}_2)$  cambia de  $2 \times 10^{-4}$  a 1.0 atm. Esto se observa para temperaturas  $T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}}$  entre 400 y 810°C, lo que impide analizar el proceso de difusión en volumen.
- (c) No se observaron diferencias apreciables en el proceso de oxigenación para películas de YBCO/ $\text{LaAlO}_3$  con grosores de 250 nm y 1.2  $\mu\text{m}$ , respectivamente.
- (d) Las curvas  $R(t)$  en ciertos rangos de temperatura y cambios de presión  $P(\text{O}_2)$  indican que se activa una barrera superficial a bajas temperaturas que limita el mecanismo de difusión en volumen de la película de YBCO. La dependencia lineal que muestra la curva  $R(t)$  denota la presencia de dicha barrera.
- (e) La dependencia  $R(t)$  para las películas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  es asimétrica para cambios de  $P(\text{O}_2)$  de  $2 \times 10^{-4}$  y 1.0 atm, y viceversa. Es decir, es distinta para los procesos de entrada y salida

de oxígeno. Para la salida del oxígeno el mecanismo de difusión es en volumen mientras que para la entrada, además de la difusión en volumen, se tiene una oxigenación más rápida en las fronteras de grano y cuando la corriente percola a través de ellas la resistencia medida baja más rápidamente.

- (f) Para muestras completamente oxigenadas de la fase ortorrómbica del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta'}$  (esto es, con  $7-\delta' \rightarrow 7$ ), los cambios de presión  $P(\text{O}_2)$  de 1.0 atm a 0.1 atm y viceversa, confirman la existencia de la barrera superficial que limita el transporte del oxígeno por difusión en volumen para temperaturas de difusión  $T_{\text{dif}}$  menores que  $410^\circ\text{C}$ . Esto se observa en las curvas  $R(t)$  tanto para la entrada como para la salida de oxígeno. En cambio, para temperaturas  $410^\circ\text{C} \leq T_{\text{dif}} \leq 550^\circ\text{C}$  la difusión es en volumen (lo que se manifiesta en que las curvas relajación de la resistencia eléctrica son simétricas).
- (g) A partir del modelo de difusión en volumen y considerando la activación se obtuvo que en películas epitaxiales de YBCO-TFA:
- la energía de activación  $E_{\text{act}}$  para la salida de oxígeno alcanza valores de 0.04 y 1.09 eV cuando la presión  $P(\text{O}_2)$  cambia de 1.0 atm a  $2 \times 10^{-4}$  atm y de 1.0 atm a 0.1 atm, respectivamente. En este último caso, la  $E_{\text{act}} = 1.09$  eV posee el mismo valor que el obtenido para películas de YBCO crecidas por epitaxia en fase líquida y pulverización catódica cuando se mide con una  $P(\text{O}_2)$  parecida. Ésta fuerte dependencia de  $E_{\text{act}}$  con la  $P(\text{O}_2)$  es un exponente de la modificación del proceso de difusión de oxígeno en las cadenas de la estructura de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  según el grado de ocupación que tienen;
  - los tiempos característicos  $\tau_{\text{ab}}$  medidos para la relajación de la difusión fueron similares a los reportados para películas de YBCO obtenidas por pulverización catódica;
  - el valor estimado para la dimensión media lateral  $L$  de los granos fue de  $0.4 \mu\text{m}$  (que es el doble del determinado en películas de YBCO obtenidas por pulverización catódica); este valor es razonable teniendo en cuenta la microestructura que muestran las películas de YBCO.

## Referencias bibliográficas.

- [1] Jun-ichi Shimoyama, Shigeru Horii, Kenji Otzsch, Kohji Kishio, How to optimize critical current performance of RE123 materials by controlling oxygen content, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 689 (2002) 265.
- [2] Jinhua Ye, Keikichi Nakamura, Quantitative structure analyses of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin films: determination of oxygen content from X-ray-diffraction patterns, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 7554-7564.
- [3] Keikichi Nakamura, Jinhua Ye, Akira Ishii, Oxygen potential control in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin films, *Physica C* 213 (1993) 1-13.
- [4] I. Van Driessche, J. Feys, S.C. Hopkins, P. Lommens, X. Granados, B. A. Glowacki, S. Ricart, B. Holzapfel, M. Vilardell, A. Kirchner, M. Bäcker, Chemical solution deposition using ink-jet printing for YBCO coated conductors, *Supercond. Sci. Technol.* 25 (2012) 065017.
- [5] S.J. Rothman, J.L. Routbort, U. Welp, J.E. Baker, Anisotropy of oxygen tracer diffusion in single-crystal  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , *Phys. Rev. B* 44 (1991) 2326-2333.
- [6] L.H. Jin, Y.F. Lu, W.W. Yan, Z.M. Yu, Y. Wang, C.S. Li, Fabrication of  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  films by TFA-MOD process, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 3353-3356.
- [7] S. Lee, N. Chikumoto, T. Yokoyama, T. Machi, K. Nakao, K. Tanabe, Development of in-plume pulsed laser deposition of high- $I_c$  GdBCO films for coated conductors, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 19 (2009) 3192-3195.
- [8] J. W. Lee, G. M. Shin, S. H. Moon, S. I. Yoo, High- $J_c$   $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  films fabricated by the metal-organic deposition process, *Physica C* 470 (2010) 1253-1256.
- [9] G. Kim, A. R. Jeong, W. Jo, D. Y. Park, H. Cheong, G. M. Shin, S. I. Yoo, Optimal growth conditions for  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  thin-film coated conductors characterized by polarized Raman scattering spectroscopy, *Physica C* 470 (2010) 1021.

- [10] G. Sageev Grader, P. K. Gallagher, J. Thomson, M. Gurvitch, Rates of change in high temperature electrical resistivity and oxygen diffusion coefficient in  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_x$ , *Appl. Phys. A* 45 (1988) 179-183.
- [11] K. Yamamoto, B.M. Lairson, J.C. Bravman, T.H. Geballe, Oxidation kinetics of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  thin films in the presence of atomic oxygen and molecular oxygen by in-situ resistivity measurements, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 7189.
- [12] S.H. Lee, S.C. Bae, J.K. Ku, H.J. Shin, Oxygen diffusion in epitaxial  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  thin films, *Phys. Rev. B* 46 (1992) 9142.
- [13] Ch. Krauns, H.U. Krebs, Comparison of the oxygen diffusion in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  bulk materials and thin films, *Z. Phys. B* 92 (1993) 43-46.
- [14] S. Kittelberger, O.M. Stoll, R.P. Huebener, Oxygen diffusion in thin  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  films studied from isothermal electric resistivity measurements, *Supercond. Sci. Technol.* 11 (1998) 744-750.
- [15] H. Zhang, X. Yao, X.H. Zeng, Oxygen in-diffusion in LPE thick films of YBCO by electrical resistance relaxation, *Phys. Status Solidi A* 201 (2004) 2305-2311.
- [16] John R. LaGraff, David A. Payne, Chemical diffusion of oxygen in single-crystal and polycrystalline  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  determined by electrical-resistance measurements, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 3380-3391.
- [17] K. Conder, E. Kaldis, M. Maciejewski, K.A. Müller, E.F. Steigmeier, Oxygen isotope exchange kinetics and site-selective oxygen substitution in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3^{18}\text{O}_{7-x}$ , *Physica C* 210 (1993) 282-288.
- [18] K.N. Tu, N.C. Yeh, S.I. Park, C.C. Tsuei, Diffusion of oxygen in superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ceramic oxides, *Phys. Rev. B* 39 (1989) 304-314.
- [19] John R. LaGraff, David A. Payne, Concentration-dependent oxygen diffusivity in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . I. Argon annealing studies, *Physica C* 212 (1993) 470-477.

- [20] John R. LaGraff, David A. Payne, Concentration-dependent oxygen diffusivity in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . II. Oxygen partial pressure studies, *Physica C* 212 (1993) 478-486.
- [21] John R. LaGraff, David A. Payne, Concentration-dependent oxygen diffusivity in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$ . III. Diffusion mechanisms, *Physica C* 212 (1993) 487-496.
- [22] R. Merkle, J. Maier, How is oxygen incorporated into oxides? A comprehensive kinetic study of a simple solid-state reaction with  $\text{SrTiO}_3$  as a model material, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 3874-3894.
- [23] H. Zhang, H. Ye, K. Du, X.Y. Huang, Z.H. Wang, Electrical resistance relaxation and oxygen diffusion in melt-texture grown YBCO bulk post-annealed at high temperature, *Supercond. Sci. Technol.* 15 (2012) 1268-1274.
- [24] Kazimierz Conder, Oxygen diffusion in the superconductors of the YBaCuO family: isotope exchange measurements and models, *Mater. Sci. Eng. Report*, R32 (2001) 41-102.
- [25] X. Obradors, F. Martínez-Julián, K. Zalamova, V.R. Vlad, A. Pomar, A. Palau, A. Llordés, H. Chen, M. Coll, S. Ricart, N. Mestres, X. Granados, T. Puig, M. Rikel, Nucleation and mesostrain influence on percolating critical currents of solution derived  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  superconducting thin films, *Physica C* 482 (2012) 58-67.



## Capítulo 5 Optimización de la densidad de corriente crítica en películas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ crecidas sobre sustratos (001) $\text{LaAlO}_3$ .

El presente capítulo trata sobre la optimización de la densidad de corriente crítica  $J_c$  mediante el proceso de oxigenación en películas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  crecidas sobre sustratos (001) de  $\text{LaAlO}_3$ . El objetivo de este trabajo ha sido incrementar la densidad de corriente crítica de las capas de YBCO preparadas a partir de soluciones de los trifluoroacetatos (TFA). Se parte de una solución metal-orgánica de YBCO-TFA que posee la formulación correcta de una composición molar estequiométrica de los elementos Y, Cu, y Ba en la relación 1:2:3. Partimos también de que el proceso de pirólisis, que ha sido estudiado previamente en otras tesis doctorales, ya produce una correcta descomposición de los componentes orgánicos dando lugar a la formación de películas nanocristalinas con características superficiales similares a las que se ilustran en la fig. 2.1(a). Para garantizar una correcta sistematicidad en los resultados se utilizó una misma solución en este estudio. Se obtuvieron capas pirolizadas sobre sustratos monocristalinos de  $\text{LaAlO}_3$ , que con posterioridad fueron procesados modificándose diferentes parámetros que intervienen en el proceso de síntesis con el objetivo de evaluar su influencia en las propiedades superconductoras tales como  $T_c$  y  $J_c$  (con énfasis en ésta última).

A continuación se describen los dos tratamientos térmicos empleados, en los cuales se modifica la forma de realizar el proceso de oxigenación. Se denominará *tratamiento o procesado térmico 1* [que en lo adelante lo designaremos por las siglas PT-1] al que se ilustra en la fig. 5.1(a). Es importante decir que éste es el proceso térmico que ha sido empleado con buenos resultados por el grupo de superconductividad del ICMAB desde hace varios años. En este caso, el oxígeno con  $P(\text{O}_2) = 1.0 \text{ atm}$  se comienza a suministrar a la temperatura  $T_{\text{ox}} = 600^\circ\text{C}$ ; a seguidas se introduce una rampa lenta de enfriamiento con una tasa de  $1.3^\circ\text{C}/\text{min}$  desde  $600$  hasta  $450^\circ\text{C}$  (señalada en la figura como  $r_3$ ) para luego recocer a  $T_{\text{ann}} = 450^\circ\text{C}$  durante un tiempo  $t_{\text{ann}}$  de 210 min. Por tanto, durante el enfriamiento con la rampa  $r_3$  continúa entrando oxígeno al material, e inclusive el  $\text{O}_2$  puede también incorporarse durante el recocido a la temperatura  $T_{\text{ann}}$  por  $t_{\text{ann}}$  o hasta en la última rampa  $r_4$ . No obstante, con el objetivo de investigar cómo se comportan las propiedades físicas para películas oxigenadas con  $P(\text{O}_2) = 1.0 \text{ atm}$  a la temperatura de recocido  $T_{\text{ann}}$  (tanto a alta temperatura como a baja; esto es, en el rango entre  $810$  y  $200^\circ\text{C}$ ) se modificó el procesado térmico para facilitar la comparación de muestras entre sí. En tal sentido se definió la temperatura de oxigenación  $T_{\text{ox}}$

como aquella a la que se promueve la entrada del  $O_2$  con  $P(O_2) = 1.0$  atm en la estructura tetragonal de YBCO para inducir la transformación ortorrómbica en la fase superconductor. Por tanto, se impuso que la entrada de  $O_2$  a la estructura cristalina de YBCO sea durante un proceso isotérmico el cual tiene lugar a la temperatura de recocido  $T_{ann}$  durante el tiempo  $t_{ann}$  (es decir,  $T_{ox} = T_{ann}$ , según ya se vio en el capítulo 4). Además, se igualó la tasa de enfriamiento en todas las rampas, esto es  $r_2 = r_3 = r_4 = 2.5^\circ C/min$ . El tratamiento aparece representado en la fig. 5.1(b) y en adelante lo referiremos como *tratamiento o procesado térmico 2* [que se designará por las siglas PT-2].

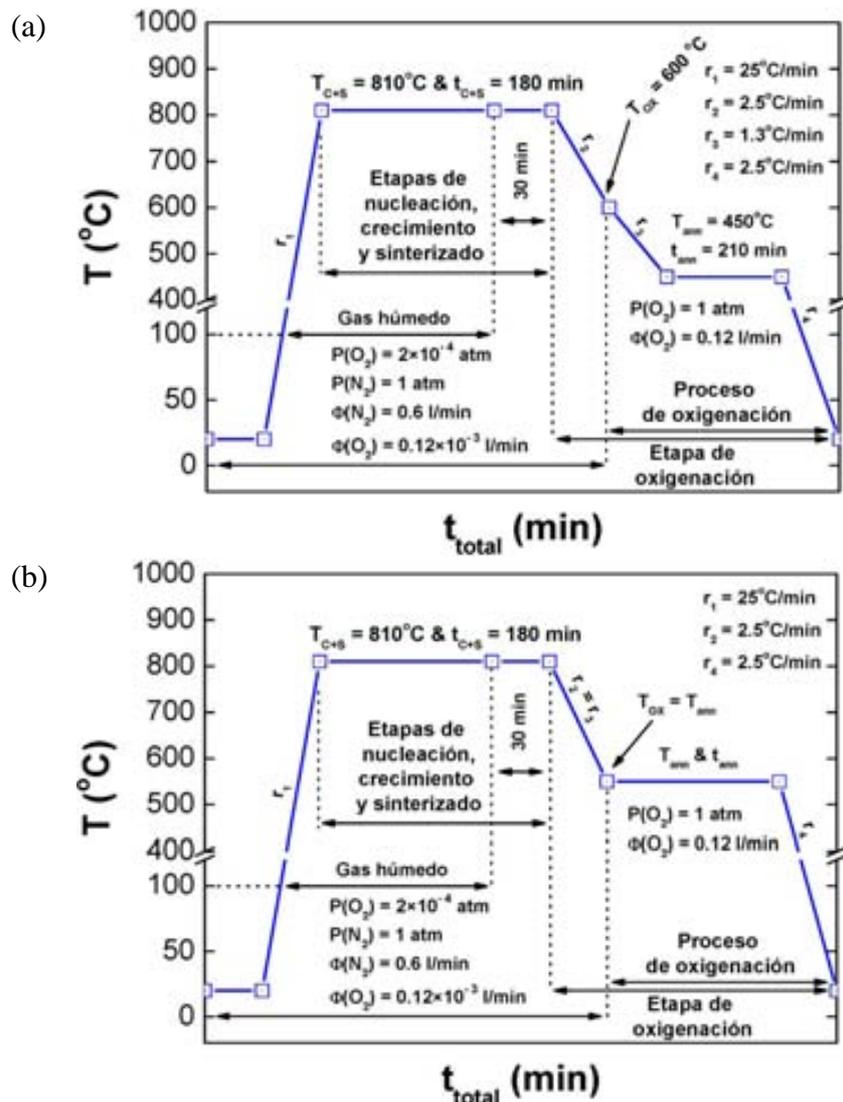


Fig. 5.1. (a) Tratamiento o procesado térmico estándar empleado con buenos resultados por el grupo de investigación del ICMAB desde hace varios años para la obtención de películas de YBCO. El mismo es denominado en este trabajo como procesado térmico 1 ó por las siglas PT-1. (b) Tratamiento térmico modificado, denominado como procesado térmico 2 ó PT-2.

Para obtener altas densidades de corriente crítica en el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  es necesario que las películas de YBCO crezcan epitaxiales sobre el sustrato monocristalino de  $\text{LaAlO}_3$ , esto es, que para todas las celdas cristalinas ortorrómbicas el eje  $a$  esté orientado con el eje  $a$  y el eje  $c$  con eje  $c$ . Esto se debe a que los pares de Cooper son destruidos por el desorden existente en las fronteras de grano. Por tanto, es necesario minimizar al máximo el crecimiento de granos con nucleación  $a$ - $b$ , las cuales generarían fronteras de grano de  $90^\circ$ . En la literatura se conoce que para maximizar  $J_c$  es necesario que los ángulos entre fronteras de granos sean  $\theta < 5^\circ$ , según se puede ver para bicristales en las figs. 1.5(a) y (b). Esto último se explica porque altos  $\theta$  en las fronteras de granos acentúan el carácter de juntas de Josephson de la región intergranular, lo que reduce considerablemente el valor de  $J_c$  [1]. Para películas de YBCO obtenidas a través de distintos métodos de crecimiento y depositadas sobre varios tipos de sustratos se reportan valores de  $J_c$  a 77 K entre 4.3 y 6.6  $\text{MA/cm}^2$  [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9].

Según Tallon *et al.* para maximizar la  $J_c$ , el material superconductor debe estar en estado de sobre-dopaje [10]. En la fig. 5.2(a) se reporta el diagrama de fase de temperatura de transición en función de la concentración de huecos  $p$  en los planos  $\text{CuO}_2$  para los cupratos superconductores de alta temperatura [10]. Del mismo tenemos que para el rango de  $0 \leq p \leq 0.035$  el material se encuentra en estado antiferromagnético (AF) por debajo de la temperatura de Néel  $T_N(p)$ , donde para  $p = 0$  se tiene un aislante de tipo Mott-Hubbard AF. Luego hay una región a baja temperatura delimitada por  $T_g(p)$  que corresponde a una fase vítrea de espines que inclusive persiste en la región de estado superconductor. Por tanto, el estado superconductor se encuentra delimitado por la curva de  $T_c(p)$  donde  $p$  toma valores desde 0.05 hasta 0.27. De las figs. 5.2(a) y (b) se sabe que cuando  $0 \leq p < 0.05$  la estructura cristalina de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  es tetragonal mientras que para  $0.05 \leq p \leq 0.27$  la estructura es ortorrómbica. Por otro lado, la ecuación que relaciona la temperatura crítica  $T_c$  en función de la concentración de huecos  $p$  es la siguiente:

$$T_c/T_{c,\text{máx}} = 1 - 82.6 \times (p - 0.16)^2 \quad (1)$$

donde  $T_{c,\text{máx}}$  es la temperatura crítica máxima que puede alcanzar el material en cuestión. Esta dependencia empírica, que responde a una ley parabólica, es obedecida por todos los superconductores de alta temperatura [11]. Téngase en cuenta que la energía del pseudo-gap  $E_g(p)$  que está intrínsecamente relacionada con el estado superconductor varía linealmente con la temperatura. Cuando  $E_g(p \approx 0.19) = 0$  eV hay un máximo en la energía de condensación  $U_o$ , la cual es proporcional a  $J_c$  (que varía con  $U_o \times \xi_{ab}$ ). La fig. 5.2(b) ilustra que el estado de dopaje óptimo para maximizar  $T_c$  se encuentra en  $p = 0.16$ . Es importante notar que el valor máximo en  $J_c$  está desplazado hacia el estado de sobre-dopaje, es decir, éste está localizado en  $p \approx 0.19$ ; para el mismo

se tiene una reducción en  $T_c$  de  $\sim 7\%$ . Esto último se ilustra también en la fig. 5.2(b). Es importante también decir que en el estado de bajo-dopaje, los valores de  $J_c$  y  $T_c$  aumentan cuando  $p$  aumenta hacia 0.16. Por otro lado, para valores de  $p$  desde 0.16 a 0.19 se encuentra que la  $T_c$  se reduce y  $J_c$  continúa aumentando, estando el sistema en el estado de sobre-dopaje hasta que se alcanza el máximo valor de  $J_c$  ( $p \approx 0.19$ ). Sin embargo, los valores de  $J_c$  y  $T_c$  disminuirán a medida que  $p$  aumenta por encima del valor umbral de 0.19. En la literatura el valor máximo de  $p$  que el YBCO ha alcanzado es  $\approx 0.173$ , esto significa que el material no alcanza el máximo de  $J_c$  ( $p \approx 0.19$ ) a menos que en la estructura cristalina se sustituya parte de Ytrio por Calcio [12]. En este caso, el estado sobre-dopado de tipo  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  puede alcanzar un  $p$  de hasta 0.231 en los planos de  $CuO_2$  de la estructura cristalina ortorrómbica [13]. En este caso, sin embargo,  $T_{co,m\acute{a}x}$  disminuye y  $J_c$  acaba siendo menor.

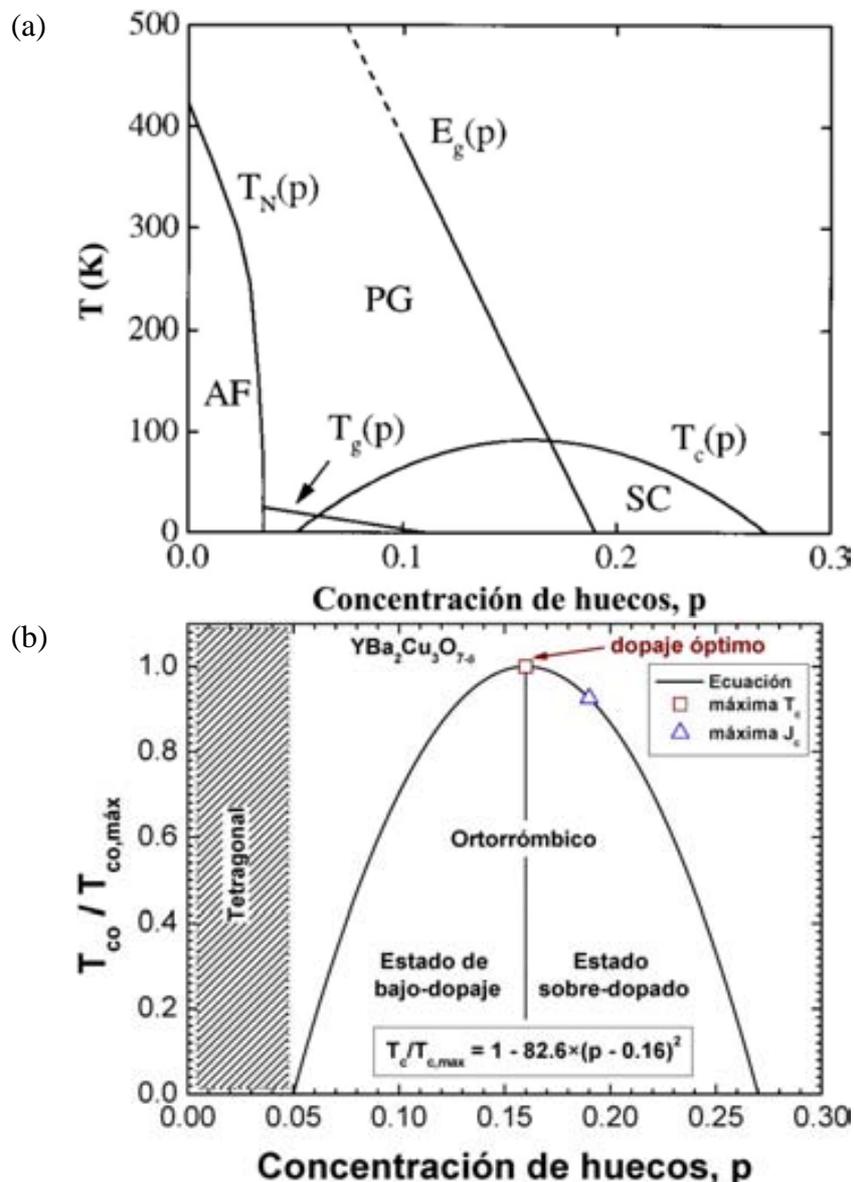


Fig. 5.2. (a) Representación esquemática del diagrama de temperatura en función de la concentración de huecos  $p$  en los planos  $CuO_2$  para los

cupratos superconductores de alta temperatura. En el mismo se muestran las regiones con los distintos estados: antiferromagnético (AF); de fase vítrea de espines, y; superconductor. (b) Representación de la región superconductor para el YBCO con  $T_{co,m\acute{a}x} = 92.5$  K; en la misma se señalan los estados de dopaje en función de  $p$ : bajo-dopaje, óptimo y sobre-dopaje.

En la literatura hay cierta controversia en el valor máximo de  $T_{co}$  que puede alcanzar el sistema YBCO. Según se ha reportado el valor máximo de  $T_{co}$  para cintas [14] y monocristales [15] de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  en estado de dopaje óptimo es de 94.0 y 94.3 K, respectivamente. Sin embargo, en muestras macizas policristalinas de YBCO obtenidas en condiciones en equilibrio termodinámico, el máximo que se alcanza para  $T_{co}$  es de 92.5 K [16]. Teniendo en cuenta que el valor de  $T_{co}$  depende del método de preparación del material y guarda una cierta relación con la microestructura, en la presente tesis se tomará un valor de referencia,  $T_{co}(p = 0.16) = 92.5$  K, valor que se aproxima a los mayores valores jamás observados por el grupo al crecer películas a partir de soluciones químicas de TFA.

En la literatura se discute sobre la necesidad de optimizar las condiciones de recocido durante la síntesis de películas de YBCO, sin embargo, raramente se dan detalles experimentales al respecto. Por tanto, no queda otra opción que hacer un estudio extensivo de las condiciones óptimas de los distintos procesos: pirólisis, nucleación, crecimiento, sinterizado y oxigenación. Para investigar la etapa de oxigenación hasta lograr un proceso óptimo es necesario sintonizar la temperatura de oxigenación y la de recocido, es decir,  $T_{ox}$  y  $T_{ann}$ . El recocido se ha realizado durante un tiempo  $t_{ann}$  fijo a una presión parcial  $P(O_2) = 1.0$  atm. Como sugieren Mori *et al.* el tiempo de recocido  $t_{ann}$  debe ser lo suficientemente prolongado para que el  $O_2$  (g) se incorpore por difusión química a la estructura cristalina del YBCO [9]. Con este fin, es necesario conocer previamente el tiempo de difusión que se requiere para maximizar  $J_c$ , incluso a expensas de reducir  $T_c$  en las películas de YBCO, debido a que se consiga un contenido de oxígeno de un estado de sobre-dopaje con  $6.95 < 7 - \delta < 7.00$ . En este capítulo se ha investigado como establecer un procedimiento para optimizar la densidad de corriente crítica de capas de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  crecidas sobre sustratos (001)  $LaAlO_3$  mediante el proceso de oxigenación.

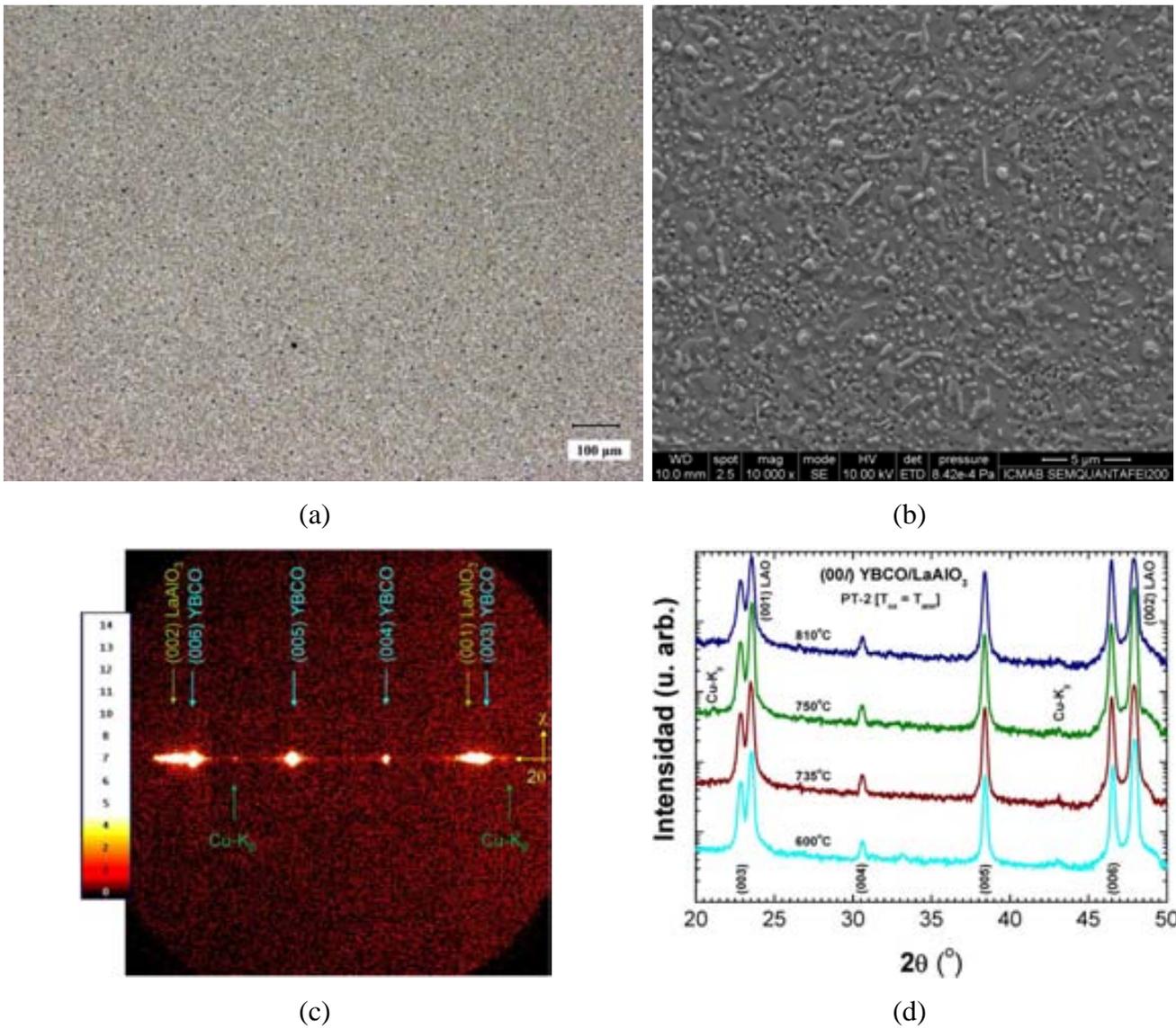
## § 5.1 Evolución de las propiedades físicas en películas de YBCO-TFA: proceso de oxigenación mediante la modificación del tratamiento térmico. Caracterización superficial, estructural y magnética.

En el presente epígrafe se analiza el comportamiento de dos propiedades físicas que caracterizan al estado superconductor, la densidad de corriente crítica  $J_c$  y la temperatura crítica  $T_c$ , en muestras de YBCO cuando se modifica la temperatura  $T_{ox} = T_{ann}$  a la que se realiza el proceso de oxigenación. Con este fin, las películas recién pirolizadas se someten al procesamiento térmico 2, el cual se ilustra en la fig. 5.1(b). Las capas fueron obtenidas a partir de la solución de YBCO-TFA. Las etapas de nucleación, crecimiento y sinterización tienen lugar a la temperatura  $T_{C+S} = 810^\circ\text{C}$  durante  $t_{C+S} = 180$  min. Con el objetivo de que la película de YBCO presente el estado de sobre-dopaje y se pueda por tanto maximizar  $J_c$  el parámetro de procesamiento que se varía es  $T_{ox} = T_{ann}$  entre  $200$  y  $810^\circ\text{C}$  y se deja fijo  $t_{ann} = 210$  min (esto es, se varía la temperatura a la cual se realiza el proceso isotérmico de oxigenación a  $P(\text{O}_2) = 1.0$  atm en el material). Las temperaturas  $T_{ox} = T_{ann}$  utilizadas fueron:  $200, 300, 350, 450, 500, 550, 600, 735, 750$  y  $810^\circ\text{C}$ . Por su parte, las rampas empleadas fueron:  $r_1 = 25^\circ\text{C}/\text{min}$  y  $r_2 = r_3 = r_4 = 2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ . Además del conjunto de muestras anteriormente mencionadas, se realizaron dos capas más siguiendo: (a) el procesamiento térmico 1 [representado en la fig. 5.1(a)], y; (b) procesamiento térmico 2 con  $T_{ox} = T_{ann} = 600^\circ\text{C}$ ;  $t_{ann} = 210$  min y enfriamiento lento con  $r_4 = 1.3^\circ\text{C}/\text{min}$ .

En la fig. 5.3(a) se muestra una imagen óptica de la superficie característica que presentan todas las muestras sintetizadas después de las etapas de nucleación, crecimiento, sinterización y oxigenación. De la inspección de esta imagen óptica se aprecia la presencia de precipitados en la superficie de la capa. Esto se corroborara también mediante la imagen SEM de electrones secundarios de la fig. 5.3(b); en la misma se observan algunos crecimientos de granos *a-b* en la superficie (que se caracterizan por su morfología de granos alargados). Hay además otros granos en la superficie que son precipitados de forma más redondeada que son de CuO. Sin embargo, los patrones de difracción de imágenes GADDS en función de  $2\theta$ , que se muestra en la fig. 5.3(c) para la muestra obtenida a  $T_{ox} = T_{ann} = 810^\circ\text{C}$ , indican que las capas son epitaxiales. Nótese que en las reflexiones  $(00\ell)$  correspondientes a la fase YBCO las imágenes GADDS no muestran anillos de Debye ni tampoco la presencia de fase secundaria alguna en el volumen interior de la capa. Esto mismo se ha observado para todas las muestras sintetizadas con  $T_{ox} = T_{ann} \geq 200^\circ\text{C}$ . La fig. 5.3(d) muestra los patrones de difracción integrados en  $\chi$  a partir de imágenes GADDS en función de  $2\theta$  para las muestras que aparecen en la tabla 5.1 obtenidas con  $T_{ox} = T_{ann}$  de  $600, 735, 750$  y  $810^\circ\text{C}$  (con PT-2). Por tanto, puede decirse que el volumen de los precipitados de fases secundarias es

despreciable con respecto al volumen de la capa epitaxial de YBCO. Esto significa que las etapas de nucleación, crecimiento y sinterización se llevaron a cabo satisfactoriamente a la temperatura y presión parcial de oxígeno seleccionadas. Sin embargo, es también importante evaluar el grado de textura fuera del plano de la capa. Con este fin, para algunas capas crecidas se hicieron mediciones de difracción con un barrido en ángulo  $\omega$  para la reflexión (005) de YBCO. El ángulo de desorientación fuera del plano de la capa se determinó en función de la temperatura para capas crecidas siguiendo los procesos térmicos: 1 y 2. El semi-ancho obtenido  $\Delta\omega$  fue de  $0.40^\circ$ ,  $0.43^\circ$ ,  $0.48^\circ$  y  $0.43^\circ$  para las temperaturas  $T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}} = 600, 735, 750$  y  $810^\circ\text{C}$ , respectivamente. Por otro lado, en el caso de un procesado 1 ó estándar con  $T_{\text{ox}} = 600^\circ\text{C} \neq T_{\text{ann}} = 450^\circ\text{C}$  se obtuvo que  $\Delta\omega = 0.44^\circ$ . El error total cometido en la determinación de  $\Delta\omega$  es de  $0.02^\circ$ . Por tanto, el  $\Delta\omega$  obtenido en todos los casos es bastante bajo y se mantiene constante alrededor de  $\sim 0.43^\circ$ . Estos análisis de difracción nos llevan a la conclusión de que, a pesar de que en las imágenes SEM se observan precipitados y crecimientos de granos *a-b* en la superficie, las películas de YBCO/LaAlO<sub>3</sub> muestran una excelente cristalinidad y textura.

En la tabla 5.1 se resumen las magnitudes principales que caracterizan a las distintas películas que se sintetizaron. Estas son: temperatura crítica de transición  $T_{\text{co}}$ , ancho de la transición superconductor, definido como  $\Delta T_{\text{c}} = T^{10\%m} - T^{90\%m}$ , donde  $T^{10\%m}$  es la temperatura de inicio de la transición superconductor desde el estado normal,  $T^{50\%m}$  la temperatura en el centro de la transición, y  $T^{90\%m}$  la temperatura de inicio del estado superconductor (en estado Meissner-Ochsenfeld) y  $J_{\text{c}}$  la densidad de corriente crítica. En el epígrafe § 2.7 se describe en detalle cómo se realizan las mediciones magnéticas para determinar  $T_{\text{c}}$  y  $J_{\text{c}}$  en las capas superconductoras crecidas. La densidad de corriente crítica se reporta para dos valores relevantes de temperaturas, a saber: (a) 5.0 K, y; (b) 77.2 K. Primero, se discutirá sobre las densidades de corriente crítica alcanzadas; para su cálculo se consideró un grosor para la capa de  $250 \pm 20$  nm. Segundo, se discutirá sobre la temperatura crítica  $T_{\text{co}}$  alcanzada, y el ancho de la transición  $\Delta T_{\text{c}}$  desde el estado normal al superconductor. La muestra de referencia en este epígrafe es la que se obtiene mediante el procesado térmico 1 ( $T_{\text{ox}} = 600^\circ\text{C}$  y  $T_{\text{ann}} = 450^\circ\text{C}$ ); sus valores de  $J_{\text{c}}(5.0 \text{ K})$  y  $J_{\text{c}}(77.2 \text{ K})$  son relevantes, a saber  $27.7$  y  $3.6 \text{ MA/cm}^2$ , respectivamente. Por esta razón, cualquier comparación se hará en relación a la misma.



**Fig. 5.3.** Imágenes obtenidas por microscopía óptica (a) y SEM en electrones secundarios (b) para la superficie de la capa de YBCO crecida a partir de la solución de YBCO-TFA. Las muestras analizadas recibieron un procesamiento térmico 2 con  $T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}} = 600^{\circ}\text{C}$  y  $t_{\text{ann}} = 210$  min. (c) Imagen GADDS para  $20^{\circ} \leq 2\theta \leq 50^{\circ}$  en la muestra tratada a  $T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}} = 810^{\circ}\text{C}$  con  $t_{\text{ann}} = 210$  min, obsérvese su elevado grado de epitaxialidad. (d) Patrones de difracción integrados en  $\chi$  a partir de imágenes GADDS en función de  $2\theta$  para las muestras obtenidas con  $T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}}$  de 600, 735, 750 y  $810^{\circ}\text{C}$ ; nótese que no se observa fases secundarias.

**Tabla 5.1.** Valores de las magnitudes principales que caracterizan a las distintas películas de YBCO preparadas en diferentes condiciones. A saber, temperatura crítica de transición  $T_{co}$ , ancho de la transición superconductor, definido como  $\Delta T_c = (T^{10\%m} - T^{90\%m})$ ,  $T^{10\%m}$ ,  $T^{50\%m}$ ,  $T^{90\%m}$  y densidad de corriente crítica  $J_c$  a 77.2 y 5.0 K.

$T_{ann}$ (°C)	Procesado térmico ( $t_{ann} = 210$ min)	$T_{co}$ (K)	$\Delta T_c$ (K)	$T^{10\%m}$ (K)	$T^{50\%m}$ (K)	$T^{90\%m}$ (K)	$J_c$ (MA/cm <sup>2</sup> )	
							T = 77.2 K	T = 5.0 K
200	2	34.2	17.0	30.3	22.5	13.3	$3.60 \times 10^{-4}$ (T=20.0K)	$3.13 \times 10^{-3}$
300		84.7	14.6	79.5	71.9	64.9	0.056	11.1
350		90.4	2.8	89.9	89.3	87.1	4.2	35.5
$T_{ann} = 450^\circ\text{C}$ $T_{ox} = 600^\circ\text{C}$	1	91.4	3.7	90.9	90.3	87.2	3.6	27.7
450	2	90.8	3.9	91.4	90.6	87.5	4.2	36.1
500		90.7	3.6	90.4	89.9	86.8	4.5	38.3
550	2	89.9	2.0	89.6	89.1	87.6	5.2	40.5
600	2	90.5	2.5	90.3	89.6	87.8	4.2	33.6
600 $r_4 = 1.3^\circ\text{C}/\text{min}$	2	91.4	7.7	91.1	90.3	83.4	3.5	27.5
735	2	91.1	3.2	90.8	90.0	87.6	4.1	32.7
750		91.3	3.5	90.7	89.6	87.2	3.0	25.1
810		91.5	13.5	90.8	89.4	77.3	2.8	23.8

En la fig. 5.4(a) se representan el ciclo de histéresis en el primer cuadrante para todas las muestras excepto la que fue obtenida a  $T_{ox} = T_{ann} = 200^\circ\text{C}$  (PT-2) ya que presentó un estado superconductor con un valor muy bajo de  $T_{co}$  de 34.2 K. Una rápida inspección de la tabla 5.1 nos permite decir que cuando se realiza el procesado 2 con  $T_{ox} = T_{ann} \geq 350^\circ\text{C}$  se obtienen valores de  $J_c(5.0 \text{ K}; 0 \text{ Oe}) > 20.0 \text{ MA}/\text{cm}^2$ , y  $J_c(77.2 \text{ K}; 0 \text{ Oe}) > 2.0 \text{ MA}/\text{cm}^2$ . De la propia fig. 5.4(a) puede también verse que para un proceso de oxigenación con  $T_{ox} = T_{ann} = 550^\circ\text{C}$  se obtiene un valor de  $J_c$  más alto que para las oxigenaciones hechas con  $350^\circ\text{C} \leq T_{ox}(= T_{ann}) \leq 810^\circ\text{C}$ ; es decir que a esta temperatura se maximiza el valor de  $J_c(T)$  para las películas YBCO/LaAlO<sub>3</sub> obtenidas a partir de la solución de YBCO-TFA. Obsérvese también que para el procesado 2 (PT-2) con  $T_{ox} = T_{ann} = 550^\circ\text{C}$ , se tienen valores en  $J_c(5.0 \text{ K}; H)$  de 9.3, 6.1 y 4.1 MA/cm<sup>2</sup> para valores del campo H de 10, 20, y 30 kOe, respectivamente; este resultado es de importancia en lo que se refiere a la utilización de estos materiales en aplicaciones tecnológicas relacionadas con la generación de altos campos magnéticos [17, 18]. Por otro lado, cuando se realiza el procesado PT-2 con  $T_{ox} = T_{ann} = 300^\circ\text{C}$  se tiene que los valores de  $J_c(5.0 \text{ K}; 10 \text{ kOe})$  en función de H son 4 veces menores que con  $T_{ox} = T_{ann} = 550^\circ\text{C}$ . El resultado que destaca del análisis de la tabla 5.1 y la fig. 5.4(a) es que para  $T_{ox} = T_{ann} =$

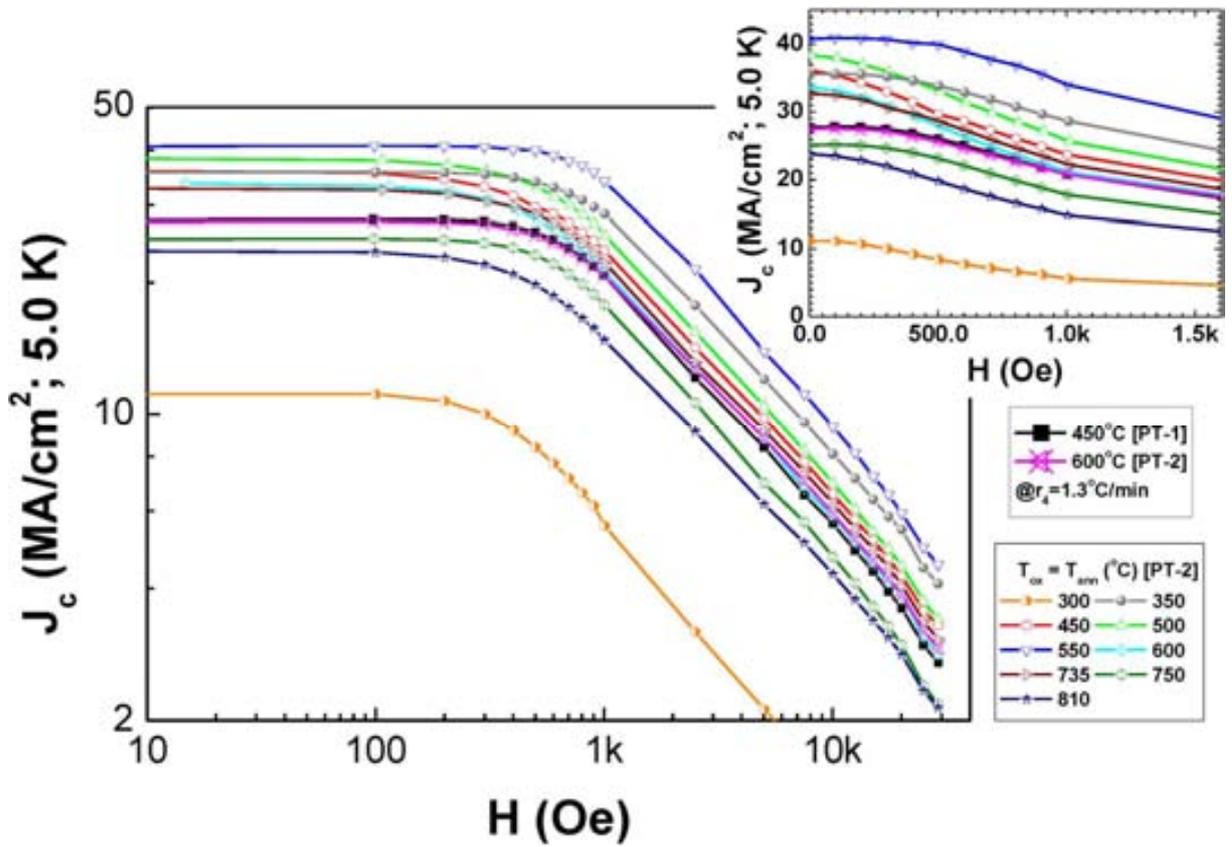
550°C (PT-2) se obtiene una  $J_c(5.0 \text{ K}; 0 \text{ Oe})$  de  $40.5 \text{ MA/cm}^2$ . La fig. 5.4(b) ilustra la dependencia de  $J_c$  en función de  $T$ ; y en el gráfico insertado de la propia figura se amplía en el rango de temperaturas alrededor de la temperatura de licuefacción del nitrógeno líquido. Por tanto, cuando se realiza un proceso de oxigenación con  $T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}} = 550^\circ\text{C}$  (PT-2) se obtiene una  $J_c(77.2 \text{ K}) = 5.2 \text{ MA/cm}^2$  [ver el gráfico insertado de la fig. 5.4(b)]. Entonces, se ha encontrado una condición, dada por  $T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}} = 550^\circ\text{C}$  (PT-2), para oxigenar apropiadamente a las películas YBCO/LaAlO<sub>3</sub>. En resumen, cuando se hace uso del procesado térmico 2 [PT-2; 550°C-210 min] se mejora el valor de  $J_c$  a 5.0 y 77.2 K, en un 46 y 44 %, respectivamente, con respecto a los valores de la muestra de referencia obtenida mediante el procesado térmico 1 [PT-1].

Desde el punto de vista experimental la curva  $J_c(T; H)$  es muy similar para las muestras preparadas con 450°C (PT-1) y 600°C (PT-2;  $r_4 = 1.3^\circ\text{C/min}$ ). Esto parece indicar que cuando se oxigena con  $P(\text{O}_2) = 1.0 \text{ atm}$  a  $T_{\text{ox}} = 600^\circ\text{C}$  no importa tanto dónde se sitúa la temperatura de recocido  $T_{\text{ann}}$  (si en 450°C ó 600°C) cuando se modifica la rampa  $r_3$  de 2.5 a  $1.3^\circ\text{C/min}$ . A juzgar por los valores de  $J_c$  obtenidos se puede decir que el tratamiento a temperaturas entre 600 y 450°C son determinantes para la entrada de  $\text{O}_2$  en la película. Por otro lado, esto podría implicar que si se varía la rampa de enfriamiento entre estas temperaturas se podría conseguir un cambio sustancial en los valores de  $J_c$  ya que la cinética de entrada de  $\text{O}_2$  tiene una duración mínima de al menos  $\sim 30$  min, tal y como se ha descrito en los experimentos de difusión química que se presentan en la fig 4.16(d) del epígrafe § 4.5 del capítulo 4. La comparación de las dependencias de  $J_c(5.0 \text{ K}; H)$  y  $J_c(T; 0 \text{ Oe})$  para ambas muestras, que aparece en las figs. 5.4(a) y (b), respectivamente, soporta este razonamiento.

Los bajos valores de  $J_c$  y  $T_c$  que presentan las muestras obtenidas con  $T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}}$  entre 200 y 300°C se deben a que existe una barrera superficial que impide la entrada de oxígeno al interior de los granos y se induce la transformación de la fase tetragonal a la ortorrómbica con un contenido de oxígeno apropiado. Por lo que no se llega a alcanzar el equilibrio termodinámico para éstas temperaturas.

Tal y como se ha visto anteriormente, si se emplea el tratamiento térmico 2 con  $T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}} \geq 350^\circ\text{C}$  se obtienen elevados valores de  $J_c$ . Dado el elevado valor que se obtiene para  $J_c$ , es de interés reportar la dependencia de la magnetización  $M$  con  $H$  para 77.0 K para muestras obtenidas con  $T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}} = 550^\circ\text{C}$  siguiendo el procesado térmico 2. En la fig. 5.5 se presenta ciclo de histéresis a 77.0 K. Los valores de  $J_c$  calculados a partir de  $M(77 \text{ K}; H)$  son de 0.17, 0.06 y  $0.04 \text{ MA/cm}^2$  para valores del campo  $H$  de 10, 20, y 30 kOe, respectivamente.

(a)



(b)

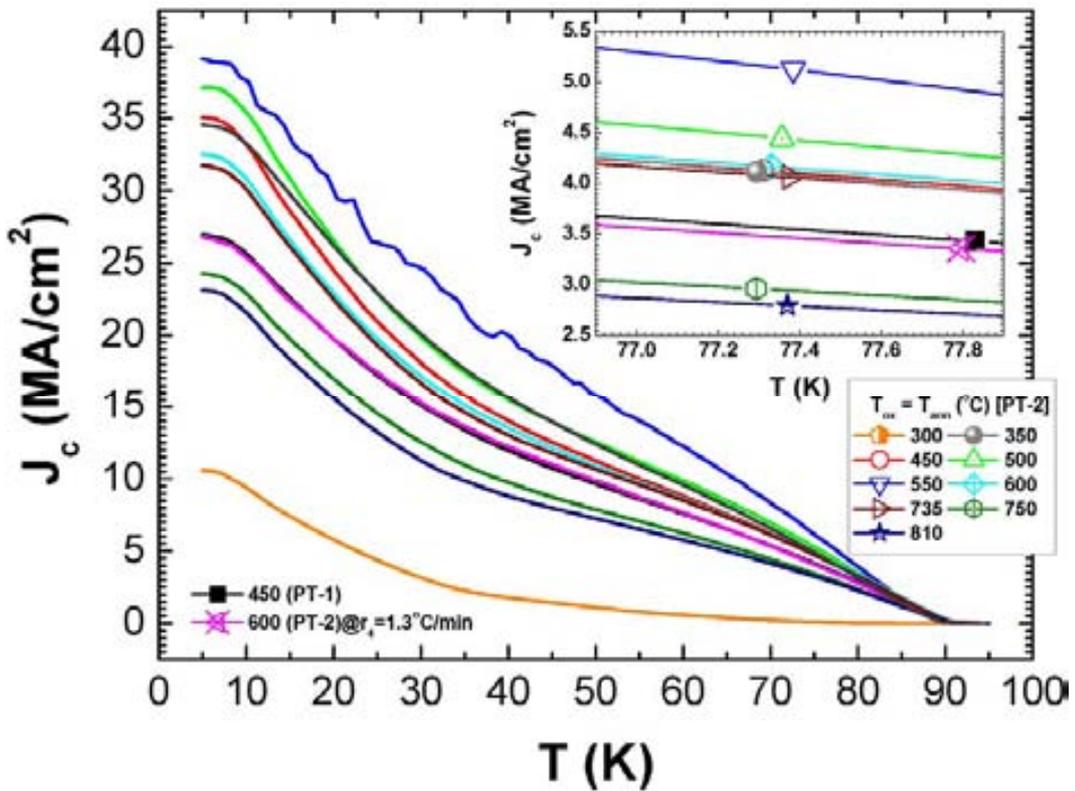


Fig. 5.4. (a) Densidad de corriente crítica  $J_c$  en función del campo magnético  $H$  a  $T = 5.0$  K. En la figura insertada se muestra la región de bajo campo aplicado. La muestra con  $T_{ox} = T_{amb} = 200^\circ\text{C}$  (PT-2) que aparece en la tabla 5.1 no se grafica dado que sus valores de  $J_c$  son bajos en relación a la escala que se representa en ambas figuras. (b) Densidad de

corriente crítica  $J_c$  en función de la temperatura  $T$ ; es importante recordar que para efectuar esta medida primero se enfría la muestra a 5.0 K y se deja en estado remanente, mediante la aplicación de un campo magnético de 30 kOe.

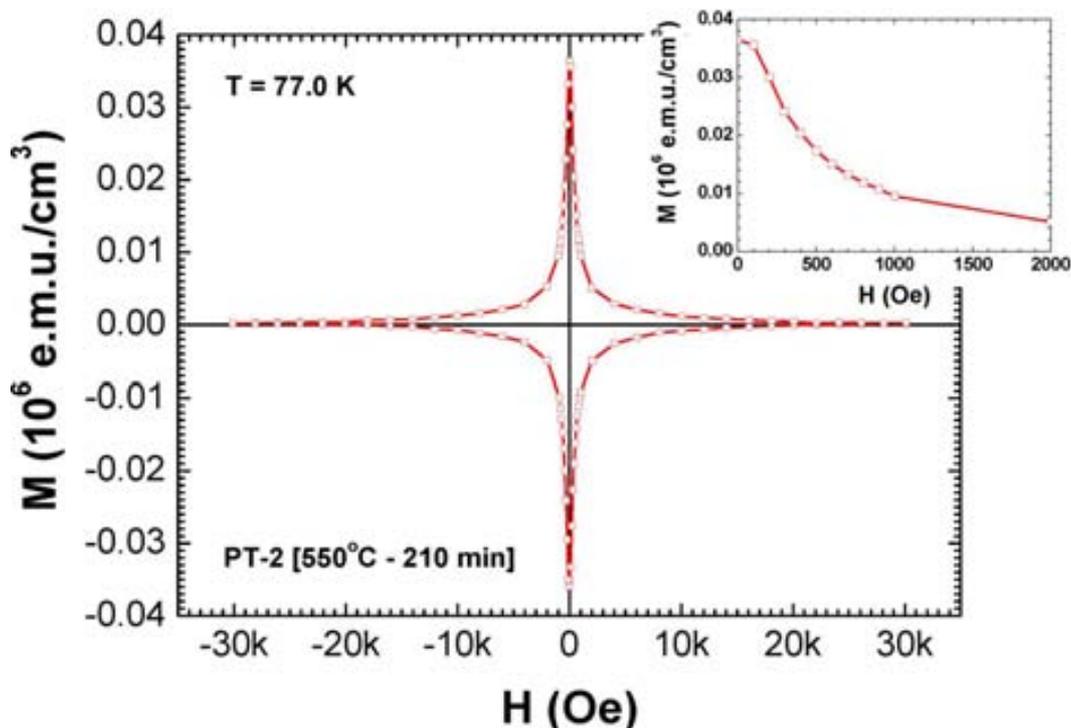
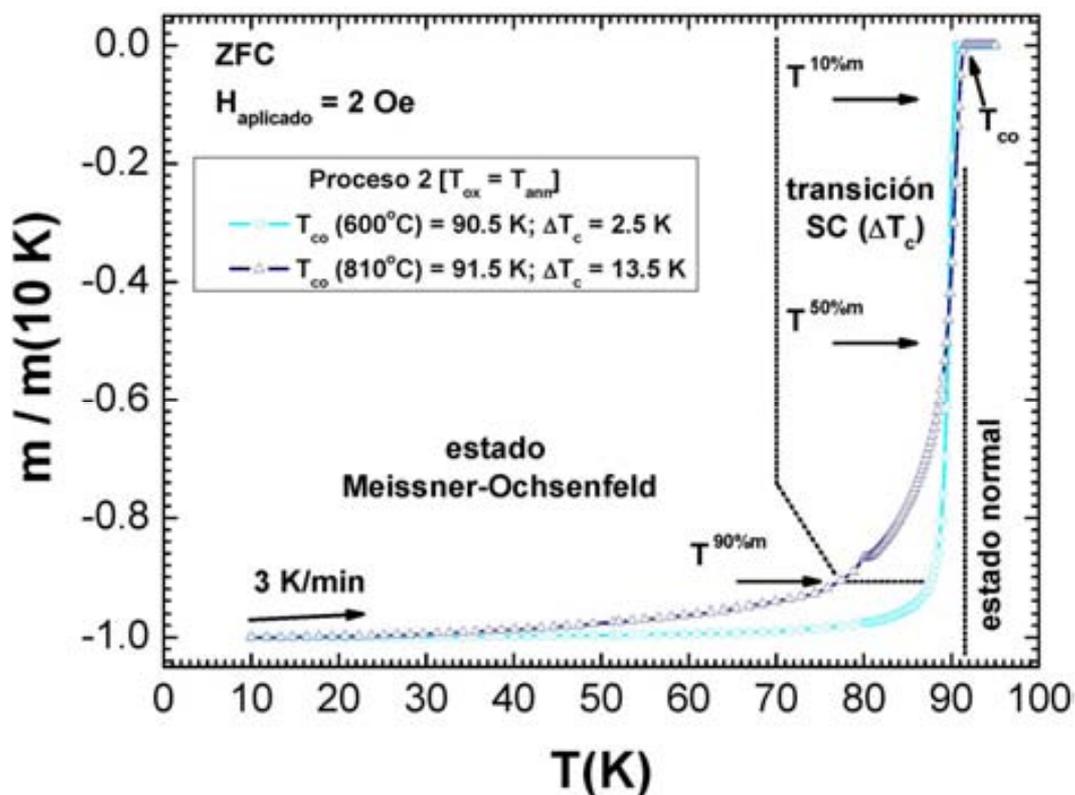


Fig. 5.5. Magnetización  $M$  en función del campo magnético aplicado  $H$  para 77.0 K.

Analizaremos ahora en más detalle las propiedades relacionadas con la temperatura crítica que se recogen en la tabla 5.1. Como sabemos,  $T_{co}$  es la temperatura a partir de la cual el material comienza a transitar desde el estado normal al superconductor. En la fig. 5.6 se señala el valor de  $T_{co}$  para dos de las muestras de la tabla 5.1, en concreto, para las muestras oxigenadas siguiendo el proceso PT-2 a las temperaturas  $T_{ox} = T_{ann}$  de 600 y 810°C. En la misma figura se indican los valores de temperatura para los que el momento magnético  $m$  de la muestra es 10, 50 y 90 % del valor del momento magnético medido a 10 K. Para facilitar la comparación entre ambos gráficos estos se normalizan al valor de  $m(10\text{ K})$ . Nótese que ambas oxigenaciones dan lugar a valores de  $T_{co}$  muy cercanos (la diferencia es de 1.0 K). Por el contrario, el ancho de transición  $\Delta T_c$  cambia sustancialmente:  $\Delta T_c(810^\circ\text{C}) = 13.5\text{ K}$  mientras que  $\Delta T_c(600^\circ\text{C}) = 2.5\text{ K}$ . Esto sugiere que cuando se oxigena a 600°C la película superconductora es más homogénea en cuanto a la distribución del contenido de oxígeno  $7-\delta$  en el interior de la capa (a diferencia de lo que sucede con la entrada de oxígeno a 810°C). Es decir, la distribución inhomogénea del oxígeno en el material se refleja mediante el ensanchamiento de la transición superconductora (lo que lleva al incremento en  $\Delta T_c$ ).

Por otro lado, una  $T_{co}$  cercana a 92.5 K significa que el contenido de oxígeno es alto en la superficie lateral externa de los granos por la que penetra el oxígeno aun cuando no esté homogéneamente distribuido en todas las zonas de la capa superconductora, según se sugirió en el capítulo 4. Según Kaldís cuando  $T_{co}$  es de  $\sim 90$  K, el contenido de oxígeno  $7-\delta$  es superior a  $\sim 6.88$  [19]. Si tomamos en consideración los datos recopilados por Kaldís [19], podemos decir que cuando se emplea un procesado térmico 2 con  $T_{ox} = T_{ann} = 200$  y  $300^\circ\text{C}$ , se tienen valores de  $T_{co}$  de 34.2 y 84.7 K, respectivamente, por lo que el contenido de oxígeno  $7-\delta$  en el material debe ser de 6.47 y 6.81, respectivamente (aproximadamente). Por tanto, estas dos muestras se encuentran en un estado de bajo-dopaje y, como es lógico, dado sus valores de  $T_c$  y  $J_c$  no son de interés para aplicaciones tecnológicas.



**Fig. 5.6.** Momento magnético normalizado (a su valor a 10 K) en función de la temperatura para películas obtenidas siguiendo el procesado térmico PT-2 con  $t_{ann} = 210$  min y  $T_{ox} = T_{ann}$  de 600 y  $810^\circ\text{C}$ . El gráfico ilustra cómo se determina  $T_{co}$  cuando la muestra se enfría en ausencia de campo (ZFC) hasta  $T = 10.0$  K y luego se aplica  $H = 2$  Oe. El error absoluto que se comete en la determinación de las temperaturas es de 0.1 K.

En la fig. 5.7(a) se representan los valores de temperatura crítica  $T_{co}$  y del ancho de la transición superconductor  $\Delta T_c$  en función de la temperatura de recocido  $T_{ann}$  (que son los mismos que aparecen resumidos en la tabla 5.1). Es importante recordar, que para el procesado térmico 2 se tiene  $T_{ann} = T_{ox}$ , mientras que para el procesado térmico 1  $T_{ann} = 450^\circ\text{C}$  y  $T_{ox} = 600^\circ\text{C}$ . Obsérvese que la muestra con procesado térmico 1 [450°C (PT-1)] posee características similares a la muestras con procesado térmico 2 que son obtenidas mediante un enfriamiento lento [600°C (PT-2);  $r_4 = 1.3^\circ\text{C}/\text{min}$ ]; lo que resulta común para ambas muestras es que el proceso de oxigenación se realiza en la misma temperatura (esto es,  $T_{ox} = 600^\circ\text{C}$ ). La diferencia entre ellas radica en la distribución del contenido de oxígeno en su interior, ya que  $\Delta T_c[450^\circ\text{C} \text{ (PT-1)}] = 3.7 \text{ K}$  mientras que  $\Delta T_c[600^\circ\text{C} \text{ (PT-2); } r_4 = 1.3^\circ\text{C}/\text{min}] = 7.7 \text{ K}$ . Esto sugiere que el procesado térmico 1 da lugar a muestras con una distribución más homogénea del contenido de oxígeno en el volumen de la capa con un valor de la concentración de huecos  $p$  similar al que se obtiene cuando se emplea el procesado térmico 2 con enfriamiento lento [600°C (PT-2);  $r_4 = 1.3^\circ\text{C}/\text{min}$ ]. Esto último es lo que explica que ambas muestras tengan valores similares de  $T_{co}$ , y  $J_c(T; H)$ .

Los valores elevados de  $T_{co}$  ( $> 89.0 \text{ K}$ ) y  $J_c$  ( $> 1 \text{ MA}/\text{cm}^2$  a  $T = 77.2 \text{ K}$ ) que exhiben las películas preparadas con temperatura de recocido  $T_{ann}$  entre 350 hasta 810°C (ver tabla 5.1) sugieren que la estructura ortorrómbica se encuentra en estado de sobre-dopaje. En cambio, las películas obtenidas con  $T_{ann} = T_{ox} = 810^\circ\text{C}$  no poseen una distribución homogénea en el contenido de oxígeno en su interior ya que muestran una transición superconductor ancha ( $\Delta T_c = 13.5 \text{ K}$ ). Sin embargo, cuando se utiliza el procesado térmico 2 con  $T_{ann} = T_{ox}$  entre 350 y 750°C las películas exhiben una transición superconductor estrecha ( $\Delta T_c < 4.0 \text{ K}$ ); el valor mínimo de  $\Delta T_c$  obtenido en este caso es de 2.0 K y se obtiene para la muestra recocida con  $T_{ann} = T_{ox} = 550^\circ\text{C}$ . Por su parte, la calidad de las películas que se obtienen con  $T_{ann} < 350^\circ\text{C}$  no es buena ya que presentan valores bajos de  $J_c$ . Además, en este caso el proceso de oxigenación no conduce a una distribución homogénea en el contenido de oxígeno. Por ejemplo, para  $T_{ann} = 300^\circ\text{C}$  se tiene que  $T_{co} = 84.7 \text{ K}$  y  $\Delta T_c = 14.6 \text{ K}$ . Como hemos mostrado en el capítulo anterior, a temperaturas tan bajas de tratamiento la difusión química del oxígeno es muy lenta y además parece existir una barrera superficial importante.

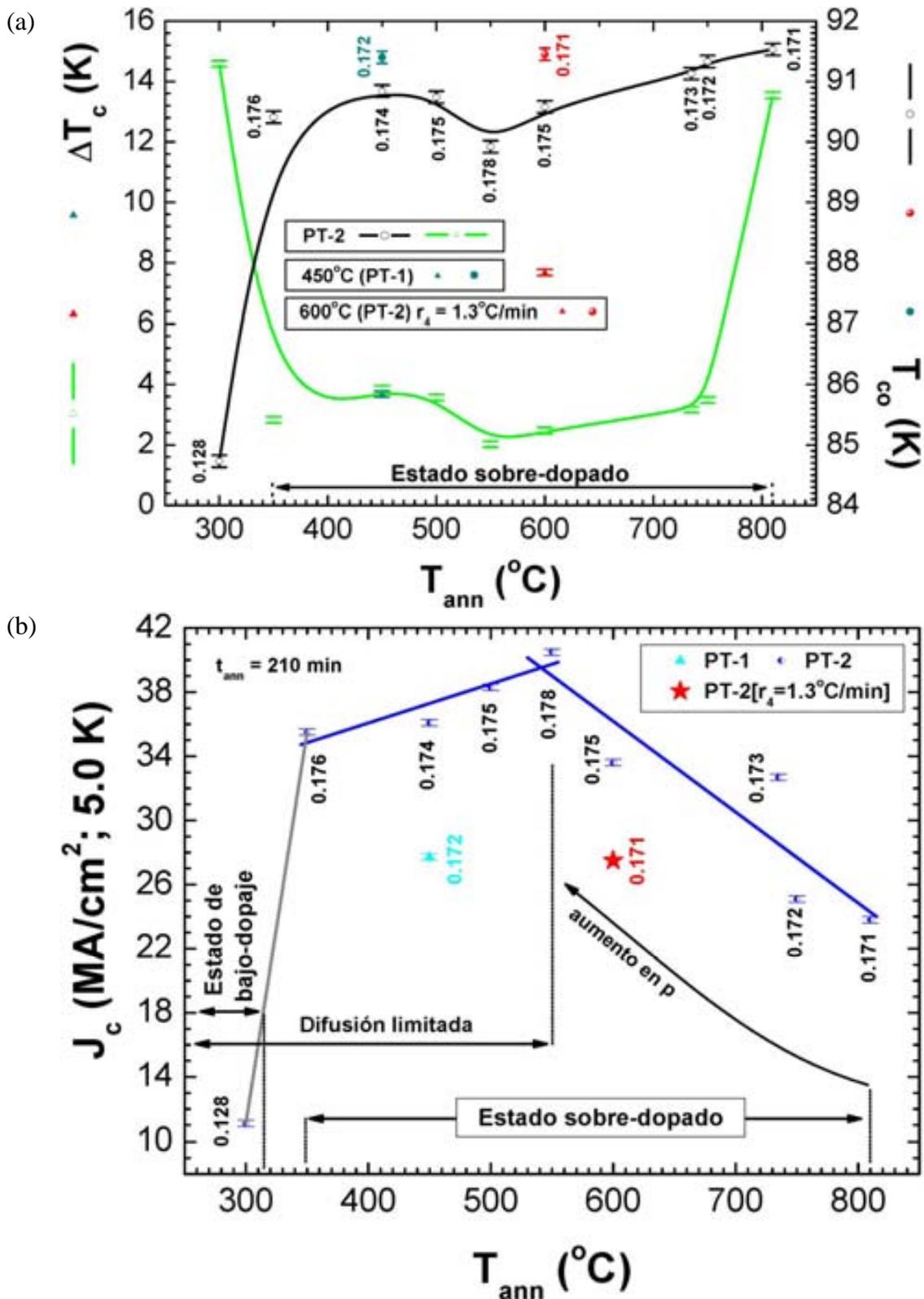


Fig. 5.7. (a) Ancho de la transición superconductor  $\Delta T_c$  y temperatura crítica  $T_{co}$  en función de la temperatura de recocido  $T_{ann}$ . (b) Densidad de corriente crítica  $J_c$  a 5.0 K en función de la temperatura de recocido  $T_{ann}$ . Para cada muestra se indica el valor estimado de  $p$ .

Todo esto nos permite concluir que las películas que se obtienen para  $T_{\text{ann}} = T_{\text{ox}} < 350^{\circ}\text{C}$  se encuentran en un estado de bajo-dopaje en los planos de  $\text{CuO}_2$ . La concentración de huecos  $p$  puede inferirse a partir del valor de  $T_{\text{co}}$  mediante la fórmula (1) normalizando a  $T_{\text{co,máx}} = 92.5$  K. La dependencia de  $J_c$  a 5.0 K en función de  $T_{\text{ann}}$  se reporta en la fig. 5.7(b); debajo de cada punto aparece el valor estimado para  $p$ . Nótese que para las muestras preparadas con  $T_{\text{ann}} = T_{\text{ox}}$  entre 810 y  $550^{\circ}\text{C}$  la concentración de huecos  $p$  aumenta desde 0.171 hasta 0.178. Mientras que para  $T_{\text{ann}} = T_{\text{ox}}$  entre  $550$  y  $350^{\circ}\text{C}$ ,  $p$  está entre 0.178 y 0.174. En ésta región la homogeneidad de la distribución del oxígeno empeora al reducir la temperatura y por ello concluimos que su difusión está limitada, es decir, permanece un cierto gradiente en la concentración de huecos. Por tanto, para temperaturas  $T_{\text{ann}} = T_{\text{ox}}$  menores que  $550^{\circ}\text{C}$  la difusión del oxígeno parece ser demasiado lenta para conseguir una plena homogeneidad en la distribución. Por otro lado, los valores de  $J_c$  a 5.0 K para  $T_{\text{ann}} = T_{\text{ox}} \geq 350^{\circ}\text{C}$  son altos (superiores a  $23.8$  MA/cm<sup>2</sup>) obteniéndose un máximo a  $550^{\circ}\text{C}$  como un compromiso entre tener el máximo de concentración de huecos y que éstos permanezca homogéneamente distribuidos. La muestra obtenida a  $T_{\text{ann}} = T_{\text{ox}} = 300^{\circ}\text{C}$  que, como sabemos se encuentra en estado de bajo-dopaje, presenta valores de  $J_c$  a 5.0 y 77.2 K mucho más bajos (11.1 y 0.056 MA/cm<sup>2</sup>, respectivamente).

En la fig. 5.8 se representa la parábola de temperatura crítica reducida  $T_{\text{co,red}}$  y los valores de  $J_c(77.2$  K) en función de la concentración de huecos  $p$  de cada muestra. Obsérvese que la  $T_{\text{co,red}}$  dada por  $T_{\text{co}}/T_{\text{co,máx}}$  obedece experimentalmente a una dependencia parabólica donde el valor máximo de  $p$  se alcanza para el procesado térmico 2 oxigenando a  $T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}} = 550^{\circ}\text{C}$  a lo que corresponde un máximo de  $J_c$  a 77.2 K (en  $p = 0.178$  a costa de una reducción en  $T_{\text{co}}$  de 2.78 %). Esto sugiere que hay una dependencia del contenido de oxígeno en el interior de las capas con la temperatura de oxigenación. En concreto para esta temperatura de oxigenación, la concentración de huecos en los planos superconductores de  $\text{CuO}_2$  es óptima; y es importante recordar que el contenido de oxígeno puede también modificarse por el llenado de las cadenas de  $\text{CuO}$ . Este resultado nos permite decir que se ha cumplido el objetivo de optimizar las propiedades superconductoras de las películas crecidas de  $\text{YBCO}/\text{LaAlO}_3$  ya que el estado de sobre-dopaje de las mismas fue optimizado. No obstante, para temperaturas de oxigenación entre  $350$  y  $735^{\circ}\text{C}$  las películas superconductoras que se obtienen presentan en general buenos valores de densidad de corriente crítica  $J_c$  a 77.2 K (superiores a  $4.0$  MA/cm<sup>2</sup>). Sus valores de  $J_c(77.2$  K) son competitivos con respecto a películas obtenidas mediante las diferentes técnicas de deposición [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9].



temperaturas  $T_{\text{ann}} = T_{\text{ox}} < 350^\circ\text{C}$  se tiene un estado de bajo-dopaje; (b) para temperaturas  $T_{\text{ann}} = T_{\text{ox}}$  entre 350 y  $810^\circ\text{C}$  se tiene un estado de sobre-dopaje. Por otro lado, la difusión de oxígeno es lenta para temperaturas  $T_{\text{ann}} = T_{\text{ox}} < 550^\circ\text{C}$ .

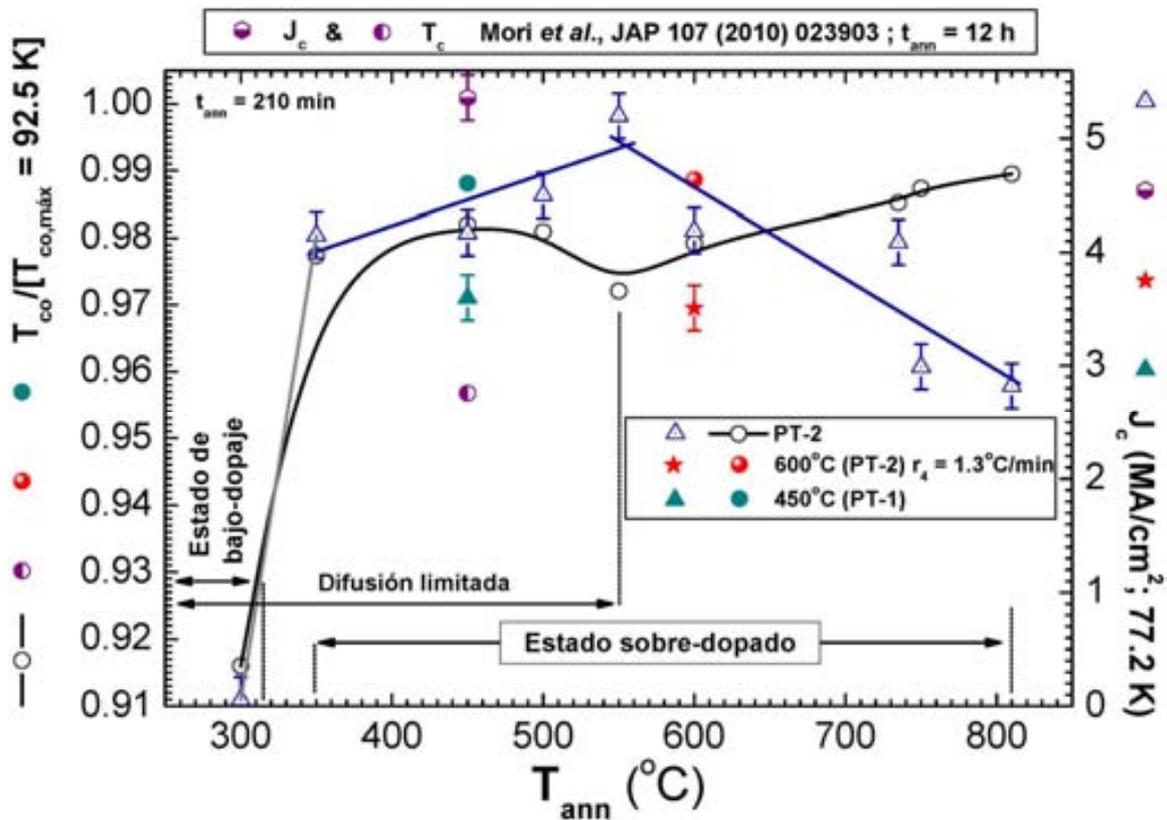


Fig. 5.9. Temperatura crítica normalizada al valor de equilibrio  $T_{\text{co}}/T_{\text{co,máx}}$  y densidad de corriente crítica  $J_c$  a 77.2 K en función de la temperatura de recocido  $T_{\text{ann}}$  para películas obtenidas mediante el procesado térmico 2. En la figura se representan los valores reportados por Mori *et al.* [9].

La fig. 5.10(a) muestra la evolución del parámetro de red  $c$  para la estructura ortorrómbica en función de la temperatura de recocido  $T_{\text{ann}}$  para muestras obtenidas mediante los procesados térmicos 1 y 2. Los valores de  $c$  para las muestras obtenidas mediante el procesado térmico 2 con  $T_{\text{ann}} \geq 350^\circ\text{C}$  nos permite afirmar que las mismas se encuentran en estado de sobre-dopaje. Como se conoce [20],  $c$  se reduce a medida que el contenido de oxígeno  $7-\delta \rightarrow 7$  (esto es, cuando la deficiencia de oxígeno  $\delta$  tiende a cero). De acuerdo con Ye *et al.* [20], para las temperaturas  $T_{\text{ann}}$  antes mencionadas se tendrá, aproximadamente, una deficiencia de oxígeno  $\delta < 0.05$ . Por otro lado, el hecho de que el parámetro de red se encuentre entre 11.67 y 11.69 Å apunta también a que las muestras se encuentran en el estado de sobre-dopaje; lo cual es consistente con otro trabajo publicado por Strickland *et al.* [21]. En el caso de que se deseara precisar más el contenido de

oxígeno habría que obtener espectros de difracción con una mejor resolución en  $2\theta$  ( $0.02^\circ$  actualmente). Sin embargo, nuestros resultados sí que confirman que las películas de YBCO se oxigenan en menor medida para los procesos de oxigenación que efectuamos entre  $200 \leq T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}} \leq 300^\circ\text{C}$  a las cuales les corresponden valores de  $0.072 \leq p \leq 0.128$ . Esto último evidencia que se alcanza un estado de bajo-dopaje por el aumento del parámetro de red observado [figs. 5.10(a) y (b)]. Y para finalizar, se reafirma que las muestras preparadas a  $450^\circ\text{C}$  (PT-1) y  $600^\circ\text{C}$  (PT-2 con  $r_4 = 1.3^\circ\text{C}/\text{min}$ ) se encuentran también en un estado sobre-dopado con similar contenido de oxígeno  $7-\delta$  ya que sus valores de  $p$  son de 0.172 y 0.171, respectivamente.

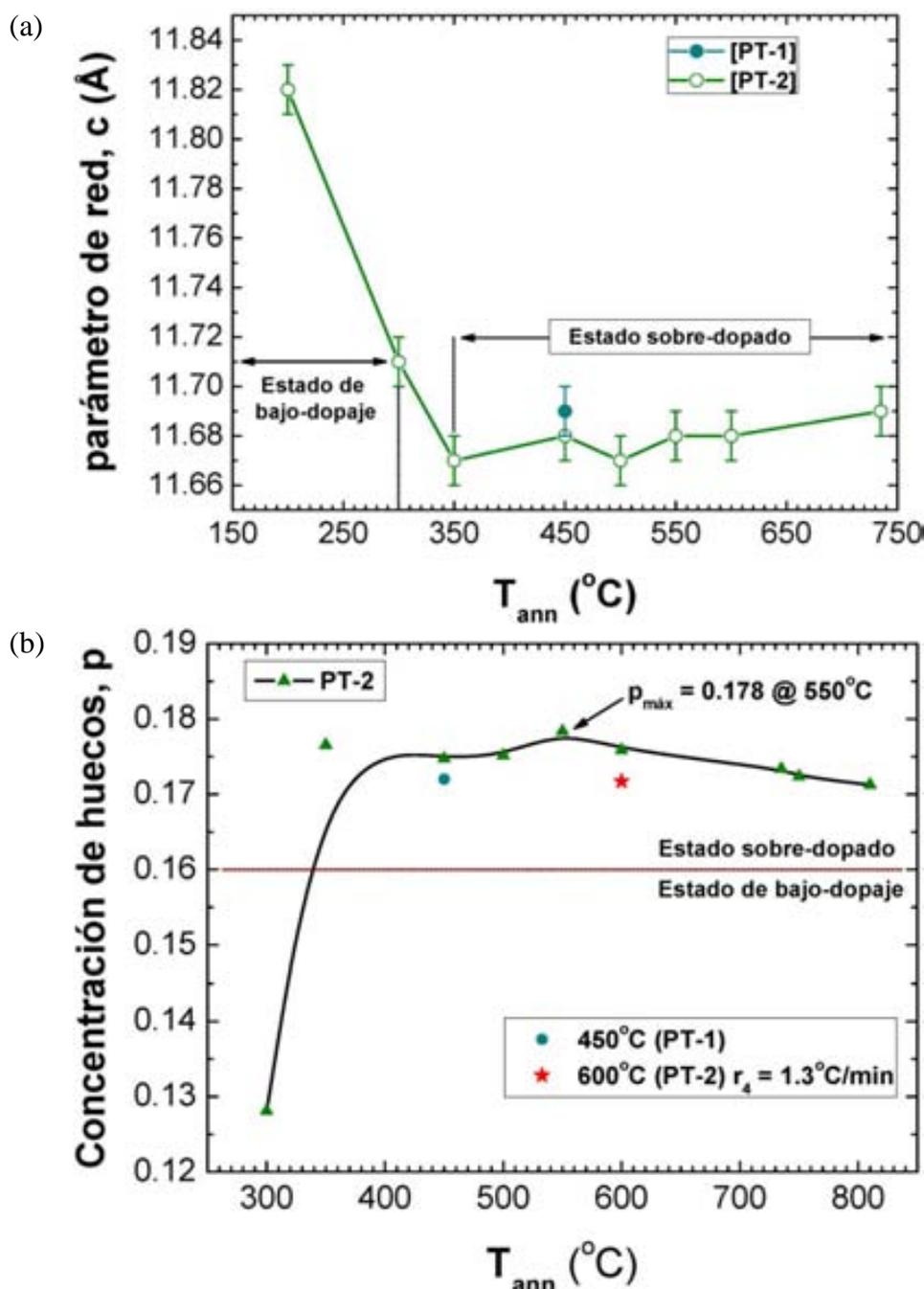


Fig. 5.10. (a) Evolución del parámetro de red  $c$  de la estructura ortorrómbica con la temperatura de recocido  $T_{\text{ann}}$  para películas YBCO/LaAlO<sub>3</sub> obtenidas

a partir de la solución YBCO-TFA. Las muestras fueron tratadas entre 200 y 735°C siguiendo el procesado térmico PT-2. La gráfica también recoge el valor de  $c$  para una muestra obtenida mediante el procesado térmico PT-1 a  $T_{\text{ann}} = 450^\circ\text{C}$ . (b) Concentración de huecos en función de  $T_{\text{ann}}$ . El valor para  $T_{\text{ann}} = 200^\circ\text{C}$  no se grafica porque se sale de la escala.

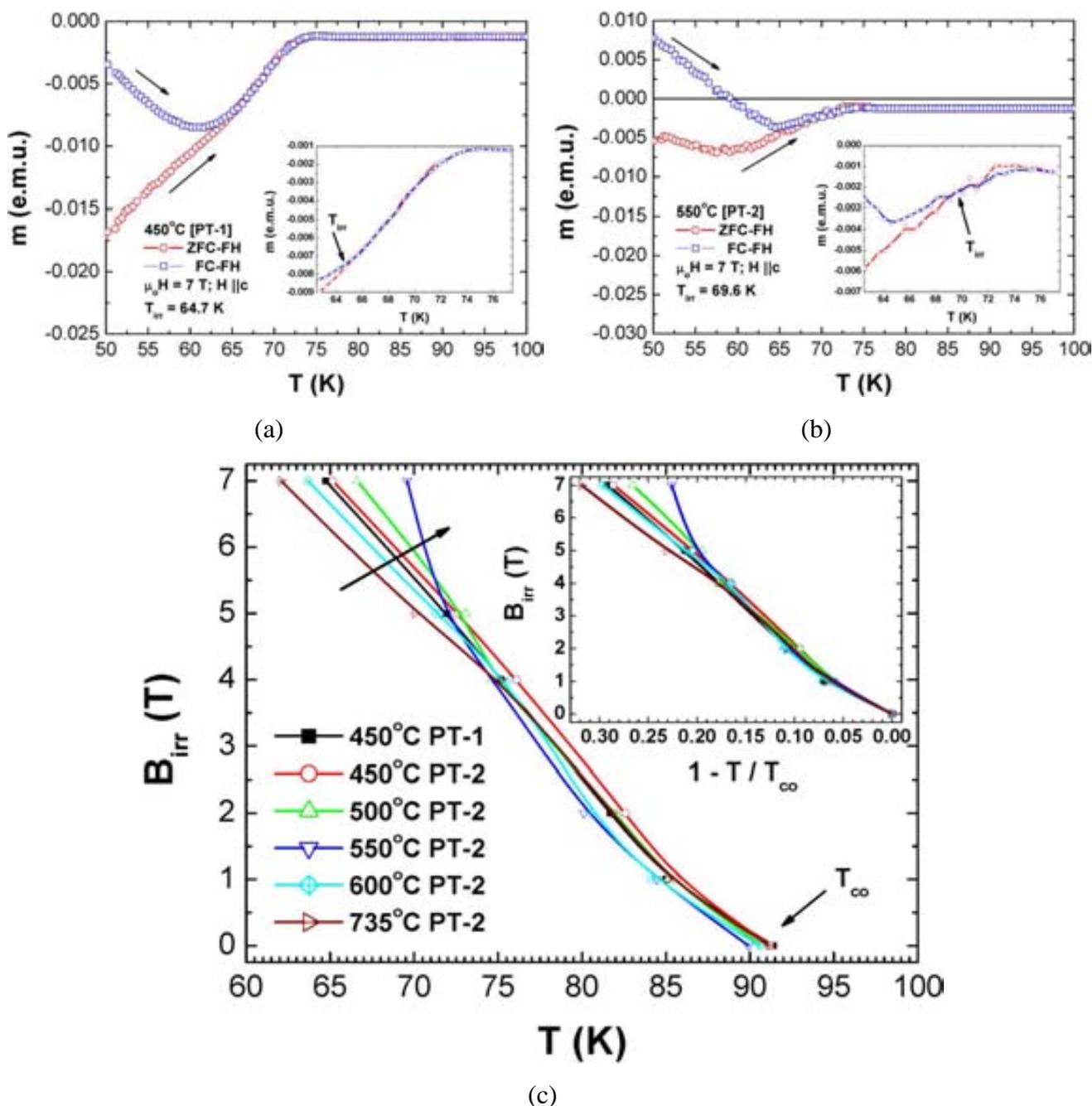
En la literatura es conocido que las fases superconductoras  $\text{Bi}_2(\text{Sr}, \text{Ca})_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+\delta}$  con  $n = 1, 2, \text{ y } 3$  presentan una línea de irreversibilidad  $B_{\text{irr}}(T)$  baja en comparación con la que presenta la fase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  que es relativamente alta [22]. La mejora de la  $J_c$  en el YBCO debido a un estado de sobre-dopaje debería venir asociada a una subida de la línea de irreversibilidad  $B_{\text{irr}}(T)$  a altas temperaturas. Por esta razón, en el presente trabajo se procedió a determinar la línea de irreversibilidad para las muestras que presentan altos valores de  $J_c$  siguiendo el protocolo que se describe en el epígrafe § 2.7. A modo de ejemplo, en las figs. 5.11(a) y (b) se presentan las mediciones realizadas para determinar la temperatura de irreversibilidad  $T_{\text{irr}}(\mu_0\text{H} = 7 \text{ T})$  para las muestras tratadas a 450°C [PT-1] y 550°C [PT-2], respectivamente. En las figuras se señala el valor de la  $T_{\text{irr}}$  que no es más que la temperatura a partir de la cual se separan las curvas  $m(T)$  medidas en régimen ZFC-FH y FC-FH. Por su parte, en la fig. 5.11(c) se presentan los valores de  $T_{\text{irr}}$  en función de  $B = \mu_0\text{H}$  para 1, 2, 4, 5 y 7 T. En la misma se grafican también los datos para las muestras con procesado térmico 1 (con  $T_{\text{ox}} = 600^\circ\text{C}$  y  $T_{\text{ann}} = 450^\circ\text{C}$ ;  $r_3 = 1.3^\circ\text{C}/\text{min}$ ) y procesado térmico 2 (con  $T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}}$  desde 450 hasta 735°C). El valor que se representa para  $\mu_0\text{H} = 2 \times 10^{-4} \text{ T}$  es la temperatura crítica  $T_{\text{co}}$  de cada muestra. El campo de irreversibilidad  $B_{\text{irr}}(T)$  y la  $J_c$  guardan la siguiente relación: a mayor campo de irreversibilidad mayor valor de densidad de corriente crítica si el aumento de  $J_c$  proviene de un aumento de  $p$ . La expresión utilizada en la literatura para describir la línea de irreversibilidad  $B_{\text{irr}}(T)$  a temperaturas cercanas de  $T_{\text{co}}$  es la siguiente:

$$B_{\text{irr}} = B_{\text{irr}}(0) [1 - T/T_{\text{co}}]^n \quad (2)$$

donde  $B_{\text{irr}}(0)$  es el campo de irreversibilidad a  $T = 0 \text{ K}$ , y  $n$  un exponente que varía entre 1.3 y 1.5 [23].

Los valores de  $B_{\text{irr}}(0)$  y  $n$  que aparecen en la expresión (2) se determinan a partir de la pendiente y el intercepto del gráfico  $\ln[B_{\text{irr}}]$  vs.  $\ln[1-T/T_{\text{co}}]$  (que puede ser ajustado linealmente). En la figura insertada de la fig. 5.11(c) se representa cómo depende  $B_{\text{irr}}$  con  $1-T/T_{\text{co}}$ . En nuestro caso, los valores de  $(B_{\text{irr}}(0); n)$  que resultan son (36 T; 1.26), (41 T; 1.32), (52 T; 1.43), (41 T; 1.38) y (30 T; 1.22) para las muestras tratadas a 450, 500, 550, 600 y 735°C [PT-2], respectivamente; mientras que para la tratada a 450°C [PT-1] se obtuvo (40 T; 1.36). Nótese que el valor de exponente  $n$  se

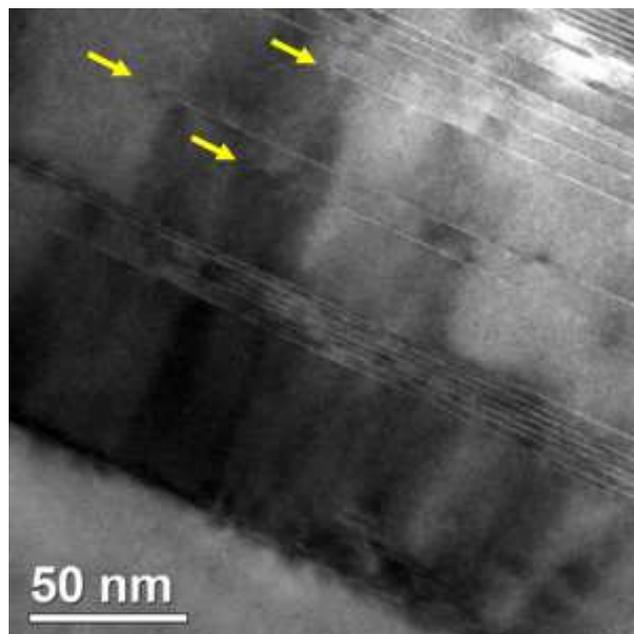
encuentra en el rango esperado. Obsérvese que para todas las muestras medidas los valores de  $T_{irr}$  son similares para  $B$  entre 0 y 4 T. Para  $B > 5$  T la línea de irreversibilidad mejora con la temperatura, lo que viene indicado por la flecha oblicua que se traza. Esto es consistente con que  $T_{irr}$  debe aumentar con  $J_c$ , lo que se manifiesta acentuadamente para  $B = 7$  T. Es interesante notar que la muestra tratada a  $550^\circ\text{C}$  con el procesado térmico 2 posee una mayor  $T(B_{irr} = 7 \text{ T})$  que la obtenida en el procesado térmico 1: 69.6 K y 64.7 K, respectivamente. Este resultado es de esperar ya que la muestra obtenida mediante el procesado térmico 2 a  $550^\circ\text{C}$  presenta un mayor valor de  $J_c(T; H)$  y una mayor concentración de huecos.



**Fig. 5.11.** Curvas  $m(T)$  medidas en régimen ZFC-FH y FC-FH con un campo magnético  $\mu_0 H$  aplicado de 7 T para muestras tratadas a  $450^\circ\text{C}$  [PT-1;

fig. 5.1(a)] (a) y 550°C [PT-2; fig. 5.1(b)] (b). En las figuras se indica el valor obtenido de  $T_{irr}$ . (c) Valor de inducción magnética de la línea de irreversibilidad  $B_{irr}$  en función de la temperatura de irreversibilidad  $T_{irr}$  para los procesados térmicos [PT]: (1) 450°C [PT-1], y; (2) 450, 500, 550, 600 y 735°C [PT-2].

En nuestro caso, los altos valores de  $J_c$  conseguidos para capas completamente oxigenadas de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  obtenidas a partir del procesado térmico 2 a la temperatura de  $T_{ox} = T_{ann} = 550^\circ C$  se explican por la modificación de la concentración de huecos a valores apropiados en los granos del material. Desde punto de vista microestructural estas películas muestran un crecimiento epitaxial adecuado con algunos defectos de apilamiento (que suelen ser comunes en este tipo de películas). La fig. 5.12 se presenta una imagen TEM representativa de la sección transversal de una película YBCO/LaAlO<sub>3</sub>; en la misma, las flechas amarillas señalan los defectos de apilamiento que dan lugar a la formación local de la fase  $YBa_2Cu_4O_8$  [14]. Estos no son más que una cadena extra de CuO que forma localmente una monocapa de esta fase.



**Fig. 5.12.** Imagen TEM característica de la sección transversal para películas de YBCO/LaAlO<sub>3</sub> oxigenadas a 550°C [PT-2; 210 min]. Los defectos de apilamiento vienen indicados mediante las flechas amarillas.

## § 5.2 Análisis de la estabilidad de las propiedades superconductoras respecto a distintos parámetros de procesado térmico.

En este apartado analizamos el efecto de la influencia que tienen algunos de los parámetros que se pueden variar durante el procesado térmico de las películas superconductoras obtenidas y que puedan influir en la densidad de corriente crítica  $J_c$ . Como se ha descrito previamente, para las películas de YBCO obtenidas a partir de solución YBCO-TFA las condiciones que hemos determinado como óptimas en el proceso de oxigenación para un flujo de oxígeno  $\Phi(\text{O}_2)$  de 0.12 l/min son las siguientes:  $T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}} = 550^\circ\text{C}$ , PT-2 y  $t_{\text{ann}} = 210$  min. Además de  $J_c$ , se reportará otros parámetros que caracterizan al estado superconductor tales como  $T_c$  y el ancho de la transición superconductor. En el presente capítulo se presentará un estudio no exhaustivo de la estabilidad de las propiedades superconductoras examinadas ( $J_c$ ,  $T_{c0}$ ,  $\Delta T_c$ ) respecto a variaciones ligeras de los parámetros de procesado. Dicho estudio, no obstante, no posee la amplitud suficiente para examinar los mecanismo microscópicos que pueden afectar la fenomenología de las capas superconductoras. Teniendo en cuenta que no todos los experimentos que se presentan en este apartado han sido lo suficientemente exhaustivos (o completos) quedarán aspectos y preguntas abiertas que serán objeto de investigación por el grupo de trabajo del ICMAB en los próximos años. Un resultado interesante obtenido, sin embargo, es que el proceso de oxigenación de las películas puede ser simplificado. O lo que es lo mismo: en diferentes condiciones de los que se han utilizado por el grupo hasta la fecha se puede conseguir propiedades superconductoras similares.

Las condiciones de procesado que usualmente emplearemos en los experimentos hechos son las siguientes: (a) se calienta la muestra con una rampa de calentamiento de  $r_1 = 25^\circ\text{C}/\text{min}$  desde temperatura ambiente hasta la temperatura de crecimiento  $T_{C+S}$  con flujos de oxígeno y nitrógeno de  $\Phi(\text{O}_2) = 0.00012$  l/min y  $\Phi(\text{N}_2) = 0.6$  l/min, respectivamente; (b) la atmósfera se humedece a una temperatura  $T_0(\text{H}_2\text{O}; 25^\circ\text{C}/\text{min}) = 100^\circ\text{C}$ ; (c) el crecimiento se efectuará a  $T_{C+S} = 810^\circ\text{C}$  durante un tiempo  $t_{C+S}$  de 180 min, donde la humedad de la atmósfera se elimina a  $t_{C+S}(810^\circ\text{C}; \text{H}_2\text{O}) = 150$  min; (d) las rampas de enfriamientos son  $r_2 = r_4 = 2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ , y; (e) durante el proceso de oxigenación se emplea un flujo de oxígeno  $\Phi(\text{O}_2)$  de 0.12 l/min. Es importante decir que el cambio de atmósfera de  $2 \times 10^{-4}$  a 1.0 atm se realiza en un tiempo muy corto (0.5 min) a la temperatura  $T_{\text{ox}} + 2^\circ\text{C}$  durante la rampa de enfriamiento  $r_2$ . Estos parámetros son los mismos que se utilizan en los procesamientos térmicos 1 [ $r_3 = 1.3^\circ\text{C}/\text{min}$ ] y 2 [ $r_2 = r_3 = r_4$ ]. A menos que se indique lo contrario, éstas serán las condiciones utilizadas. No obstante, se pueden modificar uno o dos parámetros de procesado simultáneamente (lo cual será oportunamente señalado cuando corresponda). Para cada experimento se explicará el objetivo que tiene modificar el parámetro de procesado en cuestión.

### § 5.2.1 Efecto del tiempo de recocido $t_{\text{ann}}$ y la temperatura de recocido $T_{\text{ann}}$ .

Para obtener información sobre los parámetros del procesado térmico que pueden contribuir a mejorar la  $J_c$  se hicieron las siguientes modificaciones en el procesamiento térmico de las películas:

- (a) se varió el tiempo de recocido  $t_{\text{ann}}$  para el proceso de oxigenación que se realiza con  $T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}} = 550^\circ\text{C}$  [PT-2]; y,
- (b) se varió la temperatura de recocido  $T_{\text{ann}}$  y cuando se cumpla que  $T_{\text{ann}} < T_{\text{ox}} = 600^\circ\text{C}$  [PT-1 y PT-2].

#### **Caso (a). Variación del tiempo de recocido $t_{\text{ann}}$ cuando el proceso de oxigenación se hace a $T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}} = 550^\circ\text{C}$ [PT-2].**

Vamos a analizar primero el caso en que el proceso de oxigenación se realiza a  $T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}} = 550^\circ\text{C}$  [PT-2, ver fig. 5.1(b)] y lo que se varía es el tiempo de recocido  $t_{\text{ann}}$  para un flujo de oxígeno  $\Phi(\text{O}_2)$  de 0.12 l/min. En este caso, es de interés comprobar si, tal y como explica Mori *et al.* en su artículo [9], el tiempo de recocido empleado es el óptimo. De los datos que se recogen en la tabla 5.2 se puede decir que si el tiempo de recocido es muy prolongado (por ejemplo, 720 min), se produce una reducción de la densidad de corriente crítica de la película. Por otro lado, si reducimos  $t_{\text{ann}}$  a cero, la captación de oxígeno sólo tendría lugar durante la rampa de enfriamiento (a  $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ ). Es interesante notar que en este caso: (i) el valor de  $J_c$  a  $T = 77.2$  K se mantiene aproximadamente constante con respecto a la muestra tratada durante 210 min; (ii) para  $T = 5.0$  K el efecto es contrario ya que  $J_c$  aumenta en  $\sim 13$  % con respecto a lo que se obtiene para  $t_{\text{ann}} = 210$  min. Para muestras obtenidas con  $0 \leq t_{\text{ann}} \leq 210$  min se tiene una transición superconductora estrecha ya que  $1.6 \leq \Delta T_c \leq 2.0$  K. Esto indica que el contenido de oxígeno es homogéneo en el interior de las capas. Otro aspecto interesante es que para tiempos largos de tratamiento las muestras que se obtienen presentan valores de  $\Delta T_c$  de  $\sim 4.5$  K, lo que sugiere que el contenido de oxígeno está menos homogéneamente distribuido en la capa o que exista algún proceso de degradación. Este experimento sugiere que el proceso de oxigenación a  $550^\circ\text{C}$  no requiere de cierto tiempo de tratamiento térmico a una temperatura fija, sino que puede conseguirse durante la rampa de enfriamiento. Este resultado es de gran interés desde el punto de vista tecnológico para la producción en continuo de estos materiales superconductores en forma de cinta ya que se reduce notablemente el tiempo total  $t_{\text{total}}$  de procesado.

**Tabla 5.2.** Resultado de los experimentos realizados para estudiar el efecto del tiempo recocido  $t_{\text{ann}}$  en el proceso de oxigenación de películas YBCO obtenidas a partir de la solución YBCO-TFA para un procesamiento térmico con  $T_{\text{ann}} = 550^{\circ}\text{C}$  y PT-2. Las magnitudes que se reportan son:  $T_{\text{co}}$ ,  $\Delta T_c = (T^{10\%m} - T^{90\%m})$ ,  $T^{10\%m}$ ,  $T^{50\%m}$ ,  $T^{90\%m}$ , y  $J_c$  a 77.2 y 5.0 K.

$T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$t_{\text{ann}}$ (min)	$r_3$ ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ )	$T_{\text{co}}$ (K)	$\Delta T_c$ (K)	$T^{10\%m}$ (K)	$T^{50\%m}$ (K)	$T^{90\%m}$ (K)	$J_c(\text{MA}/\text{cm}^2)$ T = 77.2 K	$J_c(\text{MA}/\text{cm}^2)$ T = 5.0 K
550	0	2.5	90.0	1.6	89.5	88.9	87.9	5.3	45.3
550	210	2.5	89.9	2.0	89.6	89.1	87.6	5.2	40.5
550	720	2.5	91.1	4.5	90.7	90.0	86.2	4.1	33.4

**Caso (b). Variación de la temperatura de recocido  $T_{\text{ann}}$  para  $T_{\text{ann}} < T_{\text{ox}} = 600^{\circ}\text{C}$  siguiendo PT-1 y PT-2.**

Es de interés también evaluar si cuando se hace la oxigenación a  $T_{\text{ox}} = 550^{\circ}\text{C}$  el mejoramiento que se obtiene en  $J_c$  puede ser atribuido a la temperatura de tratamiento escogida. Con este fin, se diseñaron experimentos con las siguientes condiciones: (i) se inicia la oxigenación a  $T_{\text{ox}} = 600^{\circ}\text{C}$  en todas las muestras, y; (ii) se utilizan tres temperaturas de recocido  $T_{\text{ann}}$  diferentes, a saber 450, 550 y  $600^{\circ}\text{C}$  con  $t_{\text{ann}}$  de 210 min, la rampa de enfriamiento  $r_3$  es de  $1.3^{\circ}\text{C}/\text{min}$  (entre  $T_{\text{ox}}$  y  $T_{\text{ann}}$ ) y una  $r_4 = 2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  entre  $T_{\text{ann}}$  y temperatura ambiente. Los tratamientos a 450 y  $550^{\circ}\text{C}$  se corresponden con un procesamiento térmico que hemos denominado como PT-1 mientras que para  $T_{\text{ann}} = 600^{\circ}\text{C}$  con PT-2.

Del epígrafe § 5.1 conocemos que cuando se utiliza el PT-2 [ $T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}}$ ],  $p$  alcanza valores de 0.175 y 0.172 para temperaturas de tratamiento de  $600^{\circ}\text{C}$  y  $450^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Esto indica que estas muestras se encuentran en un estado de sobre-dopaje cercano al óptimo ( $p = 0.178$ ). Las características que presentan estas películas vienen resumidas en la tabla 5.3. Nótese de la tabla que para el tratamiento a  $T_{\text{ann}} = 550^{\circ}\text{C}$  [PT-1], tanto a 5.0 como a 77.2 K,  $J_c$  aumenta aún cuando la incorporación de oxígeno a la película tiene lugar a temperatura variable (esto es, durante la rampa de enfriamiento  $r_3$ ). Por tanto, en este proceso es relevante tanto el tiempo que transcurre desde que se inicia el tratamiento ( $600^{\circ}\text{C}$ ) hasta que se alcanza la temperatura  $T_{\text{ann}} = 550^{\circ}\text{C}$  (39 min), así como los subsiguientes 20-25 minutos ( $t_{\text{ann}}$ ) que en el capítulo 4 (fig. 4.10) se determinó que se requiere para la difusión química del oxígeno en la estructura de YBCO a ésta temperatura. Concluimos por tanto que alrededor de 60 min a 1.0 atm de  $\text{O}_2$  son suficientes para oxigenar la película. La demostración definitiva de esto último debe ser objeto de estudio de trabajos posteriores en el grupo de investigación. Nótese que para  $T_{\text{ann}} = 550^{\circ}\text{C}$  con PT-1 la  $J_c$  a 5.0 K y 77.2 K alcanza valores de

40.0 MA/cm<sup>2</sup> y ~ 5.0 MA/cm<sup>2</sup>, respectivamente; lo que demuestra que se consiguió una oxigenación óptima.

**Tabla 5.3.** Resultados de los experimentos realizados para analizar el efecto de la temperatura de recocido  $T_{\text{ann}}$  para un proceso de oxigenación a  $T_{\text{ox}} = 600^{\circ}\text{C}$ . Las temperaturas de recocido estudiadas fueron 450, 550 y 600<sup>o</sup>C. Las magnitudes que se reportan son:  $T_{\text{co}}$ ,  $\Delta T_{\text{c}} = (T^{10\%m} - T^{90\%m})$ ,  $T^{10\%m}$ ,  $T^{50\%m}$ ,  $T^{90\%m}$ , y  $J_{\text{c}}$  a 77.2 y 5.0 K. Para  $T_{\text{ann}} = 450$  y 550<sup>o</sup>C se utilizó un PT-1 mientras que  $T_{\text{ann}} = 600^{\circ}\text{C}$  es un PT-2 ya que para los tres experimentos se tiene una  $T_{\text{ox}} = 600^{\circ}\text{C}$ . Para evaluar la importancia de  $T_{\text{ann}} = 550^{\circ}\text{C}$  [PT-1] se debe comparar con la muestra 550<sup>o</sup>C [PT-2] de la tabla 5.1.

$T_{\text{ox}}$ ( <sup>o</sup> C)	$r_3$ ( <sup>o</sup> C/min)	$T_{\text{ann}}$ ( <sup>o</sup> C)	$t_{\text{ann}}$ (min)	PT	$T_{\text{co}}$ (K)	$\Delta T_{\text{c}}$ (K)	$T^{10\%m}$ (K)	$T^{50\%m}$ (K)	$T^{90\%m}$ (K)	$J_{\text{c}}(\text{MA}/\text{cm}^2)$ T = 77.2 K	$J_{\text{c}}(\text{MA}/\text{cm}^2)$ T = 5.0 K
600	1.3	450	210	1	91.4	3.7	90.9	90.3	87.2	3.6	27.7
600	1.3	550	210	1	90.7	1.8	90.1	89.6	88.3	4.9	40.0
600	-	600	210	2	90.5	2.5	90.3	89.6	87.8	4.2	33.6

### § 5.2.2 Efecto de la eliminación de la atmósfera húmeda durante el proceso de oxigenación de películas YBCO obtenidas a partir de la solución YBCO-TFA.

En este epígrafe se muestra cómo se afectan las propiedades superconductoras de las películas en función del momento en que se elimina el vapor de agua cuando se utiliza el procesado térmico 2 (PT-2). Conocemos ya que, aun cuando el valor de  $t_{\text{ann}}$  sea de 0 min, los resultados son óptimos para  $T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}} = 550^{\circ}\text{C}$ . En el PT-2 durante este proceso el vapor de agua siempre se introduce durante la rampa de calentamiento (a 25<sup>o</sup>C/min) a 100<sup>o</sup>C. Para evaluar el efecto que tiene el momento en que se pasa de la atmósfera húmeda a la seca, se retiró la atmósfera húmeda: (a) durante las etapas de crecimiento y sinterización a  $T_{\text{C+S}} = 810^{\circ}\text{C}$  para un tiempo  $t_{\text{C+S}}(810^{\circ}\text{C};\text{H}_2\text{O})$  no superior a  $t_{\text{C+S}} = 180$  min; (b) durante la rampa de enfriamiento (de 2.5<sup>o</sup>C/min) a la temperatura  $T_{\text{f}}(\text{H}_2\text{O}) = 650^{\circ}\text{C}$ . Para ambos casos el tiempo que transcurre durante el cambio de atmósfera es de 0.1 a 0.2 min.

En la tabla 5.4 se recogen los valores de las magnitudes que caracterizan al estado superconductor cuando se realiza un procesado térmico 2 y se interrumpe la humedad en la atmósfera durante la temperatura de crecimiento  $T_{\text{C+S}}$  después de diferentes tiempos

$t_{C+S}(810^{\circ}\text{C};\text{H}_2\text{O})$  de tratamiento entre 30 y 150 min, así como durante la rampa de enfriamiento a una temperatura  $T_f(\text{H}_2\text{O})$  de  $650^{\circ}\text{C}$ . Nótese que para tiempos menores de 90 min la película se fractura y se agrieta. Sin embargo, esto no ocurre para tiempos  $t_{C+S}(810^{\circ}\text{C};\text{H}_2\text{O})$  superiores a 105 min. Para las películas con  $t_{C+S}(810^{\circ}\text{C};\text{H}_2\text{O}) = 150$  min la  $J_c$ , tanto a 5.0 como a 77.2 K, alcanza su valor máximo con respecto a las muestras preparadas con  $t_{C+S}(810^{\circ}\text{C};\text{H}_2\text{O}) = 105$  min, y  $T_f(\text{H}_2\text{O}) = 650^{\circ}\text{C}$ . Estos resultados sugieren que no es conveniente activar la atmósfera seca durante la rampa de enfriamiento ni tampoco mucho antes de que finalice el tiempo  $t_{C+S}$  a la temperatura  $T_{C+S}$  ya que disminuye los valores de  $J_c$  que se obtienen. En nuestra opinión, estos resultados necesitan ser posteriormente sistematizados ya que no se conocen las razones por las cuales se agrietan las capas cuando el tiempo total de tratamiento en seco es más largo. También, es deseable por otro lado, tener más puntos experimentales a  $t_{C+S}(810^{\circ}\text{C};\text{H}_2\text{O})$  entre 105 y 180 min.

**Tabla 5.4.** Valores de las magnitudes que caracterizan al estado superconductor cuando se realiza un procesado térmico 2 y se retira la humedad de la atmósfera de crecimiento. Las magnitudes que se reportan son:  $T_{co}$ ,  $\Delta T_c = (T^{10\%m} - T^{90\%m})$ ,  $T^{10\%m}$ ,  $T^{50\%m}$ ,  $T^{90\%m}$ , y  $J_c$  a 77.2 y 5.0 K. Nótese que  $t_{C+S}(810^{\circ}\text{C};\text{H}_2\text{O})$  es el tiempo final en que la muestra se encuentra en atmósfera húmeda a la temperatura  $T_{C+S} = 810^{\circ}\text{C}$ . Se recogen también los resultados obtenidos cuando la atmósfera húmeda se retira durante la rampa de enfriamiento (de  $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ) a la temperatura  $T_f(\text{H}_2\text{O}) = 650^{\circ}\text{C}$ .

$T_{ox} = T_{ann}$ ( $^{\circ}\text{C}$ ) $t_{ann} = 0$ min	$T_f(\text{H}_2\text{O})$ [ $^{\circ}\text{C}$ ] $t_{C+S}(810^{\circ}\text{C};\text{H}_2\text{O})$ [min]	$T_{co}$ (K)	$\Delta T_c$ (K)	$T^{10\%m}$ (K)	$T^{50\%m}$ (K)	$T^{90\%m}$ (K)	$J_c(\text{MA}/\text{cm}^2)$ T = 77.2 K	$J_c(\text{MA}/\text{cm}^2)$ T = 5.0 K
550	30 min	La capa se agrieta y fractura completamente.						
	90 min							
	105 min	90.6	2.5	90.1	89.5	87.6	4.4	39.4
	150 min	90.0	1.6	89.5	88.9	87.9	5.3	45.3
	$650^{\circ}\text{C}$	89.7	1.4	89.3	88.9	87.9	4.3	36.8

### § 5.2.3 Simplificación del procesado térmico 2: optimización del flujo de oxígeno y reducción del tiempo de crecimiento-sinterizado.

En este epígrafe se mostrará cómo se afectan las propiedades superconductoras de las películas sintetizadas si durante su procesado térmico 2 se modifica el flujo de oxígeno  $\Phi(\text{O}_2; 1 \text{ atm})$  con  $T_{ox} = T_{ann} = 550^{\circ}\text{C}$  y  $t_{ann} = 210$  min; las rampas de enfriamiento fueron todas iguales:  $r_2 = r_3 = r_4 = 2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Con este objetivo se realizaron las siguientes modificaciones al proceso:

- (a) se varió el flujo de oxígeno  $\Phi(\text{O}_2; 1 \text{ atm})$  de 0.12 a 0.18 l/min en el proceso de oxigenación [con  $t_{\text{ann}} = 210 \text{ min}$ ]. En estas condiciones las capas obtenidas se fracturaron y des-laminaron completamente. Por tanto, podemos decir que en estas condiciones un tiempo de tratamiento  $t_{\text{ann}}$  de 210 min es excesivo si el  $\Phi(\text{O}_2; 1 \text{ atm}) = 0.18 \text{ l/min}$ . Se impuso entonces  $t_{\text{ann}} = 0 \text{ min}$  para evitar el deterioro de las películas;
- (b) se modificó el tratamiento térmico 2 con las siguientes condiciones:  $T_{\text{C+S}} = 810^\circ\text{C}$  y  $t_{\text{C+S}} = t_{\text{C+S}}(810^\circ\text{C}; \text{H}_2\text{O}) = 60 \text{ min}$ .

En relación a esto último fue de interés evaluar si un tiempo  $t_{\text{C+S}}$  de 60 min es suficiente para optimizar  $J_c$  en las películas después de las etapas de nucleación, crecimiento y sinterización (recuérdese que el tiempo usualmente empleado es de 180 min). El interés en realizar este experimento proviene del comportamiento observado en las medidas de resistencia in-situ reportados en la fig. 3.4(d) para determinar la velocidad de crecimiento  $G$  a  $T_{\text{C+S}} = 810^\circ\text{C}$ .

Los resultados de estas modificaciones aparecen resumidos en la tabla 5.5. Sus principales conclusiones fueron las siguientes: (a) cuando el flujo  $\Phi(\text{O}_2; 1 \text{ atm})$  se varía entre 0.12 y 0.24 l/min, la  $J_c(5 \text{ K})$  muestra un máximo para las muestras obtenidas con un flujo de 0.18 l/min. Para  $\Phi(\text{O}_2; 1 \text{ atm}) = 0.24 \text{ l/min}$   $J_c(77.2 \text{ K})$  disminuye en un 24.5 % con respecto al valor que se obtiene para un flujo de 0.12 l/min. Por tanto, resulta conveniente fijar el flujo  $\Phi(\text{O}_2; 1 \text{ atm})$  en 0.18 l/min ya que, aunque  $J_c(77.2 \text{ K})$  se reduce ligeramente, se consigue un aumento apreciable de  $J_c(5 \text{ K})$  para  $T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}} = 550^\circ\text{C}$  [ $t_{\text{ann}} = 0 \text{ min}$ ]; (b) se confirmó que un tiempo de tratamiento  $t_{\text{ann}}$  de 210 min es excesivo si el flujo  $\Phi(\text{O}_2; 1 \text{ atm})$  aumenta de 0.12 a 0.18 l/min (para  $T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}} = 550^\circ\text{C}$ ) ya que las películas obtenidas con  $t_{\text{ann}} = 0 \text{ min}$  en los experimentos de la tabla 5.5 no mostraron agrietamiento, cosa que sí ocurría con  $t_{\text{ann}} = 210 \text{ min}$ ; (c) un tiempo  $t_{\text{C+S}}$  de nucleación, crecimiento y sinterización de 60 min es suficiente para obtener películas con elevada  $J_c$ .

**Tabla 5.5.** Resultados del experimento realizado para conocer el efecto de variar el flujo de oxígeno en el procesado térmico 2 con  $t_{\text{C+S}} = 60 \text{ min}$  y manteniendo  $T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}} = 550^\circ\text{C}$ . Las magnitudes que se reportan son:  $T_{\text{co}}$ ,  $\Delta T_c = (T^{10\%m} - T^{90\%m})$ ,  $T^{10\%m}$ ,  $T^{50\%m}$ ,  $T^{90\%m}$ ,  $y$ ;  $J_c$  a 77.2 y 5.0 K.

$T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}} (^\circ\text{C})$	$\Phi(\text{l/min})$	$T_{\text{co}} (\text{K})$	$\Delta T_c (\text{K})$	$T^{10\%m} (\text{K})$	$T^{50\%m} (\text{K})$	$T^{90\%m} (\text{K})$	$J_c(\text{MA/cm}^2)$ $T = 77.2 \text{ K}$	$J_c(\text{MA/cm}^2)$ $T = 5.0 \text{ K}$
550	0.12	91.7	2.4	91.4	90.8	89.0	5.3	39.8
550	0.18	91.1	2.7	90.5	89.9	87.8	5.2	44.7
550	0.24	91.6	3.5	91.1	90.3	87.6	4.0	34.6

Ahora, hay que tener en cuenta que de acuerdo con la fig. 3.4(d) ( $T_{C+S} = 810^{\circ}\text{C}$ ) un tiempo  $t_{C+S}$  de 20 min es suficiente para que se completen las etapas de nucleación y crecimiento. Sabido esto, se procedió a realizar un procesado térmico 2 con las siguientes modificaciones: (a)  $T_{C+S} = 820^{\circ}\text{C}$  [con  $t_{C+S} = 20$  min] para garantizar un rápido crecimiento epitaxial con una incipiente etapa de sinterizado; (b) se retiró la humedad de la atmósfera de crecimiento en  $t_{C+S}(820^{\circ}\text{C};\text{H}_2\text{O}) = 20$  min, y; (c) se fijó la temperatura de oxigenación en  $T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}} = 550^{\circ}\text{C}$  [ $t_{\text{ann}} = 0$  min;  $\Phi(\text{O}_2; 1 \text{ atm}) = 0.18$  l/min;  $r_2 = r_3 = r_4 = 2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ]. Nótese que se trata ya de un proceso simplificado ya que  $t_{C+S}$  ha sufrido una reducción de 180 min a 20 min. En la tabla 5.6 aparecen los valores  $T_c$  y  $J_c$  obtenidos. Nótese que se obtienen películas de YBCO/LaAlO<sub>3</sub> con valores de  $J_c$ , tanto a 77.2 K como a 5.0 K, similares a los reportados en el epígrafe § 5.1 en que el procesado se hace a  $550^{\circ}\text{C}$  con PT-2 y  $t_{\text{ann}} = 210$  min. Sin embargo, para temperaturas entre 15 y 70 K las películas obtenidas mediante el procesado a  $550^{\circ}\text{C}$  [PT-2; epígrafe § 5.1] muestran valores de  $J_c(T)$  superiores (lo que puede verse en más detalle en la fig. 5.13 de la sección § 5.2.4). A pesar de lo anterior, con la reducción en los tiempos  $t_{C+S}$  y  $t_{\text{ann}}$  (a 20 y 0 min, respectivamente), las películas obtenidas se encuentran en estado de sobre-dopaje (como se ha visto en el presente capítulo).

**Tabla 5.6.** Valores de las magnitudes que caracterizan al estado superconductor cuando se reduce el tiempo total de tratamiento  $t_{C+S} = t_f(\text{H}_2\text{O})$  a 20 min para el procesado térmico 2 con  $T_{C+S} = 820^{\circ}\text{C}$ . Las magnitudes que se reportan son:  $T_{\text{co}}$ ,  $\Delta T_c = (T^{10\%m} - T^{90\%m})$ ,  $T^{10\%m}$ ,  $T^{50\%m}$ ,  $T^{90\%m}$ , y;  $J_c$  a 77.2 y 5.0 K.

$T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}}$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\Phi$ (l/min)	$T_{\text{co}}$ (K)	$\Delta T_c$ (K)	$T^{10\%m}$ (K)	$T^{50\%m}$ (K)	$T^{90\%m}$ (K)	$J_c$ (MA/cm <sup>2</sup> ) T = 77.2 K	$J_c$ (MA/cm <sup>2</sup> ) T = 5.0 K
$t_{\text{ann}} = 0$ min								
550	0.18	91.9	2.6	91.5	90.9	88.9	5.0	40.1

En el caso del tratamiento PT-2 que se describe en el epígrafe § 5.1, en que  $t_{C+S} = 180$  min,  $t_{\text{ann}} = 210$  min y  $r_2 = r_3 = r_4 = 2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , el tiempo total de procesado es de 12.7 h [desde que éste se inicia a temperatura ambiente hasta que concluye el proceso de oxigenación con un enfriamiento hasta  $100^{\circ}\text{C}$ ; esto incluye el enfriamiento del horno por inercia térmica que comienza a alrededor de  $270^{\circ}\text{C}$ , lo cual aparece ilustrado en la fig 4.2(a)]. Por el contrario, las muestras que se preparan con el procesado térmico 2 con  $t_{C+S} = 20$  min,  $t_{\text{ann}} = 0$  min y  $r_2 = r_3 = r_4 = 2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , el tiempo total de tratamiento queda reducido a 6.5 h (un  $\sim 50$  % de reducción), lo que resulta muy ventajoso desde el punto de vista de la posible producción industrial de estos materiales por la disminución de costes que trae consigo. Notemos, sin embargo, que mientras  $J_c$  a 77.2 K se mantiene muy cerca de los valores máximos medidos, su valor a 5.0 K se reduce en  $\sim 10$  %.

§ 5.2.4 Resumen de las propiedades superconductoras para distintas condiciones de procesado.

En la fig. 5.13 se grafica la dependencia de la densidad de corriente crítica  $J_c$  en función de la temperatura para los tratamientos más relevantes con procesado térmico 2 a  $550^\circ\text{C}$ . En la leyenda de la fig. 5.13 se resumen los parámetros de cada tratamiento térmico; estos se identifican con letras desde la A hasta la E (estos son los mejores resultados que han sido presentados ya en los epígrafes § 5.1 al 5.2.3). Es interesante notar que no hay un único procedimiento de obtención mediante el cual se consiguen muestras con elevados valores de corriente crítica (esto es,  $J_c \approx 5.0 \text{ MA/cm}^2$  a  $77.2 \text{ K}$ ). Por lo tanto, para obtener altas  $J_c$  en la síntesis de películas de YBCO obtenidas a partir de la solución de YBCO-TFA se tienen que usar los parámetros siguientes en el procesamiento térmico 2 para una apropiada oxigenación:  $T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}} = 550^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{ann}} = 0 \text{ min}$  y  $\Phi(\text{O}_2; 1 \text{ atm}) = 0.18 \text{ l/min}$ ; la rampa de enfriamiento que se utiliza es lenta ( $r_2 = r_3 = r_4 = 2.5^\circ\text{C/min}$ ).

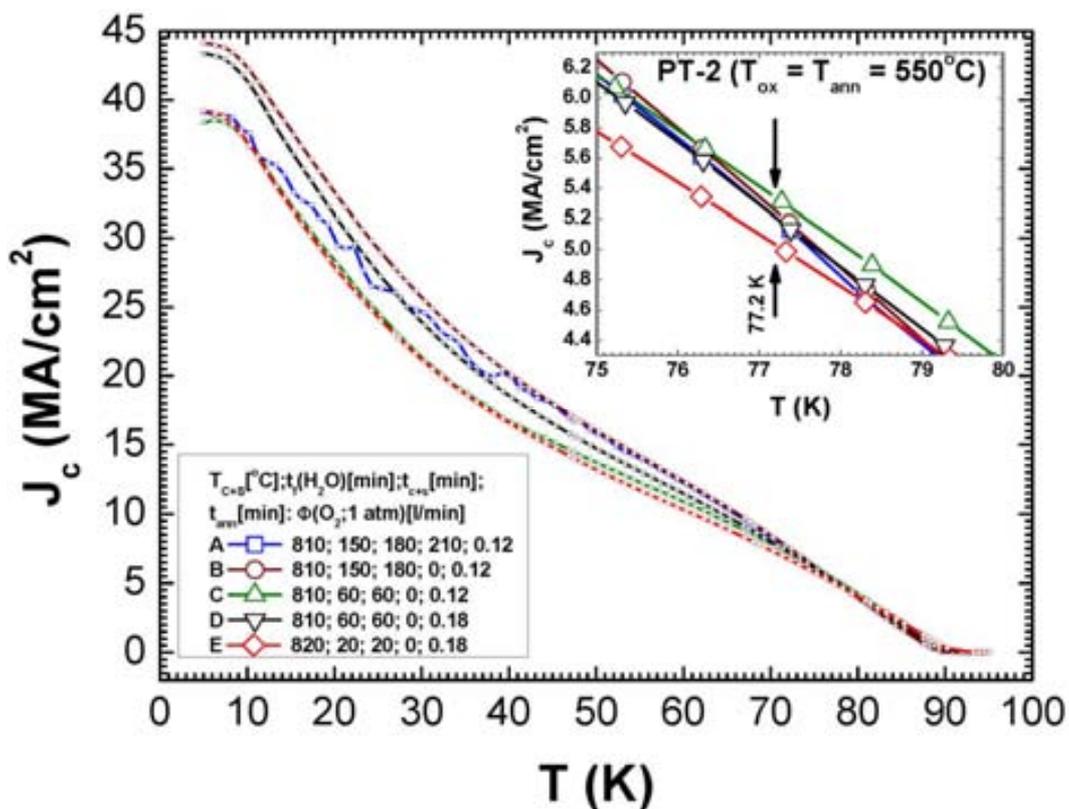


Fig. 5.13. Densidad de corriente crítica  $J_c$  en función de la temperatura para diferentes procesados térmicos 2 (PT-2) con proceso de oxigenación óptimo y buenos valores de  $J_c$ ; la figura insertada es una ampliación en la región de  $J_c(T)$  de interés tecnológico.

### § 5.3 Películas de YBCO+(5% Ag)/LaAlO<sub>3</sub> obtenidas a partir de la solución de YBCO-TFA con aditivo de Ag-TFA.

Una alternativa para conseguir una mejor estabilidad en el proceso de nucleación del YBCO a más baja temperatura de crecimiento con su eje *c* orientado perpendicular al plano de las películas es adicionar trifluoroacetato de Ag a la solución precursora de YBCO-TFA [24]. Mediante este procedimiento se crecen películas epitaxiales de YBCO+(5% Ag) sobre monocristales de LaAlO<sub>3</sub> a temperaturas de crecimiento  $720^{\circ}\text{C} \leq T_{C+S} \leq 810^{\circ}\text{C}$  (esto es, a más bajas), con elevados valores de  $J_c$  y sin que se modifique la  $T_c$ . Por el contrario, cuando no se adiciona Ag-TFA las películas son epitaxiales para  $760^{\circ}\text{C} \leq T_{C+S} \leq 810^{\circ}\text{C}$ . Esto se debe a que en este caso a temperaturas menores comienza ser energéticamente favorable una nucleación de granos *a-b*. Durante el crecimiento epitaxial la Ag se sublima, ya que su solubilidad en la estructura de YBCO es de sólo 1.5 at. %. La importancia de adicionar Ag a la solución precursora de YBCO-TFA radica en que permite fabricar conductores recubiertos (cintas superconductoras de segunda generación) a más baja temperatura de crecimiento sin que se degraden las propiedades superconductoras. Por otro lado, reduce la oxidación y reactividad química de la interfase del sustrato metálico.

Adicionalmente, se estudió la optimización de la densidad de corriente crítica para las películas de YBCO+(5% Ag)/LaAlO<sub>3</sub> (obtenidas a partir de la solución de YBCO-TFA con aditivo de Ag-TFA). En este caso, las etapas de nucleación, crecimiento y sinterización se realizan con  $T_{C+S} = 810^{\circ}\text{C}$  mediante el procesado térmico 2 [descrito en la fig. 5.1(b)] mientras que la etapa de oxigenación se realizó un proceso de oxigenación a  $T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}}$  [ $\Phi(\text{O}_2; 1 \text{ atm}) = 0.12 \text{ l/min}$ ] a diferentes temperaturas entre 300 y 550°C con el objetivo de encontrar las condiciones óptimas de oxigenación. El tiempo de recocido  $t_{\text{ann}}$  fue de 210 min. En la tabla 5.7 se resumen las principales magnitudes que caracterizan al estado superconductor de las muestras obtenidas. Antes de realizar este trabajo, se esperaba que la temperatura óptima de oxigenación fuese 550°C, como en el caso de las películas de YBCO/LaAlO<sub>3</sub> obtenidas a partir de la solución YBCO-TFA. Sin embargo, los resultados de la tabla muestran que la adición de Ag-TFA a la solución de YBCO-TFA produce una disminución en alrededor de 200°C en la temperatura óptima de oxigenación con respecto a las capas de YBCO obtenidas sin este aditivo (compárense los valores que aparecen en las tablas 5.1 y 5.7). Por el contrario, para las películas de YBCO+(5% Ag)/LaAlO<sub>3</sub> la temperatura óptima de oxigenación es  $T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}} = 350^{\circ}\text{C}$  [y se ilustra en la fig. 5.14]. De la fig. 5.14 se concluye que para  $T_{\text{ox}} (= T_{\text{ann}}) < 350^{\circ}\text{C}$  se limita la difusión de oxígeno en el material; por lo tanto, para procesados con  $T_{\text{ox}} (= T_{\text{ann}}) \leq 310^{\circ}\text{C}$  se obtiene un estado de bajo-dopaje en las muestras. En cambio, para procesados PT-2 con  $T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}}$  entre 350 y 550°C las películas presentan un estado de sobre-

dopaje. Para las películas obtenidas con aditivo de Ag y temperaturas  $T_{ox} = T_{ann}$  entre 340 y 490°C (representando un rango  $\Delta T_{ox} = \Delta T_{ann}$  de  $\sim 150^\circ\text{C}$ ) los valores de  $J_c(77.2 \text{ K})$  se mantienen por encima de  $4.0 \text{ MA/cm}^2$ ; sin aditivo, los altos valores de densidad de corrientes crítica se obtienen temperaturas  $T_{ox} = T_{ann}$  entre 350 y 735°C (representando un rango  $\Delta T_{ox} = \Delta T_{ann}$  de  $\sim 385^\circ\text{C}$ ). Los valores de  $J_c$  a 5.0 y 77.2 K son comparables con los alcanzados para las películas de YBCO obtenidas a partir de la solución sin aditivo de Ag [ $J_c(77.2 \text{ K}) = 5.0 \pm 0.2 \text{ MA/cm}^2$  y  $J_c(5.0 \text{ K}) = 37.8 \pm 0.2 \text{ MA/cm}^2$ , respectivamente]. Aunque éste último valor es  $\sim 15 \%$  inferior al mayor valor medido, no se descarta una optimización adicional podría recuperar dicha diferencia.

**Tabla 5.7.** Valores de las magnitudes principales que caracterizan el estado superconductor para las películas preparadas de YBCO+(5% Ag)/LaAlO<sub>3</sub> en diferentes condiciones. A saber, temperatura crítica de transición  $T_{co}$ , ancho de la transición superconductora, definido como  $\Delta T_c = (T^{10\%m} - T^{90\%m})$ ,  $T^{10\%m}$ ,  $T^{50\%m}$ ,  $T^{90\%m}$  y densidad de corriente crítica  $J_c$  a 77.2 y 5.0 K.

$T_{ann}$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_{co}$ (K)	$\Delta T_c$ (K)	$T^{10\%m}$ (K)	$T^{50\%m}$ (K)	$T^{90\%m}$ (K)	$J_c(\text{MA/cm}^2)$ T = 77.2 K	$J_c(\text{MA/cm}^2)$ T = 5.0 K
300	80.0	30.2	62.8	51.8	32.6	$1.04 \times 10^{-3}$	8.04
350	90.7	1.8	90.0	89.1	88.2	5.0	37.8
450	91.5	2.5	91.1	90.4	88.6	4.1	32.3
500	91.8	3.0	91.3	90.6	88.3	3.9	34.0
550	90.4	2.3	89.9	89.2	87.6	3.8	32.3

Nótese también que para  $T_{ox} = T_{ann}$  entre 450 y 550°C los valores de  $J_c$ , tanto a 5.0 K como 77.2 K, permanecen aproximadamente constantes en alrededor de 3.9 y 32.8  $\text{MA/cm}^2$ , respectivamente; es decir, estas muestras exhiben valores de  $J_c$  realmente buenos. Por su parte los valores  $T_{co}$  se encuentran entre 90 y 92 K, no observándose una tendencia a la reducción lo que puede estar relacionado con la adición de Ag a la película de YBCO dado que la estructura ortorrómbica de YBCO admite 1.5 % átomos de Ag. Por su parte, nótese también que el ancho de la transición  $\Delta T_c$  es pequeño variando entre 1.8 y 3.0 K para las temperaturas  $T_{ox} = T_{ann}$  de 350 y 550°C, respectivamente. Las muestras preparadas para  $T_{ox} = T_{ann}$  entre 350 hasta 550°C se encuentran en estado de sobre-dopaje, ya que presentan valores altos de  $J_c$  con  $T_{co} \sim 90 \text{ K}$ . Sin embargo, para  $T_{ox} = T_{ann} = 300^\circ\text{C}$  se tiene un estado superconductor con bajo-dopaje y  $T_{co} = 80.0 \text{ K}$ ,  $\Delta T_c = 30.2 \text{ K}$ ,  $J_c(5.0 \text{ K}) = 8.04 \text{ MA/cm}^2$  y  $J_c(77.2 \text{ K}) = 1.04 \text{ kA/cm}^2$ . De acuerdo con los datos de Kaldis, ésta muestra debe tener un contenido de oxígeno  $7-\delta$  de  $\sim 6.78$  [19]. Una posible explicación de la consecución de una oxigenación completa y homogénea a  $T_{ox} = T_{ann}$  más baja puede asociarse a una disminución de la barrera superficial para la penetración de oxígeno atómico,

la cual podría ser originada por un efecto catalítico de la Ag en la disociación de la molécula de O<sub>2</sub> [25, 26].

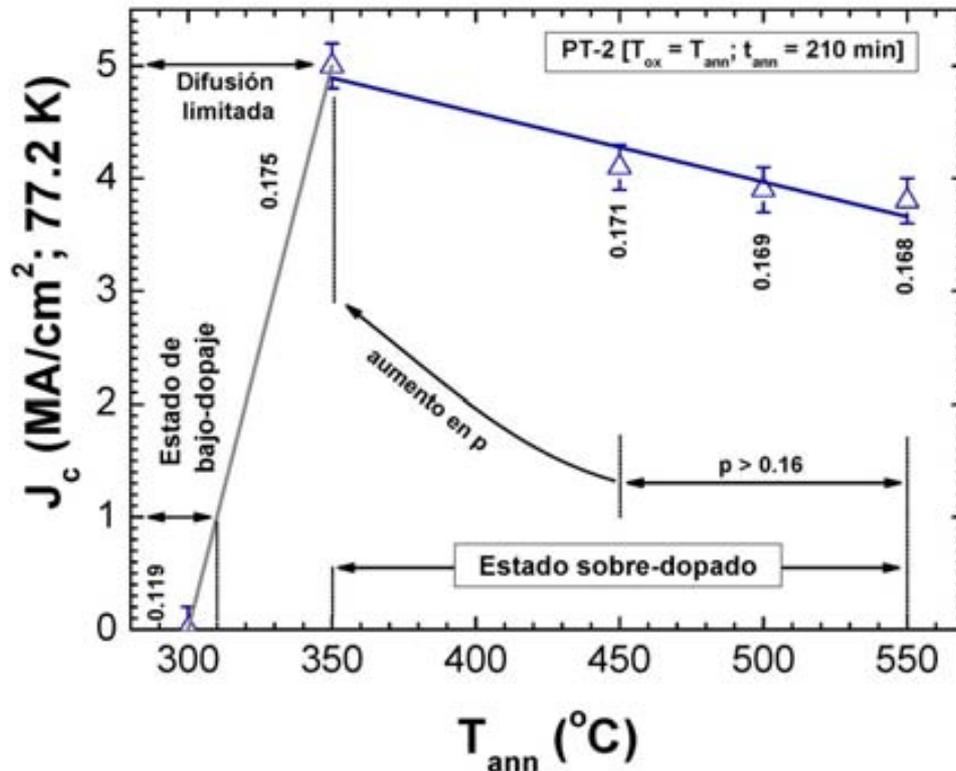
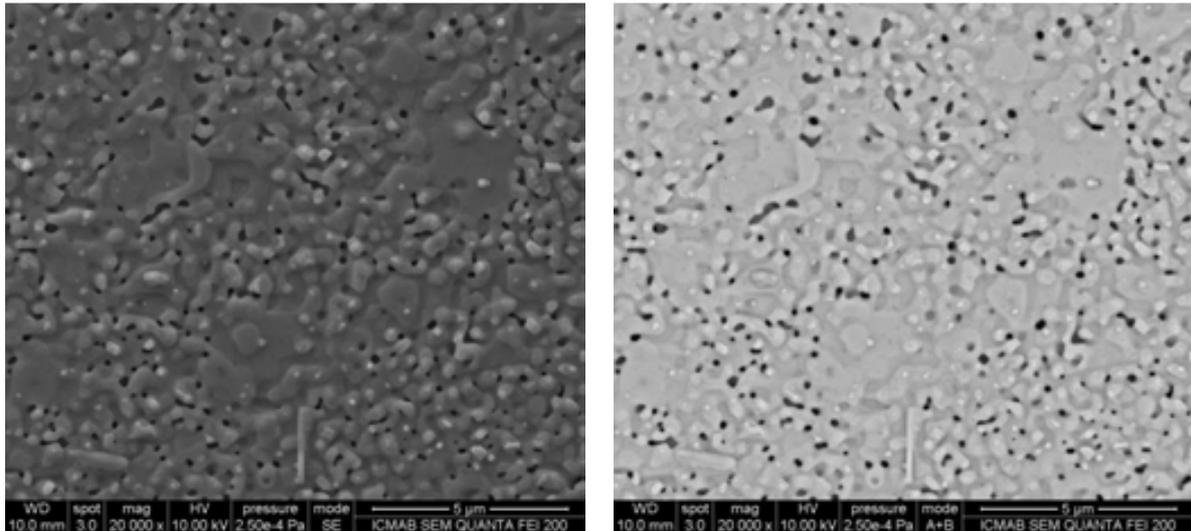


Fig. 5.14. Densidad de corriente crítica  $J_c$  a 77.2 K en función de la temperatura de recocido  $T_{ann}$ . Para cada muestra de la tabla 5.7 se indica el valor estimado de  $p$ .

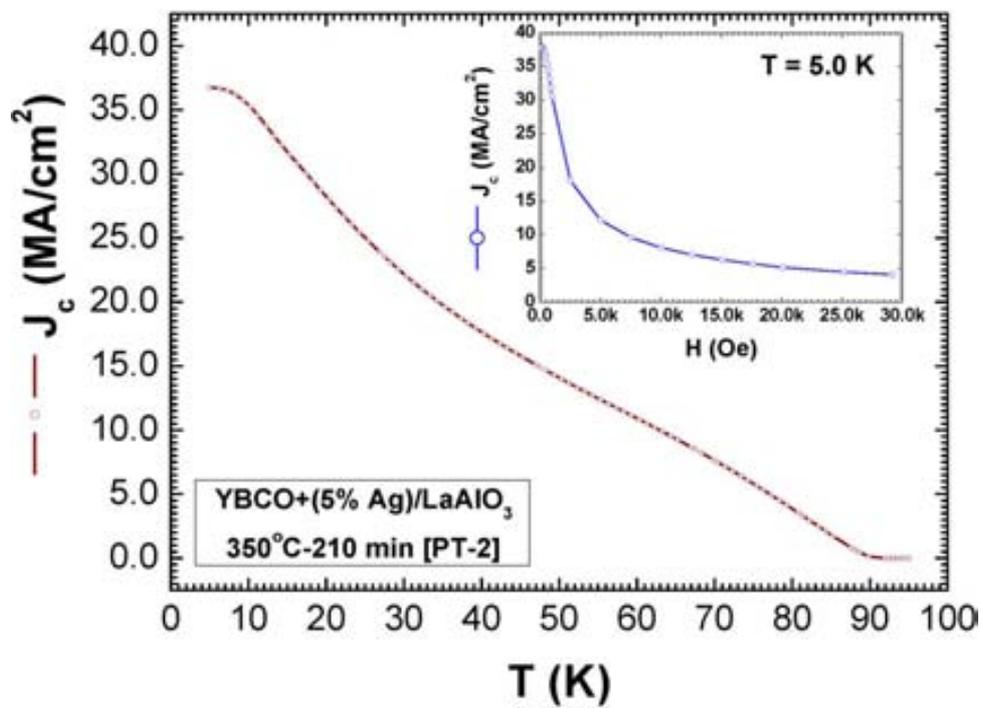
Las imágenes SEM de electrones secundarios y retrodispersados para la superficie de la película obtenida con  $T_{ox} = T_{ann} = 350^\circ\text{C}$  se muestran en las figs. 5.15(a) y (b), respectivamente. En las mismas se observa que la adición de Ag lleva a la formación de una película de superficie compacta y con poca porosidad aunque siguen apareciendo algunos precipitados de CuO en su superficie. Se observa también el crecimiento de algunos granos  $a-b$  en la superficie al igual que para la muestra sin aditivo de Ag [obsérvese la fig. 5.3(b)].

La fig. 5.15(c) muestra la curva  $J_c(T)$  para la muestra preparada con  $T_{ox} = T_{ann} = 350^\circ\text{C}$ ; mientras que la curva  $J_c(5.0 \text{ K}; H)$  en el primer cuadrante se muestra en el gráfico insertado. Como aspecto relevante vemos que  $J_c(5.0 \text{ K}; H)$  de 8.07, 5.16 y 4.08 MA/cm<sup>2</sup> para campos magnéticos  $H$  aplicados de 10, 20 y 30 kOe, respectivamente. Dicha muestra es la que presenta mayor  $J_c$  a pesar de que a partir del valor de  $T_{co}$  y de la curva teórica, de la expresión (1), le corresponde un valor de  $p = 0.175$ . Queda por consecuente sin clarificar si dichas muestras que contienen Ag pueden tener una concentración de huecos tan altas como las no dopadas (estimado en  $p = 0.178$ ).



(a)

(b)



(c)

**Fig. 5.15.** Imágenes SEM de la superficie de la capa YBCO+(5% Ag)/LaAlO<sub>3</sub> obtenida mediante el procesado térmico 2 con  $T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}} = 350^{\circ}\text{C}$  en régimen de electrones secundarios (a), y retrodispersados (b). (c) Densidad de corriente crítica  $J_c$  en función de la temperatura  $T$  para la película con mejores propiedades de YBCO+(5% Ag)/LaAlO<sub>3</sub> obtenida a partir de una solución de YBCO-TFA con un 5% de Ag-TFA ( $350^{\circ}\text{C}$ ; PT-2; 210 min). Figura insertada:  $J_c(H)$  a 5.0 K en el primer cuadrante del ciclo de histéresis.

## § 5.4 Conclusión del capítulo.

A partir del estudio realizado sobre la evolución de las propiedades físicas de las películas epitaxiales de YBCO/LaAlO<sub>3</sub> obtenidas a partir de la solución YBCO-TFA se concluyó que:

- (a) con el empleo del procesado térmico modificado (esto es, PT-2 con  $t_{C+S} = 180$  min y  $t_{ann} = 210$  min) se obtienen películas con una alta densidad de corriente crítica  $J_c$  si se oxigena en el intervalo de temperaturas  $350^\circ\text{C} \leq T_{ox} = T_{ann} \leq 735^\circ\text{C}$  (lo que representa un rango  $\Delta T_{ox} = \Delta T_{ann}$  considerable:  $\sim 385^\circ\text{C}$ ). Los valores de  $J_c$  obtenidos a 5.0 y 77.2 K se encuentran por encima de 32.0 y 4.0 MA/cm<sup>2</sup>, respectivamente. Esto se explica porque la concentración de huecos se aumenta en los planos superconductores de CuO<sub>2</sub> debido a lo cual el material se encuentra en estado de sobre-dopaje, esto es, con  $0.171 \leq p \leq 0.178$  y parámetros de red  $11.67 \text{ \AA} \leq c \leq 11.69 \text{ \AA}$ ;
- (b) un proceso de oxigenación que conduce a propiedades óptimas es el siguiente:  $T_{ox} = T_{ann} = 550^\circ\text{C}$  (PT-2;  $t_{C+S} = 180$  min;  $t_{ann} = 210$  min). Las películas obtenidas en estas condiciones mostraron un estado de sobre-dopaje con las siguientes propiedades superconductoras:  $J_c(5.0 \text{ K}) = 40.5 \text{ MA/cm}^2$ ,  $J_c(77.2 \text{ K}) = 5.2 \text{ MA/cm}^2$ ,  $T_{co} = 89.9 \text{ K}$ ,  $\Delta T_c = 2.0 \text{ K}$ , y  $p = 0.178$ . Este procesado conduce también al mejoramiento de la línea de irreversibilidad  $B_{irr}(T)$  para  $B \geq 7 \text{ T}$ ; la temperatura de irreversibilidad obtenida fue de  $T(B_{irr} = 7 \text{ T}) = 69.6 \text{ K}$ .
- (c) para procesos de oxigenación con  $200^\circ\text{C} \leq T_{ox} = T_{ann} \leq 300^\circ\text{C}$ , se obtienen películas en estado de bajo-dopaje con  $0.072 \leq p \leq 0.128$ ,  $34.2 \text{ K} \leq T_{co} \leq 84.7 \text{ K}$  y contenidos de oxígeno  $6.47 \leq 7-\delta \leq 6.81$ , y densidades de corrientes críticas muy bajas;
- (d) la difusión del oxígeno comienza a ser lenta para procesos de oxigenación con  $T_{ox} = T_{ann}$  entre 200 y  $\sim 550^\circ\text{C}$ ; mientras que para temperaturas menores que  $350^\circ\text{C}$  es ya muy lenta para la consecución de un estado sobre-dopado;
- (e) para el procesado térmico 2 con  $T_{ox} = T_{ann} = 550^\circ\text{C}$  se obtienen valores de  $J_c(5.0 \text{ K})$  y  $J_c(77.2 \text{ K})$  que resultan un  $\sim 46$  y  $\sim 44$  % superior, respectivamente, que los que se consiguen mediante el procesado térmico 1 con  $T_{ox} = 600^\circ\text{C}$  y  $T_{ann} = 450^\circ\text{C}$ .

Además de lo anterior, el análisis de la estabilidad de las propiedades superconductoras para los distintos parámetros del procesado térmico nos llevó a las siguientes conclusiones:

- (f) las películas obtenidas mediante el procesado térmico PT-2 con  $T_{ox} = T_{ann} = 550^{\circ}\text{C}$ , mostraron excelentes propiedades superconductoras aún cuando se redujo a cero el tiempo de recocido  $t_{ann}$ . Las muestras obtenidas en estas condiciones se encuentran en estado sobre-dopado con las siguientes propiedades superconductoras:  $J_c(5.0\text{ K}) = 45.3\text{ MA/cm}^2$ ,  $J_c(77.2\text{ K}) = 5.3\text{ MA/cm}^2$ ,  $T_{co} = 90.0\text{ K}$ ,  $\Delta T_c = 1.6\text{ K}$  y  $p = 0.178$  (esto es, con alta  $J_c$  y baja  $\Delta T_c$ ). Sin embargo, en las muestras obtenidas con  $t_{ann} = 720\text{ min}$  se observó una degradación considerable en sus propiedades superconductoras. No se conoce cuál es el origen microestructural o físico de ésta degradación.
- (g) para maximizar  $J_c$  con un bajo valor de  $\Delta T_c$  en muestras obtenidas mediante el procesado térmico 1 (PT-1;  $T_{ox} = 600^{\circ}\text{C}$ ,  $r_3 = 1.3^{\circ}\text{C/min}$ ,  $t_{ann} = 210\text{ min}$ ), se requiere aumentar  $T_{ann}$  de  $450^{\circ}\text{C}$  a  $550^{\circ}\text{C}$ . Esto permitió obtener películas en estado sobre-dopado con  $p = 0.175$ . Para las películas obtenidas con  $T_{ann} = 550^{\circ}\text{C}$  se consiguió un incremento en  $J_c(5.0\text{ K})$  y  $J_c(77.2\text{ K})$  del  $\sim 44\%$  y  $\sim 36\%$ , respectivamente, con respecto a las muestras obtenidas con  $T_{ann} = 450^{\circ}\text{C}$ ;
- (h) para el procesado térmico 2 ( $T_{ox} = T_{ann} = 550^{\circ}\text{C}$ ;  $t_{ann} = 0\text{ min}$ ) sólo se puede retirar la atmósfera húmeda en  $T_{C+S} = 810^{\circ}\text{C}$  (que es la temperatura a la que tienen lugar los procesos de nucleación, crecimiento y sinterización), a partir de los 105 min para que se consigan películas libres de grietas. Por lo que la duración del tratamiento en atmósfera seca a alta temperatura debe ser inferior a 85 min; se desconoce cuál es el origen de este fenómeno.
- (i) cuando se aumenta el flujo de oxígeno  $\Phi(\text{O}_2; 1\text{ atm})$  de 0.12 a 0.18 l/min en un proceso de oxigenación PT-2 con  $T_{ox} = T_{ann} = 550^{\circ}\text{C}$  y  $t_{ann} = 0\text{ min}$ ,  $J_c$  a 5.0 K se mantiene en variaciones máximas de  $\sim 12\%$  mientras que los valores de  $J_c$  a 77.2 K prácticamente no cambian. Por el contrario, si se incrementa el flujo de oxígeno de 0.18 a 0.24 l/min las propiedades superconductoras se reducen ya en porcentajes superiores al 20 %;
- (j) para la temperatura  $T_{C+S} = 810^{\circ}\text{C}$  el tiempo de crecimiento y sinterización  $t_{C+S}$  puede reducirse desde 180 a 60 min, e inclusive a 20 min si  $T_{C+S} = 820^{\circ}\text{C}$ ; mientras que las propiedades superconductoras se mantienen en un rango de variación inferior al 10 %;

- (k) que el procesado térmico 2 puede acortarse considerablemente el tiempo total  $t_{\text{total}}$  de procesado ( $\sim 50\%$ ) mediante la reducción de los parámetros  $t_{\text{C+S}}$  y  $t_{\text{ann}}$ . Para PT-2 con  $T_{\text{C+S}} = 810^\circ\text{C}$ ,  $t_{\text{C+S}} = 180\text{ min}$ ,  $T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}} = 550^\circ\text{C}$  y  $t_{\text{ann}} = 210\text{ min}$  [ $\Phi(\text{O}_2; 1\text{ atm}) = 0.12\text{ l/min}$ ] se tiene un tiempo  $t_{\text{total}} = 12.7\text{ h}$  que se reduce a un  $t_{\text{total}} = 6.5\text{ h}$  cuando se reduce  $t_{\text{C+S}} = 20\text{ min}$  (con  $T_{\text{C+S}} = 820^\circ\text{C}$ ) y  $t_{\text{ann}} = 0\text{ min}$  [ $\Phi(\text{O}_2; 1\text{ atm}) = 0.18\text{ l/min}$ ].

Por último, a partir del estudio realizado sobre la optimización de las propiedades superconductoras en películas epitaxiales de  $\text{YBCO}+(5\% \text{ Ag})/\text{LaAlO}_3$  (obtenidas a partir de la solución de YBCO-TFA con aditivo de Ag-TFA) se concluyó que:

- (l) la adición de Ag a la solución precursora de YBCO-TFA permite la reducción de la temperatura  $T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}}$  óptima en el proceso de oxigenación. Con el empleo del procesado térmico modificado, ó PT-2 (con  $t_{\text{C+S}} = 180\text{ min}$  y  $t_{\text{ann}} = 210\text{ min}$ ), se obtuvieron películas con una alta densidad de corriente crítica  $J_c$  mediante procesos de oxigenación en el rango estudiado de  $340^\circ\text{C} \leq T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}} \leq 490^\circ\text{C}$  (siendo máxima  $J_c$  a  $350^\circ\text{C}$ , lo cual indica que la temperatura óptima de oxigenación se reduce en  $\sim 200^\circ\text{C}$ ); los mayores valores medidos de  $J_c$  a 5.0 y 77.2 K son de 32.0 y 4.0  $\text{MA/cm}^2$ , respectivamente;
- (m) sugerimos que existe un efecto catalítico de la Ag para la disociación de las moléculas de  $\text{O}_2$  lo cual disminuye la barrera superficial que usualmente limita la oxigenación a temperaturas inferiores a  $T \sim 450^\circ\text{C}$ .

## Referencias bibliográficas.

- [1] H. Hilgenkamp, J. Mannhart, Grain boundaries in high- $T_c$  superconductors, *Rev. Mod. Phys.* 74 (2002) 485.
- [2] S. R. Foltyn, L. Civale, J. L. MacManus-Driscoll, Q. X. Jia, B. Maiorov, H. Wang, M. Maley, Materials science challenges for high-temperature superconducting wire, *Nature Mater.* 6 (2007) 631 – 642.
- [3] T. Aytug, M. Paranthaman, A. A. Gapud, S. Kang, H. M. Christen, K. J. Leonard, P. M. Martin, J. R. Thompson, D. K. Christen, R. Meng, I. Rusakova, C. W. Chu, T. H. Johansen, Enhancement of flux pinning and critical currents in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  films by nanoscale iridium pretreatment of substrate surfaces, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 114309.
- [4] J. Hänisch, C. Cai, R. Hühne, L. Schultz, B. Holzapfel, Formation of nanosized  $\text{BaIrO}_3$  precipitates and their contribution to flux pinning in Ir-doped  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  quasi-multilayers, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 122508.
- [5] T. Haugan, P. N. Barnes, R. Wheeler, F. Meisenkothen, M. Sumption, Addition of nanoparticle dispersions to enhance flux pinning of the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  superconductor, *Nature* 430 (2004) 867–870.
- [6] J. Gutiérrez, A. Llordés, J. Gázquez, M. Gibert, N. Romà, S. Ricart, A. Pomar, F. Sandiumenge, N. Mestres, T. Puig, X. Obradors, Strong isotropic flux pinning in solution-derived  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  nanocomposite superconductor films, *Nature Mater.* 6 (2007) 367-373.
- [7] X.D. Wu, R.C. Dye, R.E. Muenchausen, S.R. Foltyn, M. Maley, A.D. Rollett, A.R. Garcia, N.S. Nogar, Epitaxial  $\text{CeO}_2$  films as buffer layers for high-temperature superconducting thin films, *Appl. Phys. Lett.* 58 (1991) 2165-2167.
- [8] V. R. Vlad, K. Zalamova, M. Coll, A. Pomar, A. Palau, J. Gutierrez, T. Puig, X. Obradors, A. Usoskin, Growth of chemical solution deposited  $\text{TFA-YBCO}^{\text{MOD}}(\text{Ce,Zr})\text{O}_2^{\text{ABAD}}/\text{YSZ/SS}$  coated conductors, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 19 (2009) 3212–3215.

- [9] Zon Mori, Toshiya Doi, Yoshinori Hakuraku, Optimal annealing conditions for  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$  thin films, *J. Appl. Phys.* 107 (2010) 023903.
- [10] J.L. Tallon, J.W. Loram, G.V.M. Williams, J.R. Cooper, I.R. Fisher, J.D. Johnson, M.P. Staines, C. Bernhard, Critical Doping in Overdoped High- $T_c$  Superconductors: a Quantum Critical Point ?, *Phys. Status Solidi B* 215 (1999) 531-540.
- [11] M.R. Presland, J.L. Tallon, R.G. Buckley, R.S. Liu, N.E. Flower, General trends in oxygen stoichiometry effects on  $T_c$  in Bi and Tl superconductors, *Physica C* 176 (1991) 95–105.
- [12] N.M. Strickland, Anita Semwal, G.V.M. Williams, D.T. Verebelyi, W. Zhang, Optimizing the doping state of YBCO coated conductors, *Supercond. Sci. Technol.* 17 (2004) S473–S476.
- [13] Anita Semwal, N.M. Strickland, A. Bubendorfer, S.H. Naqib, Swee Kuan Goh, G.V.M. Williams, Doping dependence of the critical current and irreversibility field in  $Y_{1-x}Ca_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , *Supercond. Sci. Technol.* 17 (2004) S506–S510.
- [14] E.F Talantsev, S.C. Wimbush, N.M. Strickland, J.A. Xia, P. D'Souza, J.G. Storey, J.L. Tallon, B. Ingham, R. Knibbe, N.J. Long, Oxygen deficiency, stacking faults and calcium substitution in MOD YBCO coated conductors, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 99 (2012) 1.
- [15] Ruixing Liang, D.A. Bonn, W.N. Hardy, Evaluation of  $CuO_2$  plane hole doping in  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  single crystal, *Phys. Rev. B, Rapid Commun.* 73 (2006) 180505(R).
- [16] Jun-ichi Shimoyama, Shigeru Horii, Kenji Otschi, Kohji Kishio, How to optimize critical current performance of RE123 materials by controlling oxygen content, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 689 (2002) 265.
- [17] Ulf P. Trociewitz, Matthieu Dalban-Canassy, Muriel Hannion, David K. Hilton, Jan Jaroszynski, Patrick Noyes, Yuri Viouchkov, Hubertus W. Weijers, David C. Larbalestier, 35.4 T field generated using a layer-wound superconducting coil made of (RE) $Ba_2Cu_3O_{7-x}$  (RE = rare earth) coated conductor, *Appl. Phys. Lett.* 99 (2011) 202506.

- [18] W. Denis Markiewicz, David C. Larbalestier, Hubertus W. Weijers, Adam J. Voran, Ken W. Pickard, William R. Sheppard, Jan Jaroszynski, Aixia Xu, Robert P. Walsh, Jun Lu, Andrew V. Gavrilin, Patrick D. Noyes, Design of a Superconducting 32 T Magnet with REBCO High Field Coils, *IEEE Trans. Appl. Supercond.* 22 (2012) 4300704.
- [19] Emanuel Kaldis, Oxygen nonstoichiometry and lattice effects in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ . Phase transitions, structural distortions and phase separation, in: Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, High-Temperature Superconductors – II, K.A. Gschneidner, Jr, L. Eyring and M.B. Maple (editors), ISBN: 978-0-444-50719-8, Vol. 31 (2001) Chapter 195, pp 1-186.
- [20] Jinhua Ye, Keikichi Nakamura, Quantitative structure analyses of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin films: determination of oxygen content from x-ray-diffraction patterns, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 7554-7564.
- [21] N.M. Strickland, G.V.M. Williams, A. Semwal, D.T. Verebelyi, W. Zhang, Oxygen loading in second-generation high-temperature superconductor tapes, *Curr. Appl. Phys.* 6 (2006) 511-514.
- [22] Claus Fischer, Günter Fuchs, Bernhard Holzapfel, Barbara Schüpp-Niewa, Hans Warlimont, Superconductors, in: Springer Handbook of Cond. Matter Mater. Data, Werner Martienssen & Hans Warlimont (editors), ISBN 978-3-540-44376-6 (2005) 695-754.
- [23] G. Blatter, M. V. Feigel'man, V. B. Geshkenbein, A. I. Larkin, V. M. Vinokur, Vortices in High-Temperature Superconductors, *Rev. of Mod. Phys.* 66 (1994) 1125-1388.
- [24] X. Obradors, F. Martínez-Julián, K. Zalamova, V.R. Vlad, A. Pomar, A. Palau, A. Llordés, H. Chen, M. Coll, S. Ricart, N. Mestres, X. Granados, T. Puig, M. Rikel, Nucleation and mesostrain influence on percolating critical currents of solution derived  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  superconducting thin films, *Physica C* 482 (2012) 58–67.
- [25] M. Leonhardt, R. A. De Souza, J. Claus, J. Maier, Surface kinetics of oxygen incorporation into  $\text{SrTiO}_3$ , *J. Electrochem. Soc.* 149 (2002) J19-J26

- [26] I. Denk, W. Münch, J. Maier, Partial conductivities in SrTiO<sub>3</sub>: bulk polarization experiments, oxygen concentration cell measurements, and defect-chemical modeling, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 3265-3272.



## Capítulo 6 Conclusiones generales.

En la presente tesis doctoral se analizaron de forma in-situ las etapas de nucleación, crecimiento y oxigenación en películas delgadas de las fases superconductoras  $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  con  $RE = Y, Gd$ , obtenidas a partir de distintas soluciones químicas metal-orgánicas. Mediante medidas de resistencia eléctrica in-situ en función del tiempo total de procesamiento térmico  $R(t_{total})$  se evaluó y se obtuvo información sobre los procesos de nucleación, crecimiento epitaxial, sinterización y oxigenación en estos materiales. Con el empleo de esta técnica se realizaron experimentos de difusión para determinar la dimensión lateral de los granos considerando la difusión en volumen. Por último, se determinaron también las propiedades superconductoras de las películas crecidas de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ; las mismas son fuertemente dependientes del proceso de oxigenación. Teniendo en cuenta esto último, se consiguió maximizar los valores de la densidad de corriente crítica  $J_c$  mediante el control de los parámetros de procesamiento para películas obtenidas a partir de soluciones de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -TFA sin y con aditivo de Ag-TFA.

Los estudios realizados sobre los procesos de nucleación y crecimiento epitaxial de películas de  $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  nos permitieron concluir que:

- (a) la medición in-situ de la resistencia eléctrica en función del tiempo de procesamiento para películas preparadas a partir de precursores nanocristalinos de óxidos y oxifluoruros (obtenidas a partir de diferentes soluciones metal-orgánicas) constituye una herramienta útil para estimar la velocidad de crecimiento epitaxial ya que permite evaluar los tiempos característicos en que ocurren las etapas de nucleación, crecimiento y sinterización. Se estimaron velocidades de crecimiento  $G(810^\circ C)$  de 0.97, 0.80 y 0.56 nm/s para películas de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/LaAlO_3$  obtenidas a partir de las soluciones de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -TFA con aditivo de Ag,  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -LFS, e  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ -TFA, respectivamente. En cambio, para temperaturas de crecimiento  $700 \leq T_{C+S} \leq 760^\circ C$  se obtienen valores de  $G$  más bajos y similares entre sí para las distintas soluciones empleadas; interpretamos que el aumento de la velocidad de crecimiento con la adición de Ag se debe a un aumento de la movilidad atómica. Asimismo hemos comprobado que el procesamiento térmico previo al proceso de crecimiento, en concreto la realización de una rampa de aumento de temperatura en atmósfera seca, tiene también una cierta influencia en la velocidad de

crecimiento de las capas. Asociamos dichos cambios a modificaciones de la porosidad inicial de la capa nanocristalina precursora;

- (b) en condiciones similares de crecimiento a una presión total de 1.0 atm el valor de la velocidad de crecimiento  $G(T_{C+S})$  obtenida para las películas de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}/LaAlO_3$  resultó ser independiente del grosor de la capa depositada; los valores obtenidos para  $G(T_{C+S})$  a  $P_t(N_2+O_2) = 1.0$  atm, son consistentes con los reportados en la literatura;
- (c) se ha demostrado que existe una importante dependencia con la temperatura del tiempo de incubación, es decir del tiempo necesario para que nucleen islas de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  en la interfase con el sustrato y que éstas percolen eléctricamente para que se inicie el proceso de disminución de la resistencia eléctrica medida in-situ;
- (d) se ha puesto en evidencia que una vez completado el crecimiento de la capa de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  existe un proceso de sinterización que implica una disminución de la porosidad residual de las capas y que influencia a la resistencia eléctrica medida in-situ. Como tendencia general se observa que el tiempo de sinterización disminuye al aumentar la temperatura de crecimiento.

De los estudios realizados sobre los procesos de oxigenación y difusión del oxígeno en películas de  $REBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ , con  $RE = Y, Gd$ , a partir de las medidas in-situ de resistencia eléctrica en función del tiempo de procesado se concluyó que:

- (e) estas medidas permiten obtener información y evaluar la cinética de los procesos de oxigenación. Los estudios se hicieron en películas obtenidas a partir de distintas soluciones metal-orgánicas depositadas sobre sustratos de  $LaAlO_3$  y  $Ce_{0.9}Zr_{0.1}O_2/YSZ$ . Las películas fueron tratadas térmicamente mediante distintos procesos térmicos que incluyen rampas y tratamientos isotérmicos realizados a la presión parcial de oxígeno baja utilizada durante el crecimiento [ $P(O_2) = 2 \times 10^{-4}$  atm] o a  $P(O_2) = 1.0$  atm. Las medidas in-situ de la dependencia con la temperatura de la resistencia mostraron comportamientos semiconductor o metálico dependiendo de la variación del contenido de oxígeno  $7-\delta$ . El análisis de estos procesos nos han permitido determinar si nos encontrábamos en condiciones cercanas a las que se obtienen en condiciones de equilibrio termodinámico y por lo tanto son de gran ayuda para optimizar el proceso de oxigenación de las capas de  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ ;

- (f) películas con diferentes porosidades producidas a partir de distintos precursores, y depositadas sobre sustratos de  $\text{LaAlO}_3$  y  $\text{Ce}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_2/\text{YSZ}$ , muestran una evolución similar de la curva de resistencia medida in-situ en función del tiempo total de procesado térmico  $R(t_{\text{total}})$ . En las mismas se observó un doble escalón cuando la presión parcial de oxígeno  $P(\text{O}_2)$  cambia de  $2 \times 10^{-4}$  a 1.0 atm, indicando que el proceso de oxigenación ocurre más rápidamente alrededor de las fronteras de grano y ello conlleva un proceso de percolación que por lo tanto no refleja la totalidad del proceso de oxigenación de las capas. Dichos escalones se observaron para  $400 \leq T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}} \leq 810^\circ\text{C}$ , lo que impidió analizar el proceso de difusión en volumen a partir de dichas medidas de entrada de oxígeno;
- (g) para películas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  la dependencia  $R(t)$  es asimétrica para los procesos de entrada y salida de oxígeno cuando la presión parcial de oxígeno  $P(\text{O}_2)$  cambia de  $2 \times 10^{-4}$  a 1.0 atm, y viceversa. La salida del oxígeno ocurre mediante un mecanismo de difusión en volumen mientras que para la entrada, además de la difusión en volumen, la oxigenación ocurre más rápidamente a través de las fronteras de grano y su percolación a través de las mismas; esto conduce a una rápida reducción de la curva  $R(t_{\text{ann}})$ ;
- (h) en muestras completamente oxigenadas de la fase ortorrómbica del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (esto es, con  $7-\delta \rightarrow 7$ ), si la presión  $P(\text{O}_2)$  cambia de 1.0 atm a 0.1 atm (y viceversa), para temperaturas de difusión  $T_{\text{dif}}$  menores que  $410^\circ\text{C}$ , se tiene una barrera superficial que limita el transporte del oxígeno por difusión en volumen lo cual se refleja en una dependencia cuasi lineal con el tiempo de la resistencia eléctrica. En este caso, las curvas  $R(t)$  para los procesos de entrada y salida de oxígeno son también asimétricas. En cambio, para temperaturas  $410^\circ\text{C} \leq T_{\text{dif}} \leq 550^\circ\text{C}$  las curvas  $R(t)$  son simétricas dado que la difusión es en volumen;
- (i) si en experimentos de difusión para la salida de oxígeno en películas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} / \text{LaAlO}_3$  se emplea un modelo de difusión en volumen con activación térmica se obtienen valores para la energía de activación  $E_{\text{act}}$  de 0.04 y 1.09 eV cuando la presión parcial de oxígeno  $P(\text{O}_2)$  cambia de 1.0 atm a  $2 \times 10^{-4}$  atm y de 1.0 atm a 0.1 atm, respectivamente. En este último caso, el valor de  $E_{\text{act}} = 1.09$  eV es similar a los reportados en la literatura para películas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  crecidas por epitaxia en fase líquida y pulverización catódica con cambios similares de  $P(\text{O}_2)$ . Por su parte, los tiempos característicos  $\tau_{\text{ab}}$  medidos para la relajación de la difusión son también similares a los reportados previamente para películas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  obtenidas por

pulverización catódica. El valor estimado para la dimensión media lateral  $L$  de los granos fue de  $0.4 \mu\text{m}$ , que es el doble del determinado en películas epitaxiales de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  obtenidas por pulverización catódica. Este resultado es razonable teniendo en cuenta la microestructura que muestran las películas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . La fuerte dependencia de  $E_{\text{act}}$  con la  $P(\text{O}_2)$  es un exponente de la modificación del proceso de difusión de oxígeno en las cadenas de la estructura de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  según el grado de ocupación que tienen.

El estudio realizado sobre la evolución de las propiedades superconductoras en función de la temperatura de oxigenación de las películas epitaxiales de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{LaAlO}_3$  obtenidas a partir de la solución  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -TFA sin y con aditivo de Ag-TFA nos permitió concluir que:

- (j) la utilización de un procesado térmico modificado (esto es, PT-2 con  $t_{\text{C+S}} = 180 \text{ min}$  y  $t_{\text{ann}} = 210 \text{ min}$ ) seguido de la oxigenación en un intervalo de temperatura  $350^\circ\text{C} \leq T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}} \leq 735^\circ\text{C}$  permite obtener películas con una densidad de corriente crítica  $J_c$  por encima de  $32.0$  y  $4.0 \text{ MA/cm}^2$ , para  $77.2$  y  $5.0 \text{ K}$ , respectivamente. Para las mismas se observó un aumento en la concentración de huecos en los planos superconductores de  $\text{CuO}_2$  lo que indica que éstas se encuentran en estado de sobre-dopaje;
- (k) la oxigenación a una temperatura  $T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}}$  de  $550^\circ\text{C}$  (con los siguientes parámetros: PT-2;  $t_{\text{C+S}} = 180 \text{ min}$ ;  $t_{\text{ann}} = 210 \text{ min}$ ) permitió obtener películas en estado de sobre-dopaje con excelentes propiedades superconductoras:  $J_c(5.0 \text{ K}) = 40.5 \text{ MA/cm}^2$ ,  $J_c(77.2 \text{ K}) = 5.2 \text{ MA/cm}^2$ ,  $T_{\text{co}} = 89.9 \text{ K}$ ,  $\Delta T_c = 2.0 \text{ K}$ , y un valor estimado de concentración de portadores  $p = 0.178$ . Los valores de  $J_c$  obtenidos a  $5.0 \text{ K}$  y  $77.2 \text{ K}$  son superiores en un  $\sim 46$  y  $\sim 44 \%$ , respectivamente, con respecto a los que se consiguen mediante el denominado procesado térmico 1 con  $T_{\text{ox}} = 600^\circ\text{C}$  y  $T_{\text{ann}} = 450^\circ\text{C}$ . Estas películas muestran también una mejora de la línea de irreversibilidad  $B_{\text{irr}}(T)$  para  $B \geq 7 \text{ T}$ . En contraste, las películas oxigenadas con  $200^\circ\text{C} \leq T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}} \leq 300^\circ\text{C}$ , se encuentran en estado de bajo-dopaje por lo que exhiben bajos valores de  $J_c$ ;
- (l) para el procesado térmico 2 el tiempo total  $t_{\text{total}}$  de procesado puede reducirse en  $\sim 50 \%$  (esto es, de  $12.7$  a  $6.5 \text{ h}$ ) debido a la reducción del tiempo de procesado durante el crecimiento  $t_{\text{C+S}}$  a  $20 \text{ min}$  y de la eliminación del tiempo de oxigenación isoterma  $t_{\text{ann}}$  para  $T_{\text{C+S}} = 820^\circ\text{C}$ ; en estas condiciones las películas obtenidas muestran también altos valores de  $J_c$ ;

(m) el estudio realizado sobre la optimización de las propiedades superconductoras en películas epitaxiales de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}+(5\% \text{ Ag})/\text{LaAlO}_3$  (obtenidas a partir de la solución metal-orgánica de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -TFA con aditivo de Ag-TFA) permite afirmar que la adición de Ag a la solución precursora de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ -TFA reduce la temperatura  $T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}}$  óptima para un proceso de oxigenación a  $P(\text{O}_2) = 1.0 \text{ atm}$ . Mediante el procesado térmico modificado, ó PT-2 (con  $t_{\text{C+S}} = 180 \text{ min}$  y  $t_{\text{ann}} = 210 \text{ min}$ ), se obtuvieron películas con una alta densidad de corriente crítica  $J_c$  mediante procesos de oxigenación realizados en el intervalo  $340^\circ\text{C} \leq T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}} \leq 490^\circ\text{C}$ . El valor máximo de  $J_c$  se obtuvo a  $350^\circ\text{C}$ ; esto representa una reducción de  $\sim 200^\circ\text{C}$  en la temperatura óptima para esta etapa del procesado de las películas. Los valores de  $J_c$  para  $T_{\text{ox}} = T_{\text{ann}} = 350^\circ\text{C}$  fueron de 37.8 y 5.0 MA/cm<sup>2</sup>, a 5.0 y 77.2 K, respectivamente. Estos resultados sugieren que la Ag añadida tiene un efecto catalítico en la disociación de las moléculas de  $\text{O}_2$  lo que disminuye la barrera superficial que normalmente limita la oxigenación para temperaturas inferiores a  $T \sim 450^\circ\text{C}$ .

