

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**

**Departamento de Química Inorgánica**



**DEPOSICIÓN ELECTROQUÍMICA DE PELÍCULAS  
SUPERCONDUCTORAS DE ALTA TEMPERATURA CRÍTICA**

**MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR**

**PRESENTADA POR**

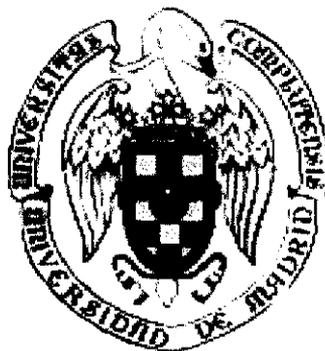
María de la Soledad Martín González

Bajo la dirección del doctor  
Miguel Ángel Alario y Franco

**Madrid, 2000**

**ISBN: 84-669-2399-3**

Universidad Complutense de Madrid  
Facultad de Ciencias Químicas  
Departamento de Química Inorgánica.  
Laboratorio de Química de Estado Sólido



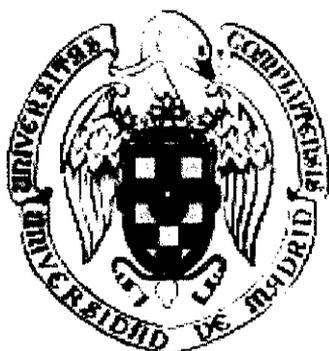
*Deposición electroquímica  
de películas superconductoras  
de alta temperatura crítica*

*M<sup>a</sup> de la Soledad Martín González.*

Madrid, 1999-2000.

M<sup>a</sup> de la Soledad Martín González.

*Deposición electroquímica  
de películas superconductoras  
de alta temperatura crítica*



Memoria para optar al grado de  
**Doctor en Ciencias**

V<sup>o</sup>B<sup>o</sup> del director del trabajo:



X-53-397339-1

**Miguel Ángel Alario y Franco**  
Catedrático  
Dpto. de Química Inorgánica  
Laboratorio de Química del Estado Sólido

Universidad Complutense de Madrid.

Madrid, 1999-2000.



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

*A mi familia:*

*Pilar, Luis, José Luis  
Luis, Chelo, Sabino  
y Montse*

... tenían tantas ganas  
de que concluyese ...

## *Agradecimientos*

---

Al terminar un periodo como éste, en el que involucras casi cinco años de tu vida, te das cuenta de que has aprendido algunas cosas tanto profesionales como personales. Una de ellas es que un trabajo de investigación no se acaba nunca si bien llega un momento en el que hay que poner un punto y aparte. Por tanto, llegados a “éste final de párrafo”, quiero expresar mi agradecimiento a todos aquellos, personas e instituciones, que han contribuido en mayor o menor medida a la conclusión del presente trabajo.

En particular expreso mi agradecimiento:

A mi director, **Prof. Dr. D. Miguel Alario Franco**, a quien quiero expresar mi gratitud y admiración. Su enorme capacidad científica, así como su vitalidad y optimismo han sido un constante estímulo durante el desarrollo del presente trabajo. Gracias por brindarme esta oportunidad y por haber despertado en mí el interés por la investigación científica. No obstante, no se puede hablar del grupo de investigación de Miguel A. Alario sin hablar del *Prof. Dr. Emilio Morán Miguélez* a quien deseo expresar mi más sincero agradecimiento por su apoyo, su constante optimismo y por evitar en algunos momentos que “el barco zozobrase”.

También quiero agradecer al Dr. Javier García Jaca, su interés y su inefable ayuda durante los inicios de la presente memoria. Gracias por todo.

El presente trabajo se ha llevado a cabo en el Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, a cuyo director Prof. Dr. D. José M<sup>a</sup> González Calbet y a todo su personal quiero agradecer las facilidades que me han brindado en todo momento.

Al Departamento de Química Inorgánica y Materiales de la Facultad de Ciencias Experimentales y Técnicas de la Universidad San Pablo CEU a su director Prof. Dr. D. Flaviano García Alvarado y a todos mis compañeros (Alois, Ulises, Yolanda, Maite, Maxi, María, Sonia, Olga, Noelia, Gema y a todos los demás) quiero agradecerles el haberme

facilitado en todo momento mi labor docente durante estos dos últimos cursos académicos. Gracias por vuestra ayuda, consejo y por “esas comidas y cafés”.

Buena parte de este trabajo no habría podido llevarse a cabo sin la existencia del Centro de Microscopia “Luis Brú” de la Universidad Complutense de Madrid, a sus sucesivos directores Dr. Carlos Barba y D. Luis Puebla y a todo su personal, en especial a D. Jesús González y D. Juan Luis Baldonado, quiero agradecerles su amable trato y todas las facilidades que me han brindado.

A los C.A.I.S. de *difracción de rayos X* y de *magnetismo*, en especial sus técnicos Dr. Julián Velázquez Cano y a Dr. Julio Romero de Paz, respectivamente, por su amabilidad y la disponibilidad de sus medios.

Mi agradecimiento al grupo de investigación de la línea hispano-francesa (SU8) del L.U.R.E. (Laboratoire pour l’Utilisation du Rayonnement Electromagnetique) Centre Universitaire Paris-Sud (Orsay) y en especial a la Dra. M<sup>a</sup> Carmen Asensio, al Dr. José Avila y a Dña. Virginia Pérez Dieste por todas las facilidades recibidas para la realización de las medidas de espectroscopía de fotoemisión (PES) y las de difracción de electrones de baja energía (LEED), así como por la discusión de los resultados.

A la Dra. Maite Insausti Peña, Dpto. de Química Inorgánica de la Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea por la realización de los experimentos de Análisis Termogravimétrico que se recogen en la presente memoria.

A Dña. Myriam Aguirre de la Universidad de Buenos Aires, actualmente en la Universidad Complutense de Madrid, por su inefable ayuda con las medidas de microscopía electrónica de transmisión y con las medidas de LEED.

A D. Oscar Rodríguez de la Fuente y a sus directores de tesis: Dr. Miguel Á. González y Prof. Dr. Juan Rojo por la realización de las micrografías de microscopía de

fuerzas atómicas que se recogen en la presente memoria, así como por su ayuda en la discusión de las mismas.

A los 10 miembros de la propuesta de tribunal por haber aceptado y habernos proporcionado la información necesaria para realizar los trámites.

Pero, en cualquier caso, no hubiera sido posible la realización del presente trabajo sin la financiación aportada por diversos organismos: Fundación General de la Universidad Complutense de Madrid (beca para la realización trabajo de investigación bajo la dirección del Prof. Dr. Miguel Á. Alario y la recopilación de datos para las líneas de investigación y servicios de la Complutense, que dieron origen a 4 libros) y la CICYT (Mat 95-0809 y Mat 980729).

A los talleres de Vidrio y Mecánico de la Universidad Complutense de Madrid y a su personal, por la realización de diversos dispositivos.

Durante estos casi cinco años he conocido a muchas personas que han formado parte de mi grupo de investigación. Por tanto, quiero hacer una mención muy especial a los que ya se han ido Javier, Luis, Azael, Ulises, M<sup>a</sup> José, Fla, Alois, Maru, Alejandro, Belén, Christian, Carmen Rial, Yolanda, e Irene y, por supuesto, a mis actuales compañeros de laboratorio *Ainhoa (gracias por tu optimismo)*, *Aurora*, *Carmen Blesa (gracias por tu apoyo en Burdeos)*, *Elena*, *José Manuel*, *Myriam (a quien le paso el testigo)*, *Rocío (por favor, no cambies)* y *Susana (gracias por todo)* a todos ellos quiero agradecerles su ayuda, apoyo incondicional y sobre todo la preocupación que han mostrado durante éstos últimos días tan complicados para mí.

A Luis, gracias por el día a día, por apoyarme en todo momento y creer en mí, incluso cuando todo esto no era más que un proyecto formado por un revoltijo de ideas y mucha ilusión. Creo que ahora sí me puedo tomar esas vacaciones.

A mi familia gracias a todos por quererme tanto. Mama, espero que no nos vuelvas a dar otro susto como el que nos has dado, ponte buena muy pronto.

Y, por último, a todas aquellas personas que con su interés me han ayudado a la conclusión del presente trabajo, y que por ser tan numerosas no puedo citar aquí.

A todos, ¡gracias! sin vuestra ayuda esta tesis, que hoy es una realidad, no habría sido posible. Quedo en deuda con vosotros ...

# *Índice*

---

# Índice

<b>1</b>	<b>Introducción.....</b>	<b>1</b>
	<b>1.1 Breve introducción a la Superconductividad .....</b>	<b>1</b>
	<b>1.2 Estado Actual de la superconductividad.....</b>	<b>5</b>
	<b>1.3 Métodos de fabricación de películas.....</b>	<b>7</b>
	<b>1.3.1 Algunos ejemplos de métodos preparación de película delgada .....</b>	<b>8</b>
	<b>1.3.2 Algunos ejemplos de métodos de preparación de películas gruesas ....</b>	<b>10</b>
	<b>1.4 Estado actual de la electrodeposición.....</b>	<b>15</b>
	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>25</b>
	<b>1.5 Referencias.....</b>	<b>27</b>
<b>2</b>	<b>Optimización del proceso de electrodeposición. ....</b>	<b>35</b>
	<b>2.1 Célula Electrolítica.....</b>	<b>36</b>
	<b>2.2 El disolvente.....</b>	<b>36</b>
	<b>2.3 Variables de los electrodos .....</b>	<b>38</b>
	<b>2.3.1 Selección.....</b>	<b>38</b>
	<b>2.3.1.1 Contraelectrodo.....</b>	<b>38</b>
	<b>2.3.1.2 Electrodo de Referencia.....</b>	<b>39</b>
	<b>2.3.1.3 Electrodo de trabajo.....</b>	<b>40</b>
	<b>2.3.1.3.1. Aleaciones .....</b>	<b>40</b>
	• AISI 304.....	41
	• AISI 310.....	43
	• INCONEL 601 .....	45
	<b>2.3.1.3.2 Metales .....</b>	<b>47</b>
	• COBRE .....	47
	• PLATA .....	51

2.3.2	Influencia de la limpieza superficial del cátodo. ....	54
2.3.3	Área del electrodo.....	57
2.4.	<i>Variables impuestas desde la fuente de alimentación.</i> .....	57
2.4.1	Técnica de Deposición .....	57
2.4.2	Potenciales de los cationes en DMSO .....	58
2.4.2.1	Potencial de trabajo .....	59
2.4.3	Tiempo de deposición .....	59
2.5.	<i>Variables de transferencia de materia.</i> .....	60
2.5.1	Optimización de las concentraciones.....	60
2.5.1.1	Estudio previo relacionado con la fase $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ .....	61
2.5.1.2	Estudio previo relacionado con la fase $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ .....	62
2.5.1.3	Estudio previo relacionado con la fase $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ .....	65
2.5.2	Transferencia de materia.....	66
2.6	<i>Variables Externas.</i> .....	66
2.7	<i>Efecto del Secado de la Película una vez depositada.</i> .....	67
2.8	<i>Conclusiones</i> .....	72
2.9	<i>Referencias</i> .....	74
3	<i>Síntesis de fases del sistema Y-Ba-Cu-O</i> .....	77
3.1	<i>Condiciones Experimentales</i> .....	78
3.2	<i>Caracterización de la película precursora</i> .....	79
3.3	<i>Proceso de formación de la película de Y-Ba-Cu-O</i> .....	88
3.4	<i>Fases sintetizadas en el sistema Y-Ba-Cu-O</i> .....	94
3.4.1	Óxido “ternario” ( $BaCuO_2$ ) .....	94
3.4.2	Óxido cuaternario ( $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ).....	96
3.5	<i>Propiedades Superconductoras</i> .....	98
3.5.1	Mejora de las propiedades superconductoras .....	103
3.6	<i>Conclusiones</i> .....	108
3.7	<i>Referencias</i> .....	110

<b>4</b>	<b><i>Síntesis de fases en el sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O</i></b> .....	<b>113</b>
	<b>4.1 Condiciones Experimentales</b> .....	<b>114</b>
	<b>4.2 Caracterización de la película precursora</b> .....	<b>116</b>
	<b>4.3 Proceso de formación de películas de Bi:Sr:Ca:Cu:O</b> .....	<b>123</b>
	<b>4.4 Fases del sistema Bi:Sr:Ca:Cu:O sintetizadas</b> .....	<b>128</b>
	<b>4.4.1 Óxidos ternarios</b> .....	<b>128</b>
	<i>Ca:Bi</i> .....	130
	<i>Ca:Cu</i> .....	131
	<i>Sr:Bi</i> .....	131
	<i>Sr:Cu</i> .....	132
	<i>Cu:Bi</i> .....	133
	<b>4.4.2 Óxido Cuaternario (Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CuO<sub>6</sub>)</b> .....	<b>134</b>
	<b>4.4.3 Óxido Quinario (Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+x</sub>)</b> .....	<b>137</b>
	<b>4.4.4. Óxido Senario (Bi<sub>2-x</sub>Pb<sub>x</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10</sub>)</b> .....	<b>141</b>
	<b>4.5 Propiedades Superconductoras</b> .....	<b>141</b>
	<b>4.5.1 Mejora de las propiedades superconductoras</b> .....	<b>143</b>
	<b>4.6 Conclusiones</b> .....	<b>145</b>
	<b>4.7 Referencias</b> .....	<b>147</b>
<b>5</b>	<b><i>Síntesis de fases del sistema Ba-K-Bi-O</i></b> .....	<b>149</b>
	<b>5.1 Condiciones Experimentales</b> .....	<b>150</b>
	<b>5.2 Caracterización de la película precursora</b> .....	<b>151</b>
	<b>5.3 Fases del Sistema Ba-K-Bi sintetizadas</b> .....	<b>157</b>
	<b>5.3.1 Óxido Ternario</b> .....	<b>157</b>
	<b>5.3.2 Óxido superconductor (Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>BiO<sub>3</sub>)</b> .....	<b>158</b>
	<b>5.4 Propiedades Superconductoras</b> .....	<b>159</b>
	<b>5.5 Conclusiones</b> .....	<b>164</b>
	<b>5.6 Referencias:</b> .....	<b>165</b>

<b>6</b>	<b><i>Síntesis de fases superconductoras sobre SrTiO<sub>3</sub></i></b> .....	<b>167</b>
	<i>Sección A: Preparación de películas de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> sobre SrTiO<sub>3</sub></i> .....	<b>173</b>
	<b>6.A.1 Película Precursora</b> .....	<b>175</b>
	<b>6.A.2 Película superconductora</b> .....	<b>176</b>
	<i>Sección B: Estudio del sustrato SrTiO<sub>3</sub></i> .....	<b>183</b>
	<b>6.B.3 Caracterización del SrTiO<sub>3</sub> reducido en ampolla de cuarzo con circonio.</b>	<b>184</b>
	<b>6.B.4 Reducción in situ del SrTiO<sub>3</sub> mediante calentamiento a vacío.</b> .....	<b>197</b>
	<b>6.5 Conclusiones:</b> .....	<b>211</b>
	<b>6.6 Referencias</b> .....	<b>212</b>

## ***Apéndice I: Síntesis y Caracterización: Técnicas Experimentales***..... **215**

<b>I.1</b>	<b><i>Síntesis de las Películas</i></b> .....	<b>215</b>
<b>I.2</b>	<b><i>Técnicas de caracterización</i></b> .....	<b>218</b>
	<b>I.2.1 Difracción de Rayos X</b> .....	<b>218</b>
	I.2.1.1 <i>Difracción de rayos X de polvo</i> .....	<b>218</b>
	I.2.1.2 <i>Difracción de rayos X de ángulo rasante</i> .....	<b>219</b>
	<b>I.2.2 Técnicas de Microscopía</b> .....	<b>220</b>
	I.2.2.1 <i>Microscopía Óptica</i> .....	<b>220</b>
	I.2.2.2 <i>Microscopía Electrónica de Barrido</i> .....	<b>221</b>
	I.2.2.3 <i>Microscopía Electrónica de Transmisión</i> .....	<b>223</b>
	I.2.2.4 <i>Microscopía Túnel</i> .....	<b>225</b>
	I.2.3.1 <i>Espectroscopía de difracción de rayos X: Análisis semicuantitativo</i> .	<b>230</b>
	I.2.3.2 <i>Espectroscopía Infrarroja (IR)</i> . . . . .	<b>231</b>
	I.2.3.3 <i>Espectroscopía de fotoemisión</i> .....	<b>232</b>
	I.2.3.3.1 <u>Radiación sincrotrón</u> .....	<b>236</b>
	<b>I.2.4 Análisis termogravimétrico (TG)</b> . . . . .	<b>239</b>
	<b>I.2.5 Medidas Magnéticas</b> .....	<b>240</b>
	I.2.5.1 <i>Susceptibilidad Magnética dc y ac</i> .....	<b>240</b>
	I.2.5.2 <i>Corrientes Críticas</i> .....	<b>241</b>
<b>I.3</b>	<b><i>Referencias</i></b> .....	<b>243</b>

<i>Apéndice II:</i> .....	246
<i>II.1 Referencias</i> .....	248
 <i>Conclusiones Generales</i> .....	 249

1

*Introducción*

---

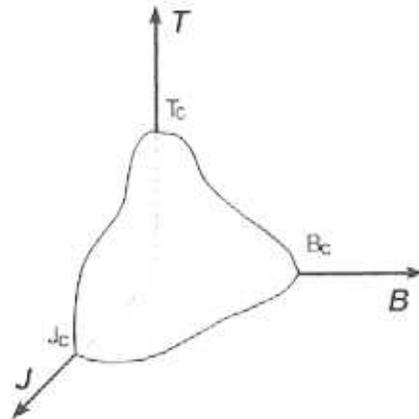
## Introducción.

### ***1.1 Breve introducción a la Superconductividad***<sup>1-12</sup>

Durante muchos años los científicos se inclinaban a pensar que a la temperatura del cero absoluto todos los electrones resultarían enlazados con el átomo y que su movimiento sería imposible. Por tanto, la resistencia de los metales cuando la temperatura tendiera a cero se volvería infinita. Sin embargo, hasta que no se licuó el helio en 1908 no hubo medio de alcanzar temperaturas cercanas al cero absoluto. No es casual, por tanto, que en 1911 el físico holandés Heike Kamerlingh Onnes descubriese al enfriar mercurio (por aquel entonces, quizás, el único metal que se podía considerar puro) con helio líquido que a 4.2 K ocurría algo extraño<sup>13</sup>. *La resistencia del metal caía rápidamente a un valor infinitesimal, en otras palabras el material era capaz de transportar la corriente eléctrica sin pérdidas por resistencia.* El nombre que dio a éste fenómeno (*superconductividad*) fue debido a la alta conductividad que mostraba el material por debajo de esta *temperatura crítica* ( $T_c$ ). Alrededor de un año más tarde, Onnes descubrió en el plomo, que cuando al metal en estado superconductor se le aplicaba un campo magnético de valor creciente se terminaba por devolver la resistencia al material <sup>14</sup> y denominó a aquel *campo magnético crítico* ( $B_c$ ). El gran valor científico y, quizá también, el potencial tecnológico de este descubrimiento fue reconocido con el premio Nobel de Física en 1913.

En 1916 Gilsbee descubrió que una densidad de corriente eléctrica suficientemente alta a través de un material en estado superconductor hace que éste vuelva a ser resistivo; a ese valor de la corriente se le denominó *densidad de corriente*

crítica ( $J_c$ ). Por tanto, se establecen 3 parámetros críticos que devuelven al superconductor a su estado normal: la temperatura, el campo magnético y la corriente. De lo que se deduce que un superconductor óptimo será aquel que presente simultáneamente los valores más altos posibles de  $T_c$ ,  $B_c$  y  $J_c$ , algo que no siempre está relacionado. Por tanto, un material se encuentra en estado superconductor cuando está dentro del volumen que se observa en la figura (1.1), mientras que si está fuera el material se encuentra en un estado no superconductor, lo que se denomina *estado normal*.



**Figura 1.1** Diagrama temperatura ( $T$ ), corriente ( $J$ ), campo magnético ( $B$ ) característico de un material superconductor.

Dieciséis años después del descubrimiento de Gilsbee, exactamente en 1933, W. Meissner y R. Ochsenfeld encontraron que cuando el material se encuentra en el estado superconductor repele las líneas de fuerza del campo magnético de su interior, es decir, se convierte en un diamagnético perfecto lo que se denominó *Efecto Meissner-Ochsenfeld*<sup>15</sup>, figura 1.2.



**Figura 1.2** Levitación de un imán permanente sobre un superconductor por el efecto Meissner-Ochsenfeld<sup>16</sup>

Este descubrimiento vino a demostrar que la superconductividad era algo más que una buena conductividad eléctrica. El fenómeno requería estudios en mayor profundidad; sin embargo, aunque se desarrollaron teorías útiles durante los siguientes años para tratar de explicar éste comportamiento, como fueron la Teoría de los dos fluidos de Casimir (1934), modelo teórico de London <sup>17</sup> (1935) y la teoría fenomenológica de Ginzburg-Landau <sup>18</sup> (1950), no es hasta 1957 cuando se recoge en la bibliografía una teoría que explica la superconductividad a nivel microscópico. Esta teoría debida a Bardeen, Cooper y Schrieffer, o “teoría BCS” <sup>19</sup> describe cómo y porqué los electrones llegan a alcanzar ese estado superconductor y explica las propiedades de los superconductores, que existían hasta entonces, de acuerdo con los datos experimentales. Esta teoría, por la cual fueron galardonados con el Nobel de Física en 1972, describe la superconductividad como un fenómeno cuántico, donde los electrones se mueven por parejas sin mostrar resistencia eléctrica (*pares de Cooper*). El comportamiento de estos pares de electrones es pues distinto al de los electrones simples. También en ese año (1957), Abrikosov estudia el comportamiento de los superconductores existentes hasta la fecha, estableciendo dos tipos de materiales superconductores: de tipo I y tipo II<sup>20</sup>. Los primeros, expulsan el campo magnético completamente de su interior, mientras que los segundos lo hacen sólo a bajos campos. Estos últimos, sin embargo son los que presentan mayor potencial de cara a posibles aplicaciones a gran escala. Posteriormente, en 1962, Brian Josephson postuló la generación de una corriente superconductor espontánea, por efecto túnel, cuando entre dos superconductores hay una capa muy delgada de material aislante (*Efecto Josephson*)<sup>21</sup>. Esta teoría fue confirmada un año después, por Saphiro<sup>22</sup>, y gradualmente se fue desarrollando una prometedora *Electrónica superconductor* basada en las uniones Josephson.

Hasta el año 1986, 75 años después del descubrimiento de Onnes, todos los esfuerzos por elevar la temperatura crítica hasta una región donde se pudiese hacer uso comercial de éstos materiales se habían quedado en el Nb<sub>3</sub>Ge cuya temperatura crítica es de  $\approx 23,3$  K, figura 1.3. Sin embargo en enero de ese año Georg Bednoz and K. Alex Müller, investigadores del laboratorio de la IBM de Zurich en Rüslikon, descubrieron la superconductividad en los óxidos de cobre, más exactamente en el “LaBaCuO”<sup>23</sup> ( $T_c \approx 30$  K). Éste descubrimiento, a pesar de un cierto escepticismo inicial entre la comunidad

científica internacional, desencadenó la "revolución de los superconductores". Tan sólo un año después, 1987, grupos de investigadores de Alabama y Houston coordinados por Wu y Chu, cambiaron el lantano por ytrio y descubrieron así el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ <sup>24</sup> cuya  $T_c$  se eleva ya hasta 92 K. Éste descubrimiento es muy importante porque se rebasaba por primera vez la barrera del nitrógeno líquido (77 K). Desde entonces han aparecido otros materiales con mayores temperaturas críticas estableciéndose la más alta, hasta el momento, en 164 K para el caso del  $(\text{Hg,Pb})\text{BaCaCuO}$  bajo presión. En la figura 1.3 se muestra una gráfica de la evolución cronológica de la temperatura crítica.

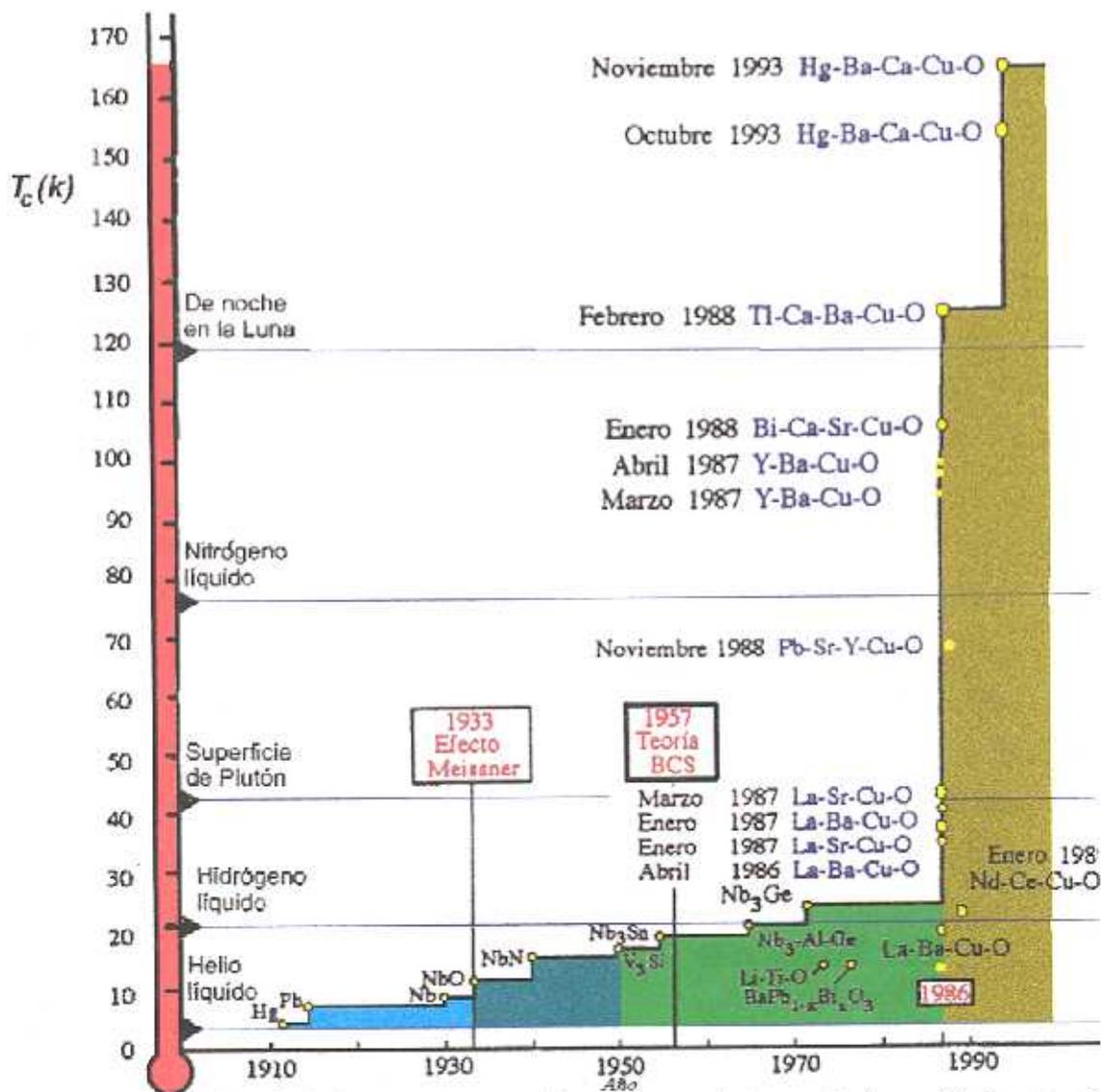


Figura 1.3 Evolución de la temperatura crítica superconductora a lo largo del tiempo. Al principio fue muy lenta, pero después del trabajo de Bednorz y Müller con los óxidos de cobre se abrió un amplio abanico de posibilidades de obtención de nuevos materiales superconductores de alta temperatura crítica.

## 1.2 Estado Actual de la superconductividad

Los valores más destacados hasta la fecha se recogen a continuación<sup>25</sup>:

*Temperatura crítica:* El valor más alto de  $T_c$  es 134 K para el sistema superconductor (Hg,Pb)BaCaCuO (este valor aumenta hasta 164 K cuando se aplica a la muestra una presión de 250 kbar –  $2.5 \times 10^{10}$  Pa-). Sin embargo, este material, como en la mayoría de los superconductores de alta temperatura, se carbonata e hidrata en contacto con el aire. Por tanto, el material estable de mayor  $T_c$  es el (Tl,Pb)BaCaCuO con 125 K.

*Densidad de corriente crítica:* A 77 K y en ausencia de campo magnético, los mejores valores de  $J_c$  son  $107 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$ ,  $109 \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  y  $5 \times 10^{10} \text{ A}\cdot\text{m}^{-2}$  para muestras policristalinas, muestras texturadas y películas delgadas<sup>27</sup>, respectivamente. A la temperatura del helio líquido éstos datos son mayores en un orden de magnitud. Todos estos valores son aplicables cuando hablamos de muestras pequeñas ( $\approx 1 \text{ cm}$ ). Sin embargo, se reducen a la tercera parte, aproximadamente, cuando se trata de muestras de mayor tamaño.

*Campo magnético crítico:* Este valor depende en gran medida del material. Para el caso del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  y del (Tl,Pb)BaCaCuO pueden soportar hasta 2T a 77K. Sin embargo, estos valores son más pequeños para el caso del (Bi,Pb)SrCaCuO a causa de su bajo “flux pinning”.

En la actualidad, las líneas de investigación en superconductores se centran, principalmente, en tres campos de acción:

- ◆ Estudio de las propiedades superconductoras para entender el porqué de su comportamiento<sup>12,6</sup>.
- ◆ Búsqueda de nuevos materiales con mejores parámetros críticos<sup>26</sup>.
- ◆ Aplicación de los superconductores ya existentes<sup>27</sup>.

Dentro de este última línea, es donde se enmarca el presente trabajo de investigación. Las aplicaciones de los materiales superconductores son muy diversas

(figura 1.4), entre ellas, se pueden citar como ejemplos: en cables eléctricos, en trenes que levitan gracias al campo magnético, en la construcción de equipos médicos como el “escaner de resonancia magnética”, en aceleradores de alta energía o en detectores de campo magnéticos muy débiles, conocidos como (SQUIDS) “Superconducting QUantum Interference Devices”.

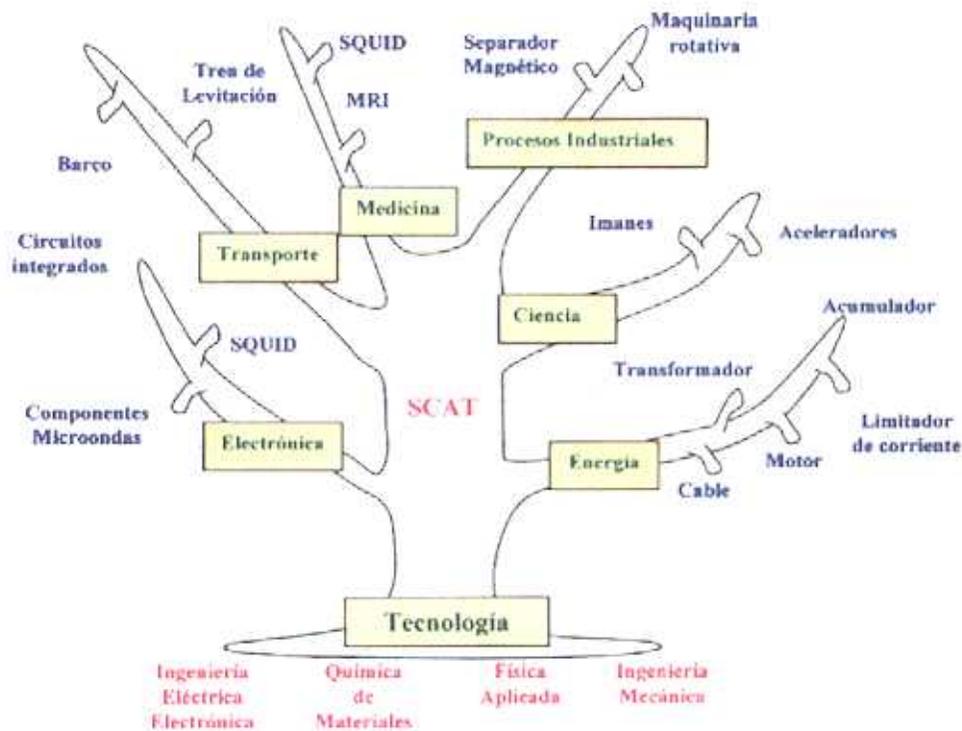


Figura 1.4 Aplicaciones de los superconductores

Sin embargo, desgraciadamente, todavía no se ha podido alcanzar su desarrollo a gran escala por la barrera de temperatura que presentan, generalmente, bastante por debajo del nitrógeno líquido y en el caso de los superconductores de alta temperatura crítica, por su carácter de óxidos, dado que presentan, en general, las propiedades habituales de los polvos microcristalinos y carecen de las características comunes a los superconductores tradicionales que son metálicos. Esta cualidad es un inconveniente a la hora de, por ejemplo, fabricar cables ya que el polvo es difícilmente conformable. Con el fin de solventar este problema, se han desarrollado métodos de preparación de películas delgadas o gruesas en las que el sustrato proporciona la consistencia de la que carecen los superconductores.

No obstante, las aplicaciones de unas y de otras son distintas, más adelante veremos los aspectos específicos de las películas gruesas, por ser las que vamos a desarrollar.

### 1.3 *Métodos de fabricación de películas*

El primer método para la obtención de películas o cintas de materiales superconductores es el *Polvo En Tubo* (PET)<sup>52,53</sup>, conocido como “Powder In Tube” (PIT), en la literatura inglesa. Como su propio nombre indica, el proceso consiste en introducir el polvo superconductor en un tubo, normalmente plata, y someterlo a varios procesos de extrusión y calentamiento hasta obtener la geometría deseada. Este método ha sido muy útil para la familia de los cupratos de bismuto. La gran anisotropía de los mismos unido al método de prensado, permite en éste caso obtener cintas e hilos con notables propiedades de transporte. Sin embargo, los cables obtenidos por éste método presentan el inconveniente de que cuando se doblan pierden el contacto entre granos y la superconductividad se interrumpe.

Llegados a este punto y para evitar posibles confusiones, es importante hacer una diferenciación entre los distintos métodos de síntesis de películas y dividirlos entre métodos de *películas delgadas* y de *películas gruesas*. En algunos casos los términos se relacionan directamente con el grosor de la película pero, realmente, están más relacionados con el modo en que se produce la deposición que con el grosor de la película en sí. En la *industria electrónica* una película gruesa conductora es aquella en la cual se deposita un precursor sobre un sustrato adecuado y después se calienta a alta temperatura para obtener la sinterización de las partículas. Éstos difieren de los métodos de películas delgadas, como por ejemplo: ablación láser, deposición química en fase vapor, evaporación, deposición catódica, etc, en tres aspectos importantes:

- ◆ primero, la deposición de películas delgadas requiere, generalmente, el uso de sustratos monocristalinos.
- ◆ segundo, se busca siempre un cierto grado de epitaxia con respecto a la orientación cristalina del sustrato y
- ◆ tercero, los métodos de síntesis de películas delgadas requieren, normalmente, el uso de tecnología de vacío, lo que les hace caros.

### 1.3.1 Algunos ejemplos de métodos preparación de película delgada

- **Deposición catódica o “Sputtering”<sup>48,58</sup>**: Consiste en una cámara de alto vacío ( $\approx 10^{-7}$  torr) y rellena con el gas de “sputtering” (generalmente Ne, Ar ó Kr) hasta alcanzar una presión ( $\approx 10^{-2}$  torr). En ella se coloca un blanco (material con el que se va a realizar el recubrimiento) encima del cátodo y el sustrato a recubrir encima del ánodo. Se aplica un voltaje alto y negativo al cátodo y se conecta el ánodo a tierra. El gas de sputtering produce una descarga luminosa que se automantiene. Éste método permite el uso de blancos y sustratos no conductores. El “sputtering” tiene lugar cuando los iones positivos del plasma se aceleran hacia el blanco y por su impulso arranca material del mismo. La mayoría de las especies expulsadas del blanco no tienen carga eléctrica y, por tanto, se mueven al azar entre los electrodos y se condensan sobre cualquier superficie que se ponga en su camino, de tal manera que se forma un recubrimiento sobre el sustrato cuyo espesor estará comprendido entre 0.01 y 10  $\mu\text{m}$ <sup>28</sup>. El crecimiento de los recubrimientos así obtenidos es relativamente lento ( $\approx 0.1$  nm/s) comparado con otras técnicas.
- **Deposición física en fase de vapor**, conocido como “Physical vapor deposition” *PVD* en la literatura en lengua inglesa. Aunque el “sputtering” se puede clasificar también como proceso de PVD, generalmente se entiende bajo este concepto la evaporación térmica de una fase sólida seguida del transporte a través de la fase de vapor y su posterior condensación sobre el sustrato –generalmente bajo vacío. La evaporación se produce o por calentamiento convencional o bien por un haz de láser o electrones. La gran diferencia de temperatura entre el sustrato y el vapor que llega a su superficie puede causar tensiones de deposición significativas. Los espesores de los recubrimientos producidos por éste método están entre 0.1 y 100  $\mu\text{m}$ .
- **Deposición química en fase de vapor**<sup>29,59</sup>: Esta técnica, también denominada *CVD* (del inglés, “Chemical Vapor Deposition”). Cubre un amplio rango de procesos que usan reactivos gaseosos sometidos a reacciones químicas cerca o sobre la superficie caliente del sustrato, donde dan origen a la película delgada. Las temperaturas utilizadas

se sitúan en el caso de los superconductores entre 850 y 1500°C. El substrato calentado estimula reacciones químicas en los gases de reacción. El proceso se lleva a cabo a presión prácticamente atmosférica, aunque de composición muy controlada, o en plasma. Se puede producir capas densas de entre 1 y 1000  $\mu\text{m}$ . Existen distintas versiones de la técnica CVD, ya que también se utiliza para activar la reacción otros métodos, tales como descargas entre dos electrodos (plasma-CVD o PACVD), o bien excitación con láser (láser-CVD) o utilizando compuesto organometálicos (MOCVD) o luz ultravioleta.

Parámetros tales como el flujo de gases, la presión de la cámara y la temperatura del substrato dependen de la composición deseada del recubrimiento y de la geometría del compacto. Tanto el equipo de CVD como gran parte de los gases usados tienen un costo relativamente alto.

- **Ablación láser**<sup>30,56,57,60</sup>: conocida bajo el nombre “laser ablation” (LA) en la literatura inglesa y también con el nombre de **deposición pulsada por láser** (“Pulsed Laser Deposition”, (PLD)). En esta técnica se enfoca un láser de alta energía sobre la superficie de un blanco sólido, que contiene el compuesto estequiométrico, dentro de un compartimento a vacío. Entonces, se genera un plasma activo, y los radicales atómicos son expulsados desde el blanco. En la dirección que llevan los radicales atómicos se coloca el substrato para que los intercepte generándose así una película. Este fenómeno fue observado por primera vez en un láser de rubí a mediados de los años sesenta. Este método presenta una limitación dado que la película depositada está contaminada con algunas partículas pequeñas. Su principal ventaja es la alta reproducibilidad en cuanto al grosor y la estequiometría de las películas.

- **Co-evaporación**<sup>31</sup>: es una de las técnicas más actuales para la deposición *in situ* del cupratos de alta temperatura crítica y consiste en la evaporación reactiva de los componentes (algunas veces, recibe el acrónimo de MBE de “Molecular Beam Epitaxy”: Epitaxia de Haces Moleculares) en vacío de  $\approx 10^{-4}$  torr. Hasta ahora, tal vez sea la técnica de deposición de películas delgadas superconductoras de la que menor número de trabajos ha aparecido, dado que para que se oxide totalmente el cobre la presión mínima requerida es de  $10^{-4}$  torr. Por tanto, se hace necesario realizar algún proceso que mejore la oxidación, como por ejemplo la co-evaporación reactiva en oxígeno atómico.

### 1.3.2 Algunos ejemplos de métodos de preparación de películas gruesas

- **Sol-gel:** En ésta técnica se deposita una solución metalo-orgánica mediante serigrafía, inmersión, centrifugación, atomización, etc, que después de secado e hidrolizado se calcina a temperaturas  $<800^{\circ}\text{C}$ , lo que está bastante por debajo de las temperaturas de sinterización de los correspondientes polvos cerámicos. Las ventajas de esta técnica sobre las anteriormente descritas es su coste relativamente bajo y la posibilidad de recubrir sustratos grandes y de cualquier geometría. Dado que los componentes se mezclan a nivel molecular, tanto la estequiometría como la homogeneidad y el contenido de dopantes se controlan de forma excelente con éste método. Se alcanzan espesores entre 0.1 y 50  $\mu\text{m}$ , aunque es difícil producir películas  $> 10 \mu\text{m}$  sin grietas. El alto grado de contracción producido durante el secado puede originar fuertes tensiones en las películas. Recientemente, se han producido capas de hasta 200  $\mu\text{m}$  dispersando polvos cerámicos en las soluciones y depositando capas múltiples.
- **Pintado<sup>49</sup>:** conocido como “Screen-printing” o “doctor blading” en la literatura inglesa. Este método consiste en extender una emulsión orgánica (denominada tinta, “ink” en la literatura en lengua inglesa) en la que se halla el superconductor sobre un sustrato utilizando un rodillo de goma. La emulsión está constituida, normalmente, por cuatro elementos: fase superconductora, pegamento (el cual se fusiona con la fase superconductora durante el calentamiento a alta temperatura), vehículo (compuesto de disolvente volátil y polímeros no volátiles, que se evaporan y queman durante los estadios de secado y calentamiento térmico, respectivamente) y, por último, aditivos.
- **Métodos electroquímicos:** La deposición de películas metálicas a partir del paso de corriente a través de un electrolito es uno de los métodos clásicos para producir capas decorativas y protectoras de diversos metales sobre una superficie.

- ❖ **Electroforesis**<sup>32-46,51,54</sup>: La deposición electroforética se consigue usando el substrato como uno de los dos electrodos de una solución electrolítica. Este hecho permite el recubrimiento de substratos metálicos también con geometrías complejas tales como hélices y los tiempos de deposición son cortos. Está basada en el principio de que los polvos cerámicos suspendidos en un vehículo líquido llegan a cargar su superficie. Las partículas cargadas se mueven bajo la influencia del campo eléctrico y se depositan sobre el electrodo. Hay una gran cantidad de sistemas cerámicos en los cuales se ha utilizado éste método, como por ejemplo,  $\beta$ -alúmina, magnesia, polvos vítreos, etc. Por este método se pueden obtener recubrimientos de hasta 100  $\mu\text{m}$  de espesor, pero el control de composición en compuestos multicomponentes se hace difícil.
  
- ❖ **Electrodeposición**<sup>75-115</sup>: Aunque esta técnica data de la época de Faraday, no es hasta 1988 cuando se aplica a la obtención películas superconductoras de alta temperatura. Consiste en la descarga de un ion metálico, presente en el seno de la disolución, y su incorporación al electrodo en forma de átomo metálico<sup>47</sup>. Se desarrolla habitualmente mediante la elección de una disolución electrolítica que contiene los cationes constituyentes del compuesto a sintetizar y que serán depositados (simultánea o secuencialmente en función del proceso seleccionado) sobre la superficie de un electrodo (metálico, semiconductor o parcialmente metálico). En consecuencia, se forma una película en la que la mezcla de los elementos metálicos se realiza a escala atómica. En el caso de los superconductores, la película obtenida es un precursor metálico y el paso siguiente es el tratamiento térmico de esa mezcla de metales que conducirá al óxido superconductor.

Los datos más recientes de corriente críticas de películas superconductoras obtenidas por distintos métodos de obtención se recogen en la tabla 1.I:

**Tabla 1.1** Corrientes críticas de películas superconductoras obtenidas por distintos métodos a excepción de los correspondientes a la electrodeposición que se verán en la tabla 1.11.

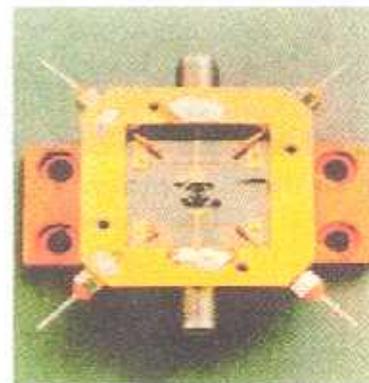
Óxido Superconductor	Substrato empleado	Técnica empleada	$J_c$ ( $A/cm^2$ )	$T^*$ de medida (K)	Ref.
$Ba_{1-x}K_xBiO_3$	MgO (100)	Deposición catódica	78 000	4,2	48
Bi-2212	--	Pintado	10 000	77	49
Bi-2212	Ag	Recubrimiento por inmersión	11 000	77	50
Bi-2212	Ag	Electroforesis	100 000	5	51
Bi-2223	Ag	PET	56 800	77	52
Bi(Pb)-2223	Ag	PET	30 000	77	53
Bi(Pb)-2223	Ag	Electroforesis	33 000	5	54
(Tl, Pb)-1223	$LaAlO_3$	Spray pirolisis	1 100 000	77	55
(Tl,Bi)-1223	Ag (RABITs)	Ablación láser	425 000	77	56
$YBa_2Cu_3O_{7-x}$	$Ba_2NdNbO_6$	Deposición láser pulsada	300 000	77	57
$YBa_2Cu_3O_{7-x}$	Ag (111)	rf magnetron-deposición catódica	14 000	77	58
$YBa_2Cu_3O_{7-x}$	$NdGaO_3$ (001)	MOCVD	5 000 000	77	59
$YBa_2Cu_3O_{7-x}$	Ag	Electroforesis	4250	--	45
$YBa_2Cu_3O_{7-x}$	YSZ	Ablación láser pulsada	1 000 000	77	60

*Rojo: métodos de películas delgadas y Azul: métodos de películas gruesas*

Como puede verse en la tabla 1.1 los procedimientos de obtención de películas delgadas dan lugar a los mayores valores de las corrientes críticas, dado que éste parámetro depende de forma muy marcada del grosor de las mismas: a menor grosor mayor corriente crítica. Por tanto, si nos fijamos únicamente en ése dato podríamos decir que los métodos de películas delgadas son "mejores". Sin embargo, el desarrollo de los métodos de películas gruesas es un componente esencial en el crecimiento de la industria electrónica superconductoras. De hecho, en 1994, el uso de películas gruesas en la industria electrónica europea constituyó un negocio de 1.42 billones de ECUs. En ese mismo año el mercado de híbridos fue de 2.9 billones de ECUs y, como comparación, el mercado de películas delgadas en Europa fue de 265 millones de ECUs<sup>61</sup>. Todos éstos datos se refieren a capas metálicas, como por ejemplo: Ag, Au, Cu, etc.

Además, hay ciertas aplicaciones exclusivas de las películas gruesas, como por ejemplo:

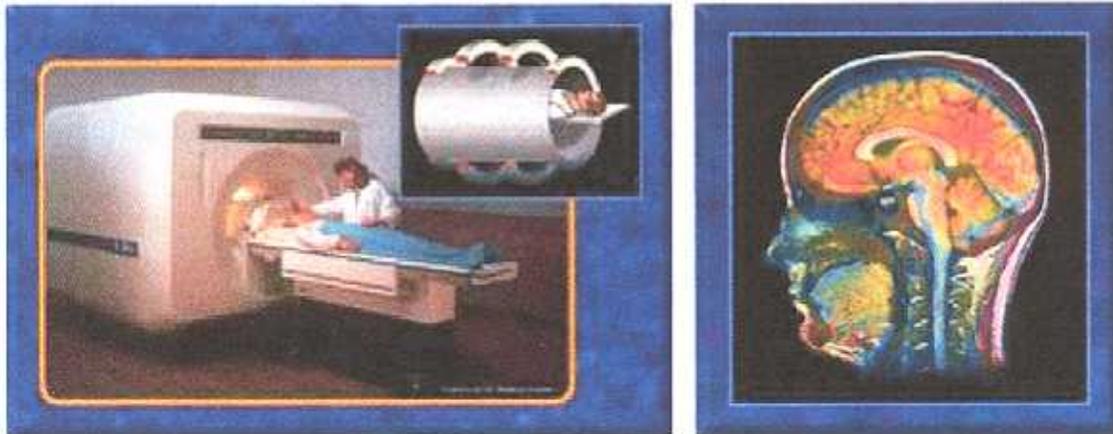
- Resonadores:** En este tipo de circuitos, es muy importante que las películas presenten cavidades para que se generen microondas por una corriente resonante. Se usan en aceleradores de partículas y en procesamiento de señales<sup>62</sup>. Los actuales filtros para comunicación por microondas son pesados y disipan una considerable cantidad de electricidad y la respuesta del filtro, desde el punto de vista del rechazo, es apenas adecuada. Además, el rápido aumento de las comunicaciones de teléfonos móviles y las predicciones para el nuevo siglo, indican que los actuales filtros no podrán soportar el volumen de llamadas que va a haber. Por tanto, surge la necesidad de nuevos filtros que sí lo soporten. En éstos circuitos las películas delgadas presentan ciertos inconvenientes<sup>63</sup>. Los mejores resultados hasta la fecha han sido los obtenidos por una película gruesa de  $\approx 40 \mu\text{m}$  de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  sobre sustrato policristalino de zircona estabilizada con ytria<sup>64</sup>.
- Pantallas:** En éste caso, el grosor es un parámetro fundamental, los valores bajos no sirven, pero los demasiado altos aumentan el coste sin aumentar la efectividad. Por tanto, no pueden ser utilizados ni películas delgadas ni superconductores másicos. Cuando se realizan con películas gruesas superconductoras sobre sustratos de zircona cilíndricos se obtienen buenos resultados. Para magnetoencefalografías y magnetocardiografías los tres requerimientos esenciales de una pantalla son que debe tener la capacidad de expulsar el campo terrestre ( $0.05 \text{ mT}$ ), cantidad de flujo debe ser adecuadamente bajo y el ruido en el mismo también debe ser bajo<sup>65</sup>.
- Antenas:** Las antenas de películas gruesas han sido extensamente estudiadas<sup>66-70</sup> y presentan ciertas ventajas. La principal es que, para una determinada eficacia, el tamaño de la antena puede ser mucho más pequeño. En la figura 1.5 se muestra un ejemplo de una antena superconductoras para microondas<sup>71</sup>.
- Cables usando películas gruesas:** Las películas gruesas tienen interesantes propiedades cuando son utilizadas como conductores. De hecho se han llegado



*Figura 1.5 Antena superconductoras para microondas.*

a encontrar transportes de  $2.3 \cdot 10^5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  a 4.2 K y 8 Teslas en una longitud de 2 centímetros<sup>72</sup>. Resultados más recientes obtenidos en la empresa Oxford Instruments indican valores de corrientes críticas de  $4 \cdot 10^5 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$  en longitudes de 20 centímetros y cuatro veces inferiores en longitudes de 10 a 100 m.

- **Bobinas receptoras para hacer imágenes por resonancia magnética:** las imágenes de resonancia magnética han llegado a ser, en un periodo de unos 10 años, una herramienta de diagnóstico común (figura 1.6a). Básicamente, consiste en ver en imágenes los resultados obtenidos por la técnica de resonancia magnética nuclear; recibe el acrónimo de MRI, de “Magnetic Resonance Imaging”, (figura 1.6b). En este caso las bobinas de películas gruesas son interesantes en tanto en cuanto tienen la posibilidad de cubrir grandes superficies sin dejar de ser tridimensionales. Esto significa que las propiedades superconductoras son mejores y son más robustas. La primera demostración del uso de bobinas receptoras usando películas delgadas fue en 1995<sup>73</sup>.



**Figura 1.6** a) izquierda: equipo de resonancia magnética nuclear y b) derecha: imagen de una cerebro humano obtenida por MRI.<sup>74</sup>

A la vista de la importancia que presenta el desarrollo de los métodos de películas gruesas y teniendo en cuenta que de todos los métodos señalados el ideal sería aquel que presentase las siguiente ventajas:

1. Sencillez y rapidez en la obtención de recubrimientos.
2. Posibilidad de recubrir substratos de cualquier geometría y tamaño.
3. Obtención de depósitos competitivos con los métodos de películas delgadas aunque de manera más económica.
4. Control sobre el grosor del depósito.
5. Que permita una transferencia de tecnología fácil a la industria.

Por todo ello, se ha seleccionado la electrodeposición como método para obtener películas gruesas superconductoras. Teniendo en cuenta además que, con este método, también es posible sintetizar el material – superconductor u otro- en polvo.

#### ***1.4 Estado actual de la electrodeposición.***

Los estudios realizados sobre los procesos de electrodeposición han ido encaminados, generalmente, a la investigación básica o a procesos industriales (niquelado, galvanizado, plateado, etc.). Sin embargo, en la última década, se ha investigado su gran potencial como método de síntesis de películas de óxidos mixtos. Los trabajos más reseñados aparecidos en los últimos tiempos sobre electrodeposición de superconductores se presentan en la tabla I.2. En ella pueden verse las características de la síntesis, los substratos y los resultados de las medidas superconductoras.

**Tabla 1.2** Resumen de los artículos aparecidos hasta la fecha en síntesis de óxidos superconductores mediante electrodeposición.

Material	[baño] (mM)	Tratamiento Térmico (°C)	Disolvente	Potencial Aplicado (V) / tiempo (s)	Electrodo de Referencia	Substrato sobre el que se realiza la deposición	Propiedades Superconductoras			Ref.
							T <sub>c</sub> (K)	J <sub>c</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	medida T(K)/H (Oe)	
BKB	9.5:3:20	700°/24h	DMSO	-3.5	Ag/AgCl	Ag	35	3400	5/0	75
Bi(2223) Pb-Ag	0.45:0.31:50. 18:20.31:22.8 8.5.87:0.9	Muestra a 920° y después 685°/34min y después 770°/120min.	DMSO	-4/10// -1/10		LaAlO <sub>3</sub> /Ag (300Å) y Ag				91
BSCC	6:6:5:7	nitratos secados con P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> // electrodos secados a 200°/10 min.+ 810°/6h./aire	DMSO anhidro	-3.25	Ag	Ag	87			76
BSCC		850-875°/2-5 min. O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (1:1)//P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	DMSO	-4 a -5	Ag/Ag <sup>-</sup>	MgO /Cu o Ag	85	300-400	40/0	77
BPSCC		850-875°/2-5 min. O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> (1:1)//P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	DMSO	-4 a -5	Ag/Ag <sup>-</sup>	MgO /Cu o Ag	70			77
BSCC	15:200:200: 100	750°/15min.	H <sub>2</sub> O bidestilada acetona DMSO DMF	-2.7 a -2.0 ≠ complejantes	Calomelanos	MgO/FTO Ag	77			78
BSCC (2212) (2223)	3% polvo	760°/3min. recocido ↑ T <sub>c</sub> .	HNO <sub>3</sub> +H <sub>2</sub> O+ Bi-Sr-Ca-Cu-O polvo	11-20	Pt	Ag	52- 79	400	60	79

→ Este trabajo

FTO: óxido de estaño dopado con flúor  
DMSO: Dimetilsulfóxido

BKB: Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>BiO<sub>3</sub> BSCC (2212): Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+x</sub>  
DMF: Dimetilformamida

BSCC (2223): Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10</sub> BPSCC: Bi<sub>2-x</sub>Pb<sub>x</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10</sub>

Material	[baño] (mM)	Tratamiento Térmico (°C)	Disolvente	Potencial Aplicado (V) / tiempo (s)	Electrodo de Referencia	Substrato sobre el que se realiza la deposición	Propiedades Superconductoras			Ref.
							T <sub>c</sub> (K)	J <sub>c</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	medida T(K)/H (Oe)	
BSCC		600°/1 h.//800°/5 min/↓ 400°/4h	DMSO+H <sub>2</sub> O (10%)	4-5	Ag/Ag <sup>-</sup>				102	
BSCC sec.		840°/1h.				Ag	87	30000 300000	77 5	80
BSCC sec.		840°/1h.				Ag	87	35000 300000	77 4.2	81
BSCC sec	15:60:60:20	750°/1h. (MgO)	Acetona + EDTA ó NaNO <sub>3</sub> ó citrato sódico ó ácido tartárico	-1.35 y -1.55/1800	Calomelanos	FTO MgO	95 76			82
BSCCsec		800-880°// texturado				Ag	82	15000	77	83
BSCC sec.		830-840°// 0.5 h 1 h 2 h 12 h mejor resultado				Ag	84	17000 25000 21000 15000 33000		84
BSCC	20:20:13:15	800//24-48 + presión previa al tto térmico.	DMSO	-3.5/10s 0/10s	Ag/AgCl	Ag	92	15000	77/0	85
Cu			CuSO <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> O			BPSCC				86
Hg(1223) --		600°/8h. // deposición Hg 200°/8h.	DMSO	-1.2 -1.3	Calomelanos	Ag Hg⇒BaCaCu/Ag	114			87

Sec: deposición secuencial

BSCC (2212): Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8+x</sub> Hg(1223): HgBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>Tto: tratamiento térmico BPSCC: Bi<sub>2-x</sub>Pb<sub>x</sub>Sr<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10</sub>

Material	[baño] (mM)	Tratamiento Térmico (°C)	Disolvente	Potencial Aplicado (V) / tiempo (s)	Electrodo de Referencia	Substrato sobre el que se realiza la deposición	Propiedades Superconductoras			Ref.
							T <sub>c</sub> (K)	J <sub>c</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	medida T(K)/H (Oe)	
Tl (1223)	1:0.577:0.3:0.19	850°/15min/O <sub>2</sub> en presencia de Tl(223) 3°/min. (estudio del <u>procesado</u> )	DMSO	-4/10// -1/10	Ag/AgNO <sub>3</sub>	Ag	106	14630		88
Tl (1223)		Polvo empastillado a 41 MPa 860°/30 min./O <sub>2</sub> en crisol de Au.	DMSO	-4 purga de N <sub>2</sub> .	Ag/AgNO <sub>3</sub>	Ag	120	100000	77	89
		Polvo empastillado a 41 MPa al que se le adiciona Ag 870°/5h/O <sub>2</sub> en crisol de Au. -- comparacion CABLE PET y electrodeposicion --					106	10000 10000	77/500	
Tl (1223)	-: 0.577: 0.3: 0.19 (T=24°)	BCC-Ag +Tl vapor con calentamiento en 2 zonas en atmósfera de O <sub>2</sub> . Purga de N <sub>2</sub> durante 30 min. Calentamiento a 860° de la muestra mientras que la fuente de Tl se calienta a 690°/10min./730°/30min.	DMSO	-4/10// -1/10	Ag/AgNO <sub>3</sub>	Ag		44200 8200	77/0 77/55000	90
Tl (1223)	- :0.5756:0.241 :0.1503 y 0.009 Ag T <sup>a</sup> =24 °C	BCC-Ag +Tl vapor	DMSO	-4/10// -1/10 y cte a -3	Ag/AgNO <sub>3</sub>	LaAlO <sub>3</sub> /Ag (300Å)		1-5µm= 300000	77	91

Tl(1223): TlBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>

BCC: Ba-Ca-Cu

PET: Polvo En Tubo

Material	[baño] (mM)	Tratamiento Térmico (°C)	Disolvente	Potencial Aplicado (V) / tiempo (s)	Electrodo de Referencia	Substrato sobre el que se realiza la deposición	Propiedades Superconductoras			Ref.
							T <sub>c</sub> (K)	J <sub>c</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	medida T(K)/H (Oe)	
Tl(1223)	-:0.5756: 0.241:0.1503 y 0.009 Ag	BCC-Ag en horno de 2 zonas (fuente de Tl y atmósfera de O <sub>2</sub> ) 860° BCC-Ag y 685° Tl durante 24 min. y luego sube a 728°/34 min.	DMSO	-4/10// -1/10		LaAlO <sub>3</sub> /Ag (300Å) y Ag		1μm= 100000	77	92
Tl(1223)	-:0.48: 0.128: 0.102: 0.001Ag	BCC-Ag (T=24°) +Tl - Para 2 y 4 μm: con calentamiento en 2 zonas en atmosfera de O <sub>2</sub> . Purga de N <sub>2</sub> durante 30 min. Calentamiento a 860° de la muestra mientras que la fuente de Tl se calienta a 690°/10min. //730°/30min. - Para 12μm: 864° para la muestra y 735 para la fuente de Tl // 2h.	DMSO	Metafuse Patente <sup>93</sup> 4 a 6 V con frecuencia de 15 a 18.2 kHz		Ag	110	2μm= 19600 4μm= 16600 12μm= 10000		94
Tl(1223)	33:40:60:66	850°/10 min en presencia de TBCC(2223)// recocido 750°/15 min en O <sub>2</sub> .  860°/10 min en presencia de TBCC(2223,2212)	- DMSO	Cte= -4  -4/10s// -1/10s	Ag/AgNO <sub>3</sub>	[100] ZrO <sub>2</sub> /Ag  [100] SrTiO <sub>3</sub> /Ag(500Å) [100] SrTiO <sub>3</sub> /Ag(500Å)	102	20000 5000	76/0 76/10k	95
Tl(1223)		850/10 min	- DMSO	-4/1s, -1/1s		MgO/Ag (1000Å)	102	20000 5000 3000	--/0 --/10k --/1k	110

Tl(1223): TlBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>

Material	[baño] (mM)	Tratamiento Térmico (°C)	Disolvente	Potencial Aplicado (V) / tiempo (s)	Electrodo de Referencia	Substrato sobre el que se realiza la deposición	Propiedades Superconductoras			Ref.
							T <sub>c</sub> (K)	J <sub>c</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	medida T(K)/H (Oe)	
Tl (1223) Sec. (2223) sec.	0.2:0.2:0.2:0 purga Ar	Tubo de Au abierto horno tubular 30-50°	DMSO (anhidro)	-5	Ag/Ag <sup>+</sup>	Ag	118	2500	77	96
		910°/O <sub>2</sub> /1+1.5 min				Ni/Ag	95	1500		
Tl, Pb (1223)	12:2:225:450:16	Tubo de cuarzo a 770°/30 min,	DMSO (anhidro)	-3.5/10// -1.5/10 ó -3.25/3600 s		Ag	117	1260000	5/0	79
Tl,Pb (1223)	3.2:1.8:24.6:53.4:5.8		DMSO	-4/10s// -1/10s uso ultrasonido	Ag	Ag				97
Tl(1223)	--	860	DMSO	-4/10s// -1/10s	Ag	MgO/Ag (300Å)	105			98
	:376:137:67+ 3 Ag en 390 ml	Dos zonas: Tl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 658/24min//728/34min O <sub>2</sub>								
Tl(1223)	-80:50:50 eqv. -:4.8:3:3	400°/845-850 con Tl para Ag 400°/875-880 con Tl para otros subs. Mayor control sobre la composición si se realiza 1° BCC y se calienta con fuente de Tl.	DMSO	-3 a -5	Hg/Hg <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ag Au [100] MgO/Ag ZrO <sub>2</sub> policristalina	>105	>103	77	99
Tl(1223)	20:38:102:38	850/10 min. recocido 750/15 min, O <sub>2</sub> .	DMSO	-4/10s// -1/10s	Ag/AgNO <sub>3</sub>	MgO/100Å Ag MgO/500Å Ag MgO/700Å Ag SrTiO <sub>3</sub> /500Å Ag SrTiO <sub>3</sub> /1000Å Ag SrTiO <sub>3</sub> /2000Å Ag Ag	98 98 <77 111 <77 <77 117			100
		860° recocido 735°/20 min, O <sub>2</sub> .						32000 100000	76 4	

Tl(1223): TlBa<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>

Tl(2223): Tl<sub>2</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>10</sub>

Tl,Pb(1223): Tl<sub>1-x</sub>Pb<sub>x</sub>Ba<sub>2</sub>Ca<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>y</sub>

sec: deposición secuencial

Material	[baño] (mM)	Tratamiento Térmico (°C)	Disolvente	Potencial Aplicado (V) / tiempo (s)	Electrodo de Referencia	Substrato sobre el que se realiza la deposición	Propiedades Superconductoras			Ref.
							T <sub>c</sub> (K)	J <sub>c</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	medida T(K)/H (Oe)	
YBC	0.0125:0.015:0.025	T°de deposición=25°C	agua	-1.4/120	Calomelanos	Ag				101
YBC	-	1050°/1 min.	DMSO	-2.5 a -4		Ni MgO/Ag ZrO <sub>2</sub> /Ag Ag	74 78 91 74	500 3960 4000 500		102
YBC	20:40:60:200 TBA	500°/1h./900°/30 min./↓ 300°/5h	DMSO+H <sub>2</sub> O (10%)	4-5	Ag/Ag <sup>+</sup>					103
YBC	-		-DMSO/tiourea -DMSO/etilen-diamina - DMSO - DMSO+H <sub>2</sub> O (10%)/Etilen-diamina - DMSO+H <sub>2</sub> O (10%)/Tiourea - DMF	-2 a -4/de 10 a 2700s    70 y 800	Ag/AgCl	Ag Pt(Ag) Ni Cu(Ag)=Cu <sub>2</sub> O				104
YBC		900°/ 24 h. /↓ 12°/h	- H <sub>2</sub> O	-1.4 a 0.725	Ag/AgCl	Cu				105
YBC			DMSO			Ag + P + tto en Ar previo a O <sub>2</sub>	92	500 3000	77 77	106

YBC: YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>

TBA: tetrabutilamonio

↓: enfriamiento

Material	[baño] (mM)	Tratamiento Térmico (°C)	Disolvente	Potencial Aplicado (V) / tiempo (s)	Electrodo de Referencia	Substrato sobre el que se realiza la deposición	Propiedades Superconductoras			Ref.
							T <sub>c</sub> (K)	J <sub>c</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	medida T(K)/H (Oe)	
YBC		900°//450° en O <sub>2</sub> .	DMSO/ CN/ electrolito TBACl, ≠ Agentes Complejantes: - Glicina, - Etilendiamina, - KCN	-2.25	Ag/AgCl	Ag				107
YBC	10:16:255 CN/Cu=4	900-920°//450°/12h. en O <sub>2</sub> . - distintos tratamientos térmicos - con gases y - con presión uniaxial. Mejor: 900°/14h. en N <sub>2</sub> /2h. en O <sub>2</sub>	DMSO/ KCN/TBACl	-2.25	Ag/AgCl	Ag	92	462 1200 +P/2908	77 4.2 4.2	108
YBC	9.8:15.9:156	900°//450° en O <sub>2</sub> .	DMSO/ KCN/TBACl	-2.25	Ag/AgCl	Ag	92	51	77	109
YBC		1050°/1 min./↓ lento 1050-500°// O <sub>2</sub>	- DMSO	-4/1s, -1/1s		MgO/Ag (1000Å)	78	5160 142	--/0 --/500	110
YBC cte Puls.	40:72:88 40:65:94	850°/45 min. 1050°/1 min	- DMSO	Cte=-2.5 y -4 -4/10s// -1/10s	Ag/AgNO <sub>3</sub>	Ag wire Ni strip Ni wire [100] MgO/Ag E=cte [100] MgO/Ag E=puls.	74 78 91	500 500 325 3960 5160 4000		95

YBC: YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>

cte: deposición a potencial constante

puls.: deposición a potencial pulsado

Material	[baño] (mM)	Tratamiento Térmico (°C)	Disolvente	Potencial Aplicado (V) / tiempo (s)	Electrodo de Referencia	Substrato sobre el que se realiza la deposición	Propiedades Superconductoras			Ref.
							T <sub>c</sub> (K)	J <sub>c</sub> (A/cm <sup>2</sup> )	medida T(K)/H (Oe)	
YBC	20:36:44	900/12h + recocido a 450/12h en O <sub>2</sub> .	DMSO	-3.5	Ag/AgCl	Ag	92	9500	77/0	111
YBC	20:36:44	900/12h + recocido a 450/12h en O <sub>2</sub> . -REDEPOSICIONES-	DMSO	-3.5	Ag/AgCl	Ag	92	11500	77/0	112
YBC	20:36:44	900/12h + recocido a 450/12h en O <sub>2</sub> .	DMSO	-3.5/	Ag/AgCl	SrTiO <sub>3</sub>	92	3250	77/0	113
YBC sec.	Fon. t	Ag/870/15min. Cu/Ag → CuSO <sub>4</sub> en H <sub>2</sub> O Y/Cu/Ag → Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> en DMSO Ba/ Y/Cu/Ag → BaCl <sub>2</sub> en DMSO se trata todo a 870°/15 min.	H <sub>2</sub> O ó DMSO			Ag	82	6600		114
DBC	100:100:60		H <sub>2</sub> O	-0.85 a -0.97 /1800	SCE	FTO MgO Acero	100			115

YBC: YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>DBC: DyBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>

Azul: Este trabajo

*Objetivos*

---

## OBJETIVOS

Teniendo en cuenta los antecedentes bibliográficos, se ha intentado la optimización del proceso de síntesis de los materiales objeto de este estudio. Con la información obtenida se ha realizado un estudio de algunas fases superconductoras. Básicamente, esto se puede dividir en:

- a) Optimización de las condiciones de síntesis donde se realizará un estudio de los distintos factores que intervienen en el proceso: disolvente, potenciales de deposición de los cationes, la célula electrolítica en sus tres vertientes (el contraelectrodo, el electrodo de referencia y el de trabajo) y las concentraciones de los iones en disolución para obtener la proporción óptima en el cátodo. Se ha prestado especial atención al electrodo de trabajo, ya que se pretende buscar alternativas más baratas al cátodo de plata.
- b) Tras este análisis se procede a la síntesis y al estudio del proceso de formación de fases de los sistemas Y-Ba-Cu-O, Bi-Sr-Ca-Cu-O, ya conocidas, y Ba-K-Bi-O, no sintetizada hasta la fecha por electrodeposición, a partir de la deposición concomitante de los cationes. Tratando, en los casos en los que haya antecedentes de mejoras las propiedades superconductoras  $T_c$  y  $J_c$  descritas mediante diversos tratamientos.
- c) Eliminar la capa metálica, normalmente plata que se deposita sobre  $\text{SrTiO}_3$  cuando se le quiere utilizar como cátodo en una célula electroquímica. Estudiar si es posible la obtención de películas superconductoras en esas condiciones y lo que le ocurre al substrato en el proceso de reducción previo a la electrodeposición.



## **1.5 Referencias**

---

1. T. A. Vanderah, "Chemistry of Superconductor Materials. Preparation, Chemistry, Characterization and Theory"; New Jersey; (1991).
2. V. Daniel Hunt, "Superconductivity Source Book" John Willey & Sons, New York; (1989).
3. M. Cyrot y D. Pavuna, "Introduction to Superconductivity and High-Tc Material"; World Scientific; Singapore; (1992).
4. P.F. Dahl, "Superconductivity: Its Historical Roots and Development from Mercury to the Ceramic Oxides"; American Institute of Physics; New York; (1992).
5. V.Z. Kresin y S.A. Wolf, "Fundamentals of Superconductivity"; Plenum Press; New York; (1990).
6. M.A. Alario-Franco y J.L. Vicent, "Superconductividad"; Eudema Universidad; Madrid; (1991).
7. J. L. Mayo, "Superconductivity -the Threshold of a New Technology"; TAB Books; Inc.; Blue Ridge Summit; Pennsylvania; (1988).
8. T. Duzer y C.W. Turner, "Principles of Superconductive Devices and Circuits"; Elsevier; New York; (1981).
9. R.D. Parks, (ed.), "Superconductivity"; Marcel Dekker; New York; (1969).
10. Rose-Innes y E.H. Rhoderick, "Introduction to Superconductivity"; Pergamon Press; London; (1978).
11. R. Simon y A. Smith, "Superconductors -Conquering Technology's New Frontier"; Plenum Press; New York; (1988).
12. Tinkham, "Introduction to Superconductivity"; McGraw-Hill; New York; (1996).
13. H. Kammerlingh-Onnes, *Akad. van Wetenschappen, Proceedings from the section of Sciences* (Amsterdam) 14, 113 y 818 (1911).
14. H. Kammerlingh-Onnes, *Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden*, 133-144, 37 Suppl. 34b (1913).
15. W. Meissner y R. Ochsenfeld, *Naturwiss.* 21, 787 (1933).
16. [www.superconductivecomp.com/sc10kit.html](http://www.superconductivecomp.com/sc10kit.html)
17. F. London, H. London, *Z. Phys.*, 96, 359 (1935).
18. V.L. Ginzburg y L.D. Landau, *Zh. Eksperim. i Teor. Fiz.* 20, 1064 (1950).

19. J. Bardeen, L.N. Cooper y J.R. Schrieffer, *Phys. Rev.* 108, 1175 (1957).
20. A.D. Abricosov, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.*, 32 1442 (1957).
21. D. Josephson, *Phys. Lett.*, 1, 251 (1962).
22. S. Shapiro, *Phys. Rev. Lett.* 11, 80, (1963)
23. J.G. Bednorz y K.A. Müller, *Z. Phys. B.* 64, 189 (1986).
24. C.W. Che, P.H. Hor, R. Meng, L. Gao, Z.J. Huang y Y.Q. Wang, *Phys. Rev. Lett.* 58, 405 (1987).
25. IEEE Trans. Appl. Supercond. AS-5, N°s 1, 2 & 3 (1995).
26. F. J. Owens and C.P. Poole, Jr. "The New Superconductors", Plenum, (1998).
27. B. Seeber, "Handbook of Applied Superconductivity", Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, (1998).
28. S. Howlett, "Applications for Ceramic Coatings", *Ceram. Tech. Int.*, 79-82 (1992).
29. O. Y. Gordenko, A.R. Kaul y G. Wahl, *Chem. Vap. Deposition*, 3, 193 (1997).
30. T. Venkatesan, V.D. Wu, B. Dutta, A. Inam, M.S. Hegde, D.M. Hwang, C.C. Chang, L. Nazar, B. Wilkens, *Appl. Phys. Lett.* 54, 581 (1989).
31. T. Terashima, K. Iijima, K. Yamamoto, Y. Bando, H. Mazaki, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 27, L91 (1988).
32. J.K.F. Yau y C.C. Sorrell, *Physica C*; 282-287; 2563, (1997).
33. J.C. Ho, C.Y. Wu, X.W. Cao y F.J. Schmidt, *Supercond. Sci. Technol.*; 4; 507, (1991).
34. S.L. Huang, D. Dew-Hughes, M. Yang, C. Morgan, C.R.M. Grovenor, M.J. Goringe, R. Jenkins, R. Storey, H. Jones, D.N. Zheng, A.M. Campbell y D.M. Astill, *Supercond. Sci. Technol.*; 8, 32 (1995).
35. N. Koura y H. Shoji, *Physica C*; 200; 50 (1992).
36. C.F. J. Yue, D. Kumar, R.K. Singh, *Physica C*, 279 197 (1994).
37. J.C. Ho, H.B. Liu, C.Y. Wu, P.G. Wahlbeck, D.L. Myers y S. He, *IEEE Transactions on Magnetics* 27 1438 (1991).
38. M. Yang, M.J. Goringe, C.R.M. Grovenor, R. Jenkins y H. Jones, *Supercond. Sci. Technol.*, 7, 378 (1994).
39. K. A. Richardson, D. M. W. Arrigan, P. A. J. de Groot, P. C. Lanchester y P. N. Bartlett, *Electrochimica Acta*, 41, 1629 (1996).

40. N. Minami, N. Koura y H. Shoji, *Jpn. J. Appl. Phys. Part. 2*, 31, 784 (1992).
41. M. Hein, G. Müller, H. Piel, L. Ponto, M. Becks, U. Klein y M. J. Peiniger, *Appl. Phys.*, 66, 5940 (1989).
42. A.D. Sharma, A. Sen y H.S. Maiti, *Ceramics International*, 19, 65 (1993).
43. J. Mizuguchi, M. Suzuki, H. Yamato y M. J. Matsumura, *Electrochem. Soc.*, 138 2942 (1991).
44. T. Chu y B. Dunn, *Appl. Phys. Lett.*, 55, 492 (1989).
45. D. Bhattacharya, S.N. Roy, R.N. Basu, A. Das Sharma y H.S. Maiti, *Mater. Lett.*, 16, 337 (1993).
46. S. Ondoño-Castillo y N. Casañ-Pastor, *Physica C*, 268, 317 (1996).
47. J.M. Costa, "Fundamentos de Electrónica" Alhambra (1991).
48. Y Wada , T Takami , K Kuroda, T Ozeki, *Japan. J. of Appl. Phys.: Part 2 letters*, 37, 725 (1998).
49. H Noji, *Sup. Sci. y Techn.*, 12, 514 (1999).
50. AY Ilyushechkin, T Yamashita, B Williams, IDR Mackinnon, *Sup. Sci. and Techn.*, 12, 142 (1999).
51. C-F. J. Yue, D. Kumar, R.K. Singh, *Physica C*, 279, 197 (1994).
52. S.X. Dou, R. Zeng, B. Ye y.C. Guo, Q.Y. Hu, J. Horvat, H.K. Liu, T. Beales, X.F. Yang, M. Apperley, *Sup. Sci. y Techn.*, 11, 915 (1998).
53. Y. Tanaka, M. Mimura, M. Sugimoto, A. Takagi, T. Maeda, T. Watanabe, H. Ishii, S. Honjo y. Iwata, H. Ii, *Sup. Sci. y Techn.*, 11, 982 (1998).
54. J.K.F. Yau y C.C. Sorrell, *Physica C*, 282, 2563 (1997).
55. W. Li, D.Z. Wang, J.Y. Lao, Z.F. Ren, J.H. Wang, M. Paranthaman, D.T. Verebelyi, D.K. Christen, *Sup. Sci. and Techn.*, 12, 1 (1999).
56. Z.F. Ren, W. Li, D.Z. Wang, J.Y. Lao, J.H. Wang, M. Paranthaman, D.T. Verebelyi, D.K. Christen, D.F. Lee, A. Goyal, D.M. Kroeger, *Physica C*, 313, 241 (1999).
57. J. Kurian, A.M. John, P.K. Sajith, J. Koshy, S.P. Pai, R. Pinto, *Japan. J. of Appl. Phys.: Part 2 letters*, 37, L1144 (1998).
58. N. Otake, H. Matsumoto, T. Asai-Kato, *Japan. J. of Appl. Phys.: Part 1: regular papers short notes and review papers*, 36, 7162 (1997).
59. A. Abrutis, J.P. Senateur, F. Weiss, V. Kubilius, V. Bigelyte, Z. Saltyte, B. Vengalis,

- A. Jukna, *Sup. Sci. and Techn.*, 10, 959 (1997).
60. B.L. Low, S.Y. Xu, C.K. Ong, X.B. Wang, Z.X. Shen, *Sup. Sci. and Techn.*, 10, 41 (1997).
61. N. Sinandury, TWI, comunicación personal.
62. "Handbook of Applied Superconductivity" ed. B. Seeber, Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, (1998).
63. S.J. Penn, T.W. Button, P.A. Smith y N. McN. Alford, *Appl. Superconductivity 1995 (Inst. Phys. Conf. Ser 148) part 2*, ed. D. Dew-Hughed (Bristol: Institute of Physics Publishing) pp 1051, (1995).
64. M.J. Lancaster, T.S.M. Maclean, Z. Wu, A. Pork, L. Woodall y N. McN. Alford, *Superconductivity microwave resonators IEEE Proc. -H* 139, 149 (1992).
65. F. Ludwig, E. Dantsker, R. Kleiner, D. Koelle, J. Clarke, S. Knappe, D. Drung, H. Koch, N. McN. Alford y T.W. Button, *Appl. Phys. Lett.*, 66, 1418 (1995).
66. Z. Wu, M.J. Mehler, T.S.M. Maclean, M.J. Lancaster y C.E. Gough, *Physica C*, 162-164, 384 (1989).
67. L. Ivrišimtzis, M.J. Lancaster, T.M.S. Maclean y N. McN. Alford, *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, 4, 33 (1994).
68. L. Ivrišimtzis, M.J. Lancaster, T.M.S. Maclean y N. McN. Alford, *IEEE Trans. Antennas Propag.*, 42, 1 (1994).
69. M.J. Lancaster, "Passive Microwave Device Applications of High Temperature Superconductors" Cambridge: Cambridge University Press, (1997).
70. Y. Huang, M.J. Lancaster, Z. Wu y N. McN. Alford, *Physica C*, 180, 267 (1991).
71. Folleto informativo del EUCAS'99
72. T.H. Tiefel y S. Jin, *J. Appl. Phys.*, 70, 6510 (1991).
73. S.J. Penn, N. McN. Alford, A.S. Hall, T.W. Button, R. Johnstone S.J. Zammattio y I.R. Young, *Appl. Supercond*, 1, 1855 (1995).
74. [www.ornl.gov/virtual/superconduct/superconduct.htm](http://www.ornl.gov/virtual/superconduct/superconduct.htm)
75. M.S. Martín-González, J. García-Jaca, E. Morán y M.A. Alario-Franco, *Physica C*, 297, 185 (1998).
76. K. A. Richardson, D. M. W. Arrigan, P. A. J. de Groot, P. C. Lanchester y P. N. Bartlett, *Electrochimica Acta*, 41, 1629 (1996).

77. M. Maxfield, H. Eckhardt, Z. Iqbal, F. Reidinger y R. H. Baughman, *Appl. Phys. Lett.*, 54, 1932 (1989).
78. V.N. Shinde y S.H. Pawar, *Indian J. Phys.* 68A, 423 (1994).
79. Y.C. Kim, H.N. You, S.K. Han, M.S. Jang y P.H. Hur, *Physica C*, 185-189, 2303 (1991).
80. F. Legendre, P. Gendre, L. Schmirgeld-Mignot y S. Poissonnet, *Eur. Phys. J. AP*, 1, 191 (1998).
81. F. Legendre, P. Gendre, L. Schmirgeld-Mignot y P. Régnier, (preprint)
82. S.H. Pawar y H.A. Mujawar, *Mat. Res. Bul.*, 25, 1443 (1990).
83. Ph. Gendre, L. Schmirgeld-Mignot, P. Régnier, S. Sénoussi, K. Frikach y A. Marquet, *Physica C*, 235-240, 953 (1994).
84. F. Legendre, L. Schmirgeld-Mignot, P. Régnier, Ph. Gendre y S. Sénoussi, *Appl. Superconductivity*, --, 339 (1995).
85. M. S. Martín González, J. García Jaca, E. Morán and M. Á. Alario Franco, *J. Mater. Res.*, 14, 3497 (1999).
86. S.M. Ma y S. Chang, F.L. Yang, C.S. Li, Y.T. Huang y W.H. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 1951 (1992).
87. S.H. Pawar, M.J. Ubale y S.B. Kulkarni, *Mater. Lett.*, 20, 279 (1994).
88. R. N. Bhattacharya y R. D. Blaugher, *Physica C* 225, 269 (1994).
89. R. N. Bhattacharya y R. D. Blaugher, *Physica C* 229, 244 (1994).
90. R. N. Bhattacharya, A. Duda, D. S. Ginley, J. A. DeLuca, Z. F. Ren, C. A. Wang y J. H. Wang, *Physica C*, 229, 145 (1994).
91. R. N. Bhattacharya, R. D. Blaugher, Ren, Z.F. Li, W. Wang, J.H. Paranthaman, M. Verebelyi, D.T. y Christen, D.K. *Physica C*, 304, 55 (1998).
92. R.N. Bhattacharya, R.D. Blaugher, A. Natarajan, C.M. Carlson, P.A. Parilla, D.S. Ginley, M. Paranthaman, A. Goyal y D.M. Kroeger, *J. Supercond.*, 11, 173 (1998).
93. Patente USA No. 4,764,654 (1988)
94. R. N. Bhattacharya y M. Paranthaman, *Physica C*, 251, 105 (1995).
95. R. N. Bhattacharya, P. A. Parilla, R. Noufi, P. Arendt y N. Elliott, *J. Electrochem. Soc.*, 139, 67 (1992).
96. M. Maxfield, M. Behi, F. Reidinger, H. Eckhardt y R.H. Baughman, (preprint)

97. K. A. Richardson, P. A. J. de Groot, P. C. Lanchester, P.R. Birkin y P. N. Bartlett, *J. Electroanal. Chem.*, 420, 21 (1997).
98. A. Natarajan, W. Wang, E. Ma, R.N. Bhattacharya, R.D. Blaugher, *Mat. Lett.*, **39**, 58 (1999).
99. L.Y. Su, C.R.M. Grovenor y M.J. Goringe, *Supercond. Sci. and Technol.*, 7, 133 (1994).
100. R. N. Bhattacharya, P. A. Parilla y R. D. Blaugher, *Physica C*, 211, 475 (1993).
101. P.M.S. Monk, R. Janes y D.Partridge, 8, 1779 (1998).
102. R. N. Bhattacharya, R. Noufi, L. L. Roybal y R. K. Ahrenkiel, *J. Electrochem. Soc.* 138, 1643 (1991).
103. H. Minoura, K. Naruto, H. Takano, E. Haseo, T. Sugiura y. Ueno y T. Endo, *Chem. Lett.*, --, 379 (1991).
104. N. Casañ-Pastor, P. Gómez-Romero, A. Fuentes, M.R. Palacín, J.M. Navarro y M. Brossa, *Superconductivity in Spain. Midas Program Ed. Félix Yndurain* 87 (1993).
105. P. Slezak y A. Wieckowski, *J. Electrochem. Soc.*, 138, 1038 (1991).
106. S. Ondoño-Castillo, V. Gomis y N. Casañ-Pastor, *Proceedings of the "V Reunión Nacional de Materiales" Cádiz*, 105 (1996).
107. S. Ondoño-Castillo, F. A. Pérez, Fuentes, P. Gómez-Romero y N. Casañ-Pastor, *Physica C*, 3411, 235 (1994). (Proceedings of the M2S-HTSC IV, Grenoble, (1994).
108. S. Ondoño-Castillo y N. Casañ-Pastor, *Physica C*, 276, 251 (1997).
109. S. Ondoño-Castillo, A. Fuertes, F. Pérez, P. Gómez-Romero y N. Casañ-Pastor, *Chem. Mater.*, 7, 771 (1995).
110. R. N. Bhattacharya, P. A. Parilla, A. Mason, L. L. Roybal, R. K. Ahrenkiel, R. Noufi, R. P. Hellmer, J. F. Kwak y D. S. Ginley, *J. Mater. Res.*, 6, 1389 (1991).
111. M. S. Martín González, J. García Jaca, E. Morán and M. Á. Alario Franco *J. Mater. Chem.*, **9**, 1293 (1999).
112. M. S. Martín González, E. Morán, R. Sáez Puche, and M. Á. Alario Franco (Proceedings of the MRS, Boston, Massachusetts, USA, **1998**, Ed. S.M. Kauzlarich, E.M. McCarron III, A.W. Sleight, H-C. Zur Loye), 547, 287 (1999)
113. M. S. Martín González, E. Morán, R. Sáez Puche, and M. Á. Alario Franco

(Proceedings of the EUCAS'99 conference, Sitges, España 1999), enviado.

114. P. Régnier, S. Poissonnet, G. Villars y C. Louchet, *Physica C*, 282-287, 2575 (1997).

115. S.H. Pawar y M.H. Pendse, *Mat. Res. Bull.*, 26, 641 (1991).

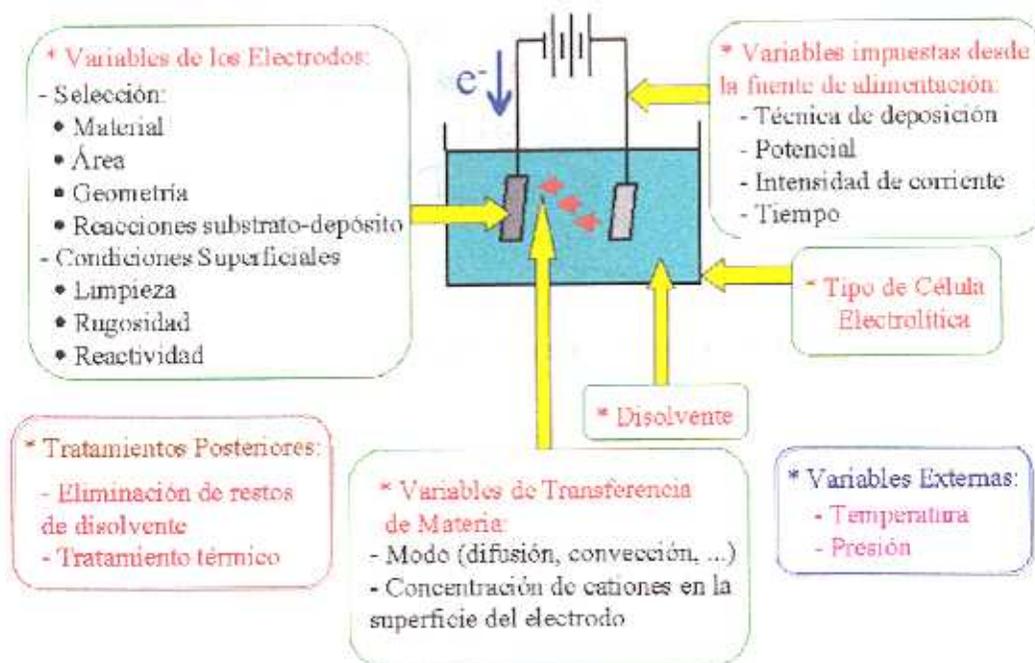
2

*Optimización del  
Proceso de electrodeposición*

---

## Optimización del proceso de electrodeposición.

En general, los procesos electroquímicos están gobernados por mayor número de variables que los procesos químicos convencionales. Algunas de ellas, tales como pH, temperatura, disolvente, concentración de los reactivos, método de mezcla, pureza y tiempo de reacción, son comunes a ambos, aunque sus efectos pueden ser muy diferentes en las reacciones químicas y en las electroquímicas. En el siguiente esquema (figura 2.1) se recogen los factores más importantes que afectan al proceso de electrodeposición de superconductores<sup>1-3</sup>:



**Figura 2.1** Esquema de algunas de las variables que afectan al proceso de electrodeposición.

Este mayor número de variables complica el estudio de una reacción electroquímica, a la par que ofrece la ventaja de un mayor número de grados de libertad y, por tanto, de una mayor versatilidad de operaciones.

Con el fin de fijar algunas de las variables que afectan a la velocidad de reacción en el electrodo (figura 2.1), se realizó un estudio preliminar de los diversos factores que intervienen en la electrodeposición y que influyen en la pureza y calidad de la película, para mantenerlos constantes durante los experimentos.

### 2.1 Célula Electrolytica.

La geometría de la celda electrolytica y los electrodos van a influir en la distribución de la corriente y el potencial, así como en el rendimiento espacio-tiempo del proceso. En este caso, se seleccionó una célula tipo tanque dada la simplicidad de su diseño.

En ésta célula se va a incorporar una disolución y tres electrodos: electrodo de trabajo (ET), contraelectrodo (CE) y el electrodo de referencia (ER), tal y como se muestra en la figura 2.2.



Figura 2.2 Célula electrolytica empleada para este estudio.

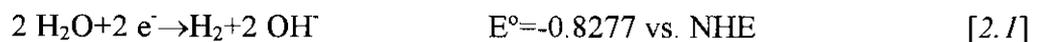
### 2.2 El disolvente

Las características básicas que debe presentar el disolvente son que:

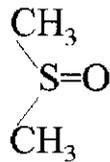
- constante dieléctrica mayor de 10 (dado que por debajo de éste valor la posibilidad de que se formen pares iónicos incapaces de conducir la corriente eléctrica es muy elevada).

- electroquímicamente estable,
- intervalo de temperaturas accesible,
- presión de vapor adecuada (si es baja complica la recuperación del mismo por destilación, mientras que si es alta exige trabajar con equipos sellados para evitar posibles fugas, lo que presenta el problema de la toxicidad, cuando está presente) y
- baja viscosidad (porque favorece el transporte de materia en la interfase electrodo-disolución).

Dado que en el proceso de deposición de los cationes que forman parte de los materiales superconductores surge la necesidad de utilizar potenciales elevados ( $< -2.0$  V, *vid.* tabla 2.III) no se puede usar, en principio, el agua como disolvente, porque a estos valores de potencial, el agua se electroliza dando  $H_2$  en el cátodo, según la reacción:



que se desprenden en forma de burbujas, y que por lo tanto interfieren con el proceso de deposición dando películas con un recubrimiento deficiente <sup>4, 5</sup>. En vista de ello, y sobre la base de sus propiedades físico-químicas, se ha seleccionado el dimetilsulfóxido (DMSO) como disolvente de trabajo.



Las características que hacen adecuado este disolvente son (tabla 2.I):

- a) es aprótico,
- b) líquido a temperatura ambiente,
- c) moderadamente viscoso,
- d) su constante dieléctrica es bastante alta para un disolvente molecular lo que le hace ser un disolvente válido tanto para compuestos orgánicos como inorgánicos,

- e) solvata cationes mejor que disolventes como H<sub>2</sub>O ó MeOH, dando con frecuencia a un índice de coordinación seis  $[M (DMSO)_6]^{n+}$ ,
- f) es resistente tanto a la oxidación como a la reducción lo que confiere a nuestras disoluciones una amplia ventana del disolvente <sup>6</sup>,
- g) la molécula es piramidal, con gran polaridad <sup>7</sup> y
- h) tiene un par de electrones no enlazados <sup>8</sup>.

**Tabla 2.1** Propiedades fisico-químicas del DMSO.

Calor de Vaporización (25°C)	12.64 kcal/mol
Constante Dieléctrica (25°C)	46.7
Momento Dipolar	2.9 debyes
Peso Molecular	78.13
Presión de Vapor (30°C)	0.60 mm mercurio
Punto de Ebullición	189.0° C
Punto de Fusión	18.4° C
Viscosidad (25°C)	1.96 cps

## 2.3 Variables de los electrodos

### 2.3.1 Selección

En una célula electroquímica se pueden utilizar todo tipo de electrodos que presenten características metálicas, semiconductoras o parcialmente metálicas. Como es obvio, en la electrodeposición de materiales la atención se centra principalmente en el electrodo de trabajo, ya que va a ser el que se va a recubrir, aunque la correcta selección de los otros dos es también importante.

#### 2.3.1.1 Contraelectrodo

El electrodo auxiliar debe ser de un área mayor que la del electrodo de trabajo, de un material conductor de la electricidad y tal que la electroreacción que se produzca en el mismo no interfiera con la reacción principal. Por estos motivos se ha seleccionado el

platino (figura 2.3), dado que, se piensa que los metales nobles son inertes porque están pasivados (esta película pasiva es mala conductora iónica, pero es buena conductora electrónica).<sup>9</sup>

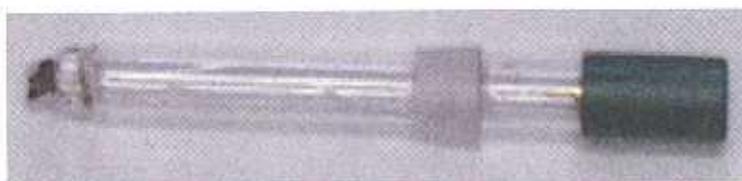


Figura 2.3 Fotografía del electrodo de platino utilizado.

### 2.3.1.2 Electrodo de Referencia

Este electrodo se caracteriza por ser *idealmente no polarizable*, es decir, no da lugar a transferencia de carga a través de la interfase independientemente del potencial externo que se le imponga por una fuente externa. El comportamiento de éste electrodo llevado a un esquema eléctrico simplista, es análogo al de un condensador.<sup>10</sup>

En la bibliografía se encuentran varios tipos de electrodos de referencia que se pueden utilizar cuando se trabaja en DMSO. Entre ellos se ha seleccionado el de Ag/AgCl, figura 2.4.



Figura 2.4 Fotografía del electrodo de Ag/AgCl utilizado.

Este electrodo consiste en un disco de plata en el que se deposita una película de AgCl. Se comporta como un electrodo reversible a cloruros con un potencial de  $197 \pm 0.02 \text{ mV}$  a  $25^\circ \text{ C}$ <sup>11</sup> con respecto al electrodo normal de hidrógeno (NHE). La reacción que en él se produce es:



### 2.3.1.3 Electrodo de trabajo

En la elección del sustrato para la electrodeposición de superconductores se ha de tener en cuenta: a) que no sea reactivo con el depósito durante el proceso al que va a ser sometido: deposición de los cationes sobre su superficie y posterior tratamiento térmico en atmósfera de aire, b) factores relacionados con la interfase sustrato-depósito, a saber: rugosidad, policristalinidad, impurezas, adherencia sustrato-depósito, etc. <sup>12</sup> y c) aspectos económicos.

Inicialmente, se llevó a cabo una selección de sustratos metálicos frente a otros tipos de materiales por dos razones principales: su maleabilidad (característica de la que carecen los superconductores de alta temperatura y que es muy importante de cara a algunas aplicaciones tecnológicas) y su alta conductividad eléctrica, lo que supone un paso de corriente alternativo en el caso en que, durante el curso de la operación del eventual dispositivo superconductor, se perdiese la superconductividad de la película.

Los sustratos incluidos en este estudio preliminar se pueden agrupar en dos conjuntos:

- 1) las *aleaciones* AISI 304, AISI 310 e INCONEL 601, que presentan distinta resistencia al choque térmico y a la corrosión seca y
- 2) *metales puros* cobre y plata.

En la bibliografía se pueden encontrar trabajos en los que se ha realizado la electrodeposición catódica de superconductores de alta temperatura sobre diversos sustratos como por ejemplo: YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> sobre Ag <sup>13,14</sup>; Cu <sup>15</sup>; Ni <sup>13</sup>; MgO/Ag <sup>16</sup>; SrTiO<sub>3</sub>/Ag ó SrTiO<sub>3</sub>/Al <sup>13, 17</sup>; ZrO<sub>2</sub>/Ag, etc.; Bi<sub>2</sub>Sr<sub>2</sub>CaCu<sub>2</sub>O<sub>8-x</sub> sobre Ag <sup>18,19</sup> y Cu; Tl-Sr-Ca-Cu-O sobre Ag <sup>20</sup> y sobre SrTiO<sub>3</sub>/Ag; y, más recientemente, Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>BiO<sub>3</sub> sobre Ag <sup>21</sup> (vid. tabla 1.II, página 16).

#### 2.3.1.3.1. ALEACIONES

Se sometieron a estudio tres tipos de aleaciones, dos en base hierro, AISI 304 y AISI 310, y una en base níquel, INCONEL 601.

## • AISI 304

La primera aleación que se estudió fue el *acero inoxidable (18 Cr, 8 Ni)* que corresponde a un *AISI 304*, según las tablas ASTM. Esta aleación en base hierro, lleva elementos aleantes como el cromo y el silicio con radios atómicos inferiores al del hierro. Estos cationes elevan la temperatura a la que se va a formar la wüstita, ampliando así el intervalo de temperaturas para el empleo, con cierta garantía, de esta aleación como substrato en la electrodeposición<sup>22</sup>. Se trata, pues, de un acero austenítico de bajo coste que ofrece un adecuado comportamiento frente a la corrosión seca, una buena ductilidad y resistencia a bajas temperaturas  $\approx -200^\circ\text{C}$ <sup>23</sup>. Esto es importante dado que esa sería la temperatura trabajo de un eventual dispositivo superconductor.

La composición de este material según las tablas internacionales se puede ver en la Tabla 2.II (pág. 53). Los datos obtenidos por microanálisis para esta aleación fueron: 76% Fe, 18% Cr y 6% Ni. El análisis de éste material por difracción de rayos X puso de manifiesto que esta aleación es amorfa. Sin embargo, tras el tratamiento térmico a  $900^\circ\text{C}$  durante 24 horas al aire aparecen unos máximos que se pueden asignar a  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Fe}_7\text{C}_3$  (figura 2.5).

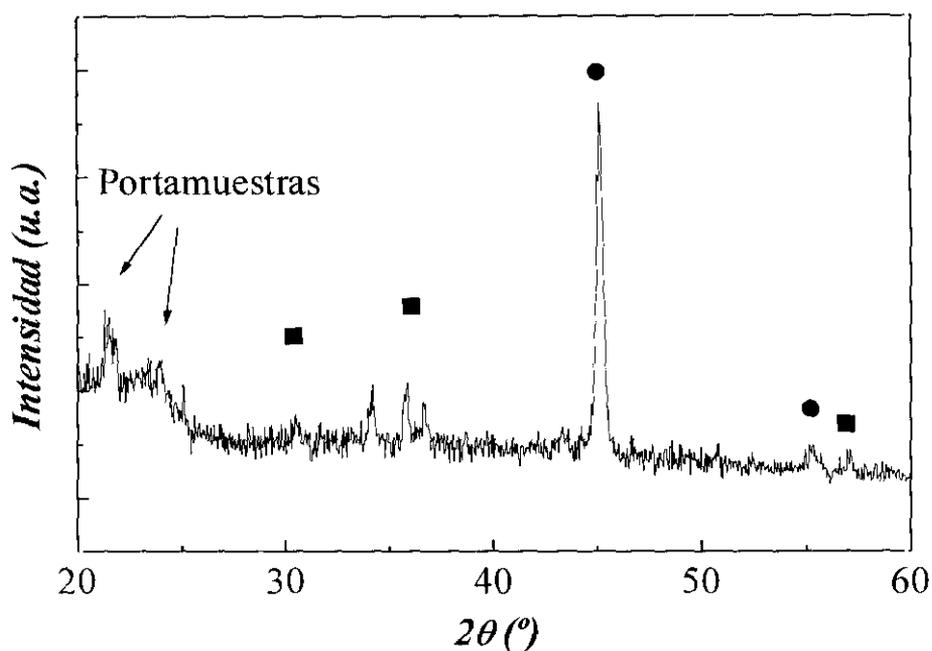
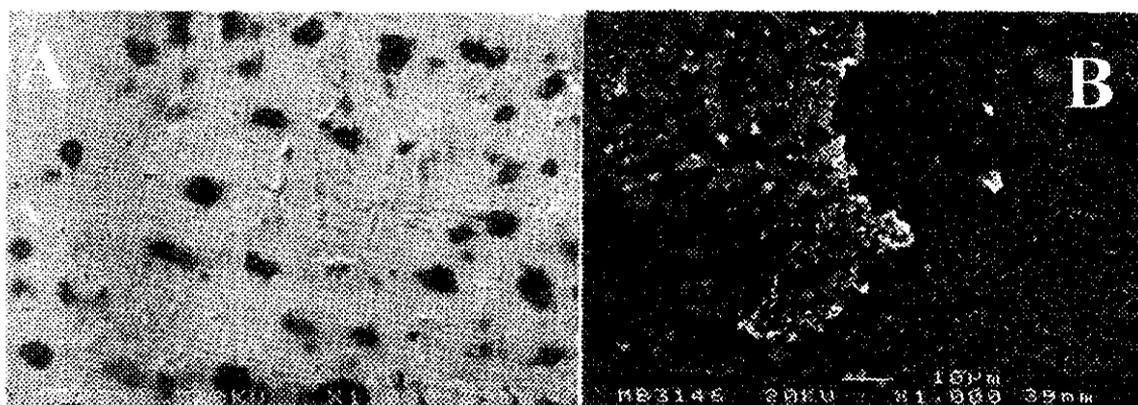


Figura 2.5 Difractograma de una placa de AISI 304 tratado a  $900^\circ\text{C}$  durante 24 horas. Marcas Identificativas: ■  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ●  $\text{Fe}_7\text{C}_3$ .

Cuando se realiza un calentamiento de la placa que aparece en la figura 2.6a y después se le aplica un enfriamiento rápido a la muestra desde 900 °C, se observa a simple vista que el choque térmico hace que estos óxidos y carburos se desprendan rápidamente de la placa de acero. Para constatar esto, se realizó un estudio de la superficie por microscopía electrónica de barrido (MEB o SEM, según la literatura en lengua inglesa).

En la figura 2.6b se puede observar la superficie después de un tratamiento térmico a 900° C durante 24 horas (se realiza este tratamiento térmico porque va a ser el que se efectúe para obtener los óxidos superconductores). Se aprecia cómo parte de los óxidos o carburos formados no permanecen adheridos a la superficie, desprendiéndose en capas.



**Figura 2.6** Micrografías de la superficie de una placa de AISI 304 a) sin oxidar y b) oxidada a 900 °C durante 24 horas en aire.

Este hecho la hace poco interesante desde el punto de vista de su utilización como electrodo de trabajo en la preparación de los óxidos metálicos, porque no presenta una superficie a la que el superconductor pueda adherirse bien y, por tanto, se van a obtener películas con un mal recubrimiento. No obstante, para confirmar esta deducción, se depositó una película de Y-Ba-Cu-O, mediante una cronoamperometría de 30 min. a -3.5 V (vs. Ag/AgCl) a una disolución que contenía  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = 60 \text{ mM}$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2 = 40 \text{ mM}$  y  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 20 \text{ mM}$  en DMSO. Una vez obtenido el precursor, el electrodo fue sometido a un tratamiento térmico a 900 °C (necesario para obtener el óxido superconductor). El resultado fue estudiado por SEM, figura 2.7, observándose, que hay

numerosas grietas sobre la superficie y que la película se desprende con suma facilidad. Además, se observa que los granos de la fase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$  aparecen como aglomerados inconexos. El estudio del depósito por rayos X en cinco muestras reveló que en esta aleación se favorece la formación de impurezas del tipo  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  y  $\text{CuO}$ .



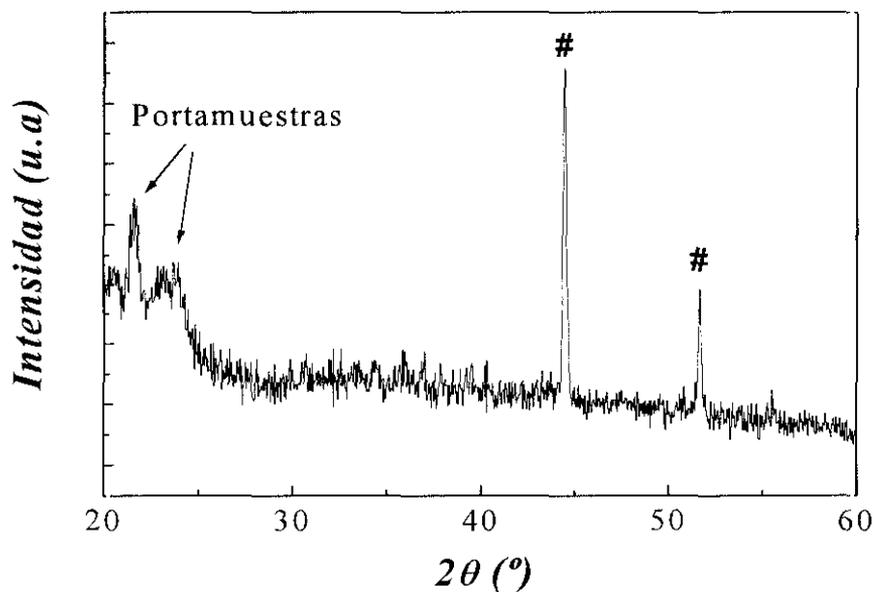
**Figura 2.7.** Micrografía de una película electrodepositada de Y:Ba:Cu sobre AISI 304, tras un tratamiento térmico a 900 °C durante 24 horas en aire.

#### • AISI 310

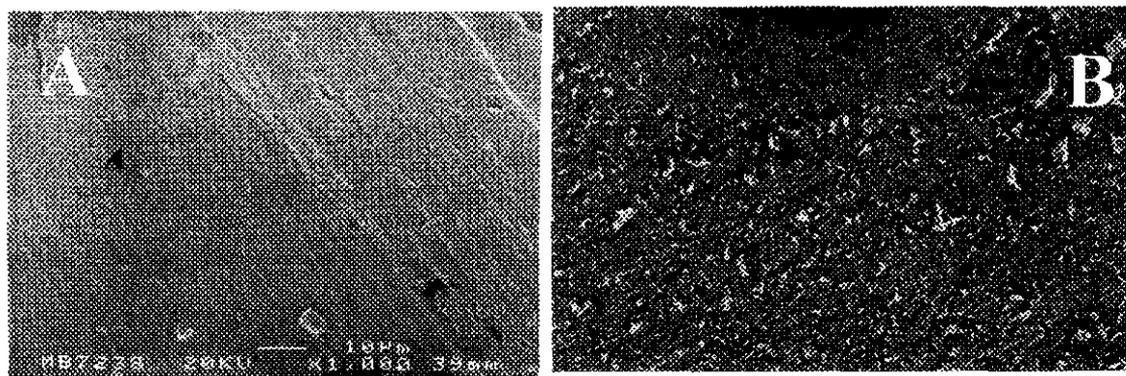
Teniendo en cuenta estos resultados se buscó una aleación que mejorase la resistencia al choque térmico y que no se oxidase tan fácilmente. Por tanto, se seleccionó un *AISI 310*. En éste caso la aleación presenta una mayor concentración de níquel y de cromo (ver tabla 2.II, pág. 53), que la aleación anterior. Esto se traduce, a causa del primero de los elementos, en un aumento de su resistencia al choque térmico, porque estabiliza la estructura cúbica centrada en las caras de éstas aleaciones<sup>24</sup> y un incremento de la resistencia a la temperatura<sup>25</sup>, como efecto del segundo. La composición de esta aleación según las tablas internacionales se recoge en la tabla 2.II, pág. 53, y según el análisis por EDS es Fe=63%, Cr=25%, Ni=12% para el material utilizado en nuestro estudio.

En la figura 2.8 se aprecia que, tras el tratamiento térmico a 900° C durante 24 horas en aire, la aleación deja de ser amorfa y los máximos de difracción que aparecen se

pueden asignar a la presencia de NiC. El aspecto inicial de la placa de AISI 310 se recoge en la micrografía de la figura 2.9a y, tras el tratamiento térmico, en la figura 2.9b, donde se observa que el carburo de níquel que se forma sobre su superficie también se desprende, aunque en menor medida que en el caso del AISI 304. Por lo tanto, tampoco proporciona una superficie homogénea para la formación de superconductores.



**Figura 2.8** *Difractograma de una placa de AISI 310 tratado a 900° C durante 24 horas. Marca Identificativa: # NiC.*

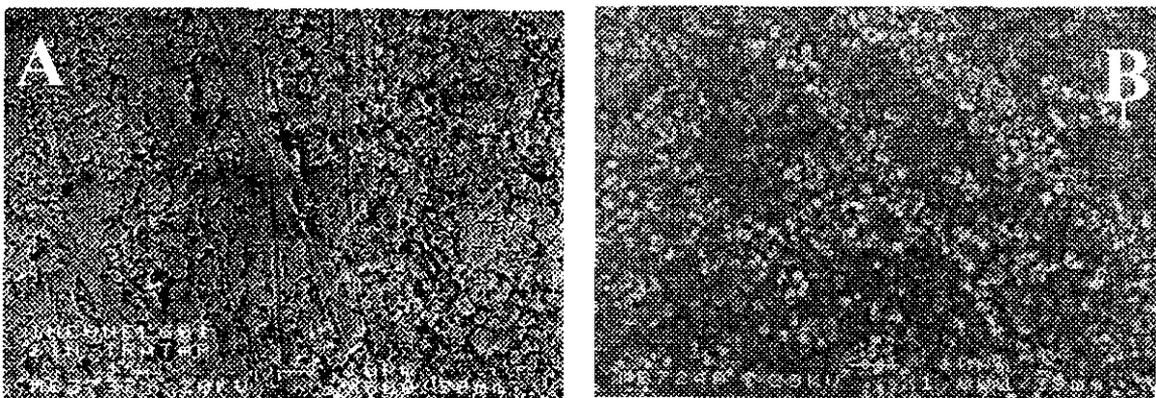


**Figura 2.9** *Visión general de la superficie de una placa de AISI 310 a) sin tratamiento térmico y b) tras tratamiento térmico de 900 °C durante 24 horas en aire.*

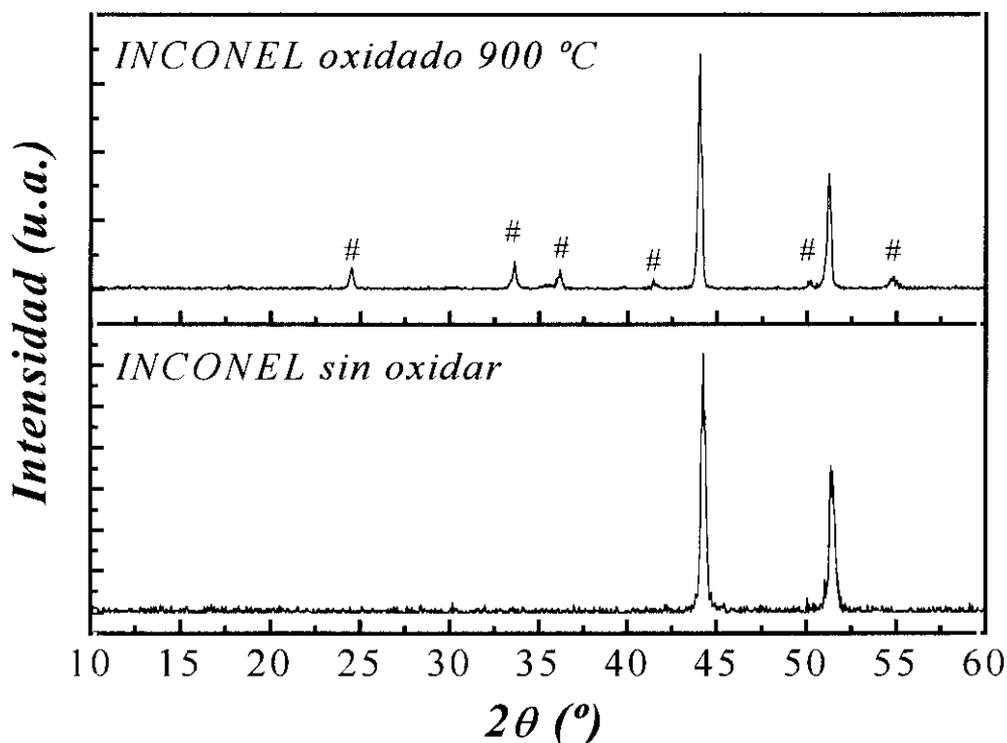
## • INCONEL 601

Tras estos resultados se decidió probar con una aleación en base níquel porque presentaba una mayor resistencia a elevadas temperaturas y a la oxidación seca. Por tanto, se seleccionó un *INCONEL 601*. El análisis por EDS determina la siguiente composición para nuestro material: Ni 58%, Cr 18%, Fe 16%, Al 6% y Si 1%, (tabla 2.II, pág. 53). Además, en el caso de esta aleación, la presencia de una cierta cantidad de aluminio (ver tabla 2.II) mejora, *a priori*, la resistencia a la oxidación con respecto al INCONEL 600<sup>26</sup>.

Tras el estudio realizado por microscopía de barrido, se observa (figura 2.10a antes y 2.10b después del tratamiento térmico a 900° C durante 24 horas en atmósfera de aire) que la superficie de esta aleación, sometida a oxidación seca, se comporta mejor que el AISI 304 y el AISI 310, aunque también se degrada. Dado que los óxidos no se desprenden, la superficie resultante sería conveniente desde el punto de vista de la homogeneidad y la adherencia del material para electrodepositar los cationes. En el estudio por difracción de rayos X antes y después de la oxidación (figura 2.11) revela la presencia de  $Cr_2O_3$  tras el tratamiento térmico. Se produce este óxido en lugar de NiO, que es el elemento prioritario en este tipo de aleaciones, porque la proporción de cromo es alta.



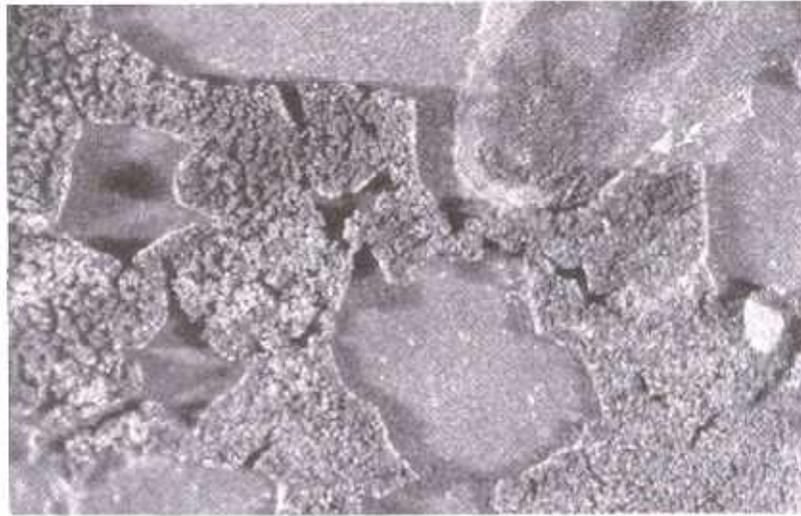
*Figura 2.10. Micrografía de la superficie de una placa de INCONEL 601 a) sin tratamiento térmico y b) tras el tratamiento térmico habitual.*



**Figura 2.11.** Difractograma de una placa de INCONEL 601 a) sin oxidar y b) oxidada a 900 °C durante 24 horas en aire. Marca Identificativa: “#”  $Cr_2O_3$ .

Con estos datos se procede a la deposición de los cationes en las condiciones anteriormente expuestas para el AISI 304. Cuando las películas son extraídas del horno, se observa que las películas están parcialmente desprendidas. Mediante difracción de rayos X se detectó una gran variedad de fases presentes en el depósito:  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ,  $Y_2BaCuO_5$ ,  $BaCrO_4$  y  $CuO$ . Estos óxidos se desprenden de la superficie con suma facilidad dejando grandes zonas en las que la película se ha desprendido como se observa en la figura 2.12 obtenida por microscopía óptica. Además, por esta técnica también se hace evidente la mezcla de fases dado que se observa que las distintas películas presentan diversos colores y permite deducir que la fase  $Y_2BaCuO_5$ , de color verde, y la fase  $BaCrO_4$ , de color naranja, predominan en el envés de las películas (superficie de contacto película-substrato). Por tanto, se concluye que esta aleación no es apta para el proceso de electrodeposición y posterior tratamiento térmico ya que favorece la formación de impurezas del tipo  $Y_2BaCuO_5$ ,  $BaCrO_4$  y  $CuO$  y genera películas de bajo recubrimiento dada la facilidad con la que se desprenden del substrato. De manera adicional, la presencia de cromo puede provocar una sustitución parcial, en el superconductor, de

cobre por cromo lo que disminuye su  $T_c$  <sup>27</sup>.



x12

**Figura 2.12.** Micrografía óptica de la superficie de una película de Y-Ba-Cu-O sobre un electrodo de INCONEL 601 tratado a 900 °C durante 24 h en aire.

Dado el pobre recubrimiento que aportan estas aleaciones y que favorecen la formación de fases del tipo  $Y_2BaCuO_5$ ,  $CuO$  y  $BaCrO_4$ , se procedió al estudio de metales puros tipo cobre y plata ya que, *a priori*, no deben aportar impurezas al depósito.

#### 2.3.1.3.2 METALES

##### • COBRE

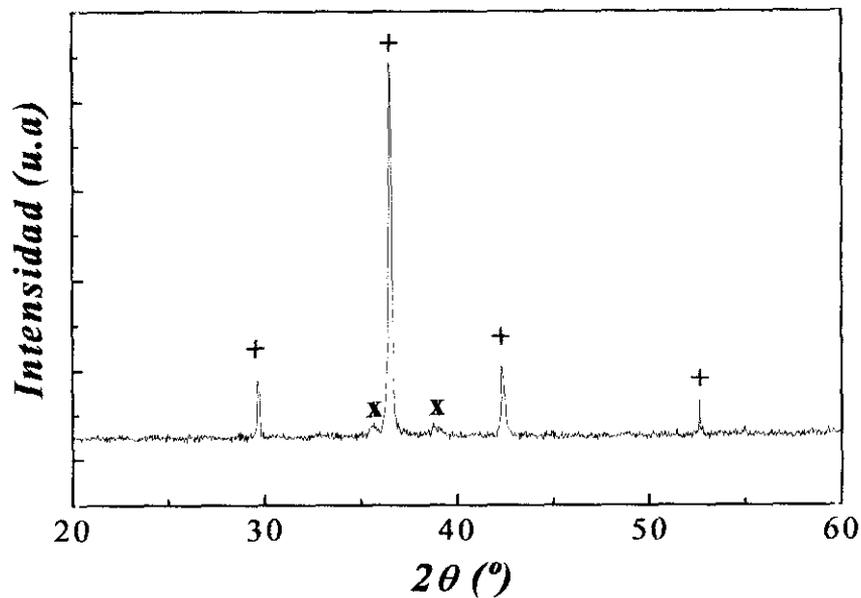
En el caso de los metales se estudió el *cobre*, en forma de lámina gruesa (~1 mm de espesor), porque está presente en buena parte de los superconductores de alta temperatura y, por tanto, no supone *a priori* un aporte extra de impurezas. Este metal reacciona a elevadas temperaturas en atmósfera de aire para formar una capa de óxido,  $Cu_2O$ , sobre la superficie, tal y como se puede observar en el difractograma de rayos X (figura 2.13).

En la figura 2.14 se observa la superficie de la lámina de cobre antes y después

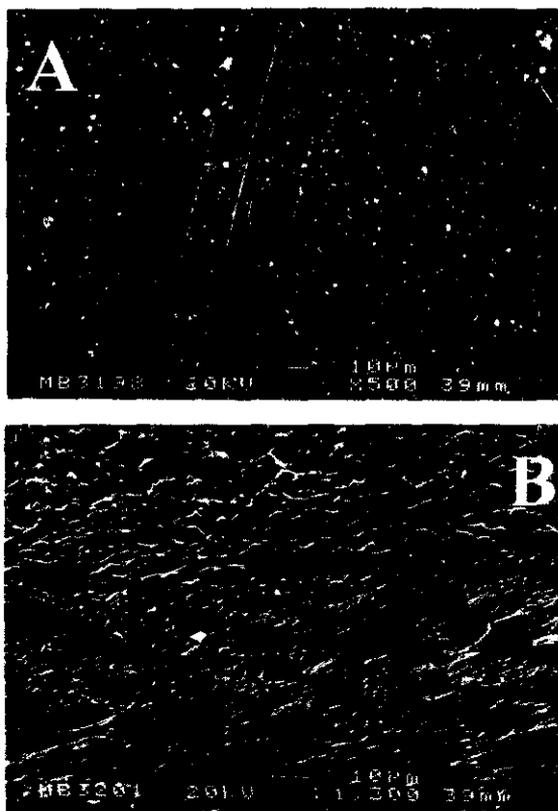
del tratamiento térmico habitual, pudiéndose comprobar que el óxido formado no se desprende. Cabe destacar que, a alta temperatura, predomina la conducción iónica, causa por la cual se puede producir una contaminación de la red de Cu-O por los cationes de la película y una difusión a nuestra película del catión  $\text{Cu}^+$ , lo que puede generar un exceso de cobre en ella. Sin embargo, si tenemos en cuenta que el óxido de cobre es uno de los reactivos de partida para la síntesis de superconductores por el método cerámico, su presencia no debe suponer, *a priori*, ninguna pérdida de superconductividad como en el caso anterior y, por tanto, esto no debe ser impedimento para su utilización como electrodo de trabajo. En consecuencia, se procedió a codepositar una película de Y, Ba y Cu en las mismas condiciones y concentraciones con las que se realizó la síntesis en el AISI 304. En la figura 2.15, zona A del esquema, se puede observar que tras el tratamiento térmico se han formado tres capas distintas: depósito Y-Ba-Cu-O, óxido Cu-O y placa que queda sin reaccionar  $\text{Cu}^0$ . Como se puede apreciar, la oxidación del cobre provoca la presencia de una capa de óxido de cobre de gran grosor, a pesar de la formación sobre su superficie del superconductor.

En la figura 2.15 que representa a la zona B del esquema se observa la película de Y-Ba-Cu-O depositado sobre un electrodo de cobre, aquella no presenta una apariencia homogénea debido a la presencia de mezclas de fases ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ ,  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  y  $\text{CuO}$ ), tal y como indicaron los datos de difracción de rayos X. Además, presenta un aspecto grumoso y carencia de conectividad entre granos debido a que, como se observa en la figura 2.15, zona C del esquema, hay un intercrecimiento entre las capas Cu-O e Y-Ba-Cu-O. Este fenómeno aporta grandes cantidades de cobre a la película, además de impedir una conectividad adecuada entre los granos de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  y favorece la formación de impurezas del tipo  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  y  $\text{CuO}$ . Esta falta de conectividad podría justificar algunos de los resultados plasmados en la bibliografía en los que se observa el efecto Meissner, pero no la superconductividad a lo largo de las películas <sup>28</sup>.

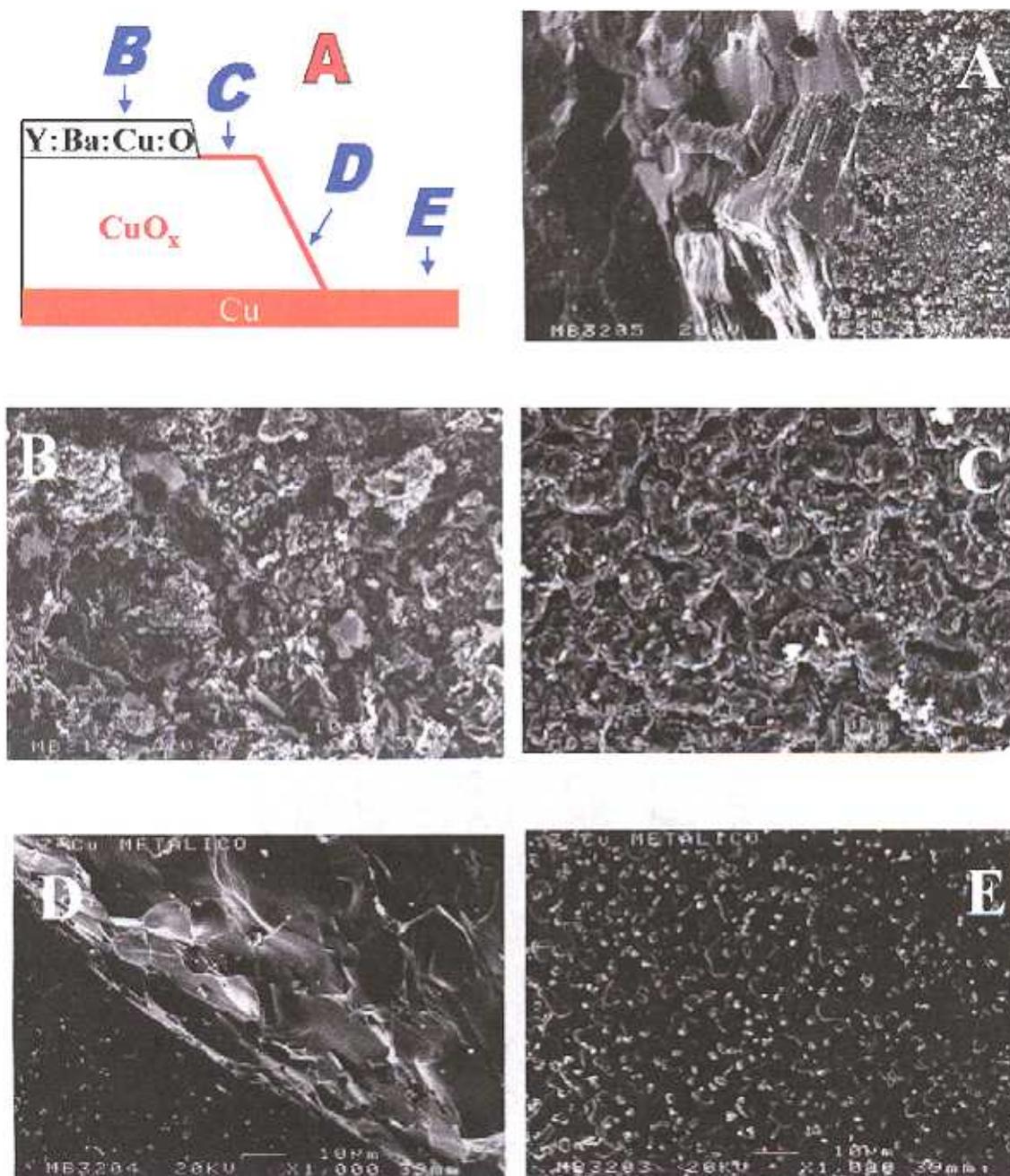
En la siguiente micrografía (figura 2.15), zona D del esquema, se ve sólo el Cu-O y en el borde inferior izquierdo de la micrografía se aprecia la placa de cobre metal, que queda sin oxidar y cuya ampliación puede observarse en la figura 2.15, zona E del esquema.



**Figura 2.13** Difractograma de una placa de cobre tratado a 900° C durante 24 horas. El óxido formado fue separado y pulverizado. Marcas Identificativas: X Cu<sub>2</sub>O y + CuO.



**Figura 2.14.** Placa de cobre a) antes y b) después de ser oxidada a 900 °C durante 24 h. en aire.



**Figura 2.15** Esquema general correspondiente a una placa de cobre sobre la que se ha depositado Y:Ba:Cu, tras un tratamiento oxidativo a 900 °C durante 24 horas. En él aparecen representadas por una letra las posiciones donde están tomadas las micrografías:

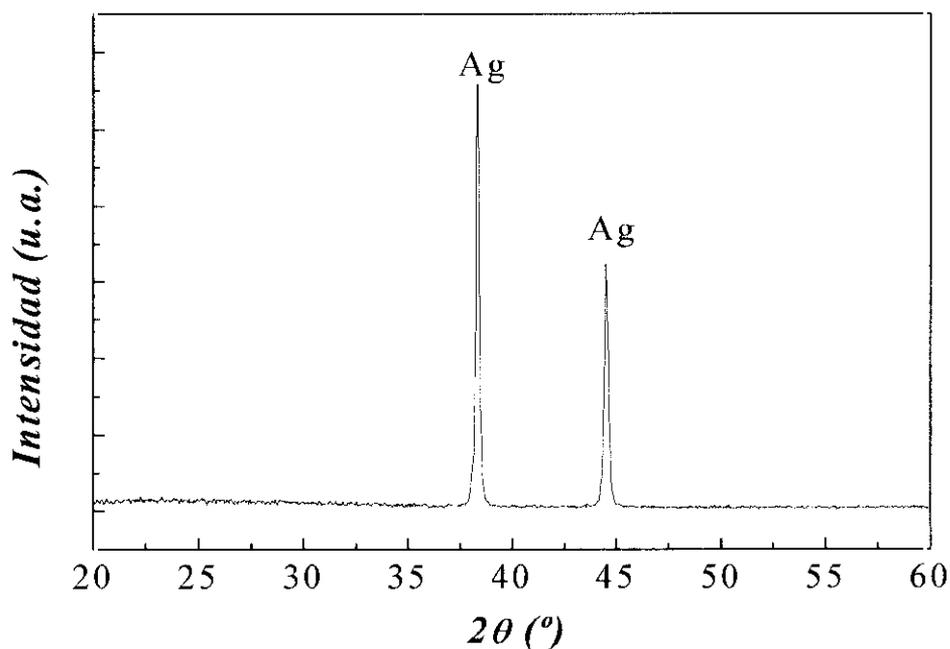
A.- Visión general de un electrodo de cobre en el que se ha depositado Y, Ba y Cu; y se ha oxidado a 900° C durante 24 horas. B.- Película de Y-Ba-Cu-O; sobre un electrodo de cobre. C.- Interfase Cu:O/Y-Ba-Cu-O D.- Borde donde se aprecia el Cu:O; en la parte inferior izquierda se observa la superficie del cobre metal. E.- Superficie del cobre metal.

**• PLATA**

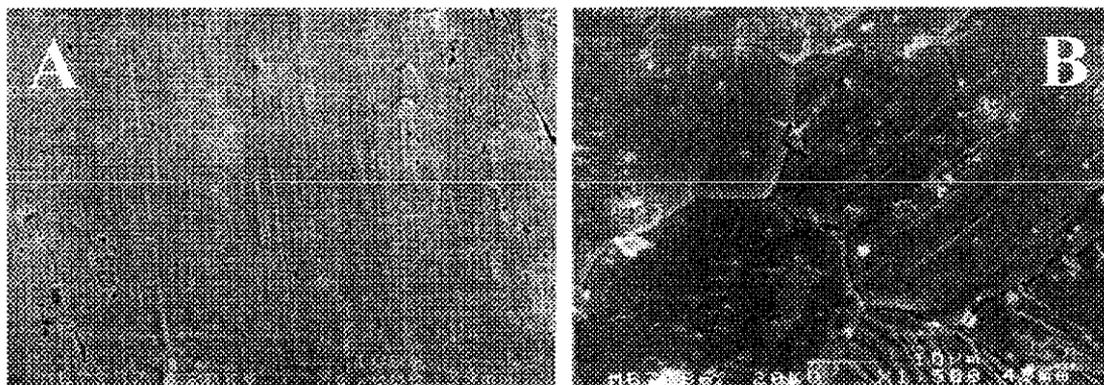
Por último, se estudió la *plata*; aunque de coste elevado, se ha demostrado que este elemento (en ciertas condiciones) es inerte frente a superconductores tipo  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ <sup>29</sup>, dado que difunde por las fronteras de grano formando coágulos y, más aún, el dopaje de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  con plata incrementa la densidad de corriente crítica del superconductor<sup>30</sup>. Además, es un material muy maleable cuando se utiliza en forma de lámina.

Por último, el electrodo que presentó un mejor comportamiento frente a la oxidación seca fue la plata. Los diversos ensayos realizados demostraron su idoneidad para su utilización como electrodo de trabajo:

- a) en primer lugar, el análisis por difracción de rayos X (figura 2.16) reveló que no sufre reacciones de descomposición o de oxidación en los tratamientos a altas temperaturas,
- b) en segundo lugar, el estudio por microscopía electrónica de barrido (figura 2.17a sin tratar y 2.17b tratada a 900° C durante 24 h. en aire) pone de manifiesto una reorganización de la superficie de la plata y la formación de microdominios y fronteras de grano, debidos a que la probeta es policristalina, todo ello sin producirse la formación de óxidos,
- c) en tercer lugar, la deposición de Y:Ba:Cu en las condiciones de síntesis ya mencionadas proporciona una película homogénea y con un buen recubrimiento, tal y como se puede ver en los siguientes capítulos. Además, la película presenta mayor adherencia al substrato que en el caso de las aleaciones y,
- d) por último, las medias de susceptibilidad magnética ponen de manifiesto que la película obtenida es superconductora, como se verá en el capítulo 3.



**Figura 2.16** Difractograma de rayos X de una película de plata tras el tratamiento térmico habitual.



**Figura 2.17.** Micrografía de la superficie de una placa de plata a) sin oxidar y b) tras el tratamiento oxidativo.

En la tabla 2.II se resumen los resultados más destacados obtenidos tras este estudio, para los distintos substratos.

**Tabla 2.II** Resumen de los metales y aleaciones incluidos en este estudio; las fases han sido detectadas usando difracción de rayos X.

Substrato	AISI 304 (*)	AISI 310 (*)	INCONEL 601 (*)	Cobre	Plata
Composición (%)	C=0.2, Si=0.6, Mn=0.8, Cr=17, Ni=7, Fe=74.4	C=0.2, Si=1.5, P=0.045, S=0.03, Cr=25, Ni=20, Fe=53.225	Ni=58, Cr=18, Fe=16, Al=6, Si=1	Cu=100	Ag=100
Fases secundarias detectadas tras tratamiento térmico	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y Fe <sub>7</sub> C <sub>3</sub>	NiC	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	No detectados
Adherencia	No	No	Si	Si	---
Deposición	Si	No	Si	Si	Si
Impurezas detectadas tras dep. Y:Ba:Cu + tratamiento térmico	Y <sub>2</sub> BaCuO <sub>5</sub> y CuO	---	Y <sub>2</sub> BaCuO <sub>5</sub> , BaCrO <sub>4</sub> y CuO	Y <sub>2</sub> BaCuO <sub>5</sub> y CuO	Y <sub>2</sub> BaCuO <sub>5</sub> y CuO

(\*) denominación ASTM

### 2.3.2 Influencia de la limpieza superficial del cátodo.

Tanto el distinto carácter que presenta el material depositado con respecto al electrodo, como la pequeña cantidad de agua presente en la disolución ( $\approx 1\%$  que proviene, por un lado, de las moléculas de agua de hidratación de los nitratos y, por otro,  $0.2\%$  como impureza del DMSO) influyen de manera negativa sobre el recubrimiento. Por ello, dado que el sustrato que mejor se comporta frente a la deposición y su posterior tratamiento térmico es la plata, se realizó un estudio previo para determinar en qué medida la limpieza de su superficie podía paliar estos efectos. Además, es bien conocido que el estado en que se encuentra la superficie afecta de forma importante a la naturaleza de los procesos de nucleación y adsorción<sup>31</sup>, claves para obtener una buena calidad de la película.

Este estudio previo consistió en limpiar la superficie de varios sustratos de plata de distintas maneras y, posteriormente, realizar una electrodeposición sobre ellos. Como ya se vió en el apartado 2.2, el agua no puede ser utilizada como disolvente en la deposición de los cationes que intervienen en las fases superconductoras. Sin embargo, en nuestra disolución está presente en una pequeña cantidad. En este caso, dada la baja concentración de agua en la disolución, el efecto producido por la formación de burbujas es leve y no es estrictamente necesario trabajar en condiciones anhidras que complican el proceso. No obstante, este efecto del agua puede ser, de hecho, minimizado aun más con una adecuada limpieza de la superficie del sustrato en este caso de la plata.

Se realizaron deposiciones de la fase Bi:Sr:Ca:Cu, porque presenta peor adherencia que el Y:Ba:Cu, sobre varios electrodos a los que previamente se les había realizado distintos tratamientos para limpiar su superficie. La electrodeposición se llevó a cabo en un baño electrolítico que contenía los cationes  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  en las concentraciones estequiométricas: 20 mM  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 20 mM  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , 10 mM  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y 20 mM  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en DMSO. El potencial aplicado fue de  $-3,5$  V durante 10 minutos. No se depositó durante más tiempo para poder estudiar bien la adherencia al sustrato. Cuando la plata se utiliza tal y como se recibe (figura 2.18a) la morfología que presenta el depósito antes del tratamiento oxidativo es muy irregular (figura 2.18b). Se pueden observar esferas rotas que son producidas por la salida de las

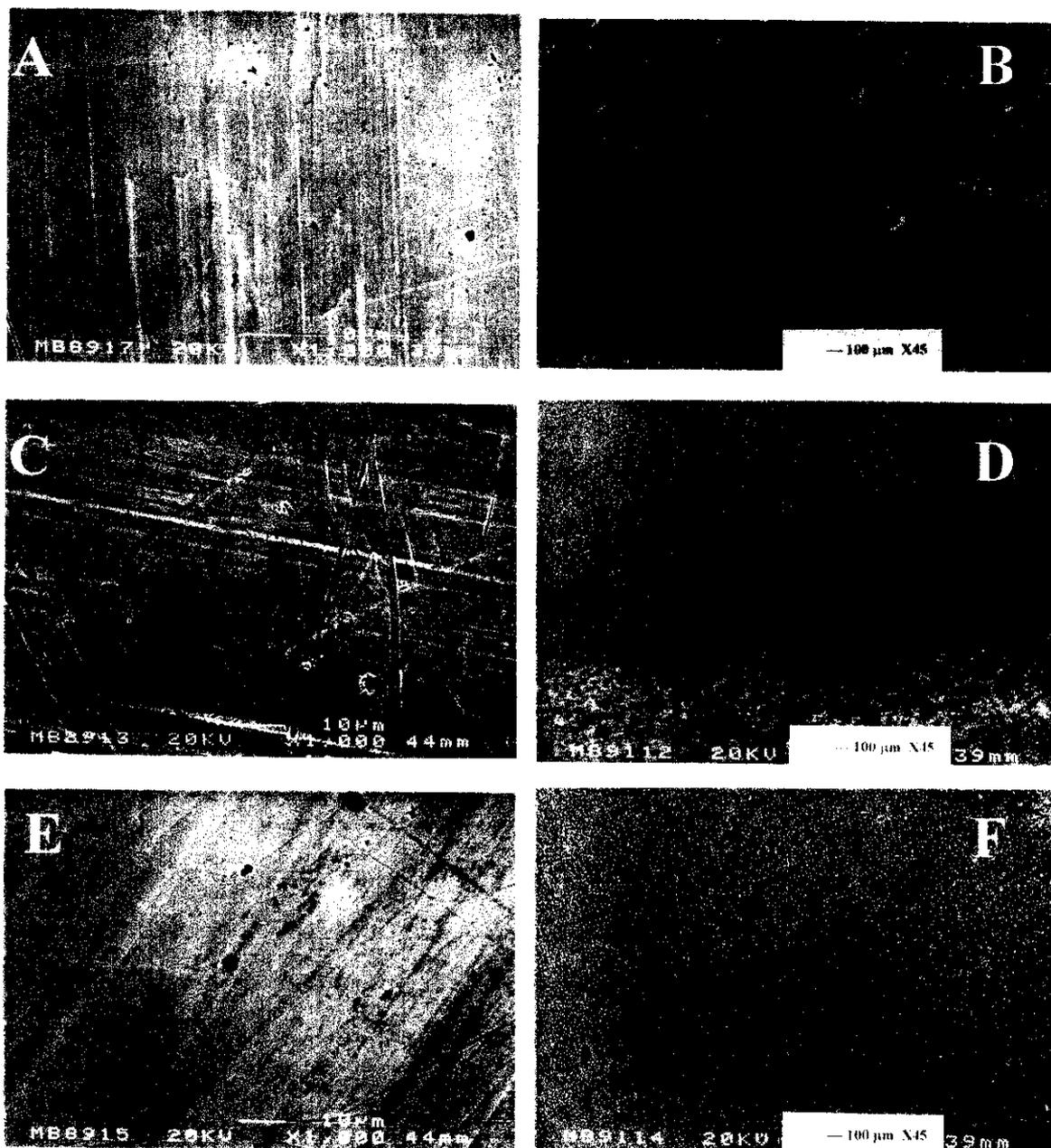
burbujas de hidrógeno. La falta de limpieza en la superficie del substrato *favorece la presencia de inhomogeneidades en el mismo, las cuales pueden actuar como puntos más activos para la formación de hidrógeno.*

En el figura 2.18c se recoge el aspecto que presenta una placa de plata después de haber sido sometida a pulido mecánico con polvo de diamante. El procedimiento utilizado fue: se dispuso de una pequeña cantidad de pasta de diamante de tamaño de partícula 1  $\mu\text{m}$  (marca B.A.S). esparcido sobre un trozo de tela de nailon para pulir metales frotándose la superficie de la plata durante 1 minuto por cada cara con movimientos en forma de 8. Después la película se limpió varias veces de forma consecutiva con agua ultrapura y diclorometano en un baño de ultrasonido hasta que no se observaron reflejos azules, es decir, hasta que todos los restos de polvo de diamante fueron eliminados. Este tratamiento mejoró de manera importante la homogeneidad del depósito (figura 2.18d) que ahora es mucho más continuo y con un tamaño de partícula de  $\approx 10\mu\text{m}$ . Se propone que esta mejora es debida a que se eliminan muchos puntos activos para la reacción de desprendimiento de hidrógeno y la formación de las burbujas tiene lugar de manera aleatoria por todo el substrato; parece que, en estas circunstancias, después de la formación de las burbujas de hidrógeno la pérdida del depósito producido se recupera con nuevo material que se deposita.

El mismo tipo de proceso se llevó a cabo utilizando  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99.99%, FLUKA) como abrasivo con un tamaño de partícula de 0.3  $\mu\text{m}$ . Como en los casos anteriores la placa de plata sin depositar no presenta grandes variaciones con respecto a las anteriores (2.20a y c), figura 2.18e. Sin embargo, después de depositar Bi:Sr:Ca:Cu se observa por SEM que los resultados obtenidos son incluso mejores, figura 2.18f. El depósito es más continuo y el tamaño de partícula es de  $\approx 5\mu\text{m}$ .

Estos resultados sugieren que la *influencia negativa que ejerce el agua en el recubrimiento y la calidad del depósito pueden ser disminuidos con una cuidadosa limpieza de la superficie de la plata antes del proceso de deposición.* No obstante, para concentraciones de agua  $\gg 1\%$  la limpieza del substrato no es suficiente y la calidad del depósito disminuye.

Además, es mejor llevar a cabo la limpieza de metales como la plata utilizando abrasivos del tipo  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , de menor dureza que el diamante.



**Figura 2.18** Micrografías de la superficie de placas de plata a las que se le han realizado distintos tratamientos superficiales:  
*A* muestra original, *B* película de Bi:Sr:Ca:Cu depositada sobre *A*, *C* placa de plata pulida con polvo de diamante, *D* depósito de Bi:Sr:Ca:Cu sobre *C*, *E* placa de plata pulida con polvo de alúmina, *F* película de Bi:Sr:Ca:Cu depositada sobre *E*.

### 2.3.3 Área del electrodo

Dentro de las variables que afectan a los electrodos se encuentra su área. Para mantener las mismas condiciones de éste parámetro para todos los experimentos se cortaron todos utilizando la misma *taladradora de sección de corte circular*.

## 2.4. Variables impuestas desde la fuente de alimentación.

### 2.4.1 Técnica de Deposición

Dentro de los procesos electroquímicos se pueden distinguir tres tipos: *directos*, *secuenciales* y *mixtos*. En el primer tipo se depositan todos los componentes del material que se desea obtener en una sola etapa (codeposición). En el segundo caso se puede depositar los constituyentes del sólido final en varias etapas (deposición secuencial). El último tipo de procesos, consiste en que algunos de los elementos se electrodepositan, mientras que otros se adicionan mediante otros procesos, por ejemplo, tratamiento de la película precursora en una atmósfera que contenga el otro elemento.

Estudios llevados a cabo sobre electrodeposición secuencial demuestran que para obtener películas de Bi:Sr:Ca:Cu se necesita realizar el proceso en *ocho etapas* con tratamientos térmicos intermedios, más el tratamiento previo del sustrato<sup>32,33</sup>.

En nuestro caso, se ha seleccionado el *proceso directo* (codeposición), porque es el más sencillo de cara a las posibles aplicaciones a gran escala de nuestro estudio.

Por otro lado, existen dos maneras de depositar electroquímicamente los cationes: mediante una *cronoamperometría* (se fija la intensidad de corriente a lo largo del tiempo y se deja variar el potencial) o mediante una *cronopotenciometría* (se fija el potencial a lo largo del tiempo y se deja variar la intensidad de corriente).

Industrialmente, para el recubrimiento de superficies con metales se utiliza la técnica conocida como galvanizado, que consiste en una cronopotenciometría. Sin embargo, ésta técnica no es adecuada cuando se intenta depositar más de un catión al mismo tiempo, porque no permite que la intensidad fluctúe, según el avance de la reacción, en función de los factores que gobiernen la electrodeposición en ese momento (conductividad de la disolución, difusión de los iones hacia el electrodo, etc.). Además, el

potencial puede variar de manera tal que se sobrepasen los valores de la ventana del disolvente y éste se descomponga o se produzcan efectos de pasivación en el depósito. Por lo tanto, *para depositar de forma concurrente varios cationes es mejor utilizar la técnica conocida como CRONOAMPEROMETRÍA.*

#### 2.4.2 Potenciales de los cationes en DMSO

Uno de los problemas que existe al trabajar con disolventes orgánicos es que se carece de tablas donde aparezcan los potenciales de reducción de los cationes y, por tanto, deben ser obtenidos experimentalmente mediante ciclovoltametrías. En la tabla 2.III se recogen los valores obtenidos para los cationes que vamos a depositar sobre un sustrato de plata frente al electrodo de Ag/AgCl.

*Tabla 2.III. Potenciales de reducción de los metales habituales en superconductores vs. Ag/AgCl.*

$K^+ + 1e^- \rightarrow K$	-3.14 V
$Ba^{2+} + 2e^- \rightarrow Ba$	-3.13 V
$Sr^{2+} + 2e^- \rightarrow Sr$	-3.12 V
$Ca^{2+} + 2e^- \rightarrow Ca$	-3.09 V
$Y^{3+} + 3e^- \rightarrow Y$	-2.60 V <sup>13</sup>
$Bi^{3+} + 3e^- \rightarrow Bi$	+0.09 V
$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0.12 V
$Cu^+ + e^- \rightarrow Cu$	+0.30 V

Sin embargo, a la hora de electrodepositar varios cationes al mismo tiempo las condiciones óptimas para la deposición de uno de los componentes pueden diferir bastante de las necesarias para otros. En consecuencia, la proporción de los distintos metales en el óxido final va a venir determinada por:

- a) el potencial de reducción de cada catión en el electrolito,

- b) la concentración del catión en disolución (según la ecuación 2.1),
- c) la velocidad de transferencia de masa al electrodo,
- d) la polarización causada por la diferencia en los potenciales de depósito, así como por diversos efectos de superficie,
- e) energía y geometría de los iones solvatados,
- f) el potencial de redisolución del compuesto depositado y
- g) otras variables cinéticas.

En general, se puede prever el efecto de cada una de esas variables; sin embargo, no es posible estimar la magnitud de tales efectos cuando varían dos o más condiciones simultáneamente. La preparación de películas delgadas de superconductores no es, pues, sencilla tanto si nos fijamos en consideraciones termodinámicas como si lo hacemos en las cinéticas. Por tanto, se hace necesaria una optimización de éstos parámetros para conseguir la proporción deseada de los cationes en el depósito.

En éste apartado se van a estudiar algunos de estos parámetros como son: el potencial de trabajo, tiempo de deposición y concentración de los iones en disolución.

#### *2.4.2.1 Potencial de trabajo*

Para fijar el potencial de trabajo se llevó a cabo un estudio previo en una pareja representativa, el par Ba:Cu, en una concentración de 20:20 mM. Se realizaron deposiciones a distintos potenciales, entre  $-2$  y  $-4$  voltios, determinándose que el potencial óptimo de trabajo para depositar Ba y Cu conjuntamente era  $-3.5$  voltios. Dado que el bario presenta un potencial de reducción del orden del resto de los alcalinos y alcalinotérreos que se van a utilizar y que en todos los casos al menos uno de los cationes de éstos grupos está involucrado, se fijó  $-3.5$  V como el potencial de trabajo para el resto de los experimentos que se recogen en esta memoria.

#### **2.4.3 Tiempo de deposición**

Se realizaron experimentos a distintos tiempos de deposición. Para tiempos de deposición del orden de 15 minutos se obtuvieron películas con un pobre recubrimiento,

mientras que para tiempos superiores a 45 minutos la película llega a alcanzar un grosor máximo y cae parcialmente al fondo de la célula electroquímica. Este grosor máximo depende del baño electrolítico utilizado. El polvo recogido del fondo de la célula electroquímica está formado en el caso del Y:Ba:Cu principalmente de cobre, mientras que en el caso del Bi:Sr:Ca:Cu esta constituido por Bi y Cu. Esta composición se determinó tras realizar un tratamiento a 800 °C durante 24 h. en aire al polvo recogido y se determinó la presencia de CuO para el primer caso y de Bi<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> en el segundo. Además, se observó que la proporción relativa de los cationes variaba en función del tiempo de deposición. Por ejemplo, para el caso del par Ca:Cu cuando el tiempo de deposición era de 30 minutos a -3.5 voltios la proporción entre las concentraciones de los metales, [Ca]/[Cu], en el electrodo es de 0.38, mientras que en las mismas condiciones, pero con tiempos de deposición de 1 hora la relación [Ca]/[Cu] llega a ser de 0.64. Por tanto, *se fijó, como regla general, un tiempo de 30 minutos para llevar a cabo la deposición.*

## **2.5. Variables de transferencia de materia.**

### **2.5.1 Optimización de las concentraciones.**

Cuando los elementos a codepositar difieren en sus potenciales tanto como en el caso de los cationes constituyentes de los superconductores sintetizados se hace extremadamente difícil conseguir su electrodeposición concurrente en la proporción óptima.

Una de las variables que más influencia tiene en la relación estequiométrica final del depósito es la concentración de los cationes en el electrolito. Debido a los diferentes potenciales de reducción que presentan los metales constituyentes de los óxidos a sintetizar, su velocidad de deposición es distinta lo que se traduce en una distinta concentración sobre el electrodo que la que se pone en la disolución. Por este motivo, se hace necesario la optimización de las concentraciones de los metales en el electrolito para obtener la concentración deseada en el depósito.

Para realizar este estudio se utilizaron como reactivos los nitratos de los metales: Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O disueltos en

DMSO. En todos los casos la concentración de uno de los cationes se mantuvo constante mientras que la del otro se fue variando con el fin de optimizar la relación de concentraciones en disolución frente a la concentración de cationes en el electrodo para cada una de las fases. El método seleccionado para la deposición de los cationes fue una *cronoamperometría a potencial constante* a -3.5 V durante 30 minutos sobre plata. Dado que el potencial es suficientemente negativo, todos los componentes son codepositados simultáneamente con el desarrollo concomitante de una capa superficial de color negro muy reactiva. En todos los casos se prepararon cinco películas en las mismas condiciones experimentales, con el fin de determinar la reproducibilidad de los resultados y el error experimental.

Cada uno de los datos presentados es el resultado de la media aritmética de la concentración de los cationes en cinco electrodos obtenidos bajo las mismas condiciones experimentales, analizados por *microanálisis*. El error expresado en ella ( $\sigma_{n-1}$ ) es la desviación estándar de población, que se define según la siguiente ecuación:

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{n-1}}{n-1}} \quad [2.3]$$

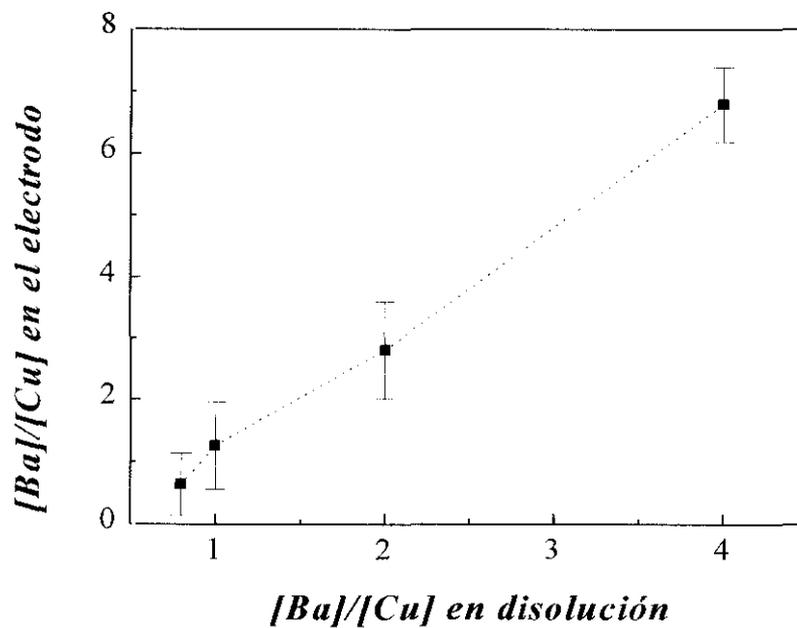
#### 2.5.1.1 Estudio previo relacionado con la fase $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

El estudio previo realizado en ésta fase se basó en el par catiónico Ba:Cu. La concentración del Cu se mantuvo constante, mientras que la del bario se fue *modificando*. En la figura 2.18 aparecen representadas las relaciones catiónicas [Ba]/[Cu] en disolución frente a [Ba]/[Cu] en el electrodo. Como es de esperar, al aumentar la concentración relativa del bario en disolución aumenta su proporción relativa en el electrodo, lo que esta en consonancia con la ecuacion 2.4.

$$\frac{\partial [M^o]}{\partial t} = K_m [M^{n+}] \quad [2.4]$$

Donde:  $K_m$  = Constante de velocidad dependiente del potencial.  
 $[M^{n+}]$  = Concentración del ion metálico en disolución.

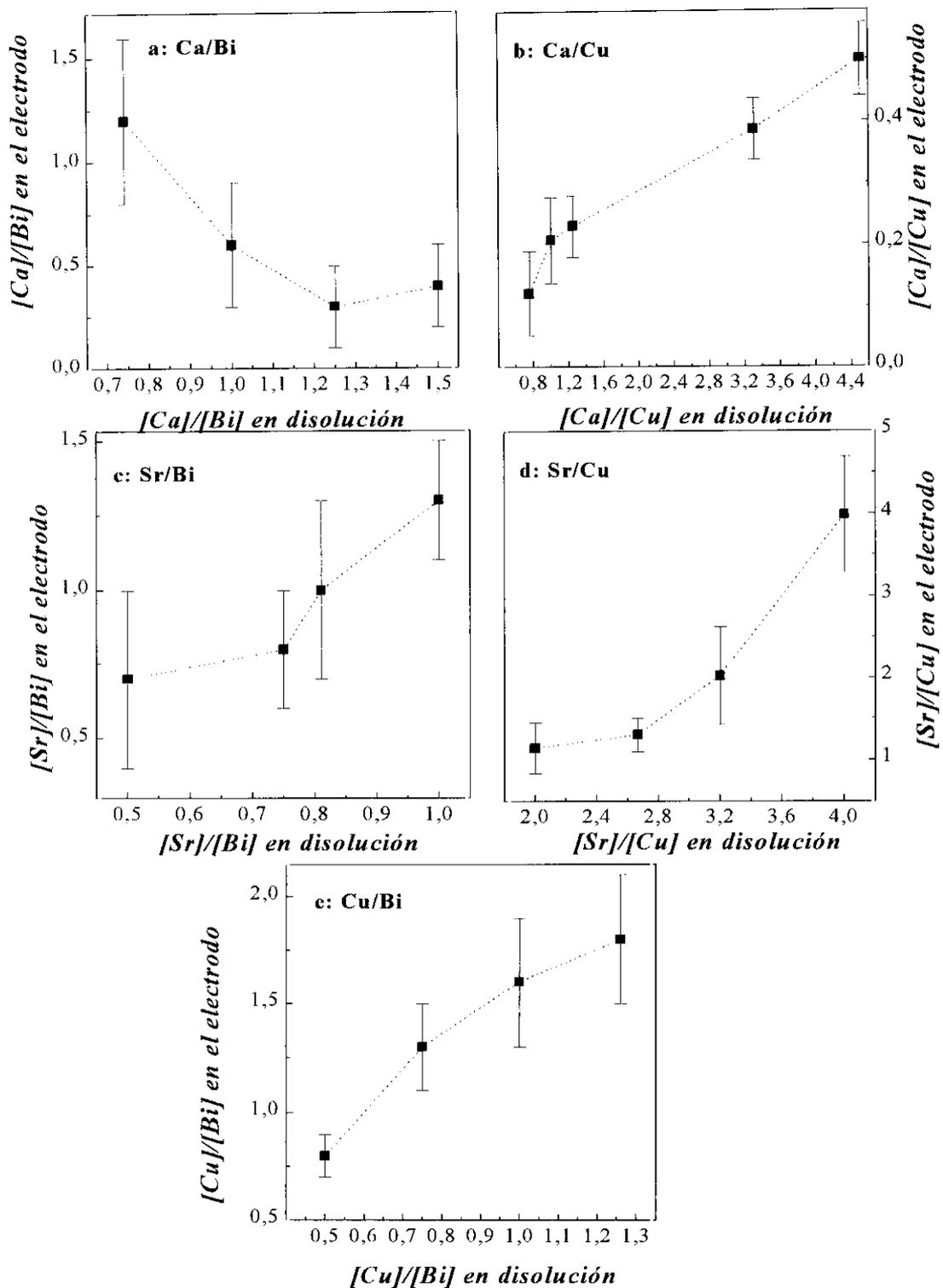
Los datos ahí representados corresponden a los recogidos en la tabla II.II, apéndice II. Como puede verse en la figura 2.18, para obtener una relación de 2/3 en el electrodo es necesario que la proporción sea de 4/5 en disolución.



**Figura 2.18** Relación entre las concentraciones relativas de los iones en disolución y su proporción relativa en el depósito tras un proceso de electrodeposición a  $-3.5\text{ V}$  vs.  $\text{Ag/AgCl}$  para  $\text{Ba:Cu}$ .

### 2.5.1.2 Estudio previo relacionado con la fase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$

Dado que en este caso están involucrados cuatro cationes distintos, este estudio se realizó utilizando cinco parejas de cationes  $\text{Cu:Bi}$ ,  $\text{Sr:Bi}$ ,  $\text{Ca:Bi}$ ,  $\text{Ca:Cu}$  y  $\text{Sr:Cu}$ . La concentración se mantuvo constante para el bismuto en los ensayos de  $\text{Cu:Bi}$ ,  $\text{Sr:Bi}$  y  $\text{Ca:Bi}$  y para el cobre en los de  $\text{Ca:Cu}$  y  $\text{Sr:Cu}$ . En la figura 2.19 se muestran las gráficas de las relaciones determinadas en este estudio.



**Figura 2.19** Relación entre las concentraciones relativas de los iones en disolución y su proporción relativa en el depósito tras un proceso de electrodeposición a  $-3.5\text{ V}$  vs.  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  para diversos pares de cationes del sistema  $\text{Bi-Sr-Ca-Cu-O}$ : a)  $\text{Sr}:\text{Cu}$ , b)  $\text{Ca}:\text{Bi}$ , c)  $\text{Sr}:\text{Bi}$  y d)  $\text{Cu}:\text{Bi}$ .

Como se puede observar en la figura 2.19, un aumento de la concentración relativa de un catión en disolución, generalmente, está relacionado con un aumento de su concentración relativa en el electrodo (ecuación [2.4]). Así, para obtener una relación 1:1 en los depósitos del par Cu:Bi es necesaria una proporción 5:3 en disolución. De forma análoga, una relación 1:1 del par Sr:Bi en la película se puede obtener partiendo de una concentración relativa 5:4 en disolución. En el caso del Sr:Cu se detecta en el electrodo una concentración de estroncio aproximadamente 2.5 veces inferior a la correspondiente a la disolución. La mayor diferencia entre ambas magnitudes la presenta el par Ca:Cu ya que para conseguir una relación 1:2 en el electrodo se necesita una concentración relativa de 9:2 en disolución.

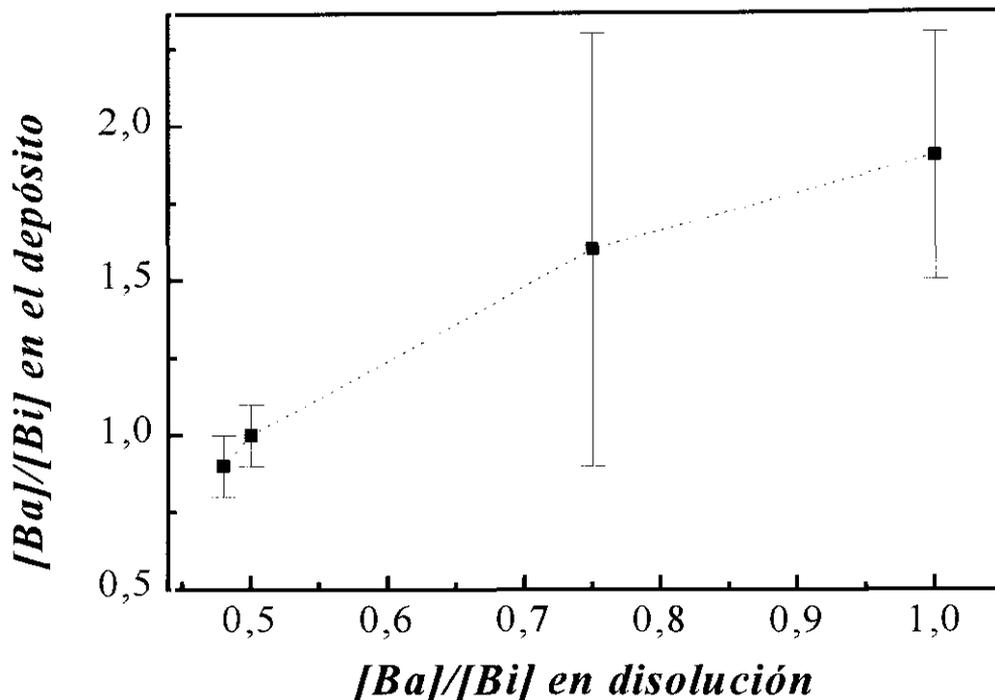
Sin embargo, el par catiónico Ca:Bi presenta la tendencia opuesta a la general: un aumento de la concentración de calcio en la disolución provoca una disminución de su proporción relativa en el electrodo. En principio, este comportamiento puede tener dos explicaciones:

- a) el calcio tiene una reacción secundaria en disolución, de tal forma, que al disminuir la concentración de calcio en disolución se desplaza el equilibrio hacia la formación del ion  $\text{Ca}^{2+}$  o bien,
- b) se forma un compuesto intermetálico de baja conductividad y, por tanto, de gran resistencia que disminuye el potencial real de deposición por debajo del potencial de deposición del calcio.

La primera es menos probable dado que las constantes de complejación DMSO:Ca son del mismo orden que las de DMSO:Sr y, por lo tanto, su comportamiento debería ser el mismo. La segunda explicación supone la formación de un compuesto intermetálico Ca-Bi de baja conductividad de tal manera que, una vez alcanzado cierto grosor de la película, el sobrepotencial ( $\eta$ ) producido debe ser suficientemente grande como para disminuir notablemente el potencial real,  $E_{\text{real}} = -3.5 - \eta$  V, por debajo del potencial de reducción del calcio provocando que, desde ese instante, sólo se deposite bismuto. En consecuencia, una mayor concentración de calcio implica que el compuesto intermetálico se forme antes y, por lo tanto, más tiempo está depositándose sólo bismuto.

2.5.1.3 Estudio previo relacionado con la fase  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ 

Por último, el par estudiado para la síntesis de éste superconductor fue el par Ba:Bi (figura 2.20). La concentración fijada en éste caso fue la del bismuto. Como puede verse en la figura 2.20, para obtener una relación 1:1 es necesario una 1:2 en disolución.



**Figura 2.20** Relación entre las concentraciones relativas de los iones en disolución y su proporción relativa en el depósito tras un proceso de electrodeposición a  $-3.5 V$  vs.  $Ag/AgCl$  para Ba:Bi.

A la vista de estos resultados, comparando los valores para igual concentración de los dos cationes en disolución 20:20 mM (Tabla 2.IV) se puede concluir que: los cationes  $Ca^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$  y  $Ba^{2+}$  se depositan mejor en presencia de bismuto que de cobre. Además, estos cationes, con potencial de deposición similar (*vid.* Tabla 2.III), se depositan mejor conforme aumentan sus radios iónicos. Una razón para esto puede ser que su interacción efectiva (carga del ion/radio) con el medio disminuye al aumenta los radios de los mismos.

**Tabla 2.IV** Concentración relativa en el electrodo de los cationes  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  y  $\text{Ba}^{2+}$  a igual concentración en disolución cuando son codepositados con dos metales de transición distintos

Catión	Radio del cation según Pauling <sup>35</sup>	Concentración en el electrodo cuando son codepositados con $\text{Bi}^{3+}$	Concentración en el electrodo cuando son codepositados con $\text{Cu}^{2+}$
$\text{Ca}^{2+}$	0.99	0.6	0.21
$\text{Sr}^{2+}$	1.13	1.3	0.25*
$\text{Ba}^{2+}$	1.35	1.9	1.25

\* valor calculado a partir del ajuste de los datos a una función exponencial

### 2.5.2 Transferencia de materia.

En un principio se estudió el efecto de la agitación sobre la deposición para determinar si ejercía un efecto beneficioso, ya que mejora la difusión de los iones porque homogeneiza su concentración en todos los puntos. Este tipo de efecto es conocido como difusión por convección. Sin embargo, como resultado se obtuvieron películas con un pobre recubrimiento en todos los casos.

En este sentido, se realizaron experimentos a distintas velocidades de agitación y se observó que la agitación inhibe el crecimiento de la película porque elimina de la superficie del electrodo toda partícula que no esté fuertemente adherida al mismo. Por tanto, se concluyó que, como era de esperar, *la agitación tiene un efecto perjudicial sobre la deposición de películas ya que inhibe su crecimiento.*

Se decidió, también, no utilizar electrolito fondo. Por tanto, *el transporte de materia al electrodo se va a llevar a cabo tanto por difusión como por migración.*

### 2.6 Variables Externas.

Para reducir los errores obtenidos, (figuras 2.18, 19, 20; tabla II.II del apéndice II), y mejorar la reproducibilidad de los resultados se fijó la temperatura mediante un baño electrolítico y un dedo frío a 25 °C en todas las disoluciones que contenían Ca:Cu.

Tras el análisis por EDS, se observó que, en estas condiciones, el error,  $\sigma_n$ , disminuye en un orden de magnitud, aumentándose así la reproducibilidad del experimento. Por ello, *es imprescindible fijar la temperatura en todos los experimentos*. La temperatura de trabajo se fijó entre 20 y 25 °C según los casos. Para fijar esta temperatura, aunque se puede utilizar agua en el baño termostático, se utilizó etilenglicol para evitar que la cantidad de agua en la disolución electrolítica aumente a causa de la evaporación del agua del baño.

La presión durante el proceso de deposición no fue una variable estudiada, por lo que todos los experimentos se llevaron a cabo a presión atmosférica aunque, en algunos casos, se aplicará presión mecánica a la película precursora, para mejorar la compacidad de la misma, como se verá posteriormente, *vid.* capítulo 3.

### ***2.7 Efecto del Secado de la Película una vez depositada.***

Es de gran importancia eliminar los restos de disolvente ya que en la oxidación posterior éste se descompone, aportando sulfatos a la película final, como se verá en el capítulo 3. De hecho, cuando se introducen las muestras mojadas en el horno se produce una descomposición parcial del DMSO, creándose una película delgada, de color amarillo, de un compuesto de azufre, sobre la película precursora. Iguales resultados se obtienen si se intenta calentar las películas entre 60-110 °C durante 2 a 6 horas para evaporar el DMSO antes del tratamiento térmico. *Para minimizar la presencia de azufre en la película final, se prefiere la evaporación del disolvente a temperatura ambiente, a pesar de que en estas condiciones se favorece la formación de carbonatos*. Sin embargo, se prefieren los carbonatos a los sulfatos, porque en nuestras condiciones de síntesis son más reactivos. Por tanto, *se concluye que es mejor dejar la película que se seque al aire*.

Dada la influencia negativa que presentan los restos de disolvente, se procedió a determinar la mejor manera de secar “al aire”. Para ello, se dejó depositar cinco películas de Ca:Cu durante largos periodos de tiempo y al polvo recogido del fondo de la célula electrolítica, en cada caso, se dividió en dos. En los cinco experimentos el resultado fue similar, por tanto se pasa a relatar aquí un ejemplo tipo.

En la primera se eliminaron los restos líquidos del disolvente con papel secante, y se dejó secar al aire durante 72 horas. La segunda se dejó secar al aire durante el mismo periodo de tiempo, pero con los restos de disolvente. Tras ese periodo de tiempo, las dos

muestras presentan un color distinto. La muestra de la cual se habían eliminado los restos de disolvente era negra, mientras que la otra era marrón y presentaba una textura gelatinosa. A partir de ahora se las va a nombrar por su color.

Para determinar qué especies estaban presentes en cada caso se realizaron unos espectros de infrarrojo (figura 2.22) en los que se observa que la banda más intensa, en la muestra negra, es la correspondiente a los carbonatos, mientras que las bandas correspondientes al agua son más intensas en el caso de la muestra marrón.

También se detectaron diferencias cuando se estudiaron los difractogramas de rayos X de ambas muestras. Para el caso de la muestra de color negro, se pudieron identificar las fases  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Cu}$  y  $\text{CaCO}_3$  en dos formas alotrópicas calcita y vaterita. Este ha sido el único caso en que ha podido ser identificada la presencia de carbonato en una película precursora, mediante difracción de rayos X (figura 2.23a). En la muestra de color marrón solo el  $\text{Cu}_2\text{O}$  pudo ser detectado (figura 2.23b). Estas diferencias pueden ser debidas a que el DMSO al secarse, en la película marrón, forma una película sobre las partículas que:

- a) o bien impide que la muestra se carbonate
- b) o bien genera una película amorfa a los rayos X evitando que los carbonatos puedan ser detectados mediante esta técnica
- c) o ambas.

Para determinar la respuesta se realizaron sendos análisis termogravimétricos a ambas muestras, figura 2.24. La principal diferencia entre ambos termogramas se observa en el intervalo más bajo de temperaturas entre 30-350 °C. En el caso de la muestra de color negro, hay una pequeña pérdida de peso  $\approx 5\%$  entre ambas temperaturas (figura 2.24a). Mientras que, en el caso de la muestra de color marrón figura 2.24b se establece una pérdida de peso importante entre esas temperaturas, detectándose en la derivada diversos mínimos correspondientes a la pérdida de las diversas especies que se encontraban adsorbidas ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ , etc.) y, sobre todo, a la descomposición o evaporación del disolvente ( $\approx 184$  °C). Sin embargo, para temperaturas superiores a 350 °C ambas muestras presentan un comportamiento similar, dos pérdidas de pesos centradas a  $\approx 425$  y 750 °C. Esta última se asocia a la descomposición del carbonato de

calcio. Por tanto, *ambas muestras se carbonatan*. Sin embargo, la muestra más seca (negra) presenta una mayor pérdida de peso asociada a ese proceso. Esto es indicativo de que los restos de disolvente amorfizan la película evitando que los carbonatos puedan ser detectados por difracción de rayos X a la par que limita la carbonatación de la muestra. No obstante, hay carbonatos en ambas muestras.

El análisis por difracción de rayos X de los residuos obtenidos en las termogravimetrías mostró que en la muestra marrón hay una mayor concentración relativa de sulfatos que en la muestra negra. Como ya se indicó antes, en nuestro caso son preferibles los carbonatos a los sulfatos porque, en todos los casos, son más reactivos<sup>35</sup>. Para constatar que esto ocurría, se calentaron películas que contenían carbonatos de metales alcalinotérreos con una pequeña cantidad de nuestro disolvente observándose en todos los casos que los carbonatos descomponían a alta temperatura dando sulfatos. Por tanto, *en nuestro caso, se reduce de forma considerable la presencia de sulfatos cuando las muestras son secadas con papel secante y después se dejan secar al aire*.

También se realizaron otros métodos de eliminación del disolvente:

- a) secado a vacío y
- b) lavado con acetona, para eliminar los restos de DMSO, dada su solubilidad en la misma<sup>35</sup>.

Sin embargo, los resultados obtenidos tras el calentamiento térmico de la película eran muy parecidos a los obtenidos con la muestra de color negro. Por tanto, para simplificar el proceso, se eligió el secado del disolvente con papel secante y posterior secado al aire.

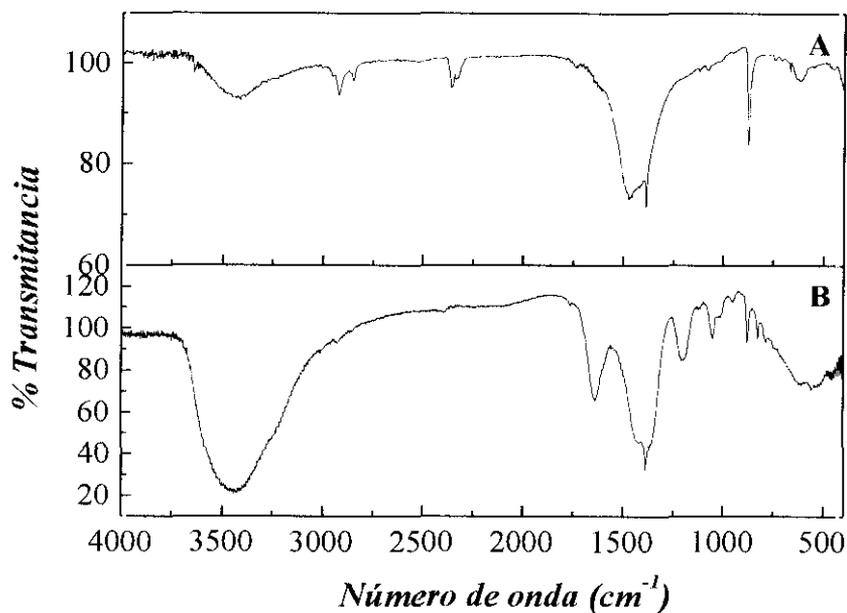


Figura 2.22 Espectros de infrarrojo correspondientes a una muestra de Ca-Cu secada: a) con papel secante y luego al aire y b) solo al aire

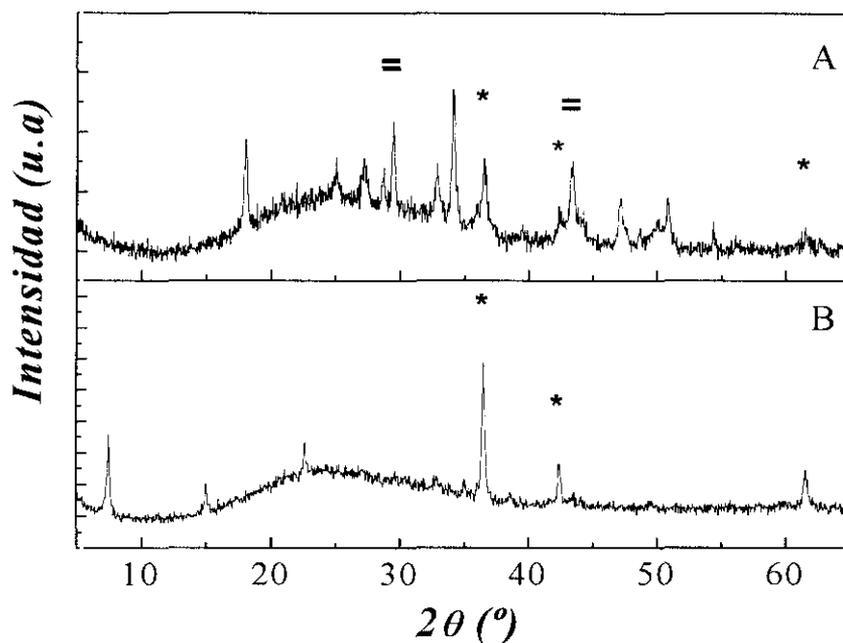
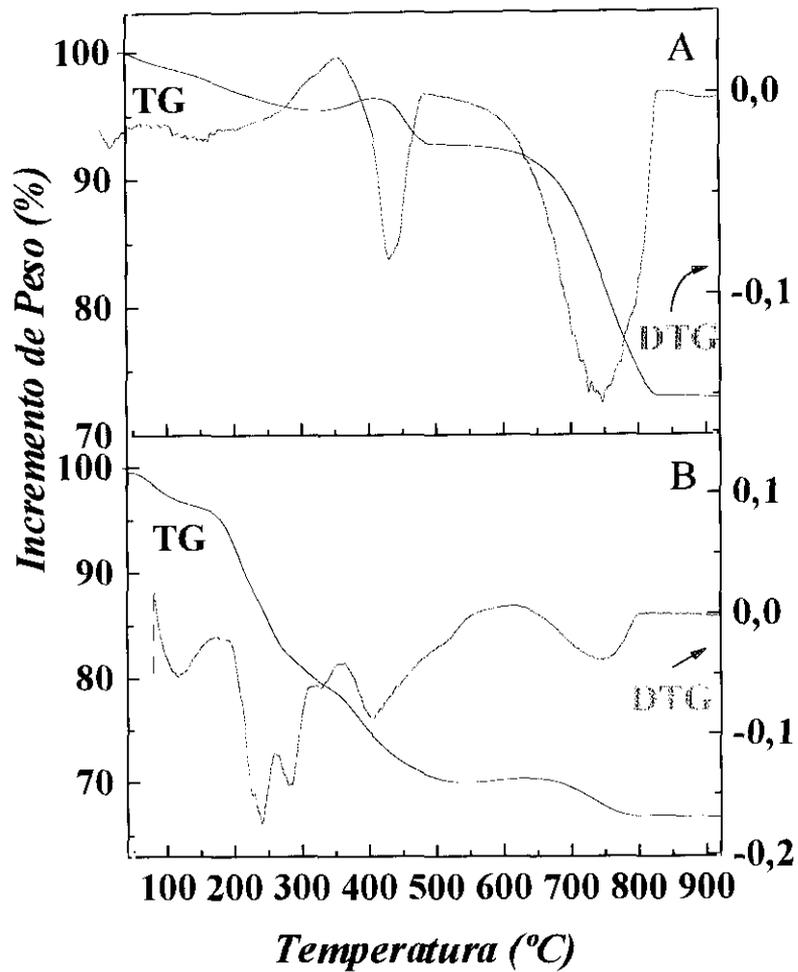


Figura 2.23 Diagramas de difracción de rayos X correspondientes a una muestra de Ca-Cu secada: a) con papel secante y luego al aire y b) solo al aire. Asignación: "\*" Cu<sub>2</sub>O y "=" CaCO<sub>3</sub>. No todos los máximos pudieron ser identificados.



**Figura 2.24** Análisis termogravimétrico correspondiente a una muestra de Ca-Cu secada: a) con papel secante y luego al aire y b) solo al aire. La velocidad de calentamiento fue de 5 °C/min en todos los casos. Las líneas discontinuas corresponden con las derivadas (DTG).

## 2.8 Conclusiones

Tras el estudio, las condiciones que se van a fijar para llevar a cabo nuestros experimentos son:

- ↪ Célula tipo tanque.
- ↪ DMSO como disolvente, sin ningún tipo de purificación adicional.
- ↪ Como contraelectrodo vamos a utilizar uno de platino, Ag/AgCl como electrodo de referencia y como electrodo de trabajo la plata, porque es el más conveniente para realizar la deposición y el posterior tratamiento térmico.
- ↪ La influencia negativa que ejerce el agua en el recubrimiento y la calidad del depósito pueden ser disminuidos con una cuidadosa limpieza de la superficie de la plata con  $\text{Al}_2\text{O}_3$  antes del proceso de deposición.
- ↪ Como técnica de deposición se va a utilizar una cronopotenciometría durante 30 minutos a potencial de  $-3.5$  voltios vs. Ag/AgCl.
- ↪ Se va a fijar la temperatura del baño electrolítico a  $25.0 \pm 0.1$  °C.
- ↪ Y, por último se van a eliminar los restos de disolvente con papel secante y, posteriormente, dejándolo secar al aire.

Otras conclusiones extraídas de este estudio previo se recogen a continuación:

- ↪ La utilización de los aceros austeníticos AISI 304 y 310 dificulta la obtención de películas superconductoras, debido a la oxidación que sufre su superficie.
- ↪ El uso de aleaciones en base níquel (INCONEL 601) como cátodo no es recomendable, dado que añade impurezas al depósito superconductor que disminuyen drásticamente la  $T_c$ .
- ↪ El cobre, como electrodo sobre el que se ha depositado una película de Y, Ba y Cu, cuando es sometido a alta temperatura da un intercrecimiento Cu-O/YBaCuO que impide una conectividad adecuada entre los granos de la película.

- ↪ Propiedades como la resistencia a la corrosión seca, la maleabilidad y la no reacción con óxidos superconductores del tipo Y:Ba:Cu ó Bi:Sr:Ca:Cu presentan a la plata como un material óptimo para la electrodeposición de metales y su posterior tratamiento térmico.
- ↪ Para obtener sobre el electrodo la relación de metales deseada es necesario optimizar la concentración de sus respectivos iones en disolución.
- ↪ Como norma general, los pares de cationes estudiados presentan una tendencia a disminuir su concentración relativa en el electrodo cuando decrece su proporción en disolución, con la excepción del par Ca:Bi que presenta la tendencia contraria. Para explicar este hecho sugerimos la formación de una aleación de baja conductividad.

## 2.9 Referencias

1. J.O'M Bockris y G.A. Razumney "Fundamental aspects of electrocrystallisation"; New York: Plenum; (1967).
2. E. Budevski "Interfacial aspect of phase transformations" ed. B. Mutaftschiev (dordrecht: Reidel) p. 559 (1982).
3. A.R. Despic "Comprehensive treatise of electrochemistry" Vol. 7, New York: Plenum, (1983).
4. D.J. Zurawski, P.J. Kulesza, y A. Wieckowski, J. Electrochem. Soc., 136 1607, (1988).
5. P. Slezak, y A. Wieckowski, J. Electrochem. Soc., 138; 1038, (1991).
6. A.J. Bard, y I. Rubinstein, "Electroanalytical Chemistry"; Marcel Dekker; New York; (1974).
7. A.K. Covington y T. Dickinsin: "Physical Chemistry", Marcel Dekker, New York, (1974).
8. I.M. Kolthoff, y T. Reddy, J. of Electrochem. Soc.; 108; 980, (1961).
9. G. Kortüm, "Treatise on Electrochemistry"; Elsevier; Amsterdam; (1965).
10. A. Bard, y L. Faulkner, "Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications"; John Wiley & Sons; New York; (1980).
11. C.W. Davies, y A.M. James, "A Dictionary of Electrochemistry"; The Macmillan press Ltd.; (1976).
12. J.M. Phillips, J. Appl. Phys.; 79; 1829, (1996).
13. R. N. Bhattacharya, R. Noufi, L. L. Roybal, y R. K. Ahrenkiel, J. Electrochem. Soc., 138, 1643, (1991).
14. S. Ondoño-Castillo, N. Casañ-Pastor, Physica C, 268, 317, (1996).
15. P. Slezak y A. Wieckowski, J. Electrochem. Soc., 138, 1038, (1991).
16. R. N. Bhattacharya, P. A. Parilla, R. Noufi, P. Arendt y N. Elliott, J. Electrochem. Soc., 139, 67, (1992).
17. R. N. Bhattacharya, P. A. Parilla y R. D. Blaugher, Physica C; 211; 475, (1993).
18. M. Maxfield, H. Eckhardt, Z. Iqbal, F. Reidinger y R. H. Baughman, Appl. Phys. Lett., 54, 1932, (1989).
19. M.S. Martín-González, J. García-Jaca, E. Morán, M.Á. Alario-Franco, Bol. Soc. Esp. Cer. y Vidrio, 2-3, 209, (1998).

20. R. N. Bhattacharya y M. Paranthaman, *Physica C*, 251, 105, (1995).
21. M.S. Martín-González, J. García-Jaca, E. Morán, M.Á. Alario-Franco, *Physica C*, 297, 185, (1998).
22. J.M. West, "Basic Corrosion and Oxidation"; Ellis Horwood Limited; London; (1985).
23. L.L. Shreir, "Corrosion"; George Newnes; London; (1963).
24. F.N. Mazandarany y G.Y. Lai, *Nucl. Technol.*; 43; 349, (1979).
25. G. Wranglen. "Corrosion and Protection of Metals"; Chapman and Hall; New York; (1985).
26. Huntington Alloys, Inc.: "Inconel Alloy 601"; Booklet; (1969).
27. G. Xiao, F.H. Streitz, A. Gavrin, Y.W. Du y C.L. Chien, *Phys. Rev. B*, 35, 8782, (1987).
28. S. Ondoño-Castillo, A. Fuentes, F. Pérez, P. Gómez-Romero y N. Casañ-Pastor, *Chem. Mater.*, 7, 771, (1995).
29. J. Mizuguchi, M. Suzuki, H. Yamato y M. Matsumura, *J. Electrochem. Soc.*; 138, 2942, (1991)
30. Y.H. Kao, Yd. Yao, L.Y. Jang, F. Xu, A. Krol, L.W. Song, C.J. Sher, A. Darovsky, Jc. Phillips, J.J. Simmins y R.L. Snyder, *J. Appl. Phys.*, 67, 353, (1990)
31. F.C. Walsh y M.E. Herron; *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 24, 217 (1991).
32. Patente Francesa nº 94027100, (9 de marzo de 1994).
33. F. Legendre, Tesis Doctoral, Universite de Lille I, France, (1997)
34. E. Gutiérrez Ríos "Química Inorgánica" Ed. Reverté, (1989)
35. R.C. Weast, M.J. Astle, y W.H. Beyer: "Handbook of Chemistry and Physics"; 67th Edition; (1986-1987).

# 3

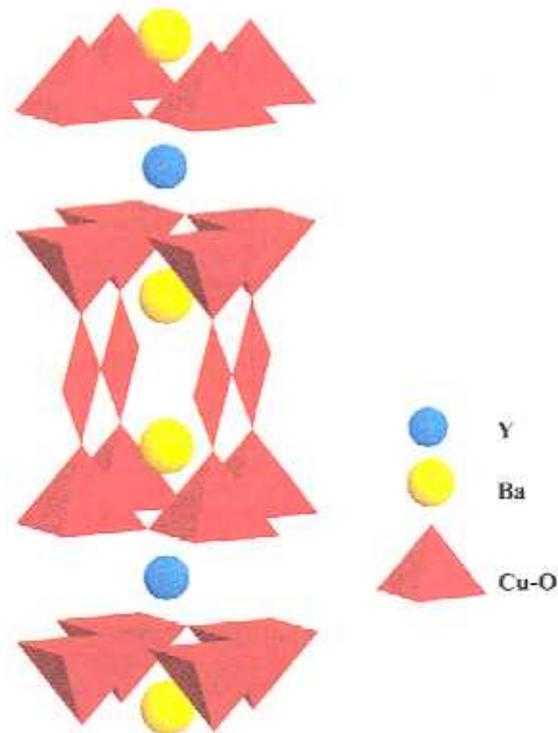
*Síntesis de fases del sistema*

***Y-Ba-Cu-O***

---

## Síntesis de fases del sistema Y-Ba-Cu-O

La primera fase superconductor electrodepositada sobre plata que se estudió con mayor profundidad, fue la fase más conocida de los superconductores de alta temperatura crítica, el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  (ybacuo). Este compuesto presenta una  $T_c = 92 \text{ K}^1$ , si bien este valor depende de  $x$  ( $x_{\text{óptimo}} \approx 0.08$ ). Puede ser descrito, como una superestructura triple de la perovskita en la dirección del eje vertical, pero con posiciones oxígeno desocupadas: localizadas en el “plano del ytrio” y la mitad en el plano de la base<sup>2</sup>, *vid.* figura 3.1.



*Figura 3.1* Estructura cristalina del  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .

Sobre esta fase existe una gran cantidad de estudios sobre la influencia que distintos factores tienen en sus parámetros reticulares:

- contenido en oxígeno<sup>3-5</sup>, el que a su vez depende de la temperatura y de la presión parcial de oxígeno. Además, se produce una transición de ortorrómbica a tetragonal cuando disminuye la concentración de oxígeno de la fase, en otras palabras, cuando  $x$  aumenta (tabla 3.I).
- temperatura<sup>6, 7</sup>
- presión mecánica<sup>8,9</sup>
- composición<sup>10, 11</sup>, entre otros.

**Tabla 3.I** Variación de los parámetros reticulares y del grupo espacial en función de la concentración en oxígeno del  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

x	Grupo Espacial	a	b	c	Ref.
0.95(5)	P4/mmm	3.8583(1)	3.8583(1)	11.8253(8)	<sup>12</sup>
0.44	Pmmm	3.8336(4)	3.8807(4)	11.7355(10)	<sup>13</sup>
0.05(2)	Pmmm	3.8187(3)	3.8859(3)	11.6795(11)	<sup>12</sup>

### 3.1 Condiciones Experimentales

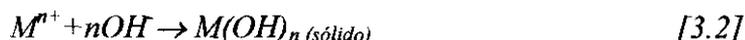
El óxido  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  se sintetizó partiendo de un electrolito que contenía los nitratos de los cationes  $Y^{3+}$ ,  $Ba^{2+}$  y  $Cu^{2+}$  en las condiciones experimentales que se recogen en la tabla 3.II. La composición del baño electrolítico fue obtenida a partir de los valores que se deducen de la gráfica 2.18. Todos los reactivos utilizados tenían una pureza superior al 99% (ALDRICH o FLUKA) y fueron utilizados sin una purificación posterior. El disolvente, DMSO, se utilizó tal y como se recibió, y presenta un 0.2% en peso de agua como impureza. La deposición se llevó a cabo a potencial constante, -3.5 voltios, durante 30 minutos fijándose la temperatura de trabajo a 25 °C. En estas condiciones la densidad de corriente media que pasa por la célula una vez cargada la doble capa es de  $\approx -14$  mA/cm<sup>2</sup>.

**Tabla 3.II** Condiciones de Síntesis para la fase  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$

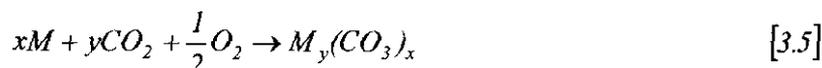
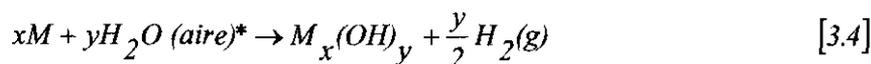
<i>Disolvente</i>	<i>Composición del Baño (mM)</i>	<i>Condiciones de Deposición (vs. Ag/AgCl)</i>	<i>Densidad de Corriente Media</i>
DMSO + <1% H <sub>2</sub> O	Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> = 20 Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> = 36 Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O = 44	Cronoamperometría en corriente continua E = -3.5 V/ 30 min. T = 25 °C	≈ -14 mA/cm <sup>2</sup>

### 3.2 Caracterización de la película precursora

Teóricamente, tras la electrodeposición se genera una mezcla de los “metales” a escala atómica produciéndose unos recubrimientos de color negro, amorfos y muy reactivos. Algunos autores explican el proceso de deposición mediante las reacciones [3.1] y [3.2]<sup>14</sup>



por lo que las películas estarían constituidas por hidróxidos y no por metales. Además, hay que tener en cuenta que en las condiciones de secado utilizadas los metales o hidróxidos pueden reaccionar con compuestos existentes en la atmósfera, produciéndose diversas reacciones, del tipo:



\* en realidad se trata de aire húmedo dado que, como es bien conocido, la atmósfera contiene un tanto por ciento de humedad.

Para tratar de aclarar este punto, las películas fueron estudiadas mediante espectroscopía infrarroja, difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido, EDS y análisis termogravimétrico.

Dada la dificultad de llevar a cabo medidas infrarrojo *in situ* durante el proceso de deposición, tuvo que ser empleado un método alternativo. Varias películas recién extraídas de la célula electroquímica se mezclaron con bromuro potásico seco en una proporción de 1:100 mg y, posteriormente, se empastillaron y se realizaron las medidas de infrarrojo, tal y como se indica en el capítulo 2. Las bandas que aparecen en el espectro de infrarrojo de la película precursora (figura 3.2) corresponden a las bandas características de DMSO, agua y carbonatos (ver tabla 3.III). Las bandas correspondientes al disolvente desaparecen cuando se deja la muestra 2 días al aire, mientras que las de carbonatos aumentan. La presencia de agua en la película precursora puede deberse a que:

- a) se incorpora desde el baño electrolítico, y que a su vez proviene del agua de hidratación de los nitratos y como una impureza menor (0.2%) del disolvente
- b) y se absorbe del aire durante el proceso de preparación de las pastillas.

Por su parte, la presencia de los carbonatos puede ser atribuida a una reacción con el CO<sub>2</sub> atmosférico durante la preparación de las películas de IR. Aunque, en nuestras condiciones de síntesis se produce la descomposición de agua para dar H<sub>2</sub> y OH<sup>-</sup>, no se han detectado en ningún caso las bandas características de los hidróxidos, que son agudas y suelen aparecer en las proximidades de 3600 cm<sup>-1</sup>.

**Tabla 3.III** Asignación de las bandas del espectro infrarrojo de una película que contiene Y-Ba-Cu-O.

<i>Especie Química</i>	<i>Posición de la Banda (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Asignación</i> <sup>15</sup>
<b>DMSO</b>	3008, 2917	$\nu$ (C-H)
	1317	$\nu_s$ (S-CH <sub>3</sub> )
	1022	$\nu$ (S=O)
	953	$\rho_t$ (CH <sub>3</sub> )
<b>Agua</b>	3564	$\nu$ (H <sub>2</sub> O)
	1651	$\delta$ (H <sub>2</sub> O)
<b>Carbonatos</b>	1455	$\nu$ (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )
<b>¿?</b>	1384	$\nu$ (S=O)
	1205	

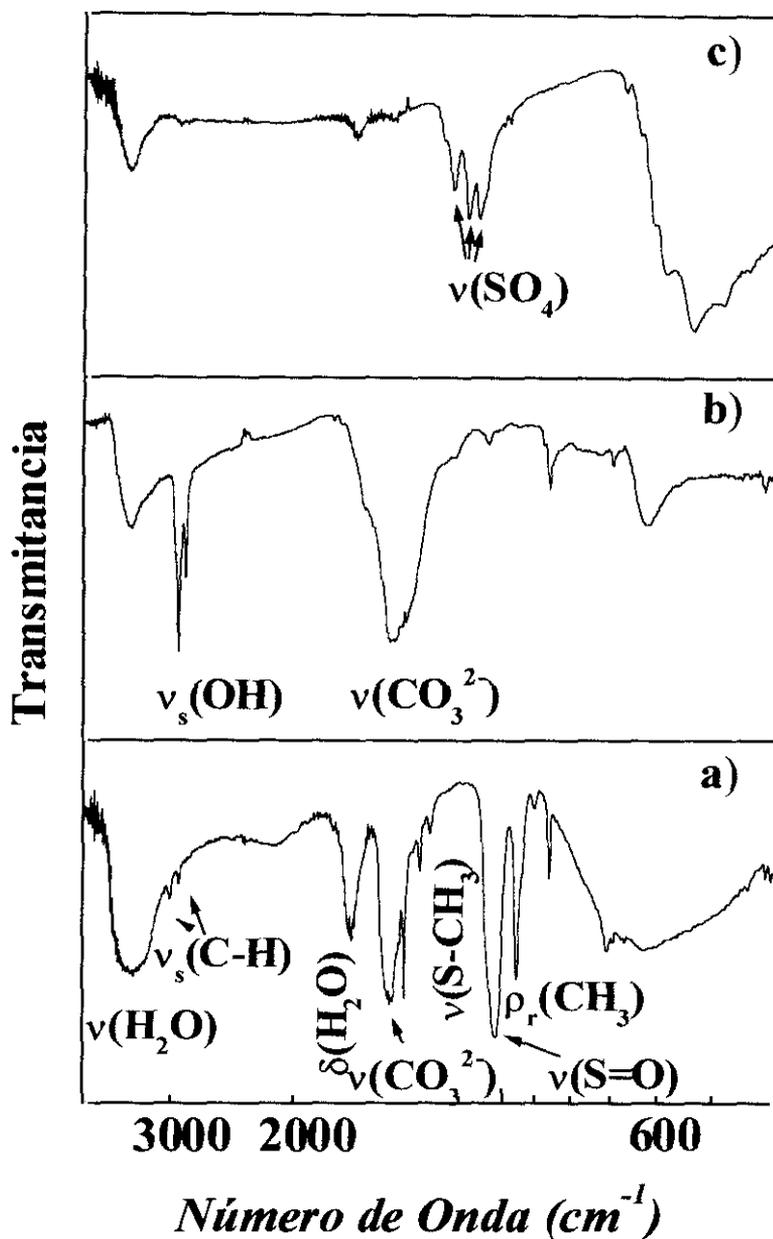
Todos los espectros infrarrojos realizados antes del tratamiento térmico muestran una banda fuerte y aguda a  $1384\text{ cm}^{-1}$  y una más débil a  $1205\text{ cm}^{-1}$ . Estas bandas no desaparecen cuando se deja la película durante dos días al aire. Sin embargo, dada la posición en el espectro, lo más probable es que correspondan a un enlace S=O. Además, están presentes en todos los espectros sea cual sea la composición de la película. Por tanto, al no haber desviaciones en el valor al que aparece la banda, ésta debe corresponder a un compuesto neutro. De otra manera, habría variaciones en función del elemento con el que se uniese. Algunas películas fueron sometidas a un proceso de lavado con acetona (figura 3.2b), porque el DMSO es miscible en ella<sup>16</sup>, sin embargo las bandas a  $1384$  y  $1205\text{ cm}^{-1}$  seguían apareciendo. Por tanto, la conclusión a la que se llega es que:

- a) se ha formado un compuesto neutro a partir del disolvente, bien por reducción, bien por oxidación del mismo y
- b) no es miscible en acetona.

El grupo S=O debe seguir manteniéndose (porque es el único que presenta valores cercanos a los obtenidos), sin embargo éste es, dentro del DMSO, el grupo más susceptible de ser modificado. Existen dos opciones, que se reduzca a S(II) o que se oxide a S(VI). La opción más plausible (teniendo en cuenta los datos de la tabla II.III, apéndice II) es que el azufre se haya oxidado, en este caso se abren varias posibilidades:

- a) que se produzcan *alquil sulfonas* (O=SO) que en el IR presentan 2 bandas típicas<sup>17, 18</sup>, una entre  $\nu_s$   $1160\text{-}1120\text{ cm}^{-1}$  y otra entre  $\nu_{as}$   $1300\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$ , dependiendo de la frecuencia de cada una de ellas del efecto inductivo de los grupos alquilo/arilo
- b) incluso, pueden haberse formado *alquil sulfonatos* (-SO<sub>2</sub>-O-); en este caso las bandas aparecerían<sup>17</sup> a  $1380\text{-}1347$  y  $1195\text{-}1182\text{ cm}^{-1}$  y,
- c) dentro de éste último caso, se podría formar, con una cantidad de oxígeno adicional bastante alta, *dialquil sulfonatos* (-O-SO<sub>2</sub>-O-), que presentaría unas bandas<sup>17</sup> a  $1415\text{-}1380$  y  $1200\text{-}1180\text{ cm}^{-1}$ .

No ha sido posible discernir de forma clara de cuál de estas tres posibilidades se trata. Sin embargo, la conclusión a la que se llega es que *el DMSO no es del todo inerte en nuestras condiciones experimentales y que se oxida ligeramente*. De hecho, en algunos casos la banda correspondiente a  $1384\text{ cm}^{-1}$  es la más intensa del espectro.

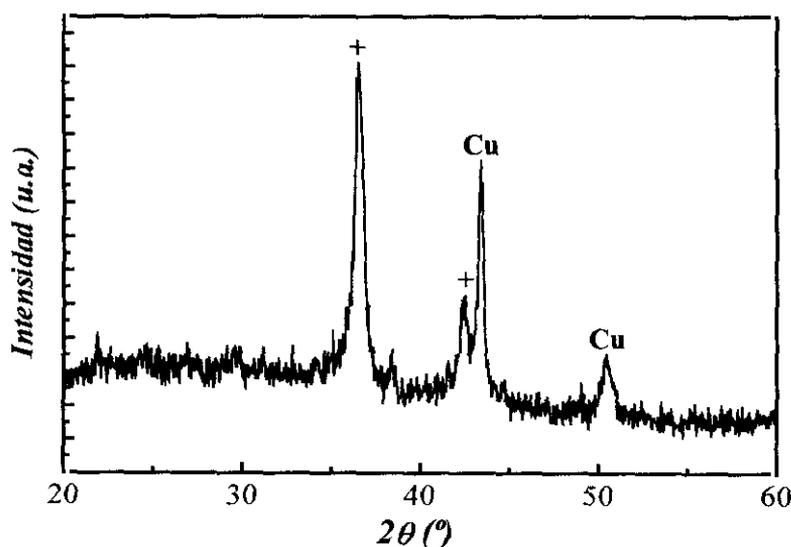


**Figura 3.2** Espectro de infrarrojo de correspondiente a las películas precursoras de: a) Y-Ba-Cu, b) Y-Ba-Cu lavada con acetona y c) Y-Ba-Cu-O tras tratamiento térmico.

Para determinar qué fases se encuentran presentes en la película precursora se

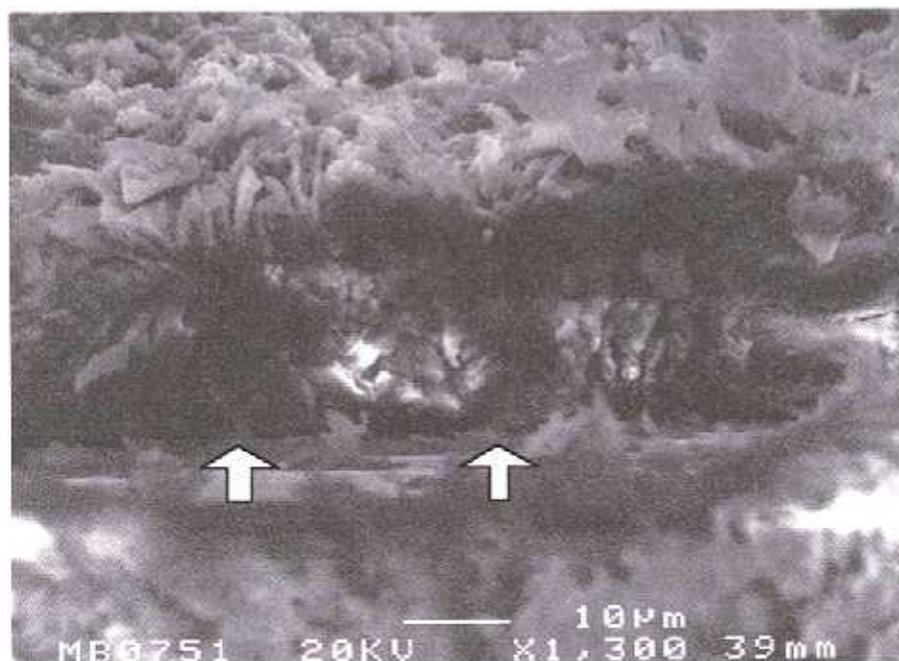
realizó un estudio en diversas películas precursoras de Y-Ba-Cu soportadas sobre plata mediante difracción de rayos X después de dejarlas dos días al aire. Se ha observado que la cantidad de azufre en la película superconductora final puede ser disminuida simplemente secando la película sobre papel secante y dejándola al aire durante 2 días, *vid.* capítulo 2, pág. 67. En el diagrama de difracción de rayos X, recogido en la figura 3.3, se advierte la presencia de cobre metal y de  $\text{Cu}_2\text{O}$  en la película precursora. Esto confirma que el cobre se deposita inicialmente como metal en las condiciones de deposición utilizadas. La presencia de  $\text{Cu}_2\text{O}$  se debe, muy probablemente, a su ulterior oxidación parcial, dado que al electrodepositarse como metal su tamaño de partícula es muy pequeño y se oxida con gran facilidad a  $\text{Cu}_2\text{O}$  en presencia del agua del aire<sup>19</sup>. Aunque, otros autores postulan la presencia de carbonatos de cobre<sup>20</sup> en estas películas precursoras, en nuestro caso no ha podido ser identificada su presencia, mediante esta técnica. Si bien, podría darse éste comportamiento porque el cobre policristalino muestra una reactividad bastante alta con el  $\text{CO}_2$ <sup>21</sup> y encontrarse parte del cobre formando un carbonato amorfo a los rayos X.

Es importante destacar también que no se detectaron, en ningún caso, máximos de difracción correspondientes a fase/s de ytrio o de bario. Esto pone de manifiesto que, de estar presentes estos elementos, las fases correspondientes han de ser esencialmente amorfas a los rayos X.



**Figura 3.3** Diffractograma de rayos X correspondiente a una película precursora de Y-Ba-Cu tras haber sido secada con papel secante y dejada al aire durante 2 días. Marca Identificativa: +  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Por otra parte y utilizando la microscopía electrónica de barrido (SEM), se realizó un estudio de la morfología y del grosor de éstas películas precursoras. En la figura 3.4 se puede observar que el grosor de la película precursora es de  $\approx 20 \mu\text{m}$ . El recubrimiento observado es alto en todos los casos. Sin embargo, el contacto entre el material electrodepositado y el sustrato se realiza por diversos puntos de contacto (marcados con flechas), pero no en toda la superficie, lo que sugiere que durante la electrodeposición los átomos del depósito se agregan unos sobre otros mejor que sobre una superficie extraña (sustrato de plata), lo que produce un crecimiento dendrítico <sup>22</sup>. De tal manera que, primero aparecen unos núcleos (dado el carácter difusivo de la electrodeposición) a partir de los cuales la película crece y el recubrimiento final se genera por el intercrucamiento de las distintas dendritas, hasta generar un recubrimiento total del electrodo. En la figura 3.4 se observa, así mismo, que la película electrodepositada se encuentra esencialmente formada por partículas planas orientadas de forma aleatoria y que el recubrimiento inicial de la película precursora es amplio, dado que no se observa la presencia de poros en la misma.



**Figura 3.4** Micrografías correspondientes a una vista lateral de una película precursora de Y-Ba-Cu sobre Ag.

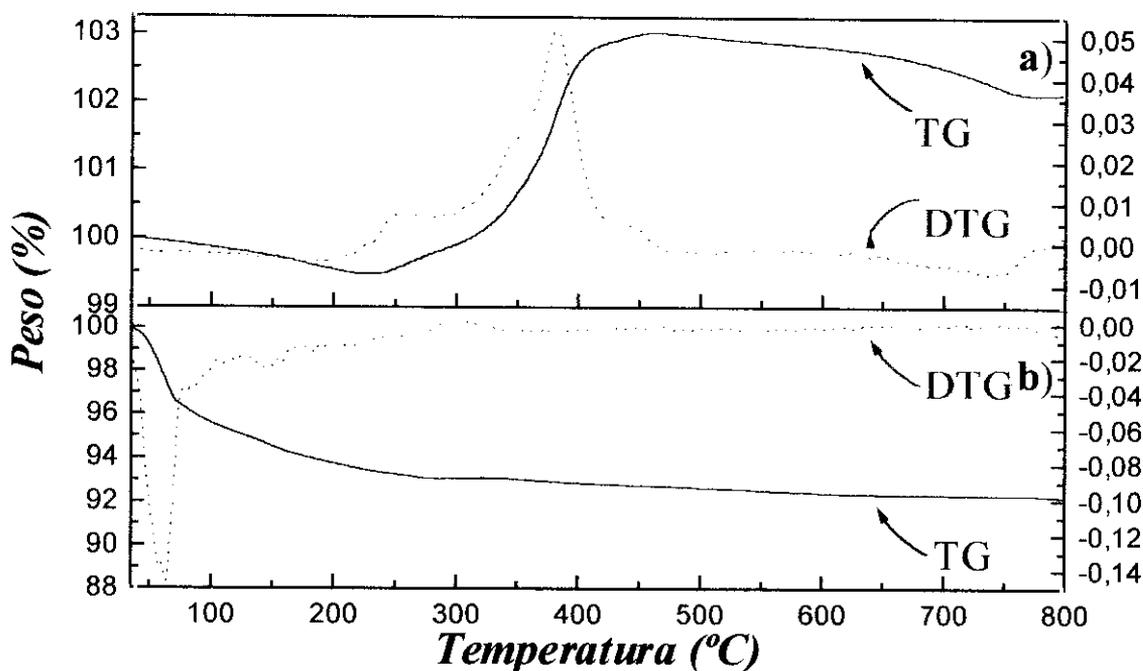
Para determinar la evolución de esta película precursora durante el proceso oxidativo se realizó un estudio termogravimétrico de la misma en aire. En la figura 3.5a se puede observar el termograma correspondiente a una película de Y-Ba-Cu. En la curva derivada se observan tres efectos destacables: a  $\approx 270$  y  $\approx 380$  °C que se corresponden con ganancias de peso y a  $\approx 740$ °C que representa una pérdida de peso. Para intentar comprender el origen de estos procesos se realizó un termograma de una película que contenía únicamente Ba y Cu.

El primer proceso observado, que consiste en una pérdida de peso continua de  $\approx 0.5\%$  que se extiende desde temperatura ambiente hasta  $\approx 270$  °C, no puede ser asignado a una reacción específica, dado que en ese intervalo se desarrollan diferentes procesos que dan lugar tanto a pérdidas de peso (eliminación de moléculas adsorbidas), como a ganancias (oxidación de los compuestos). Efectivamente, el  $\text{Cu}_2\text{O}$ , formado previamente por la oxidación a temperatura ambiente del Cu, es estable hasta  $145^\circ\text{C}$  y se oxida a  $\text{Cu}_2\text{O}$  posteriormente en un intervalo amplio de temperaturas, debido a la inercia del proceso, (de  $\approx 180$  °C a  $285^\circ\text{C}^{19}$ ). En nuestro caso, todos los termogramas realizados en estas muestras presentan una ganancia de peso en el intervalo  $260\text{-}280^\circ\text{C}$ .

El segundo proceso,  $\approx 380$  °C, puede ser interpretado si se tienen en cuenta los siguientes datos:

- a) La oxidación del ytrio metal en aire tiene lugar a  $\approx 400^\circ\text{C}^{19}$ .
- b) No se observa ningún incremento de peso cuando se realiza un análisis termogravimétrico en una muestra que contiene Ba y Cu (figura 3.5b), lo que nos lleva a pensar que esa ganancia de peso es debida al ytrio. Por otra parte, para que el ytrio de lugar a una ganancia de peso debe encontrarse como metal. En nuestro caso, esta ganancia de peso ha sido detectada, en el intervalo  $380\text{-}405^\circ\text{C}$ , en todos los TG realizados.

El tercer proceso termogravimétrico,  $\approx 740^\circ\text{C}$ , puede asignarse a la formación de la fase superconductora.



**Figura 3.5** Comportamiento frente al tratamiento térmico que presentan: a) una muestra de Y-Ba-Cu con solo dos días al aire tras la deposición, b) muestra que sólo contiene Ba:Cu. La velocidad de calentamiento fue de 5 °C/min en todos los casos. Las líneas discontinuas corresponden a las derivadas (DTG).

El primer proceso termogravimétrico observado en el caso del Ba:Cu, figura 3.5.b, ( $T^a < 100\text{ °C}$ ) puede asignarse a la liberación de especies adsorbidas ( $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$ , principalmente). Después, sólo se observa una pérdida de peso continuada y bastante ligera.

**Tabla 3.IV** Temperaturas de reacción observadas por termogravimetría para depósitos con distinta composición metálica.

Mezcla	1° Proceso	2° Proceso
	T (°C) Asignación	T (°C) Asignación
Y-Ba-Cu	≈390 Oxidación del Y	≈740 Formación de la fase
Ba:Cu	No detectado	No detectado

Para confirmar la hipótesis de que el ytrio electrodepositado se encuentra como metal en la película precursora se intentó hacer una electrodeposición del mismo a partir de una disolución de  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  60 mM a -3.5 voltios durante 3 horas. Sin embargo, no se obtuvo ningún depósito, porque en estas condiciones se produce la pasivación del

electrodo. Por ello, se intentó con potenciales más reductores, llegando incluso hasta el valor máximo del equipo (-8 voltios), obteniéndose en todos los casos la pasivación del electrodo. Estos datos están en consonancia con otros encontrados en la bibliografía<sup>23</sup>. Por tanto, el ytrio no puede ser electrodepositado de forma aislada, *sino que tiene que ser codepositado en presencia de cationes más electropositivos, como por ejemplo el cobre*<sup>24</sup>.

Si resumimos los datos de que se dispone hasta el momento sobre la película precursora:

- a) se detecta la presencia de cobre metal y  $\text{Cu}_2\text{O}$  mediante difracción de rayos X,
- b) se deduce la presencia de ytrio en forma metálica en la misma cuando se comparan los análisis termogravimétricos en la oxidación del par Ba:Cu y del Y-Ba-Cu,
- c) se establece la presencia de carbonatos en la película precursora mediante espectroscopía infrarroja y
- d) por último, dado que se detecta la presencia de carbonatos y que el bario se carbonata muy fácilmente al contacto con el aire, (de hecho no se encuentra nunca en la naturaleza en forma metálica) es muy probable que el bario se encuentre formando  $\text{BaCO}_3$ .

Con éstos datos, se propone que la película precursora de este compuesto esta constituida por una mezcla de:



Teniendo en cuenta que se observa la presencia de algunos elementos en estado de oxidación (0) y que la presencia del carbonato puede deberse a la inestabilidad, del bario en contacto con el aire, se propone el siguiente proceso de deposición:

- a) Inicialmente, los cationes están presentes en el seno de la disolución; cuando se aplica un potencial lo suficientemente reductor (-3.5 voltios vs. Ag/AgCl) difunden hacia el cátodo,

- b) una vez llegados a este punto se reducen depositándose sobre la superficie del cátodo en forma metálica.

No hemos encontrado evidencia experimental de la presencia de hidróxidos en estas películas precursoras, por ello, si realmente se forman deben reaccionar con el  $\text{CO}_2$  atmosférico para dar carbonatos u óxidos.

### 3.3 *Proceso de formación de la película de Y-Ba-Cu-O*

Para confirmar la hipótesis sobre la composición de la película precursora y determinar la evolución de las distintas especies durante el tratamiento térmico, se calentaron las películas a diversas temperaturas en aire en tratamientos térmicos acumulativos estudiándose los productos de la oxidación mediante DRX (figura 3.6) y SEM (figura 3.7). En todos los casos el estudio se llevó a cabo sobre las películas soportadas sobre el propio sustrato de plata. El tratamiento térmico utilizado fue:  $500^\circ\text{C} / 16\text{ h}$ ,  $600^\circ\text{C} / 24\text{ h}$ ,  $700^\circ\text{C} / 48\text{ h}$ ,  $800^\circ\text{C} / 24\text{ h}$ ,  $900^\circ\text{C} / 24\text{ h}$ .

Los diagramas de difracción de las películas calentadas a  $500^\circ\text{C}$  (figura 3.6a) corresponden a una mezcla de  $\text{BaCO}_3$  y  $\text{CuO}$ . A esta temperatura ya se detecta pues, la presencia de bario, en forma de carbonato, en las películas. Además, el cobre se encuentra totalmente oxidado al estado +2. En la figura 3.7a que corresponde con la micrografía de la película a esta temperatura se observa que el recubrimiento sigue siendo bastante homogéneo con un tamaño medio de partícula del orden de  $3\ \mu\text{m}$ . Existen ciertas diferencias entre ésta micrografía y las obtenidas de las películas precursoras (figura 3.4) dado que las partículas planas y orientadas al azar han pasado a formas redondeadas con un tamaño de partícula más pequeño. Además, empiezan a aparecer pequeños poros entre las mismas.

Cuando se aumenta la temperatura hasta  $600^\circ\text{C}$  no se observan cambios significativos con respecto a la temperatura anterior ni por DRX (figura 3.6b), ni por SEM (figura 3.7b).

Sin embargo, cuando las películas son tratadas a  $700^\circ\text{C}$  hay cambios destacables tanto en la composición del depósito, porque aparecen fases nuevas, (figura 3.6c) como en su morfología, porque hay un aumento del tamaño de las partículas (figura 3.7c)

hasta  $\approx 6 \mu\text{m}$ . Aunque, también, se detecta la presencia de algunos poros e incluso grietas en las películas. La presencia de los mismos se puede explicar por dos razones:

- a) porque, a esa temperatura se está produciendo una sinterización de la fase, por tanto se produce un aumento del tamaño de las partículas y, por ende, del de los poros y
- b) porque, a esta temperatura se produce un cambio en la composición tal y como demuestran los diagramas de difracción de rayos X (figura 3.6d):  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CuO}$  y  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ . Puesto que el bario ha pasado de carbonato a sulfato y a  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , se tiene que desprender  $\text{CO}_2$  que puede contribuir a la formación de poros en su salida.

Además, llegados a este punto es importante resaltar, que:

- a) a esta temperatura se empieza a detectar, por primera vez durante el proceso de calentamiento secuencial, mediante DRX, fases que contienen ytrio,
- b) se empieza a formar la fase superconductora que buscamos. Esta temperatura es bastante inferior a la temperatura de formación de esta fase por el método cerámico<sup>25</sup> y
- c) aparecen los restos de azufre que había en la película precursora formando la fase  $\text{BaSO}_4$ .

La falta de detección de fases de ytrio antes de esta temperatura ( $700^\circ\text{C}$ ) implica que, incluso cuando el ytrio metal reacciona a  $\approx 380^\circ\text{C}$  para formar  $\text{Y}_2\text{O}_3$  permanece en el depósito como fase amorfa a los rayos X y la aparición de una fase con azufre indica que había productos de la descomposición del disolvente que se encontraban también como fases amorfas a los rayos X a más bajas temperaturas.

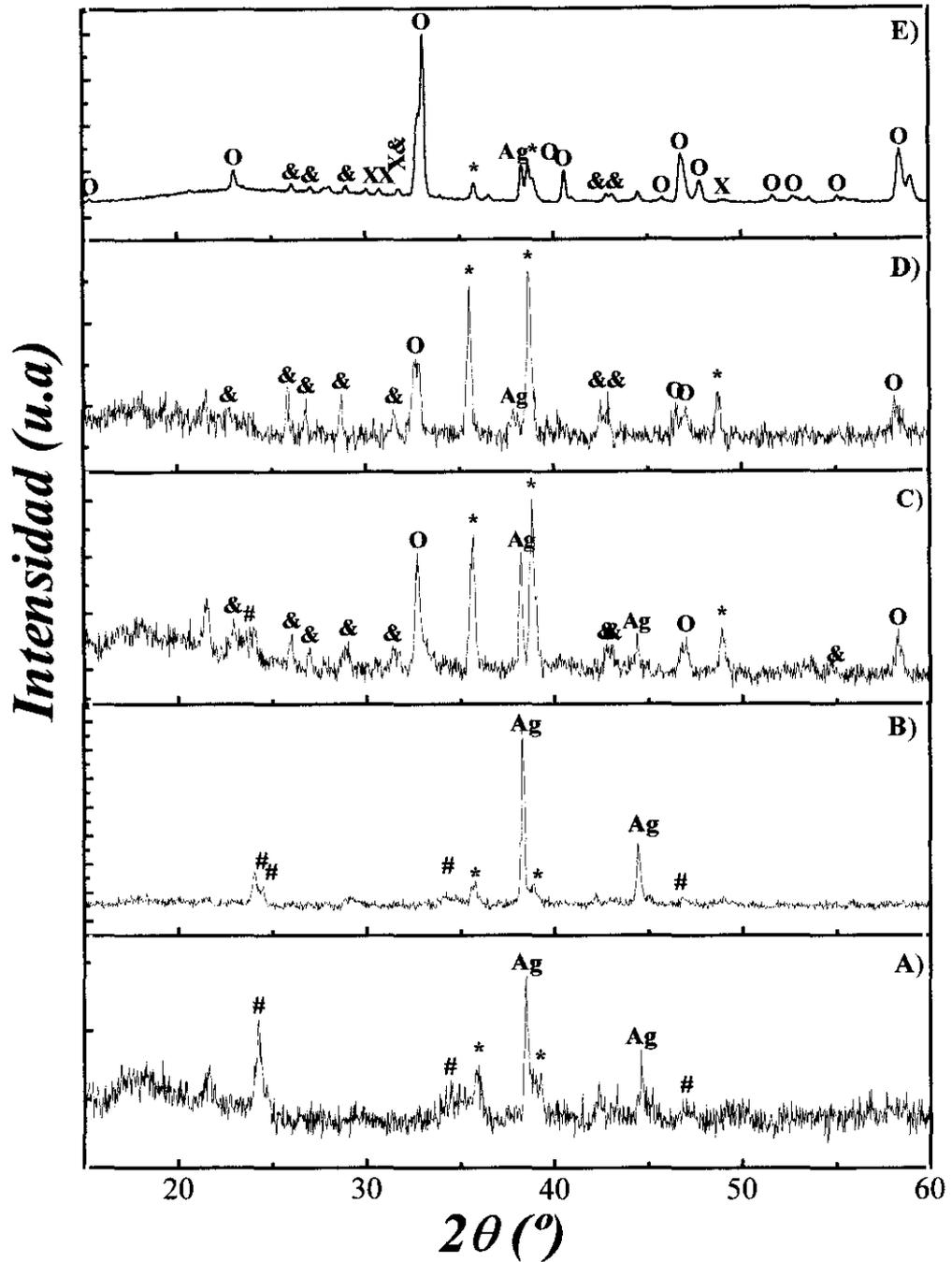
Cuando se aumenta la temperatura hasta los  $800^\circ\text{C}$ , por SEM (figura 3.7c) se detecta que el número de uniones entre granos aumenta y se observa la formación de

cuellos entre las partículas, lo que en inglés se conoce como “necking”. Sin embargo, no hay cambios significativos en el difractograma de rayos X con respecto a las muestras de temperatura inferior (figura 3.6d).

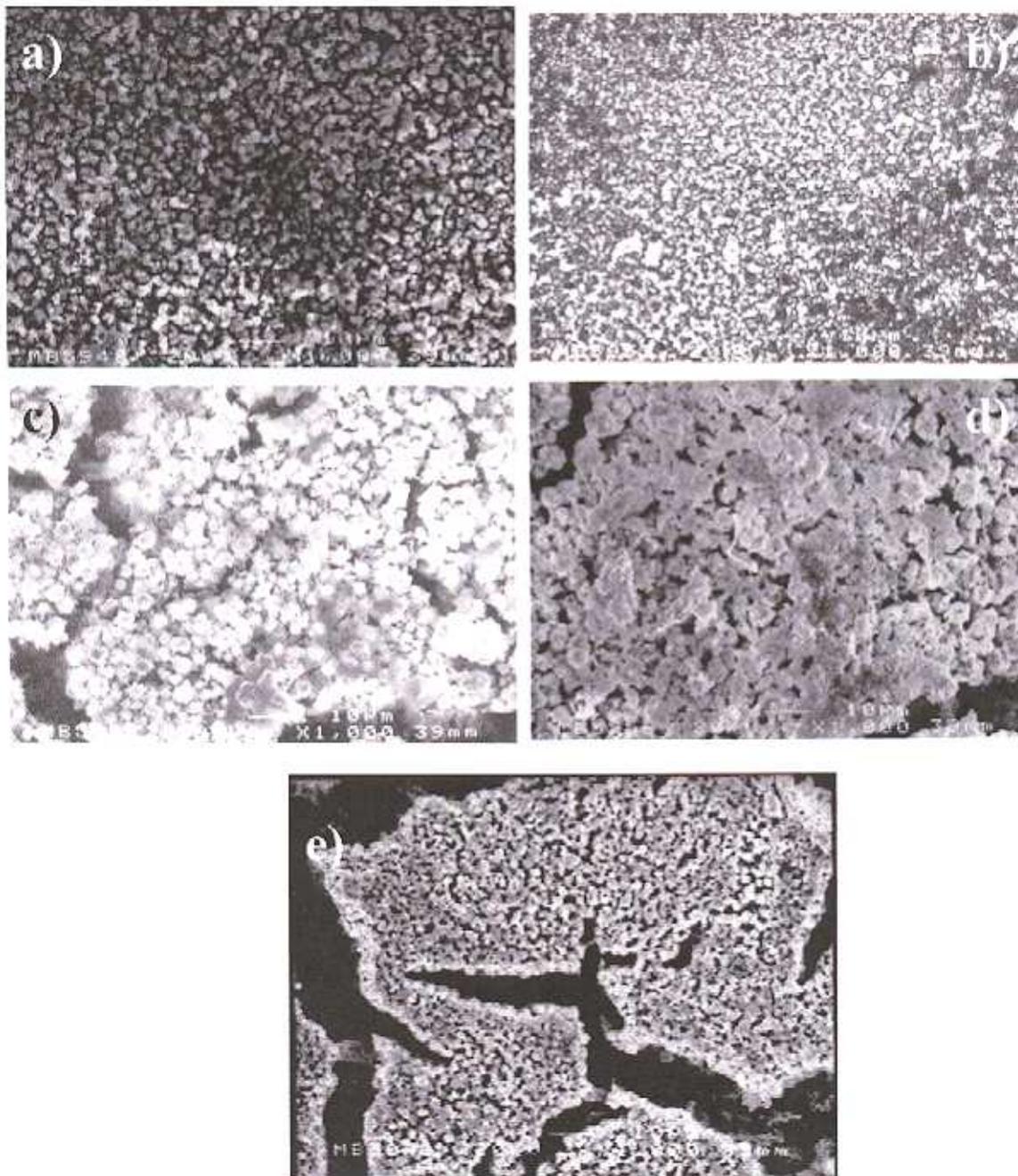
Finalmente, las muestras fueron sometidas a 900 °C y recocidas en atmósfera de O<sub>2</sub> a 450 °C. A esta temperatura se observa por DRX que la fase superconductora YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> es mayoritaria, aunque existen pequeños máximos en el difractograma que corresponden a las fases Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub>, BaSO<sub>4</sub> y CuO (figura 3.6f). No obstante, su concentración es muy baja ≈5% y, podemos considerarlos como impurezas menores.

La presencia de BaSO<sub>4</sub> fue confirmada por espectroscopía infrarroja (figura 3.2c). Las principales bandas que aparecen en el espectro se encuentran centradas a 1183, 1124 y 1085 cm<sup>-1</sup> y pueden ser asignadas a  $\nu(\text{SO}_4^{2-})$ . El sulfato procede de la oxidación de la alquil sulfona o del alquil sulfonato más que de los restos de DMSO, dado el tratamiento de secado al que son sometidas las muestras. Como ya se vio en el capítulo 2, en esas condiciones las bandas de DMSO detectadas por espectroscopía infrarroja han desaparecido. La presencia de sulfatos, pero no de carbonatos a tan alta temperatura confirma la importancia de eliminar, antes del tratamiento térmico, los restos de disolvente.

Como puede observarse, por éste método se obtienen las fases a temperaturas más bajas que las que requiere el método cerámico tradicional<sup>25</sup> y son del orden de las observadas en procesos de química suave, como por ejemplo sol-gel<sup>26</sup>, en los que los elementos están en un contacto más íntimo.



**Figura 3.6** Difractogramas de la fase  $YBa_2Cu_3O_{7.8}$  sobre sustrato de plata obtenidos a distintas temperaturas. **A)** 500° C / 16 h. **B)** 600° C / 24 h. **C)** 700° C / 48 h. **D)** 800° C / 24 h. **E)** 900° C / 24 h. Marcas identificativas:  $Cu_2O$  (+), Cu (.),  $BaCO_3$  (#), CuO (\*),  $BaSO_4$  (&),  $Y_2BaCuO_5$  (X) and  $YBa_2Cu_3O_{7.8}$  (O).



**Figura 3.7** Micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido de películas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  sobre sustrato de plata para distintos tratamientos térmicos al aire:  
A)  $500^\circ\text{C} / 16\text{ h}$ . B)  $600^\circ\text{C} / 24\text{ h}$ . C)  $700^\circ\text{C} / 48\text{ h}$ . D)  $800^\circ\text{C} / 24\text{ h}$ . E)  $900^\circ\text{C} / 24\text{ h}$ .

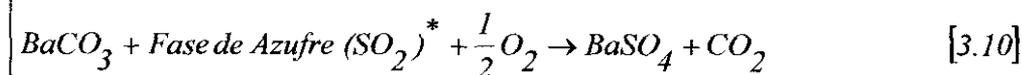
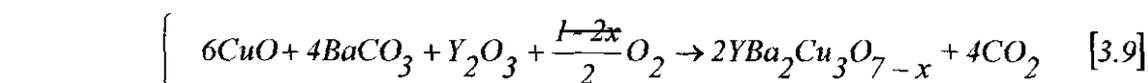
En la tabla 3.V se recogen las fases mayoritarias detectadas mediante difracción de rayos X para cada temperatura.

**Tabla 3.V** Fases detectadas mediante difracción de rayos X para cada temperatura (vid. figura 3.6).

<b>Figura</b>	<b>Temperatura</b>	<b>Fases detectadas por DRX</b>
3.3	Ambiente	Cu <sub>2</sub> O, Cu
3.6a	500° C	BaCO <sub>3</sub> , CuO
3.6b	600° C	BaCO <sub>3</sub> , CuO
3.6c	700° C	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> , BaSO <sub>4</sub> , CuO, BaCO <sub>3</sub>
3.7d	800° C	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> , BaSO <sub>4</sub> , CuO
3.8e	900° C	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub> , BaSO <sub>4</sub> , CuO, Y <sub>2</sub> BaCuO <sub>5</sub>

Las impurezas detectadas en la película final se encuentran por debajo de 5%.

Teniendo en cuenta todos los resultados extraídos del estudio de la evolución de las películas precursoras, las reacciones que se proponen para explicar el proceso de formación que parece ocurrir durante el tratamiento térmico de la película son:



\* La fase de azufre proviene posiblemente de la dimetil sulfona que, en su calentamiento, daría lugar a SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. No obstante, su reactividad no ha sido estudiada con detenimiento.

### 3.4 Fases sintetizadas en el sistema Y-Ba-Cu-O

Aunque el estudio se centró principalmente en la caracterización de la película superconductora, también se sintetizó el óxido ternario más importante relacionado con esta familia: el que se deriva del par Ba/Cu;  $\text{BaCuO}_2$ .

#### 3.4.1 Óxido “ternario” ( $\text{BaCuO}_2$ )

La estructura cristalina de este compuesto es compleja. En realidad, se trata de un oxicarbonato con una celda inusualmente grande<sup>27</sup>, ( $\text{Im}\bar{3}\text{m}$  18,3069(2)). Más aún, la fórmula general que se determinó para este compuesto es  $\text{Ba}_{44}\text{Cu}_{48}(\text{CO}_3)_6\text{O}_{81+w}$ <sup>27</sup> que demuestra que tiene  $\text{CO}_3$ .

Su síntesis se llevó a cabo mediante una cronoamperometría a -3.5 V durante 30 minutos y posterior tratamiento térmico, en atmósfera de aire, de las mezclas de los dos elementos obtenidas sobre electrodos de plata a 700°C y con tiempos de calentamiento comprendidos entre 24 y 48 horas.

Los datos de difracción de rayos X (figura 3.8) muestran que la fase  $\text{BaCuO}_2$ , ya se detecta a 700°C, aunque impurificada con  $\text{CuO}$  y  $\text{BaCO}_3$ . Estas condiciones son mucho más suaves que las utilizadas habitualmente en el método cerámico convencional, para preparar este óxido. Dado que, la temperatura necesaria para descomponer el carbonato de bario a presión atmosférica es de 982°C, esta disminución de la temperatura de síntesis puede atribuirse al menor tamaño de partícula que se produce al realizar la electrodeposición. No obstante, si nos fijamos en el diagrama de fases (figura 3.9) para obtener esta fase pura la relación de concentraciones de  $\text{CuO}_x$  y  $\text{BaO}$  debe ser exactamente 1:1, dado que se trata de una fase lineal, “line phase” según la literatura inglesa, de otra forma la fase se obtiene impura, esto es, no admite variaciones de composición. En nuestro caso el análisis de EDS nos reveló una relación 1.2:1, lo que nos sitúa en una zona bifásica. Todos los intentos por obtener la fase pura no dieron mejores resultados.

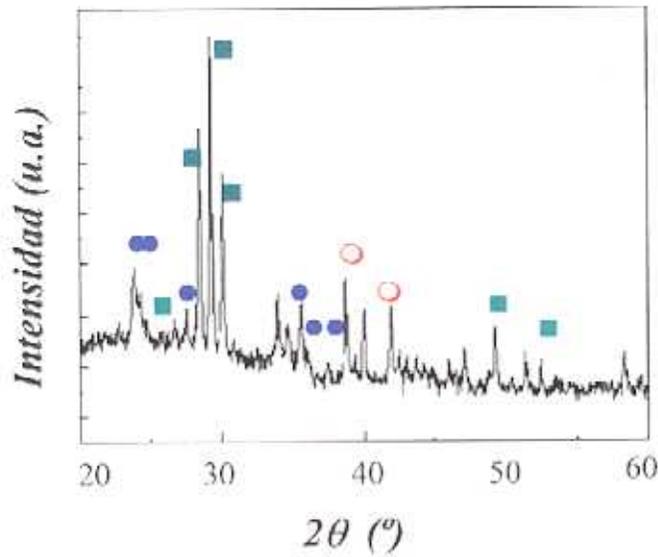


Figura 3.8 Difractograma de una película de la fase  $BaCuO_2$ . Marcas identificativas:  $\blacksquare$   $BaCuO_2$ ,  $\bullet$   $BaCO_3$  y  $\circ$   $CuO$ .

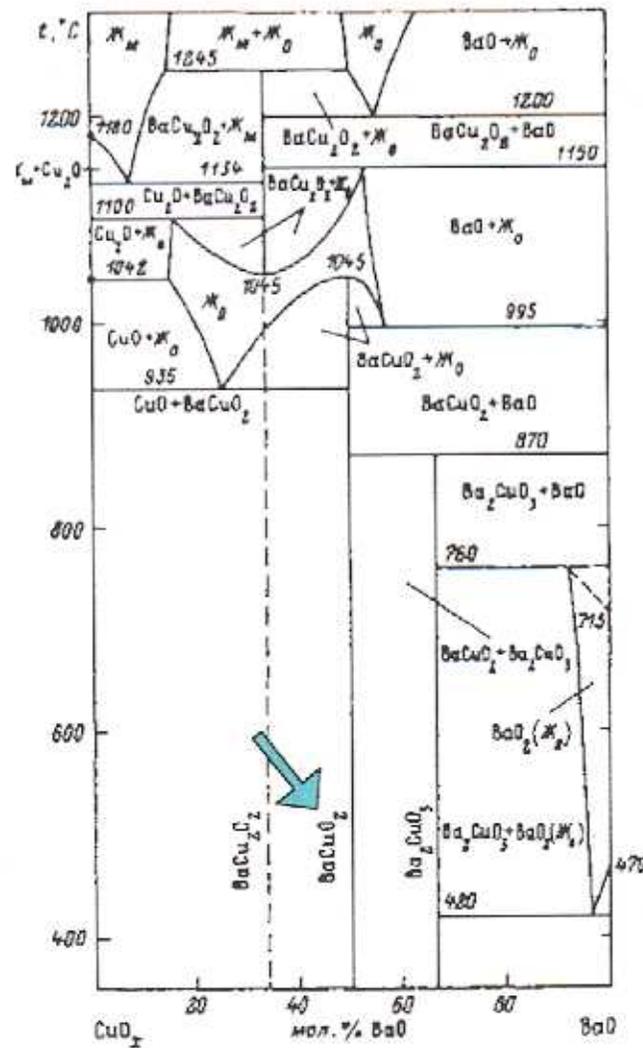
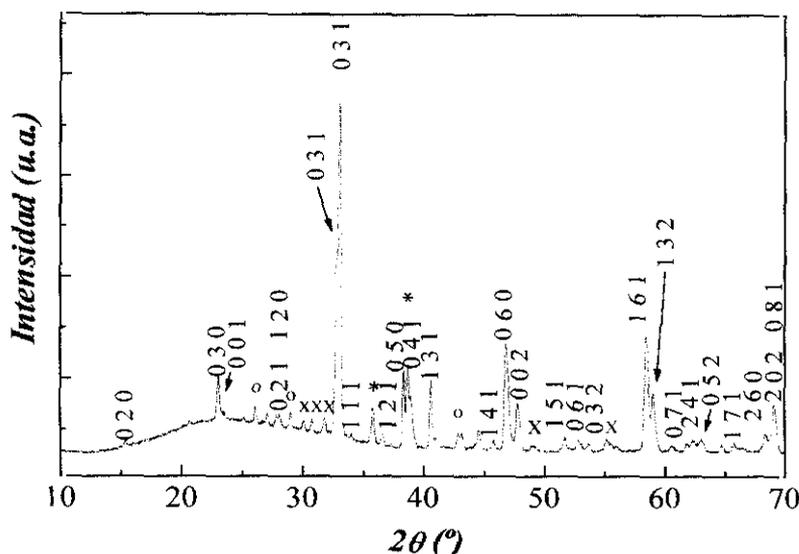


Figura 3.9 Diagrama de fases correspondiente a un sistema binario  $BaO:CuO_x$ .<sup>28</sup>

### 3.4.2 Óxido cuaternario ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ )

En la figura 3.10 se muestra un diagrama de difracción de rayos X correspondiente a una película representativa de este compuesto. Se observa que los máximos pueden asignarse según la ficha del patrón de difracción nº 38-1433.



**Figura 3.10** Diagrama de difracción de rayos X donde se muestra una película de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  indexada. Marcas Identificativas: X  $\text{Y}_2\text{Ba}_2\text{CuO}_5$ , \*  $\text{CuO}$ .

Como puede verse en la figura 3.11a, el recubrimiento final que presentan las películas superconductoras de “ybacuo”, así obtenidas, no es el óptimo, dada la presencia de algunas grietas, que generan depósitos constituidos por islas. Esto se debe a la contracción que se produce en las películas por:

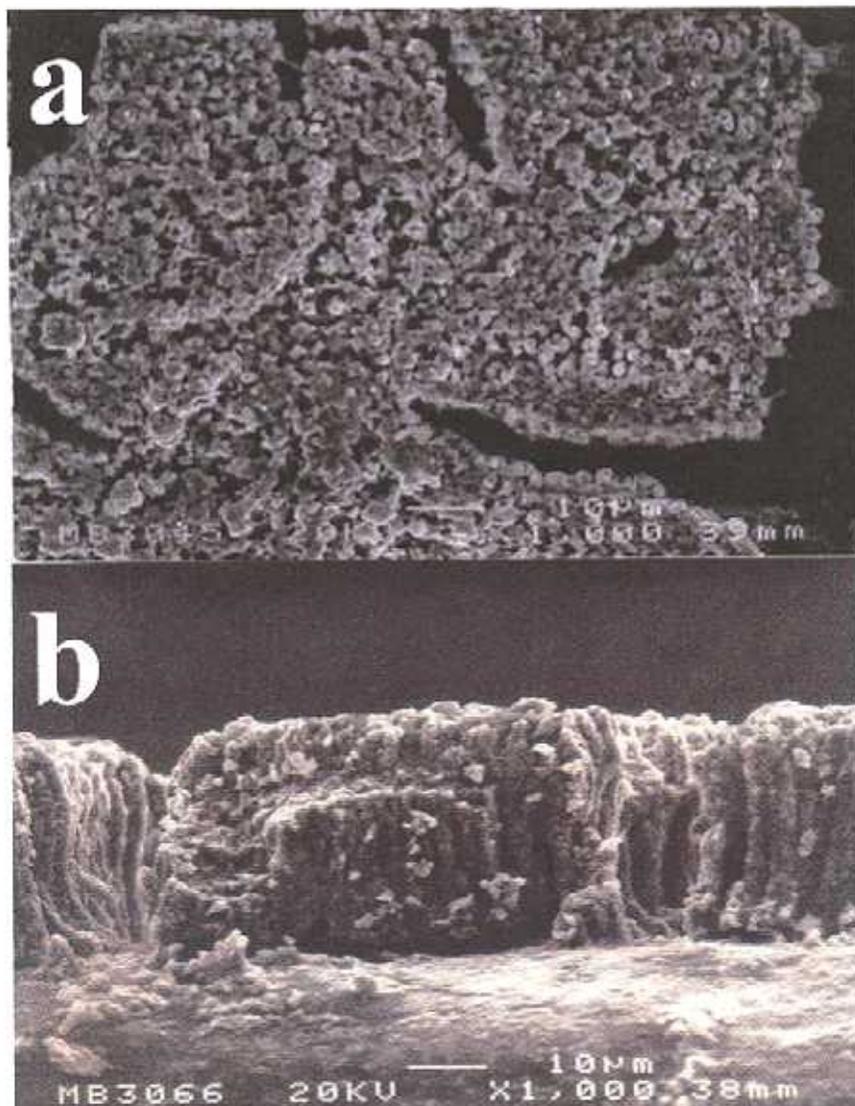
- a) distintas reacciones que tienen lugar a lo largo del proceso de formación (en algunos casos con desprendimiento de gases) y
- b) la sinterización y aglomeración de las partículas producida a alta temperatura.

Estas grietas también pueden observarse en la vista lateral de la película (figura 3.11b). El grosor de la película se establece en todos los casos entre 25 y 30  $\mu\text{m}$ , mayor que el observado antes del tratamiento térmico. Este incremento sugiere que se produce una sinterización y aglomeración de las partículas a alta temperatura. Puede observarse, especialmente en la figura 3.11b que la fase superconductora final, en contraste con la

película precursora, muestra una morfología única y uniforme constituida por agregados de columnas policristalinas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ .

El incremento de peso que se observa en las películas tras el tratamiento térmico fue de  $\approx 15 \text{ mg/cm}^2$ . Por tanto, considerando que el grosor de la película tras el tratamiento térmico es de  $\approx 30 \mu\text{m}$ , se puede estimar una densidad práctica de  $\approx 5 \text{ g/cm}^3$ . Éste valor, se encuentra por debajo del valor de la densidad teórica cristalográfica  $\approx 7 \text{ g/cm}^3$  para este material, indicando también un recubrimiento parcial, figura 3.11a.

La adherencia de estas películas al sustrato no es muy buena y hay que tratar las películas con un cierto cuidado dado su comportamiento pulverulento.

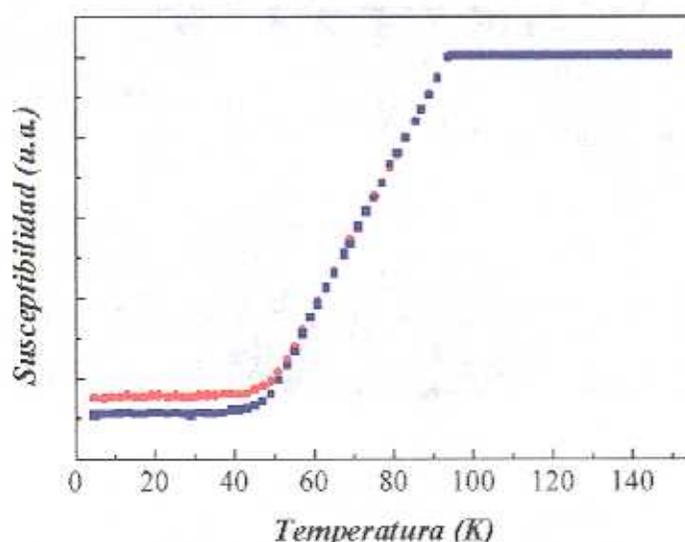


**Figura 3.11** *Micrografías de SEM de películas superconductoras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{Ag}$  vista. a) azimutal y b) lateral.*

Se realizaron diversos intentos de crecer la fase 124 de la familia ybacuo sobre plata; sin embargo, en todos los casos ensayados, se ha obtenido la fase 123 y  $\text{CuO}$ , como impureza.

### 3.5 Propiedades Superconductoras

La temperatura de la transición superconductoras de las películas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , así obtenidas, se determinó midiendo la susceptibilidad magnética en corriente alterna. En la figura 3.12 se recoge un ejemplo representativo y en ella se observa una temperatura crítica ( $T_{\text{onset}}$ ) de  $\approx 92$  K. Si se realiza la derivada de esta curva, sólo se observa un máximo ancho, indicativo de que en la muestra hay únicamente una fase. No obstante, la anchura de la curva descendiente sugiere una cierta heterogeneidad en la estequiometría del oxígeno de los distintos granos. Además, no se observan apenas diferencias cuando el enfriamiento se realiza con campo respecto a cuando se realiza sin él. Sin embargo, a pesar de que todas las películas presentaban esta temperatura crítica se encontraban importantes diferencias cuando se realizaba las medidas de densidad de corriente crítica. Los valores de esta magnitud fueron determinados a partir de medidas de histeresis de la magnetización frente al campo utilizando el modelo de Bean según se recoge en el apéndice I (técnicas experimentales).

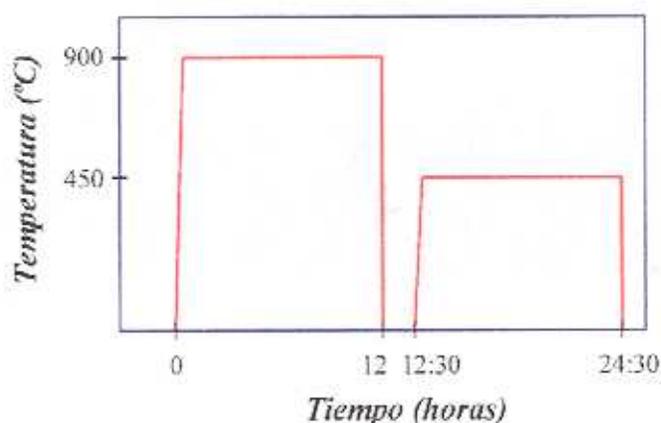


**Figura 3.12** Medidas de susceptibilidad magnética frente a la temperatura para una película de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{Ag}$ ,  $T_c = 92$  K. Enfriamiento ■ a campo cero (ZFC) ● con campo (FC).

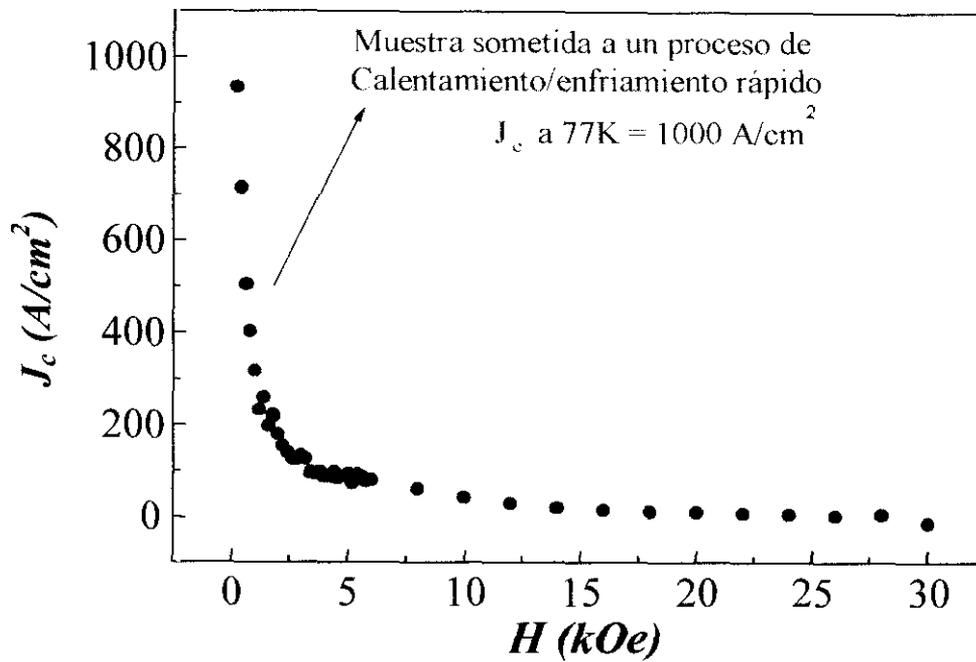
Dada la variabilidad obtenida en los datos de cálculo de corrientes críticas se determinó realizar un estudio de la influencia que el proceso de calentamiento tiene en las mismas. Para ello, se realizaron distintos tipos de tratamientos térmicos a distintas velocidades de calentamiento y enfriamiento.

Cuando las películas fueron sometidas a un proceso de calentamiento/enfriamiento rápido (ver figura 3.13) los valores de  $J_c$  eran del orden de 400-1000 A/cm<sup>2</sup> a campo cero y 77 K (figura 3.14a). Estos valores podrían ser considerados satisfactorios si se tiene en cuenta el amplio abanico de valores de  $J_c$  que se pueden encontrar en la bibliografía de películas superconductoras obtenidas mediante electrodeposición (tabla 3.VII). Cuando se aplica un campo exterior de 500 Oe este valor se reduce a la mitad y a 1 T el valor de  $J_c$  es prácticamente cero. Esta drástica caída se debe a que al aumentar el campo se empiezan a observar los efectos de las fronteras de grano.

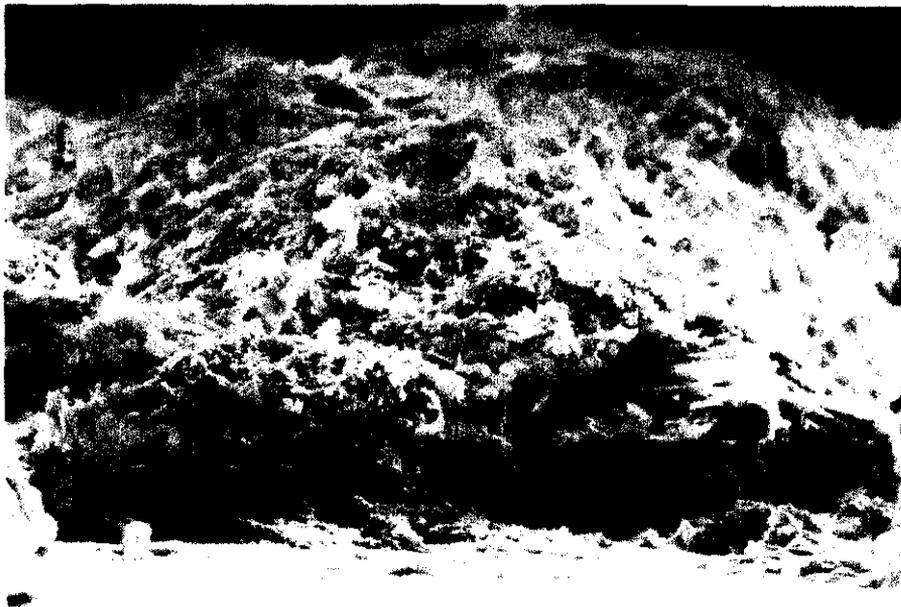
Una vista lateral de una película de ybacuo tras un proceso de calentamiento/enfriamiento rápido se recoge en la figura 3.15. Como se observa no se obtiene el crecimiento columnar que se observaba en el figura 3.11b, (calentamiento/enfriamiento lento). En su lugar se observa que la película esta constituida por un apilamiento de capas. Además, se aprecia la formación de oquedades debido a que debe existir una presión lateral (equivalente a la que se muestra en la figura 3.16) que da lugar a un abombamiento en ciertas partes de la película.



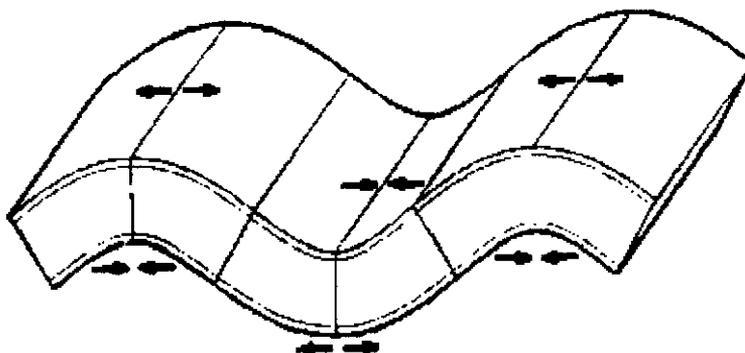
**Figura 3.13** Esquema de un proceso tipo de calentamiento/enfriamiento rápido.



**Figura 3.14** Valores de corrientes críticas en función del campo magnético para muestras sometidas a un proceso de calentamiento/enfriamiento rápido. Medida realizada a 77 K y con enfriamiento a campo cero

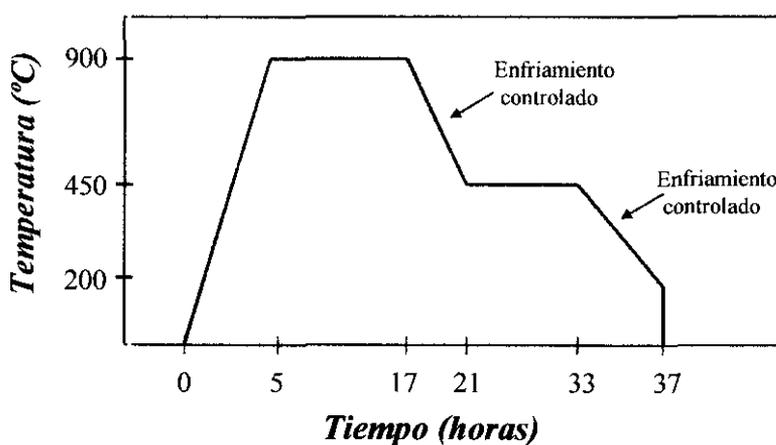


**Figura 3.15** Micrografía de SEM correspondiente a una película de ybacuo obtenida tras un proceso de calentamiento-enfriamiento rápido, compárese con la figura 3.11.

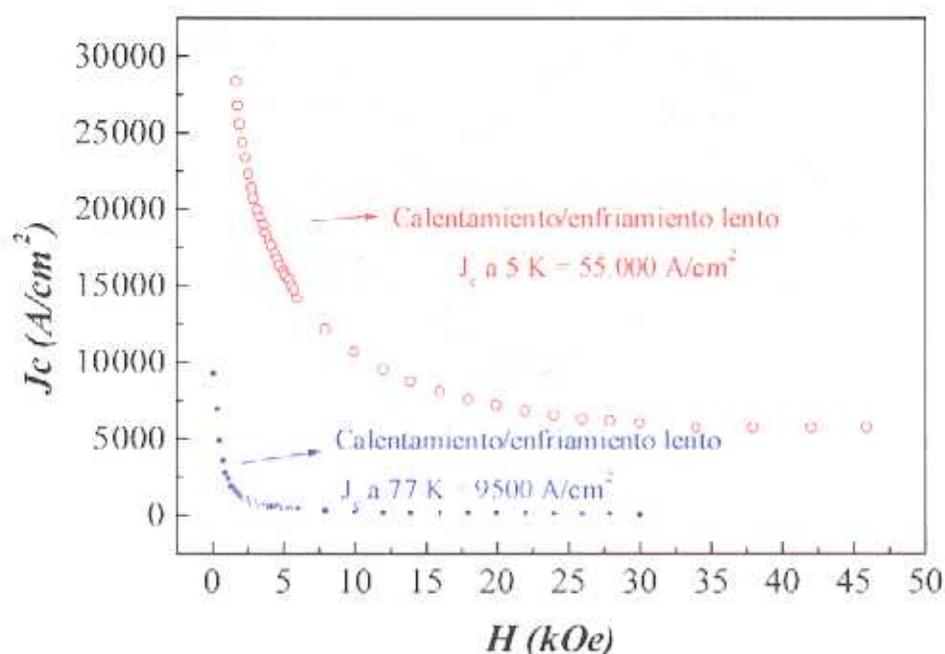


**Figura 3.16** Tensiones que generan la formación de oquedades en las películas.

Sin embargo, cuando el calentamiento/enfriamiento se realiza de forma lenta (figura 3.17) la corriente crítica alcanza valores más altos (figura 3.18). El valor máximo de corriente crítica a campo cero y a 77 K (figura 3.18a) que se ha observado en éste estudio fue de  $\approx 9\,500\text{ A/cm}^2$ . Sin embargo, como en el caso anterior, éste valor disminuye de forma marcada cuando se aplica un campo magnética externo, reduciéndose casi a la mitad cuando el campo es de 500 Oe. Cuando medimos esta muestra a 5 K (figura 3.18b) los valores de corriente crítica a campo cero obtenidos son de  $\approx 55.000\text{ A/cm}^2$  y se observa una disminución a un quinto de su valor inicial cuando se aplica un campo magnético de 1 T.



**Figura 3.17** Esquema de un proceso tipo de calentamiento/enfriamiento lento.



**Figura 3.18** Valores de corrientes críticas obtenidos cuando es sometido a un proceso de calentamiento/enfriamiento lento.  $\circ$  5 K y  $\blacksquare$  77 K. En ambos casos con enfriamiento a campo cero.

Es importante destacar que nuestros resultados de corriente crítica a campo cero son de hecho algo mejores que los que se recogen en la literatura para película superconductoras de  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  obtenidas mediante electrodeposición, tabla 3.VII.

**Tabla 3.VII** Comparativa de las propiedades superconductoras de películas de  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  obtenidas mediante electrodeposición.

$T_c$ (K)	$J_c$ ( $A/cm^2$ )	$T^\circ$ de medida (K)	Ref.
92	51	77	29
92	2 908	4,2	20
91	4 000	--	30
91	5 160	--	31
82	6 600	--	32
92	400	77	33
92	9 500	77	34
92	11 500	77	35

*Este trabajo*

### 3.5.1 Mejora de las propiedades superconductoras

Los valores de corrientes críticas pueden ser mejorados si se realiza una redeposición. El proceso consiste, básicamente, en repetir el proceso electrodeposición/tratamiento térmico posterior sobre la película  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{Ag}$  obtenida previamente en la electrodeposición/tratamiento térmico anterior (por lo tanto, el proceso se convierte en reiterativo).

En todos los casos, los valores de temperatura crítica fueron determinados mediante medidas de susceptibilidad en corriente alterna obteniéndose valores de  $T_c$  en torno a 92 K. En la figura 3.19 se recogen los ciclos de histéresis magnetización vs. campo para estas películas y los valores de corriente críticas extraídos a partir de las medidas anteriores se recogen en la figura 3.20.

Los resultados reunidos tras este estudio se recogen en la tabla 3.IX, donde se puede observar que tras la segunda deposición la corriente crítica de la película aumenta hasta alcanzar valores del orden de  $\approx 11.500 \text{ A/cm}^2$ . Éste valor es equivalente a los obtenidos por otros métodos más costosos como por ejemplo, deposición catódica de radio frecuencias<sup>36</sup>, si bien, todavía es interior a otros del tipo: deposición en fase vapor de compuestos organometálicos<sup>37</sup> y ablación láser<sup>38</sup>. El estudio morfológico mediante SEM de las películas obtenidas tras los diferentes procesos de redeposición permite comprender las curvas de la mejora en las propiedades superconductoras. Así, el aumento en la corriente crítica es debido a que en la segunda deposición se rellenan las grietas generadas en el calentamiento térmico de la deposición anterior. Esto genera un mejor recubrimiento del sustrato y, como consecuencia, una mejora en la conectividad entre granos (compárense las figuras 3.11a y 3.21a, primera y segunda deposición, respectivamente). No obstante, como se observa en la vista lateral de la película el grosor de la misma también aumenta (*vid.* figuras 3.11b y 3.21b, primera y segunda deposición, respectivamente), esto es debido a que el ybacuo es un material conductor. Por tanto, *el crecimiento de la nueva deposición no solo se lleva a cabo en los poros, sino también, sobre la película ya existente*. Por ese motivo, cuando se realiza una tercera redeposición la corriente crítica disminuye (tabla 3.IX), pese a que su recubrimiento mejora sustancialmente con respecto a las dos deposiciones anteriores (figuras 3.21c y d), ya que

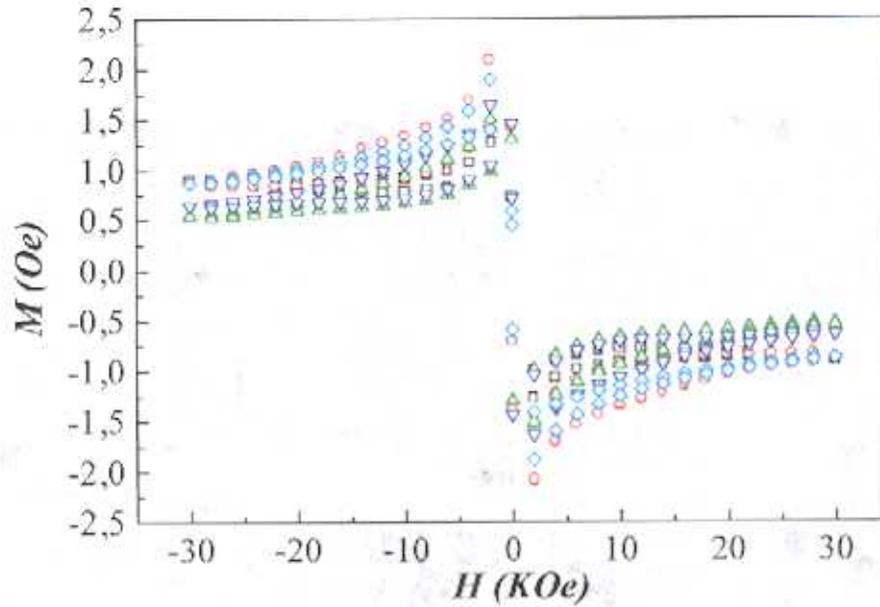
$J_c$  es fuertemente dependiente del grosor. Resultados similares se obtienen cuando se realiza una cuarta redeposición (figura 3.21e y f).

Estos valores de corriente crítica pueden ser aun mejorados de forma mecánica, es decir, aplicando presión ( $\approx 15$  Kbar)<sup>23,29</sup>. Este procedimiento mejora la calidad del depósito, porque elimina la porosidad del mismo. En nuestro caso, se ha llevado a cabo tras la cuarta redeposición. Los valores de corrientes críticas obtenidos en estos casos son de 9 390 *versus* 8 903 A/cm<sup>2</sup> (vid. Tabla 3.IX). Sin embargo, estos valores son inferiores a los que cabría esperar si solo se tiene en cuenta la disminución del grosor de la película y el aumento de la compactación. Esto es debido a que se produce una destrucción de las columnas que conformaban las películas obtenidas sin presión generándose una cierta desorientación de las partículas que constituyen la película (figura 3.22b); no obstante, se mejora en gran medida la calidad del depósito, ya que estas películas presentan brillo y son planas (figura 3.22a), a diferencia de la porosidad que se observaba en las que no se aplica presión. Es importante mencionar, que la densidad de las películas tras la compresión de las mismas es de 6.98 g/cm<sup>3</sup>, muy próxima a la teórica cristalográfica para el ybaco. Así mismo, se puede observar en la tabla 3.VIII que el área del electrodo aumenta, debido lógicamente a la expansión que sufre el sustrato cuando se le aplica la presión, ya que esta es uniaxial.

**Tabla 3.IX** Parámetros de las películas redepositadas.

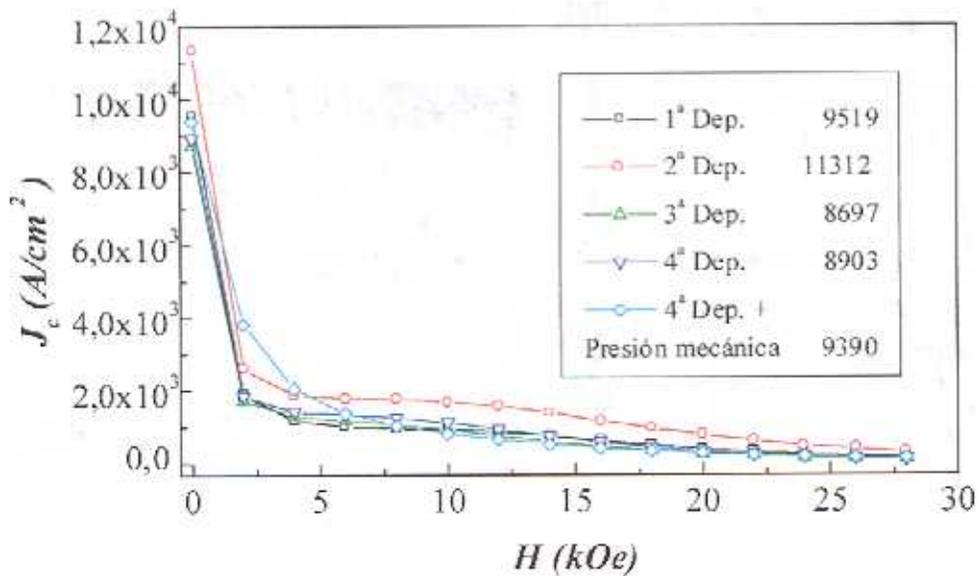
<i>Nº</i> <i>Deposición</i>	<i>Peso final</i> (g)	<i>Área total</i> (cm <sup>2</sup> )	$\Delta$ <i>Peso</i> <sup>*</sup> (g/cm <sup>2</sup> )	<i>Grosor</i> ( $\mu$ m)	<i>Densidad</i> (g/cm <sup>3</sup> )	<i>T<sub>c</sub></i> (K)	<i>J<sub>c</sub> a Z.F.</i> (A/cm <sup>2</sup> )
1 <sup>a</sup>	0.0346	0.475	0.015	30	5	92	9 519
2 <sup>a</sup>	0.0402	0.475	0.0267	50	5.34	92	<u>11 312</u>
3 <sup>a</sup>	0.0452	0.475	0.0373	60	6.22	92	8 697
4 <sup>a</sup>	0.0500	0.475	0.0474	70	6.77	92	8 903
4 <sup>a</sup> + Presión mecánica	0.0500	0.565	0.0398	28.5	6.98	92	9 390

\* Peso inicial de la película de plata = 0.0275 g.



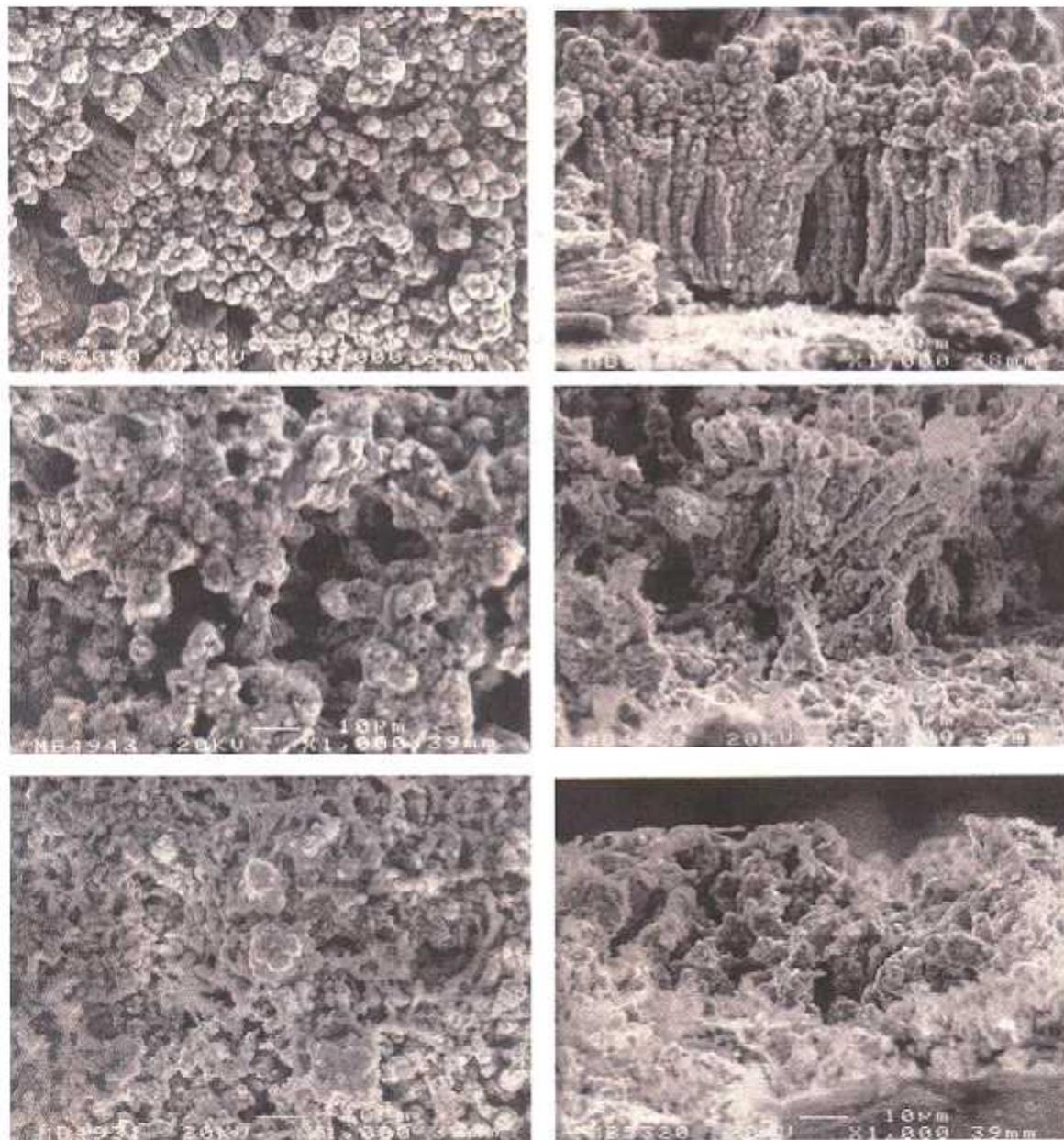
**Figura 3.19** Ciclos de histeresis magnetización vs. campo correspondientes a las cuatro redeposiciones.

Marcas identificativas:  $\square$  primera deposición  $\circ$  segunda deposición  $\triangle$  tercera deposición  $\nabla$  cuarta deposición y  $\diamond$  cuarta deposición más presión mecánica

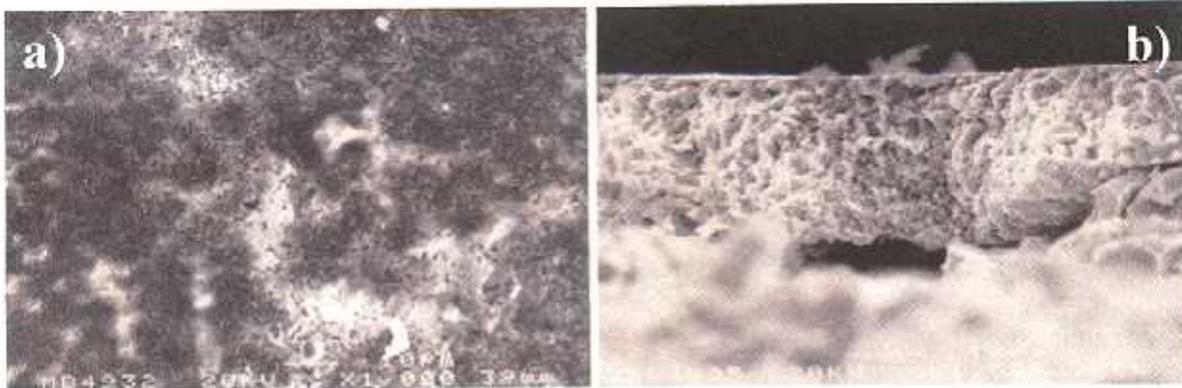


**Figura 3.20** Valores de corrientes críticas obtenidos en redeposiciones sucesivas.

Marcas identificativas:  $\square$  primera deposición  $\circ$  segunda deposición  $\triangle$  tercera deposición  $\nabla$  cuarta deposición y  $\diamond$  cuarta deposición más presión mecánica



**Figura 3.21** Micrografías de SEM de películas superconductoras de  $YBa_2Cu_3O_{7-x}/Ag$  obtenidas mediante redeposición. a) y b) corresponden a la primera deposición/tratamiento térmico, c) y d) segundo, e) y f) tercero y g) y h) cuarto. En todos los casos se representan las vistas lateral y azimutal, respectivamente.



**Figura 3.22** Micrografías de SEM de una película superconductora de  $YBa_2Cu_3O_{7-x}/Ag$  correspondiente a una cuarta redeposición/tratamiento térmico posterior más presión mecánica, vista a) azimutal y b) lateral.

Una vez más, la influencia del campo magnético externo en estas películas manifiesta un efecto deletéreo como se puede observar en las caídas de corriente crítica frente al campo magnético, figura 3.20. Cuando se aplica a las películas un campo magnético de 2 Teslas la corriente crítica disminuye en un orden de magnitud. Sin embargo, pese a esta drástica disminución inicial la corriente crítica no es cero ni cuando el campo magnético externo aplicado es de 25 T (figura 3.20).

### 3.6 Conclusiones

El estudio detallado del proceso de obtención de películas superconductoras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  mediante electrodeposición y posterior tratamiento térmico permite concluir que:

- ↪ Las películas precursoras están constituidas por  $\text{Cu}_2\text{O}$ , Cu, ytrio metal y carbonato de bario.
- ↪ La formación de la fase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  tiene lugar entre 700-750 °C.
- ↪ Se detecta un crecimiento en forma de agregados de columnas en películas obtenidas tras un enfriamiento/calentamiento lento.
- ↪ Las películas presentan una  $T_c \approx 92$  K.
- ↪ Cuando se realiza un proceso de calentamiento/enfriamiento lento se obtienen mejores resultados de  $J_c$ , que cuando el proceso se realiza de forma rápida, llegándose, en este caso, a alcanzar valores de  $\approx 9\,500$  A/cm<sup>2</sup>, a 77 K y campo cero.
- ↪ Los ciclos de electrodeposición/oxidación mejoran las corrientes críticas en el ybacuo. Sin embargo, después de un tercer ciclo, y dado el aumento del grosor, la  $J_c$  disminuye.
- ↪ El máximo valor de corriente crítica se obtiene tras una segunda redeposición  $J_c \approx 11\,500$  A/cm<sup>2</sup>. Éste valor es algo mejor que los observados previamente en la literatura.

- ↳ El efecto de la presión mecánica (~15 KBar) sobre este material aumenta su  $J_c$ . Sin embargo, este incremento es menor sólo moderado (9 390 *versus* 8 903 A/cm<sup>2</sup>, ≈5%), debido muy probablemente a que se produce un cierto desalineamiento entre los granos.

### 3.7 Referencias

1. M.K., Wu, J.R., Ashburn, C.J., Torng, P.H., Hor, R.L., Meng, L., Gao, Z.J., Huang, Y.Q., Wang, y C.W., Chu, Phys. Rev. Lett., 58, 908, (1987).
2. M.A., Alario, y J.L. Vicent, "Superconductividad", Eudema Universidad, Madrid, (1991).
3. J.D. Jorgensen, B.W. Veal, A.P. Paulikas, J. Nowicki, G.W. Crabtree, H. Claus y W.K. Kwok, Phys. Rev. B: Condens. Matter, 41, 1863 (1990).
4. H. Casalta, P. Schleger, P. Harris, B. Lebech, N.H. Yersen, R. Liang, P. Dosanjh y W.N. Hardy, Physica C, 258, 321 (1996).
5. R.J. Cava, A.W. Hewat, E.A. Hewart, B. Batlog, M. Marezio, K.M. Rabe, J.J. Krajewski, W.F. Peck, Jr y L.W. Rupp, Jr., Physica C, 165, 419 (1990).
6. J. Karpinski, S. Rusiecki, B. Bucher, E. Kaldis y E. Jilek, J. Less Common Met., 164, 3 (1990)
7. M. François, A. Junod, K. Yvon, A.W. Hewat, J.J. Capponi, P. Strobel, M. Marezio y P. Fischer, Solid State Commun., 66, 1117 (1988).
8. J.D. Jorgensen, S. Pei, P. Lightfoot, D.G. Hinks, B.W. Veal, B. Dabrowski, A.P. Paulikas y R. Kleb, Physica C, 171, 93 (1990).
9. H.A. Ludwig, W.H. Fietz y H. Wühl, Physica C, 197, 113 (1992).
10. N.H. Yersen, B. Lebech y H.F. Poulsen, Physica C, 172, 349 (1990)
11. T. Graf, G. Triscone y J. Muller, J. Less Common Met., 159, 349 (1990).
12. P. Karen, O. Braaten, H. Fjellvåg y A. Kjekshus, AMSAHTS'90 (NASA Conf. Publ. 3100), p. 117, (1990).
13. W. Wong-Ng, L. Cook, Adv. Ceram. Mater., 2, 624 (1987).
14. S.B. Abolmaali y J.B. Talbot, J. Electrochem. Soc., 140, 443, (1993).
15. K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley & Sons, New York, 4th. Ed., (1986).
16. R.C. Weast, M.J. Astle, y W.H. Beyer: "Handbook of Chemistry and Physics", 67th Edition, (1986-1987).
17. N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley "Introduction of Infrared & Raman Spectroscopy", Academic Press 3th. Ed. (1990).

18. D. Lin-Vien, N. B. Colthup, W. G. Fateley, y J. G. Grasselli, "The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules", Academic Press, INC., (1991).
19. C. Duval, "Inorganic Thermogravimetric Analysis", Elsevier Publishing Company, (1953).
20. S. Ondoño-Castillo, A. Fuentes, F. Pérez, P. Gómez-Romero y N. Casañ-Pastor, *Chem. Mater.* 7, 771 (1995).
21. R.G. Copperthwaite, P.R. Davies, M.A. Morris, M.W. Roberts y R.A. Ryder, *Catal. Lett.* 1, 11 (1988).
22. J. Bard, "Electrochemical methods: Fundamentals and applications", (1980).
23. S. Ondoño-Castillo, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Barcelona y CSIC, (1996).
24. P. Delahay y C.W. Tobias, "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering" Vol.5, Interscience publishers, (1966).
25. Aveyard "Solid/Liquid Dispersions" Cap. 5, Academic Press (1987).
26. P. Barboux "Chemistry of Superconductor Materials" Cap. 7, Noyes Publications (1992).
27. M.A.G. Arya y J.P. Attfield, *Ang. Chem. Int. Ed. Engl.*, 32, 1454 (1993).
28. J. Sesták, J. Kamarad, P. Holba, *Thermochim. Acta*, 174, 99 (1991).
29. S. Ondoño-Castillo, y N. Casañ-Pastor, *Physica C*, 276, 251, (1997).
30. R. N. Bhattacharya, R. Noufi, L. L. Roybal, y R. K. Ahrenkiel, *J. Electrochem. Soc.*, 138, 1643, (1991).
31. R. N. Bhattacharya, P. A. Parilla, R. Noufi, P. Arendt y N. Elliott, *J. Electrochem. Soc.* 139, 67, (1992).
32. P. Régnier, S. Poissonnet, G. Villars, y C. Louchet, *Physica C*, 282-287, 2575, (1997).
33. M.S. Martín-González, J. García-Jaca, E. Morán, M.Á. Alario-Franco, *J. Mater. Chem.* 9, 137, (1999).
34. M.S. Martín-González, J. García-Jaca, E. Morán, M.Á. Alario-Franco, *J. Mater. Chem.* 9, 1293, (1999).
35. M.S. Martín-González, E. Morán, R. Sáez-Puche, M.Á. Alario-Franco, (Proceedings of the Materials Research Society –MRS-, Boston, Massachusetts, USA 1998, Ed.

S.M. Kauzlarich, E.M. McCarron III, A.W. Sleight, H-C. Zur Loye) 547, 287, (1999).

36. N. Otake, H. Matsumoto, T. Asai-Kato, Japan. J. of Appl. Phys.: Part 1: regular papers short notes and review papers, 36, 7162 (1997).

37. A. Abrutis, J.P. Senateur, F. Weiss, V. Kubilius, V. Bigelyte, Z. Saltyte, B. Vengalis, A. Jukna, Sup. Sci. and Techn., 10, 959 (1997).

38. B.L. Low, S.Y. Xu, C.K. Ong, X.B. Wang, Z.X. Shen, Sup. Sci. and Techn., 10, 41 (1997).

# 4

*Síntesis de fases del sistema*  
***Bi-Sr-Ca-Cu-O***

---

## Síntesis de fases en el sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O.

Así como la sustitución de lantano por ytrio en el compuesto  $\text{La}_{1.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CuO}_4$  llevó al descubrimiento de un nuevo superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , el intento de sustitución de La por Bi sobre el mismo material, también llevó al descubrimiento de nuevos superconductores: la familia Bi-Sr-Cu-O<sup>1,2</sup>. Ello dio lugar a lo que posteriormente resultó ser el primer miembro de la familia de superconductores de fórmula general  $(\text{BiO})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ , (para  $n=1, 2, 3$ ), figura 4.1. Si tenemos en cuenta su capacidad para formar soluciones sólidas, puede expresarse como  $\text{Bi}_{2+x+y}\text{Sr}_{2-x-z}\text{Ca}_{n-1-y+z}\text{Cu}_n\text{O}_{4+2n+d}$ . Los parámetros reticulares de estas fases se recogen en la tabla 4.1.

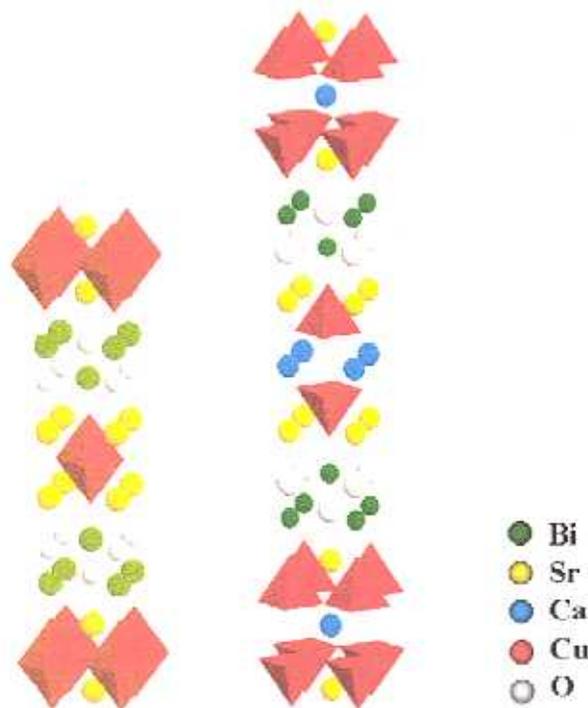


Figura 4.1 Estructuras cristalinas de las fases  $(\text{BiO})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$  ( $n=1, 2$ )

**Tabla 4.1** Grupos Espaciales y parámetros reticulares de la familia superconductora  $(\text{BiO})_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2}$ , ( $n=1, 2, 3$ ).

<i>n</i>	$T_c$ (K)	Grupo Espacial	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	Ref.
1	≈10	Amaa	3.79	3.80	24.62	<sup>3</sup>
2	≈80	Amaa	3.79	3.80	30.89	<sup>3</sup>
2	≈80	Fmmm	3.83	3.84	30.89	<sup>4</sup>
3	≈110	I4/mmm	3.81	3.82	37.00	<sup>5</sup>

Estos compuestos presentan una estructura en capas paralelas al plano cristalográfico a-b y que consiste en una estructura próxima al tipo cloruro sódico, bicapas BiO que alternan con otras tipo perovskita  $\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_x$ . Los miembros  $n=2$  y  $n=3$  de la serie homóloga se pueden describir como una doble capa BiO alternando con unidades de  $\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_6$  y  $\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ , respectivamente. Las fases  $n=1$  ó 2201,  $n=2$  ó 2212 y  $n=3$  ó 2223 se caracterizan pues por tener una, dos y tres capas  $\text{CuO}_2$ , respectivamente.

Debido a esta estructura en capas tan pronunciada y en la secuencia superconductor/aislante/superconductor, estos materiales exhiben anisotropía en sus propiedades. Además, la  $T_c$  del 2212 puede variar entre 50 y 94 K dependiendo de su composición química y su concentración de oxígeno<sup>6-8</sup>.

La complicación para obtener esta fase  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  es aún superior al caso anterior del ybaco, ya que en la disolución hay cuatro cationes distintos y la variación en la concentración de uno de ellos varía la concentración sobre el electrodo de todos los demás. La composición ideal  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  corresponde al superconductor que, con una  $T_c$  de aproximadamente 80 K, correspondería al término  $n=2$  de la familia.

### Condiciones Experimentales

El óxido  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  se sintetizó partiendo de un electrolito que contenía los cationes  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  y  $\text{Cu}^{2+}$  en las concentraciones 20 mM  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 20 mM  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , 13 mM  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y 15 mM  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  en DMSO. Todos los reactivos utilizados tenían una pureza superior al 99% (ALDRICH o FLUKA) y fueron utilizados sin una purificación posterior.

En esta ocasión no se pudieron utilizar las concentraciones deducidas a partir de las gráficas 2.19 como base para la deposición de la fase  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ , porque los recubrimientos obtenidos mediante una cronopotenciometría normal no eran del todo satisfactorios. Por tanto, en ésta ocasión se tuvo que variar la técnica cronoamperométrica utilizada y se seleccionó una *cronoamperometría pulsada*.

La principal diferencia con la anterior consiste en que, en este caso, en vez de utilizar un potencial constante de trabajo, se aplica un potencial pulsado desde un valor inicial  $E_i$  hasta uno final  $E_f$  durante un tiempo que marca la anchura del pulso generándose una onda cuadrada.

La respuesta, al igual que en el caso anterior, es la evolución de la corriente frente al tiempo. La ventaja de ésta técnica reside en que facilita los cambios estructurales de la película haciendo que la evolución del hidrógeno sea menos competitiva en el fenómeno de electrodeposición. Normalmente, se obtienen películas más adherentes, sin agujeros y menos rugosas, pero el espesor de la lámina es menor con el mismo tiempo total de depósito, al poder oxidarse parte de la película durante el proceso.

Por tanto, las concentraciones óptimas de los cationes en disolución se tuvieron que precisar de nuevo, partiendo inicialmente de los datos obtenidos en las gráficas 2.19, mediante un proceso de prueba-error analizando las concentraciones relativas mediante EDS.

La deposición se realizó mediante una cronoamperometría pulsada que alterna un pulso de 10 s a  $-3.5$  V (vs. Ag/AgCl) y otro de 10 s al potencial de circuito abierto durante un total de 80 ciclos. La intensidad media consumida en cada ciclo es de  $-40$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  a  $-3.5$  V y  $10.5$   $\text{mA}/\text{cm}^2$  al potencial de circuito abierto (Tabla 4.II). Este último valor tiende a cero con el número de ciclos. Por ejemplo, en el ciclo número 30 el valor es de  $0.3$   $\text{mA}/\text{cm}^2$ .

**Tabla 4.II** Condiciones de Síntesis para la fase  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$

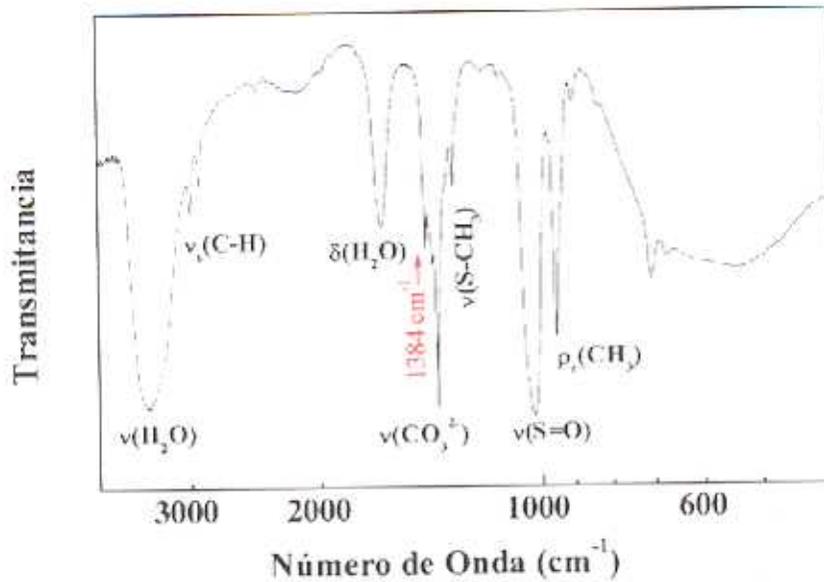
<i>Disolvente</i>	<i>Composición del Baño (mM)</i>	<i>Condiciones de Deposición (vs. Ag/AgCl)</i>	<i>Densidad de Corriente Media</i>
DMSO + <1% H <sub>2</sub> O	Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O=20 Sr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> = 20 Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·4H <sub>2</sub> O=13 Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O=15	Cronoamperometría pulsada E= $-3.5$ V/10 s + p.c.a*/10 s 80 ciclos. T=25 °C	$\approx -40$ $\text{mA}/\text{cm}^2$ a $-3.5$ V $\approx 10.5$ $\text{mA}/\text{cm}^2$ a p.c.a

\*p.c.a = potencial a circuito abierto

### **Caracterización de la película precursora.**

Como en el caso anterior la caracterización de la película precursora fue realizada mediante cinco técnicas diferentes: difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja, microscopía electrónica de barrido, EDS y análisis termogravimétrico. En éste caso, no pudo ser identificada ninguna fase mediante difracción de rayos X, pese a que en el caso del ybacuo las fases Cu y Cu<sub>2</sub>O estaban presentes. Esto pone de manifiesto que el diferente proceso de síntesis (cronoamperometría pulsada, en éste caso) a la par que produce una mayor compacidad y recubrimiento del depósito también provoca la amorfización de la muestra a los rayos X.

Varias películas recién extraídas de la célula electroquímica se mezclaron con KBr y, posteriormente, se empastillaron y se realizaron medidas de espectroscopía infrarroja. En la figura 4.2 se muestra un ejemplo de los espectros obtenidos. Cabe destacar su similitud con los correspondientes a la película precursora de YBC, figura 3.2. Estos presentan unas bandas de absorción que corresponden con agua, carbonato y dimetilsulfóxido. Las bandas correspondientes con el disolvente se observan a 3002 y 2915 cm<sup>-1</sup> la de  $\nu_s(\text{C-H})$ ,  $\nu_s(\text{S-CH}_3)$  aparece a 1316 cm<sup>-1</sup>, a 1023 cm<sup>-1</sup> la correspondiente a  $\nu(\text{SO})$  y 950 cm<sup>-1</sup> para  $\rho_r(\text{CH}_3)$ . El agua muestra máximos de absorción a 3400 cm<sup>-1</sup> ( $\nu(\text{H}_2\text{O})$ ) y 1651 cm<sup>-1</sup> ( $\delta(\text{H}_2\text{O})$ ). La banda correspondiente al carbonato,  $\nu(\text{CO}_3^{2-})$ , en nuestro caso, es ancha y se encuentra centrada a 1405 cm<sup>-1</sup>. Como en el caso anterior, la presencia de los carbonatos puede ser atribuida a la contaminación con CO<sub>2</sub> durante la preparación de las películas o su manipulación posterior (ecuación 3.5). Así mismo, se denota la presencia de la banda centrada a 1384 cm<sup>-1</sup>, que se encuentra también presente en los espectros infrarrojos de todas las películas precursoras, y que ha sido asignada (*vid.* capítulo 3, pág. 81-82) a la vibración de tensión  $\nu(\text{S-O})$  de la fase (CH<sub>3</sub>)SO<sub>2</sub> que se observa solapada con la banda  $\nu(\text{CO}_3^{2-})$  cuando la concentración de carbonato en la muestra es alta. Se propone que esta especie se forma por la descomposición parcial del DMSO durante el proceso de electrodeposición. Debido a que la intensidad que presenta la banda de absorción correspondiente al agua enmascara las posibles bandas agudas entre 3500-3700 cm<sup>-1</sup> correspondientes a los grupos hidroxilo, en éste caso, tampoco puede concluirse de manera definitiva sobre la presencia o ausencia de éstos en nuestra película precursora.



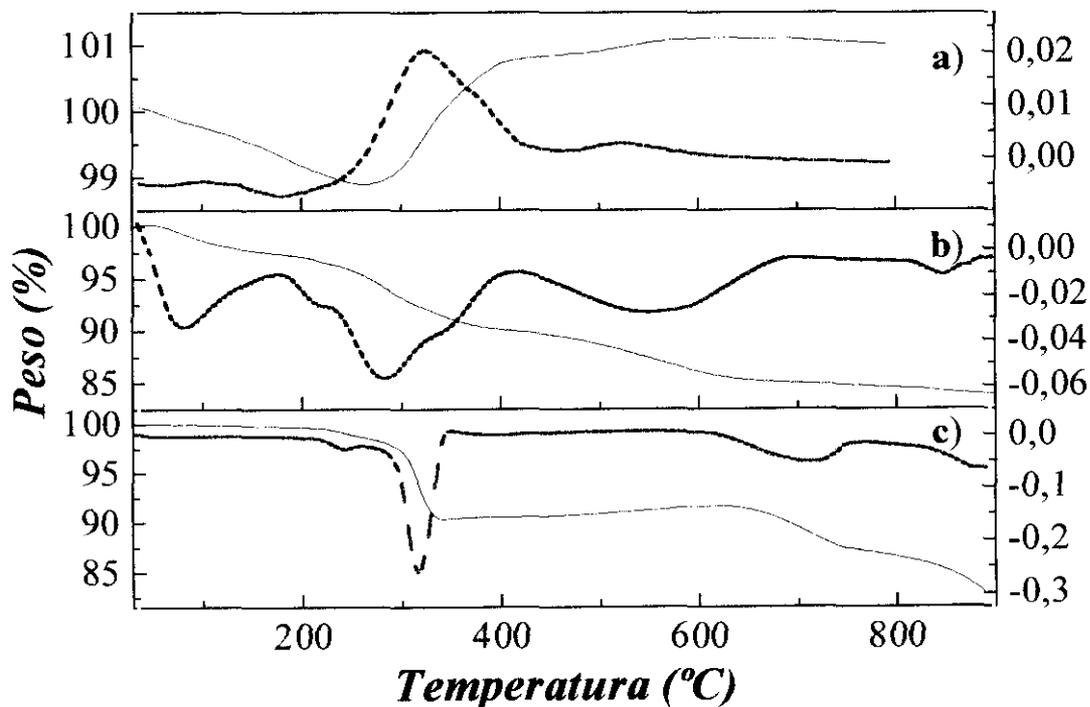
**Figura 4.2** Espectro de infrarrojo de correspondiente a las películas precursoras de Bi:Sr:Ca:Cu. Bandas que aparecen:  $3564\text{ cm}^{-1}$  asignada a  $\nu(\text{H}_2\text{O})$ ;  $3008$  y  $2917\text{ cm}^{-1}$ , (C-H),  $1651\text{ cm}^{-1}$  ( $\delta(\text{H}_2\text{O})$ );  $1455\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{CO}_3^{2-})$ ;  $1317\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{S-CH}_3)$ ;  $1022\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(\text{S=O})$  y  $953\text{ cm}^{-1}$ ,  $\rho(\text{CH}_3)$ .

En la figura 4.3 se observa una micrografía correspondiente a una vista lateral de una película precursora que contiene Bi:Sr:Ca:Cu en proporción estequiométrica 2:2:1:2. Esta película es aislante, porque se carga con la sola presencia del haz de electrones. El recubrimiento de esta película es aceptable y presenta un grosor de  $\approx 15\ \mu\text{m}$ .



**Figura 4.3** Micrografía correspondiente a una vista lateral de una película precursora de Bi:Sr:Ca:Cu sobre Ag.

El estudio de la evolución de las películas precursoras durante el tratamiento térmico se lleva a cabo mediante un análisis termogravimétrico de las mismas en aire (figura 4.4a), donde destacan 3 procesos. El primero es debido a una pérdida de peso continua de  $\approx 1\%$  que va desde temperatura ambiente hasta  $\approx 270\text{ }^\circ\text{C}$ . Éste proceso no puede ser asignado a una reacción específica sino al desplazamiento de la línea base del propio equipo y a la liberación de especies adsorbidas ( $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{CO}_2$  principalmente). El segundo proceso tiene lugar en las inmediaciones de  $320\text{ }^\circ\text{C}$  y corresponde con una ganancia de peso de  $\approx 2\%$ , se propone que esta ganancia es debida a la oxidación de la película. En el tercero se observa una pequeña pérdida de peso en las inmediaciones de  $460\text{ }^\circ\text{C}$  y corresponde con una disminución de la pendiente que genera la ganancia anterior. La dificultad en la asignación de éstos procesos es inherente a la variedad de metales presentes en la mezcla depositada. Por tanto, se estudió la evolución de mezclas más simples de estos metales para poder asociar estos procesos termogravimétricos a reacciones concretas.



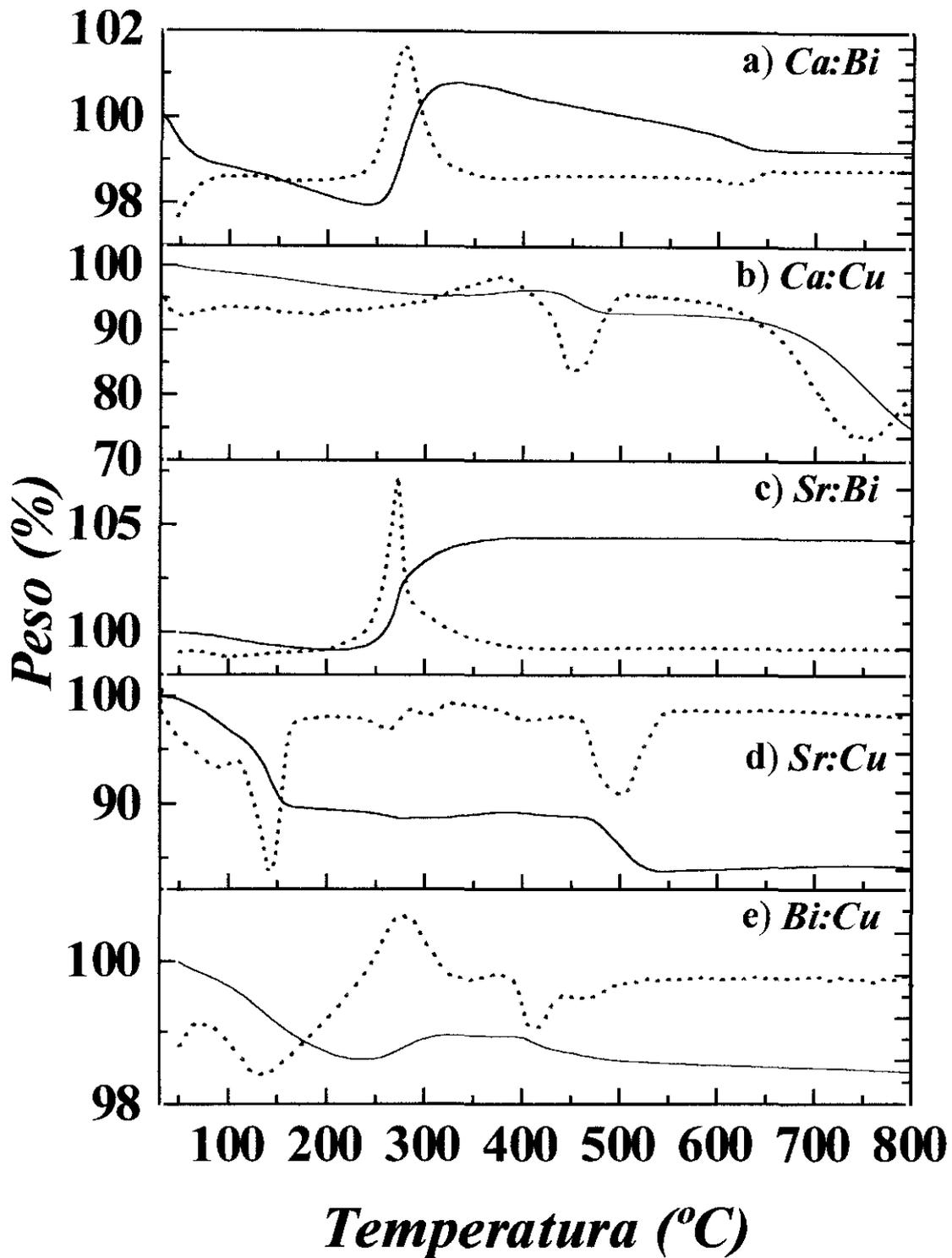
**Figura 4.4** Comportamiento frente al tratamiento térmico que presentan: a) una muestra de Bi:Sr:Ca:Cu expuesta al aire durante dos días tras la deposición, b) una muestra de Bi:Sr:Ca:Cu expuesta durante tres meses al aire y c) mezcla cerámica de  $\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  y Bi metal. La velocidad de calentamiento fue de  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . en todos los casos. Las líneas discontinuas en rojo corresponden con las derivadas (DTG).

En la figura 4.5 se recogen la evolución térmica que presentan las mezclas ternarias Ca:Cu, Sr:Cu, Bi:Cu, Ca:Bi y Sr:Bi. En todos los casos las pérdidas de peso iniciales pueden asociarse con la liberación de las especies adsorbidas. Estas pérdidas de peso iniciales son menores cuando las mezclas son expuestas al aire por periodos de tiempo más cortos (<1h), como en el caso de la mezcla de Sr:Cu (figura 4.5d). Los procesos de ganancia de peso que tienen lugar entre 260 y 280 °C se encuentran presentes en todas aquellas muestras que contienen bismuto y, sin embargo, no se observan cuando hay ausencia del mismo, tabla 4.II. Por tanto, este proceso puede ser asignado a la oxidación del bismuto metal. Es perfectamente lógico que la temperatura se vea influenciada puesto que las especies formadas (Bi:Ca, Bi:Sr, Bi:Cu) son distintas y su estabilidad y facilidad de formación también lo son. La temperatura de reacción se ve significativamente influenciada por la presencia del otro elemento que se codeposita con el bismuto estableciéndose un intervalo de temperaturas entre 255 y 322 °C (tabla 4.II).

Así mismo, la reacción que tiene lugar entre 400 y 550 °C se observa solo en aquellas muestras que fueron expuestas al aire durante largos periodos de tiempo (> 6 h., figura 4.5). En este caso, la temperatura de reacción es todavía más sensible a la presencia de otros cationes (Tabla 4.II). Es importante poner de manifiesto que esta reacción implica una pérdida de peso, lo que indica que el cobre, en este caso, no parece encontrarse en estado metálico.

A la vista de los resultados de infrarrojo y termogravimétricos se puede concluir que el único elemento presente como metal en éstas muestras es el bismuto, dado que es el único que presenta una ganancia de peso asignada inequívocamente a su reacción de oxidación. Además, el valor del máximo en el DTG coincide con la temperatura de oxidación de bismuto metal (271.3 °C <sup>9</sup>) ya que otros elementos presentes en las muestras binarias (calcio, estroncio y cobre) deben estar formando algún tipo de fases oxidadas.

Tanto el calcio como el estroncio son bastante inestables en su forma elemental y ello tanto al aire como en disolución, porque reaccionan rápidamente con trazas de agua para formar óxidos e hidróxidos. Además, es bien conocido, que los óxidos de metales alcalinotérreos reaccionan con el CO<sub>2</sub> atmosférico para formar carbonatos. Por tanto, es muy probable que éstos cationes se encuentren como carbonatos en el depósito.



**Figura 4.5** Termogramas realizados en aire corresponden a mezclas binarias de cationes electrodepositados al aire: a) Ca:Bi, b) Ca:Cu, c) Sr:Bi, d) Sr:Cu y e) Bi:Cu. La velocidad de calentamiento fue de 5 °C/min. Las líneas discontinuas en rojo corresponden con las derivadas (DTG).

**Tabla 4.II** Temperaturas de reacción observadas por termogravimetría para depósitos con distintas composiciones metálicas.

Mezcla	1 <sup>er</sup> Proceso		2 <sup>o</sup> Proceso		3 <sup>er</sup> Proceso	
	T (°C)	Asignación	T (°C)	Asignación	T (°C)	Asignación
Ca:Bi	≈ 280	Oxidación Bi	—	—	≈ 625	Descarbonatación
Ca:Cu	—	—	≈ 450	Descarbonatación	≈ 740	Descarbonatación
Sr:Bi	≈ 260	Oxidación Bi	—	—	—	—
Sr:Cu	—	—	≈ 505	Descarbonatación	—	—
Cu:Bi	≈ 265	Oxidación Bi	≈ 405	Descarbonatación	—	—
Bi:Sr:Ca:Cu	≈ 320	Oxidación Bi	≈ 460	Descarbonatación	—	—
Bi:Sr:Ca:Cu 3 meses	≈ 285	Descarbonatación	≈ 570	Descarbonatación	≈ 846	Fusión incongruente
Bi:Sr:Ca:Cu cerámico	≈ 315	Descarbonatación	≈ 690	Descarbonatación	≈ 882	Fusión incongruente

*Rojos: pérdidas de peso, Azules: ganancias de peso*

Sin embargo, llama la atención el hecho que el cobre no este presente en su forma metálica (como en el caso anterior) sino formando carbonatos básicos. Esto puede deberse al distinto método de obtención, porque, si bien ha podido ser identificada la presencia por difracción de rayos X de Cu y Cu<sub>2</sub>O en los óxidos binarios (obtenidos mediante una cronoamperometría normal), no ha sido así para el caso de las muestras obtenidas mediante la cronoamperometría pulsada. Por tanto, este proceso de electrodeposición debe favorecer la oxidación de los metales y la amorfización de la película. El que se hayan formado carbonatos básicos es debido a que el Cu<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> no es estable al aire y se descompone, lo más probable es que esté formando un carbonato básico tipo malaquita CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub>, de color verde, ó azurita 2CuCO<sub>3</sub>·Cu(OH)<sub>2</sub>, de color azul. Además, cuando se deja secar el polvo precursor al aire durante varios días la capa más externa del depósito presenta tonalidades verdes o azules, sobre todo, cuando no se eliminan los restos de disolvente. Sin embargo, no se han podido obtener evidencias experimentales mediante difracción de rayos X de su presencia.

Para confirmar nuestra hipótesis sobre las especies presentes en la película precursora se dejaron dos de ellas al aire durante tres meses para favorecer que los procesos de oxidación-carbonatación se completasen. Transcurrido ese periodo se realizaron sendos análisis termogravimétricos, obteniéndose idéntico resultado (figura 4.4b) y se compararon con una mezcla de productos comerciales que corresponden con lo que nosotros proponemos, es decir:



figura 4.4c. Éstos óxidos se mezclaron en un mortero de ágata tal y como se realiza en el método cerámico tradicional.

Ambos termogramas presentaron procesos similares. El primero corresponde a la descarbonatación de la fase de cobre (320-350 °C) mientras que el segundo es asignable a la de los metales alcalinotérreos (550-700 °C).

La principal diferencia entre ambas curvas (b y c) estriba en que, para el caso de la mezcla de compuestos, los procesos están mejor definidos, mientras que la película precursora muestra unas caídas más suaves debido al distinto método de preparación<sup>10</sup> y a que, como veremos posteriormente mediante difracción de rayos X, durante el calentamiento se van produciendo diversas fases ternarias intermedias que a su vez irán reaccionando hasta dar el producto final, algo que también influye en la temperatura a la cual se produce la descarbonatación de las fases alcalinotérreas (570 °C para nuestra película precursora y 690 °C para la mezcla cerámica). Además, hay que tener en cuenta, que nuestra película precursora tiene una pequeña cantidad de azufre que proviene del disolvente y que, al ser los sulfatos más estables que los carbonatos, la temperatura a la cual se produce la descomposición de los carbonatos debe ser menor, porque la formación de sulfatos desplaza el equilibrio. Además, es importante destacar que en ninguno de los dos casos se detecta la ganancia de peso relativa al bismuto metal, porque está solapada con el primer proceso de descarbonatación de la fase de cobre. Por tanto, este proceso sólo se observa cuando no se ha dejado la muestra mucho tiempo al aire después de realizada la deposición (Figura 4.4a). Teniendo en cuenta todo esto, se confirma que la película precursora está constituida por *bismuto metal, carbonatos de estroncio y calcio e hidroxicarbonato de cobre*.

A pesar de la complicada composición de la película precursora, en este estudio se han preferido trabajar en las condiciones habituales del ambiente, porque así se reduce notablemente el coste de cara a escalar el presente procedimiento, de síntesis de películas gruesas superconductoras mediante electrodeposición, a planta piloto.

### ***Proceso de formación de películas de Bi:Sr:Ca:Cu:O***

Para estudiar la evolución de la película precursora hasta la película superconductora se realizaron tratamientos térmicos acumulativos en aire durante 12 horas a diferentes temperaturas en varias muestras soportadas sobre el propio sustrato de plata. Las películas así obtenidas se analizaron mediante difracción de rayos X (figura 4.6) y microscopía electrónica de barrido (SEM, figura 4.7).

En la figura 4.7a se muestra la micrografía correspondiente a una película tratada a 200 °C. A tan baja temperatura y si se le compara con la película precursora (figura 4.3), el depósito sigue siendo uniforme y continuo, aunque empiezan a aparecer pequeños poros. A ésta temperatura ya puede observarse algunos máximos en el diagrama de rayos X; sin embargo, no han podido ser asignados de forma inequívoca debido a su importante anchura (figura 4.6a). Esto denota de forma clara la baja cristalinidad del depósito tras los tratamientos térmicos a bajas temperaturas. Esta característica es común para todos los depósitos antes del proceso oxidativo.

Cuando se aumenta la temperatura hasta los 500 °C, la continuidad del depósito se rompe, es decir, empiezan a aparecer poros (figura 4.7b). Esto es debido a que las partículas empiezan a agruparse a causa de la sinterización lo que dará lugar, inevitablemente, a la formación de grietas, dando lugar a que las partículas se encuentran unidas por largos cuellos. Los máximos que aparecen en el difractograma de ésta película indican la presencia de Bi-2201 y Bi<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub> (figura 4.6b).

Si continuamos con el tratamiento oxidativo, elevando la temperatura hasta 600 °C, se pueden observar diferencias significativas con las anteriores. Por SEM se detecta un aumento en el tamaño de los aglomerados provocando que también aumente el tamaño de las grietas (figura 4.7c). Por tanto, el recubrimiento final de la película no puede ser total. A pesar de esta diferencia en morfología, no se encuentra variación en las

fases detectadas, mediante difracción de rayos X, con respecto al tratamiento térmico anterior (figura 4.6c).

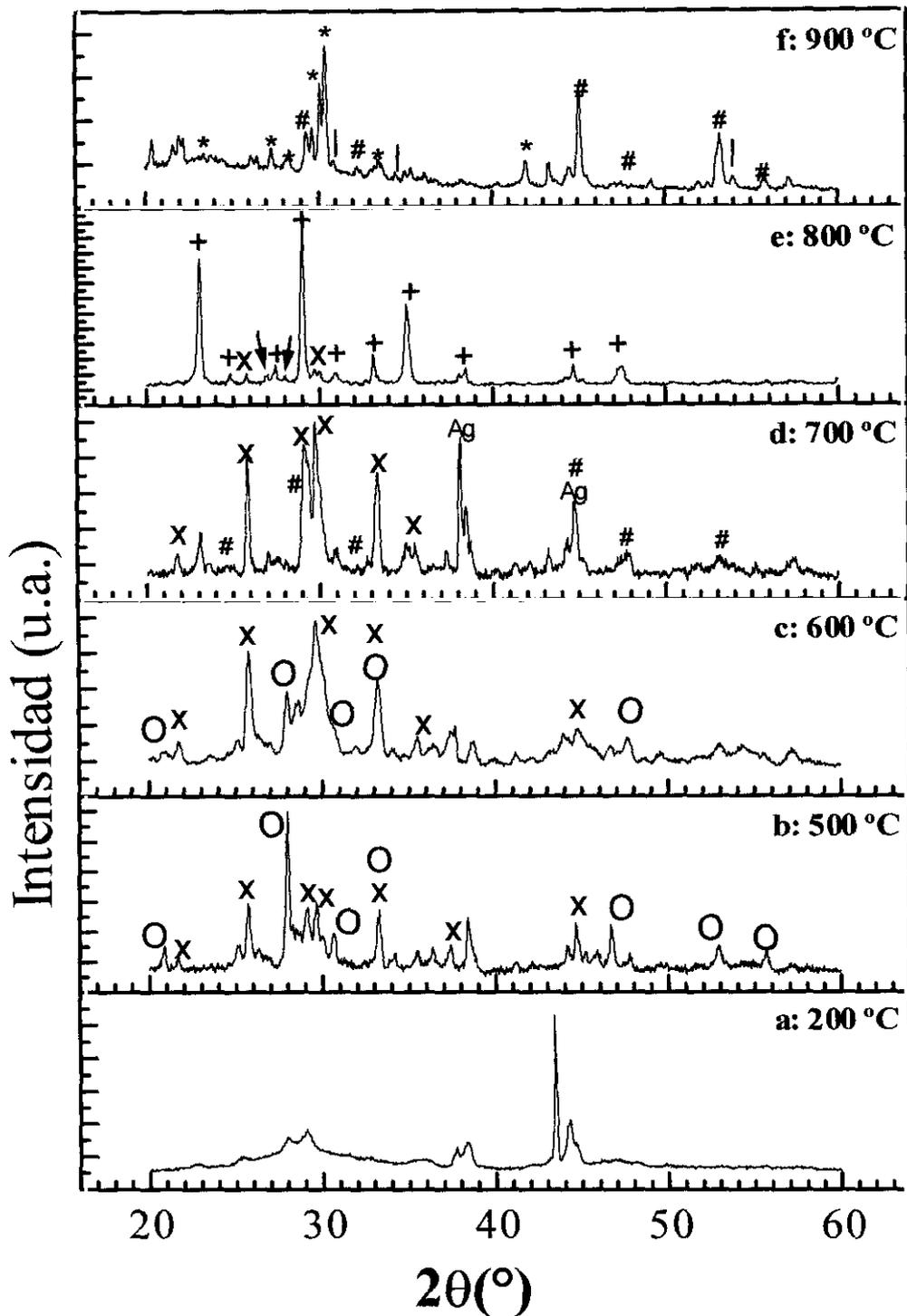
Sin embargo, se observa el comportamiento inverso cuando se aumenta la temperatura en 100 °C ( $T = 700$  °C). No se detectan cambios destacados en la morfología (figura 4.7d), mientras que los máximos de difracción son ahora asignables a la presencia de las fases  $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$  y  $\text{SrSO}_4$  (figura 4.6d). La presencia del sulfato puede ser explicada, por la descomposición que sufre el disolvente (dimetilsulfóxido), *vid.* capítulo 3. No obstante, su concentración se estima en  $\approx 5\%$ , dado que los análisis elementales realizados en una microsonda muestran, en todos los casos, una concentración de azufre cercana a ese valor.

800 °C es la temperatura más baja a la que se detecta la presencia de la fase superconductor Bi-2212 (figura 4.6e). Esta fase es la mayoritaria, aunque aparecen las fases de  $\text{SrSO}_4$  y Bi-2201 como impurezas menores. Las micrografías correspondientes a esta temperatura muestran una morfología rugosa (figura 4.7e).

Cuando esta película se trata a temperaturas mayores de 850 °C se empieza a producir la descomposición del superconductor. Esta descomposición se produce de forma total cuando se somete a la película a una temperatura de 900 °C. Ahora, las partículas en forma de láminas desaparecen dando lugar a, por un lado, partículas en forma de agujas de un tamaño aproximado de  $\approx 1 \times 1 \times 15$   $\mu\text{m}$  y, por otro, a otras de forma granular de  $\approx 5 \mu\text{m}$  (figura 4.7f). La combinación de las técnicas de rayos X y EDS puso de manifiesto que las agujas corresponden a la fase  $(\text{Ca},\text{Sr})_3\text{Bi}_2\text{O}_6$  y los granos a  $(\text{Ca},\text{Sr})_2\text{CuO}_3$ ; en ambos casos las posiciones de los alcalinotérreos están ocupadas por átomos de calcio o estroncio, indistintamente, generándose soluciones sólidas (figura 4.6f). Además, se sigue detectando la presencia de  $\text{SrSO}_4$ .

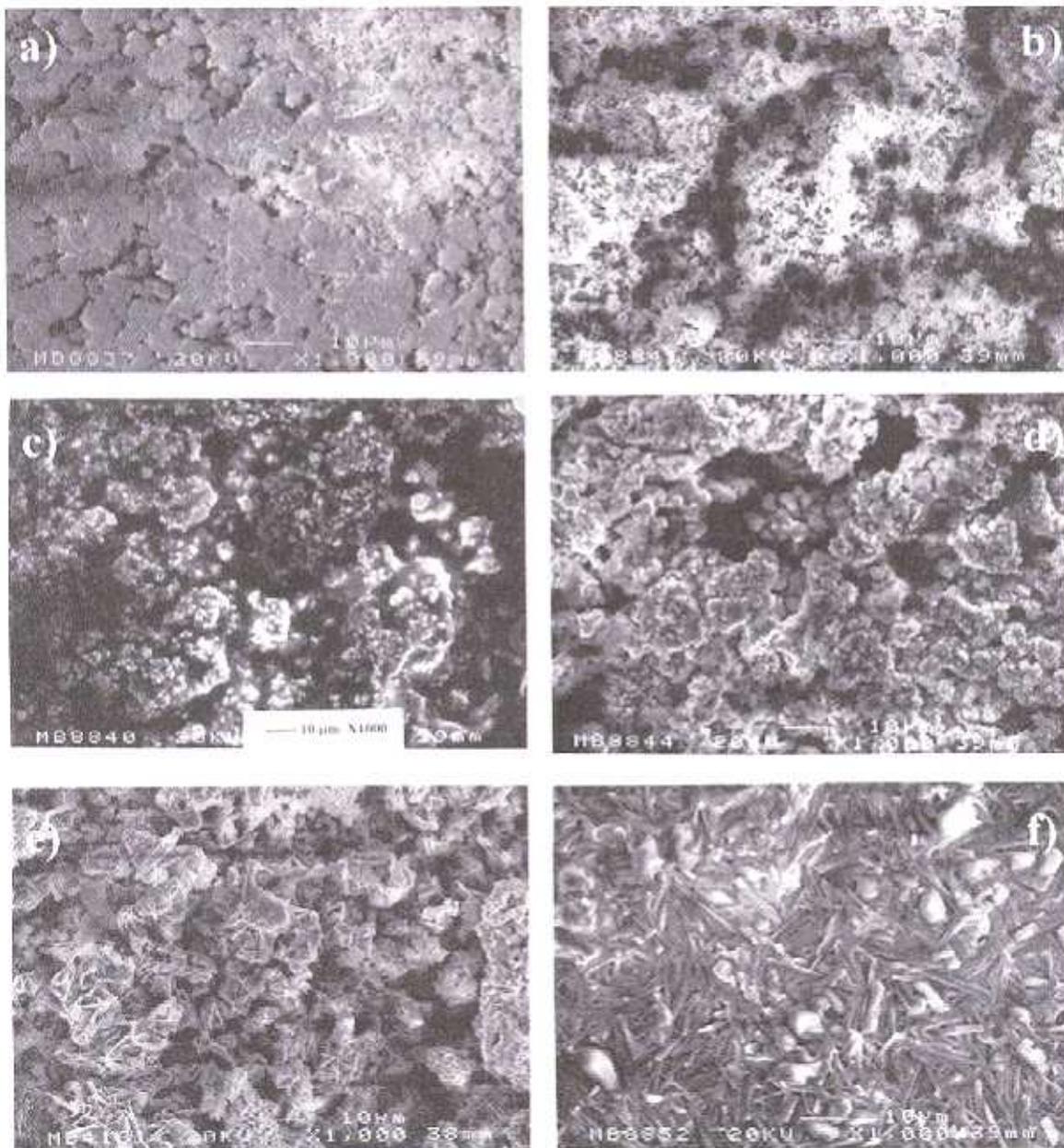
Se propone que esta descomposición tiene lugar debido a la fusión incongruente que sufre la fase Bi-2212<sup>11</sup>. Además, esta temperatura de fusión se ve alterada a causa del uso de la plata como sustrato, porque reduce esta temperatura desde 895 °C a 865 °C.<sup>12</sup>

En la tabla 4.III, pág. 127 se recoge las fases mayoritarias detectadas mediante difracción de rayos X para cada temperatura.



**Figura 4.6** Diagrama de difracción de rayos X correspondientes a depósitos de Bi:Sr:Ca:Cu sobre plata tratado a distintas temperaturas a) 200 °C/ 48 h., b) 500 °C/ 12 h., c) 600 °C/ 12 h., d) 700 °C/ 24 h., e) 800 °C/ 24 h. y f) 900 °C/ 24 h.

Marcas identificativas:  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$  (X),  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$  (O),  $\text{Ca}_4\text{Bi}_6\text{O}_{13}$  (#),  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (+),  $(\text{Ca}, \text{Sr})_3\text{Bi}_2\text{O}_6$  (\*),  $\text{SrSO}_4$  (↓) and  $(\text{Sr}, \text{Ca})_2\text{CuO}_3$  (∩). No todos los picos pudieron ser asignados

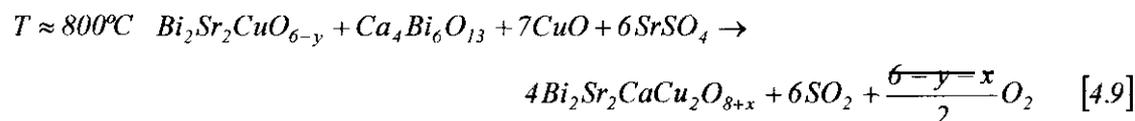
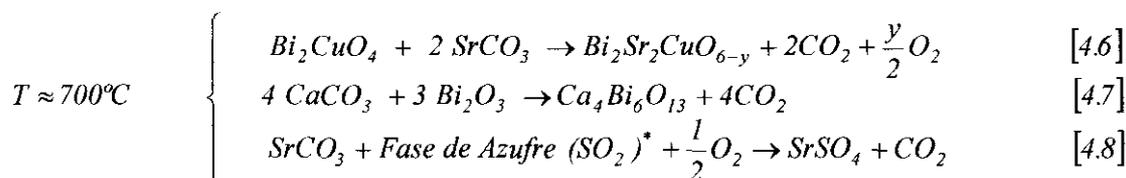
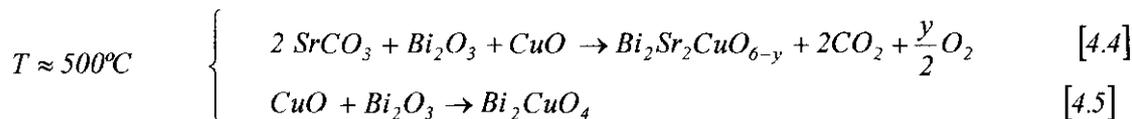
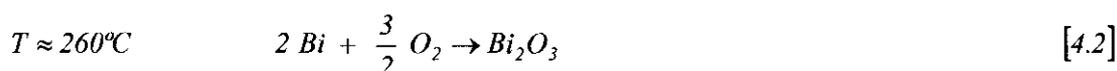


**Figura 4.7** Micrografías correspondientes depósitos de Bi:Sr:Ca:Cu sobre plata tratado a distintas temperaturas en tratamientos acumulativos al aire:  
a) 200 °C/ 48 h., b) 500 °C/ 12 h., c) 600 °C/ 12 h., d) 700 °C/ 24 h., e) 800 °C/ 24 h. y f) 900 °C/ 24 h.

**Tabla 4.III** Fases detectadas mediante difracción de rayos X para cada temperatura

Figura	Temperatura	Fases detectadas por DRX
4.6a	200° C	Difractograma no asignado
4.6b	500° C	Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CuO <sub>x</sub> , Bi <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>
4.6c	600° C	Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CuO <sub>x</sub> , Bi <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>
4.6d	700° C	Ag, Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CuO <sub>x</sub> , SrSO <sub>4</sub> , Ca <sub>4</sub> Bi <sub>6</sub> O <sub>13</sub>
4.6e	800° C	Ag, Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8+x</sub> , Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CuO <sub>x</sub> y SrSO <sub>4</sub>
4.6f	900° C	(Ca, Sr) <sub>3</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> , (Sr, Ca) <sub>2</sub> CuO <sub>3</sub> , Ca <sub>4</sub> Bi <sub>6</sub> O <sub>13</sub> y SrSO <sub>4</sub>

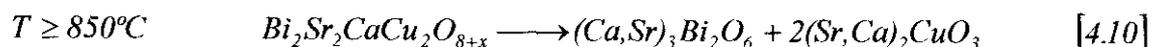
Por tanto, el proceso de formación de la película que se propone puede explicarse según el siguiente sistema de reacciones<sup>⌘</sup>:



\* La fase de azufre proviene posiblemente de la dimetil sulfona que, en su calentamiento, daría lugar a SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O. No obstante, su reactividad no ha sido estudiada en detalle.

⌘ Obviamente, estos procesos constituyen una primera aproximación promedio. Más aún, es evidente que se produce solapamiento entre ellas.

Por su parte, la fase 2212 se descompone a temperaturas superiores, según la siguiente reacción:



### **Fases del sistema Bi:Sr:Ca:Cu:O sintetizadas**

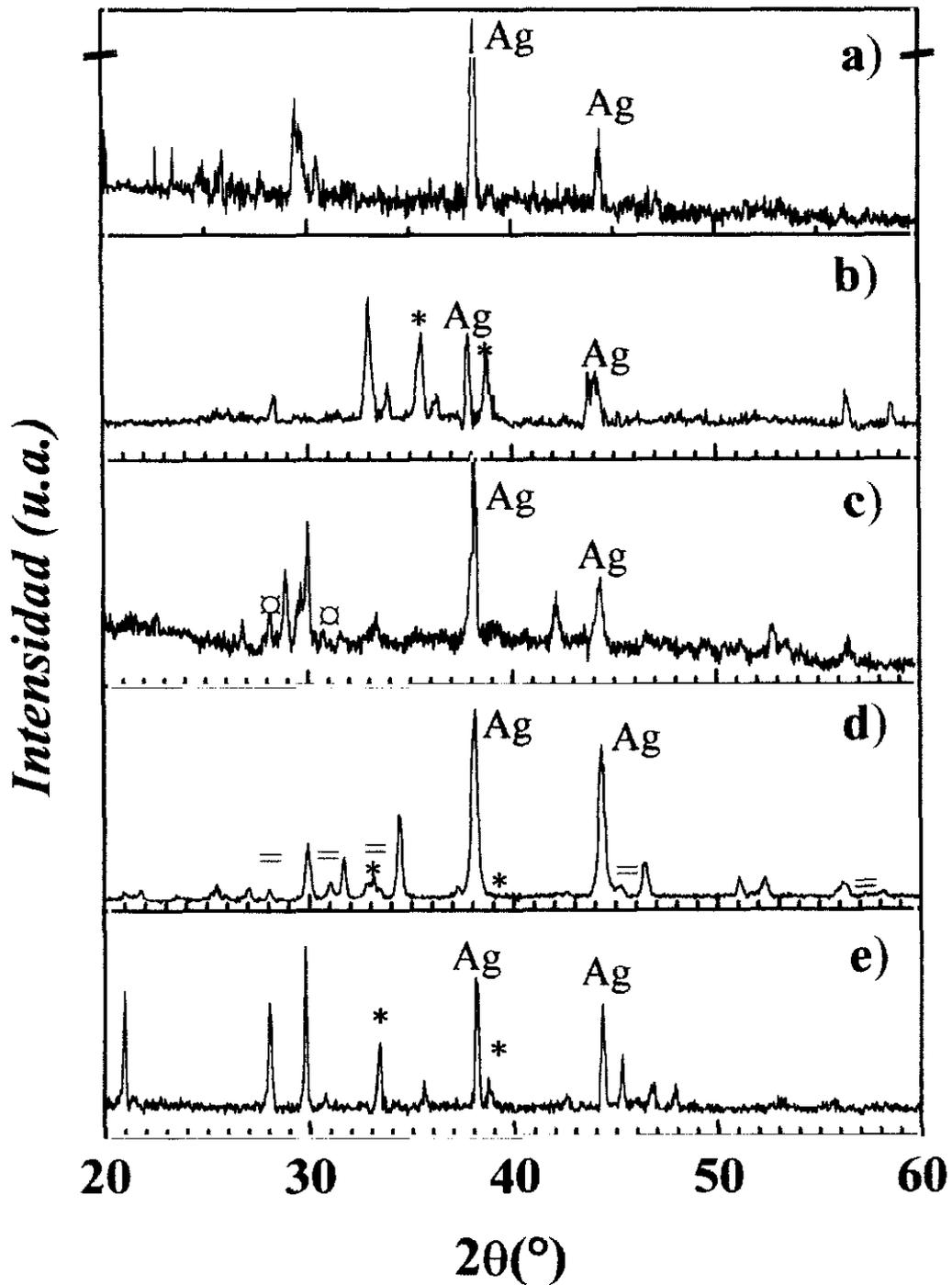
Aunque el estudio del proceso de formación se ha centrado una vez más en la preparación del material superconductor, se han obtenido, también, otros óxidos relacionados con el mismo.

#### **Óxidos ternarios.**

Se procedió a la obtención de los distintos óxidos ternarios relacionados con esta familia: Ca:Bi, Ca:Cu, Sr:Bi, Sr:Cu, Bi:Cu. Todas las películas obtenidas tras el tratamiento térmico oxidativo, dan lugar a un recubrimiento del óxido mixto correspondiente, aunque son habituales las mezclas de fases.

Los óxidos fueron sintetizados en las mismas condiciones de electrólisis, es decir, una cronoamperometría a -3.5 V durante 30 minutos, y después un tratamiento térmico, en atmósfera de aire, de las mezclas de los metales obtenidas sobre los electrodos de plata a 700°C y con tiempos comprendidos entre 24 y 48 horas. Estas condiciones son mucho más suaves que las utilizadas habitualmente en el método cerámico, para estos óxidos. Las concentraciones necesarias para sintetizar cada una de las fases fueron extraídas de las gráficas 2.19.

Los diagramas de difracción de rayos X de las películas preparadas con los distintos pares de cationes estudiados se pueden observar en la figura 4.9.



**Figura 4.9** Difractogramas de películas de óxidos mixtos obtenidas mediante electrodeposición de los cationes constituyentes de los superconductores de bismuto: a)  $\text{Ca}_7\text{Bi}_{10}\text{O}_{22}$ , b)  $\text{CaCuO}_2$ , c)  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  d)  $\text{SrCuO}_2$  y  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  (=) y e)  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$ . Los máximos de difracción del sustrato vienen indicados como Ag. Marcas Identificativas: "\*"  $\text{CuO}$ , "□"  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ .

Ca:Bi

El análisis por EDS revela una relación estequiométrica sobre la superficie del electrodo de 39.7:59.3, respectivamente. La fase detectada mediante difracción de rayos X tras el tratamiento térmico en las películas que contenían esta proporción de Ca:Bi (figura 4.9a) fue  $\text{Ca}_7\text{Bi}_{10}\text{O}_{22}$ . Según algunos autores, este compuesto es estable cuando la cantidad de CaO es de 41.176 %<sup>13,14</sup>. Sin embargo, en el diagrama de fases (figura 4.10) aparece nombrada como 2:3. Esta denominación viene determinada por otros autores que determinan una composición real para esta fase de  $\text{Ca}_2\text{Bi}_3\text{O}_7$  (estable con 40% CaO)<sup>15</sup>.

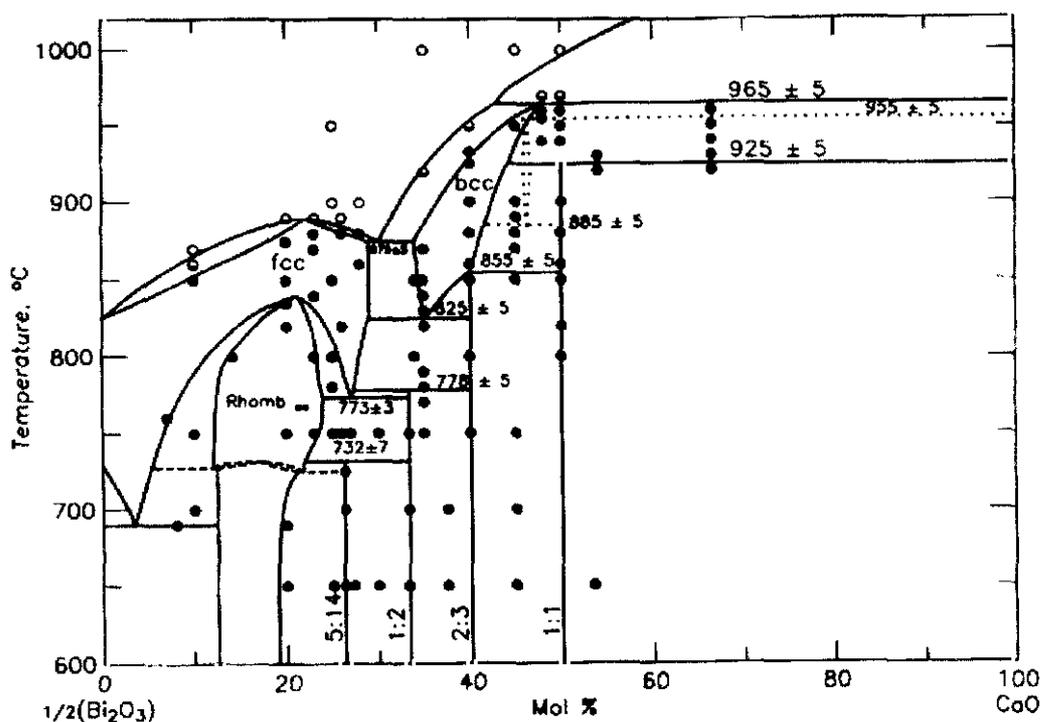
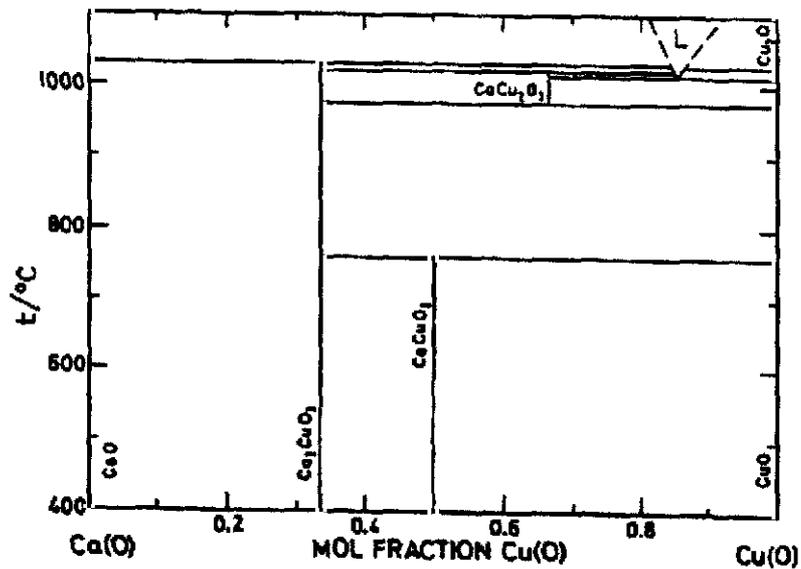


Figura 4.10 Diagrama de fases correspondiente al sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ <sup>16</sup>

*Ca:Cu*

En el caso de *Ca:Cu* (figura 4.9b) se obtiene la fase  $\text{CaCuO}_2$  mezclada con  $\text{CuO}$  tras el tratamiento térmico. Como se puede ver en el diagrama de fases (figura 4.11) esta fase sólo es estable para una composición 50:50, mientras que en nuestro caso el análisis por EDS revela que tenemos una concentración sobre la superficie del electrodo de 43:57, respectivamente, lo que nos sitúa en una región bifásica, donde coexisten  $\text{CaCuO}_2$  y  $\text{CuO}$ .



**Figura 4.11** Diagrama de fases correspondiente al sistema  $\text{Ca(O)}:\text{Cu(O)}$ <sup>17</sup>

*Sr:Bi*

En el caso de las muestras que contenían *Sr:Bi* (figura 4.9c) se detectaron las fases  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  y  $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$ . El diagrama de fases de este sistema (figura 4.12) indica que no nos encontramos en una región monofásica, porque la fase  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$  es lineal “line

phase". Por tanto, dado que el análisis por EDS da una composición, para estas muestras, de Bi:48, Sr:52 %, no es extraño que tengamos esta mezcla de fases.

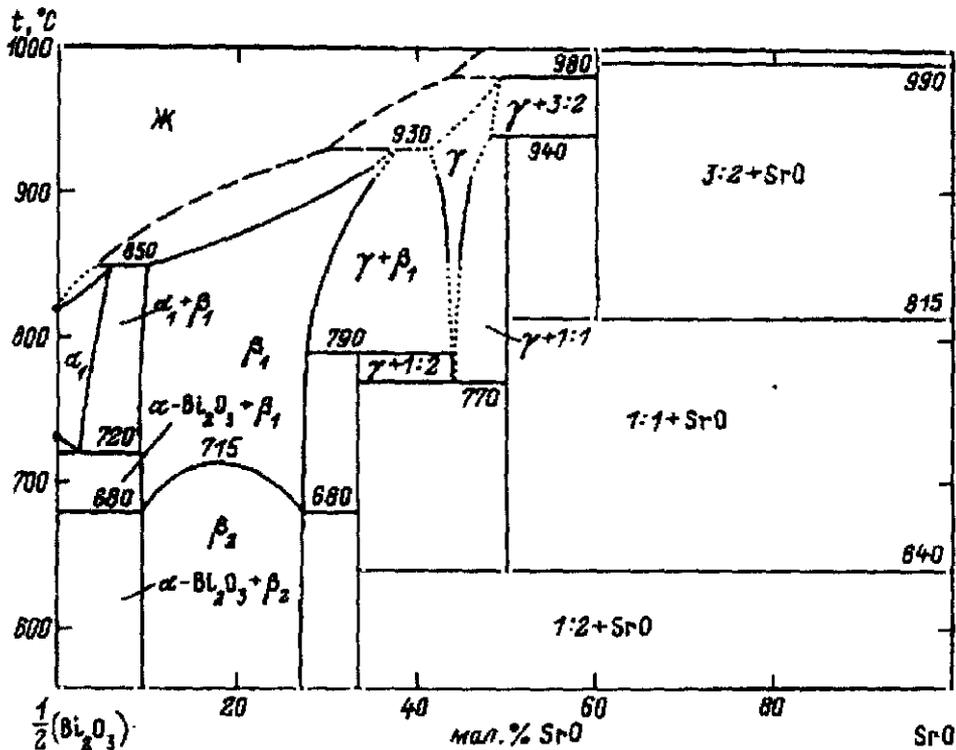


Figura 4.12 Diagrama de fases correspondiente al sistema  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SrO}$ <sup>18</sup>

*Sr:Cu*

Con relación a las muestras de *Sr:Cu* (figura 4.9d) se puede diferenciar una mezcla de fases  $\text{SrCuO}_2$  y  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  y un exceso de  $\text{CuO}$ . En éste caso, se realizaron numerosos ensayos con el fin de obtener estas dos fases por separado, sin embargo, todos estos experimentos fueron infructuosos. La complejidad para preparar fases puras en este sistema hay que buscarla en la estabilidad de las fases  $\text{SrCuO}_2$  y  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  en la región binaria de su diagrama de fases en la que nos encontramos (figura 4.13).

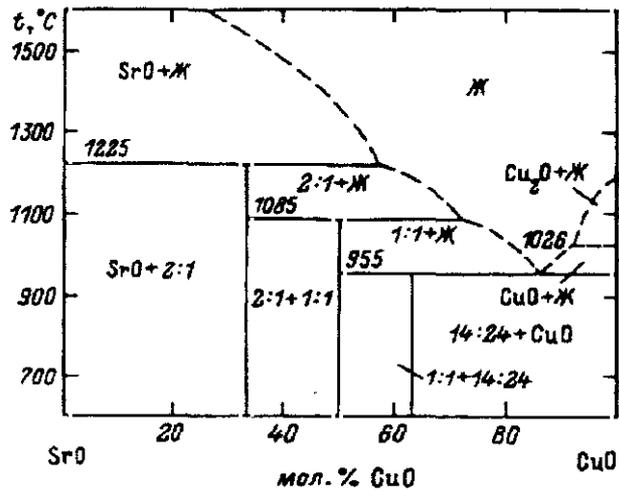


Figura 4.13 Diagrama de fases ternario correspondiente al sistema SrO/CuO<sup>19</sup>

Cu:Bi

El último óxido ternario sintetizado fue el correspondiente al par Cu:Bi (figura 4.9e) se observa la presencia de la fase Bi<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>, plata (substrato) y de una muy pequeña cantidad de CuO, esto tiene su explicación en que a 700°C y para una relación de composiciones Bi:Cu 66:33 nos encontramos en una región del diagrama de fases (figura 4.14) donde se obtiene la fase 2:1 mezclada con óxido de cobre (II).

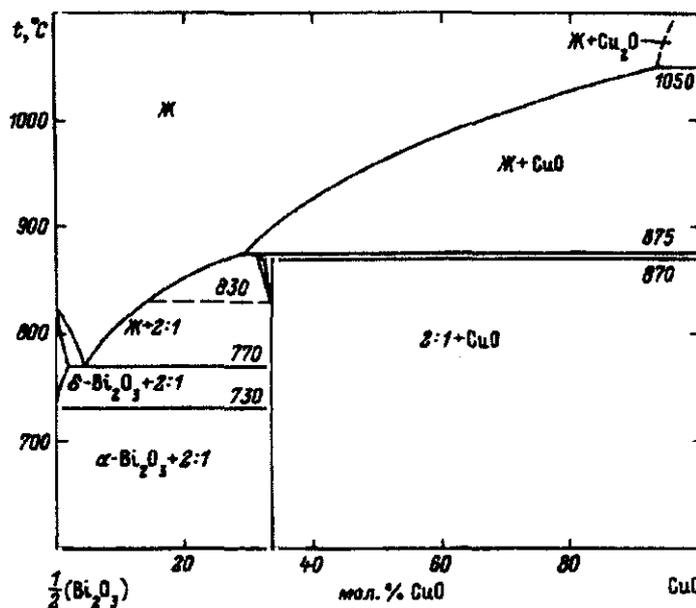


Figura 4.14 Diagrama de fases correspondiente al sistema Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/CuO<sup>20</sup>

### Óxido Cuaternario ( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$ )

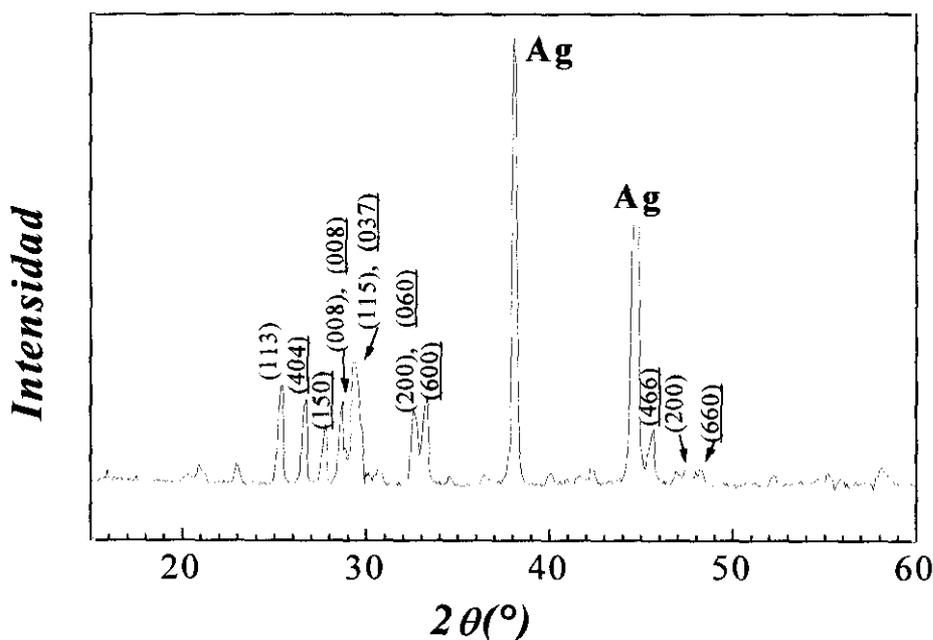
La fase  $n=1$  del sistema  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4}$  tiene por fórmula  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  y presenta una  $T_c \approx 6-10$  K en muestras multifásicas, mientras que muestras monofásicas con exceso de bismuto no son superconductoras<sup>21-26</sup>. La estabilización de esta fase no es sencilla y de hecho no hay tampoco acuerdo, entre los distintos autores que han estudiado el diagrama de fase ternario  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SrO}/\text{CuO}$ <sup>27-31</sup>, sobre cuales son las fases que se forman. Unos formulan la presencia de una fase 2201 ideal (con parámetros reticulares  $c=24.64$  Å y  $a=3.804$  Å) impurificada con otros compuestos ternarios del sistema, cuando la muestra se somete a tratamientos térmicos durante cortos periodos de tiempo en aire. Para periodos de reacción más largos la fase 2201, denominada “colapsada”, crece gradualmente a expensas de la fase ideal 2201<sup>30</sup>. Esta fase se forma en un rango de composiciones que nunca incluye la estequiométrica con un parámetro  $c=23.6$  Å y es aislante. Trabajos posteriores<sup>28</sup> realizados en esta fase “colapsada” ponen de manifiesto que no se trata de un colapso del eje  $c$ , sino que puede explicarse mediante una distorsión monoclinica de la solución sólida, que se produce cuando se alcanza la concentración en estroncio es igual a 2.

Otros autores<sup>31</sup> proponen otro proceso en el que la composición  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  está constituida por 2 fases: la “solución sólida de Raveau”, con una celda pseudotetragonal, y el compuesto  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  el cual no se ajusta a esa subcelda tetragonal. Ellos exponen que primero se forma una solución sólida junto con otros compuestos del sistema ternario y posteriormente desaparecen para dar lugar a la fase 2201 real<sup>33</sup>. Además, la investigación sobre la estructura de esta fase es muy complicada por la presencia de una modulación incommensurable<sup>32</sup>. El orden de dicha modulación parece depender del contenido en  $\text{Sr}$ <sup>28</sup>.

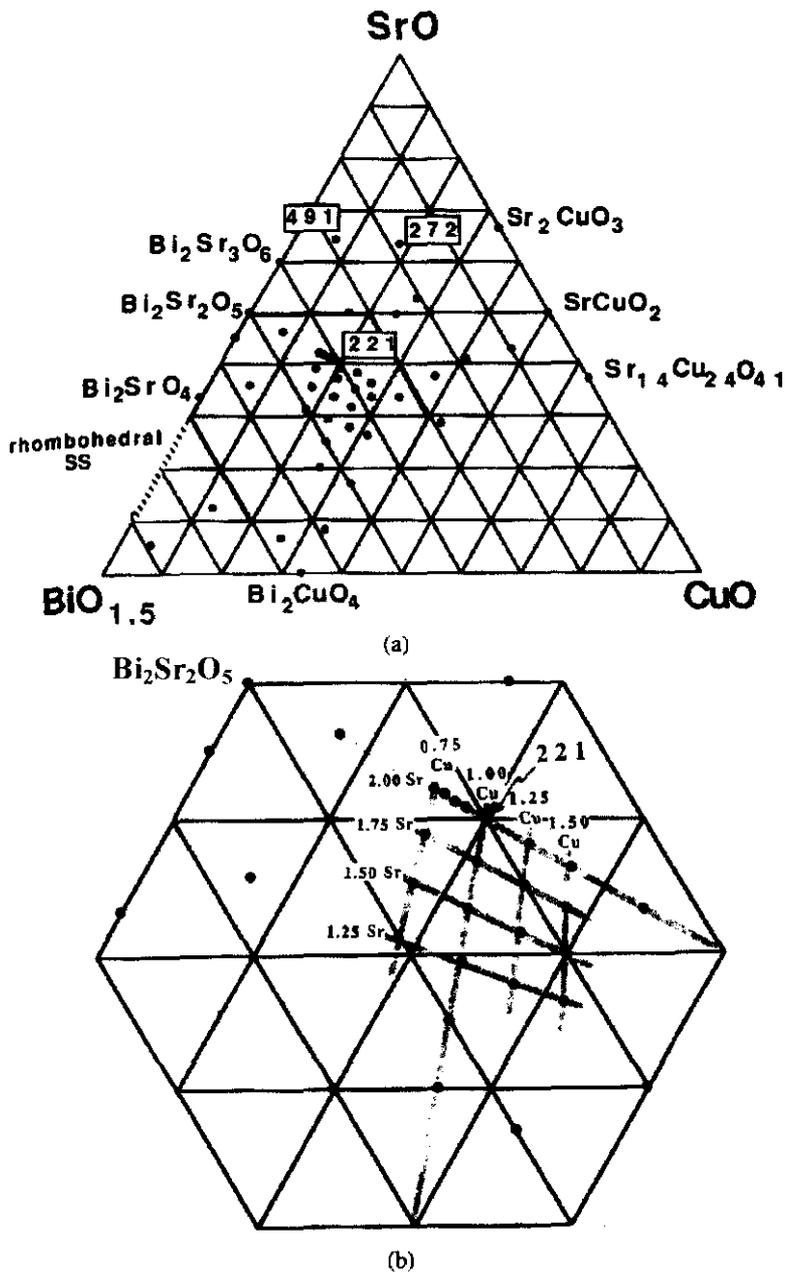
En nuestro caso, el compuesto se sintetizó con las siguientes concentraciones en disolución: 20mM  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , 40 mM  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ , y 12.5 mM  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . La síntesis se realizó en las mismas condiciones electroquímicas utilizadas para los óxidos ternarios. Sin embargo, a pesar de que la fase Bi-2201 había sido detectada durante el tratamiento térmico acumulativo de la fase  $n=2$ , fue necesario el empleo de tratamientos térmicos largos, 48 horas a 700 °C seguido de 48 horas a 800 °C, para eliminar las impurezas detectadas (principalmente  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$ ) con tiempos de calefacción más cortos.

Este hecho es indicativo de una velocidad de formación baja para esta fase en nuestras condiciones de síntesis.

En el estudio llevado a cabo en esta fase se detectó, mediante difracción de rayos X, la presencia de dos fases Bi-2201 con diferente contenido en estroncio, bismuto y oxígeno (figura 4.15):  $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_{6+x-\delta}$ <sup>33</sup> y  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_2\text{CuO}_{5+x}$ <sup>34</sup>. La presencia de las dos fases se ha podido explicar tras realizar un análisis mediante EDS donde se detectó una pequeña cantidad de estroncio en exceso; esto sitúa a la película en una región multifásica del diagrama de fases (figura 4.16).

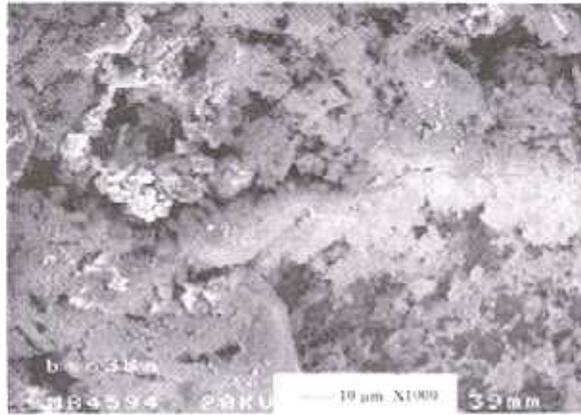


**Figura 4.15** Diagrama de difracción de rayos X característico de los depósitos de Bi-2201 que contiene las fases  $\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_{6+x-\delta}$  y  $\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_2\text{CuO}_{5+x}$  (subrayado).



**Figura 4.16** a) Diagrama de fases del sistema ternario  $\text{Bi}_2\text{O}_3/\text{SrO}/\text{CuO}$ , b) área aumentada del diagrama ternario que muestra distintas composiciones de Sr y Cu<sup>30</sup>.

El estudio mediante SEM de esta fase puso de manifiesto un mal recubrimiento del substrato. En la figura 4.17 se muestra, no obstante, una zona bien recubierta, donde se aprecia que no hay una morfología común para las partículas que lo constituyen. Este hecho ratifica los datos de difracción de Rayos X, donde se pone de manifiesto la presencia de varias fases.



**Figura 4.17** Micrografía de la película de BiSrCuO tratada a 700° durante 48 h, y posteriormente a 800° durante 48 h, en aire.

### Óxido Quinario ( $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ )

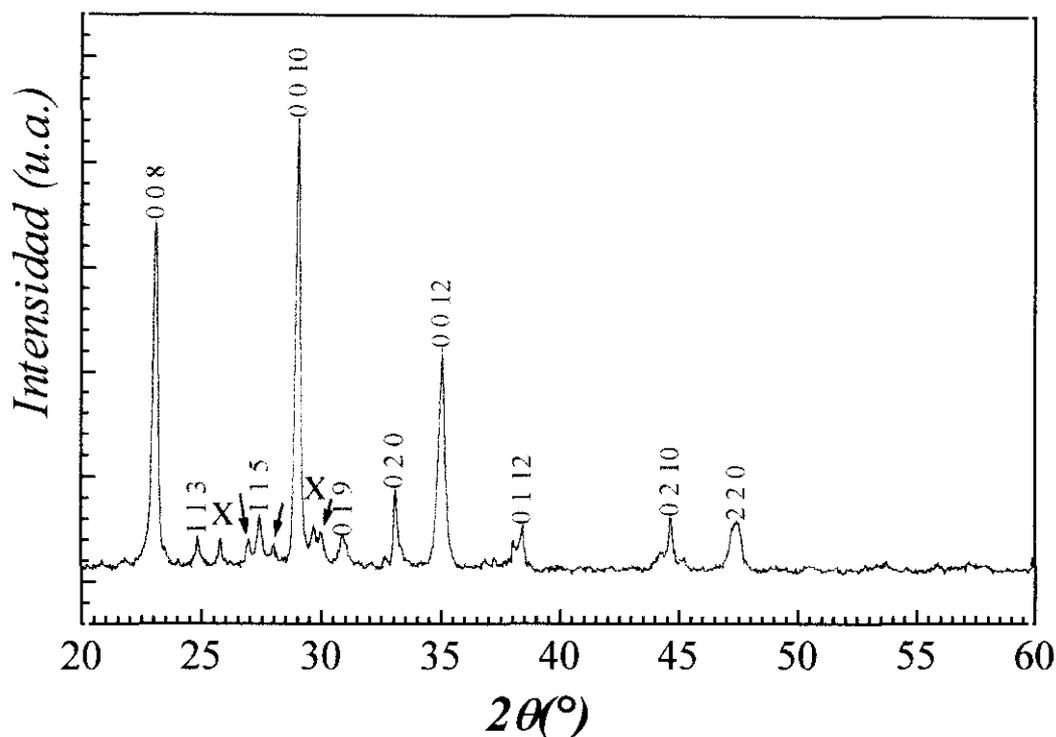
La morfología en forma de placas que presenta la fase n=2 favorece la formación de películas orientadas. Si nos fijamos en el difractograma de esta fase (figura 4.18) los máximos de difracción correspondientes a la orientación (00l) presentan una mayor intensidad que el resto, lo que pone de manifiesto que las partículas se encuentran orientadas según esa dirección (*vid.* tabla 4.IV). Sin embargo, esta orientación es más una tendencia que una norma, como se verá en la figura 4.19.

En la tabla 4.IV se recogen los índices de Miller y la intensidad relativa de los picos referidos al de mayor intensidad de la fase.

Puede observarse que en las intensidades relativas de la fase texturada y la no texturada, el máximo que aparece a 27.44° es el principal de la fase n=2 no texturada (1 1 5), mientras que el más importante de la películas electrodepositadas es el que aparece a 29.04° y que corresponde a (0 0 10). La intensidad relativa del principal de la fase sin texturar con respecto al más intenso de la fase texturada disminuye de manera considerable:

$$\frac{I_{115}}{I_{0010}} = 4 \quad \text{Fase Sin Texturar}$$

$$\frac{I_{115}}{I_{0010}} = 0.106 \quad \text{Fase Texturada}$$

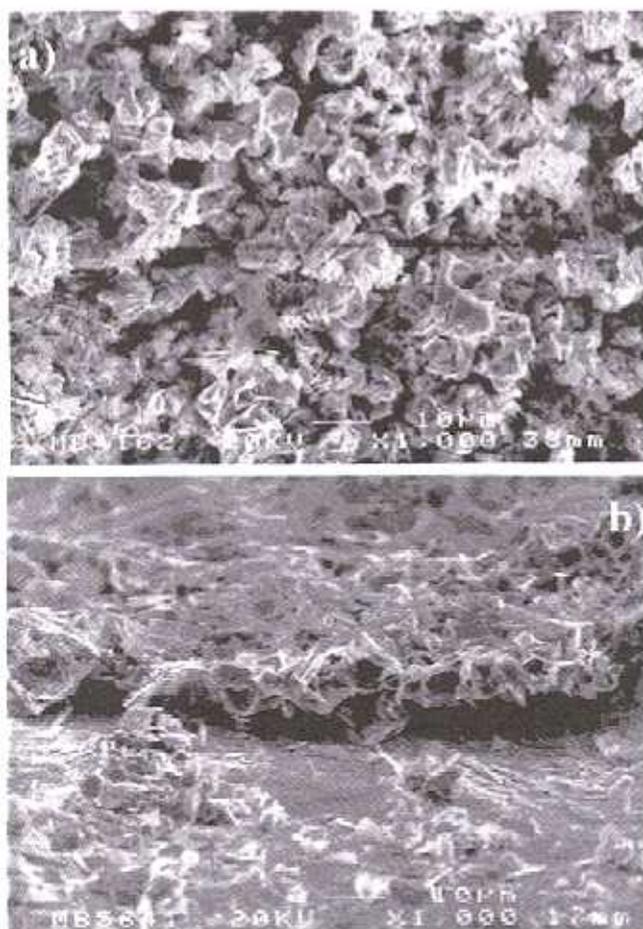


**Figura 4.18** Diagrama de difracción de rayos X donde se muestra una película de Bi-2212 orientada.  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$  (X),  $\text{SrSO}_4$  (↓).

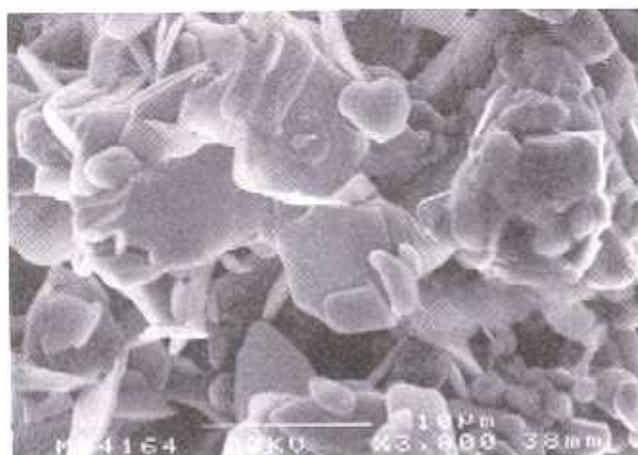
**Tabla 4.IV** Índices de Miller para la fase  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8.1x}$  obtenida a 800 °C.

$2\theta$ (°)	d	(h k l)	$I_{\text{teórica}}$ relativa (%)	$I_{\text{real}}$ relativa (%)
23.08	3.86	(0 0 8)	26	77
24.84	3.59	(1 1 3)	35	10
27.44	3.25	(1 1 5)	100	14
29.04	3.09	(0 0 10)	25	100
32.19	2.89	(0 1 9)	77	10
33.08	2.71	(0 2 0)	74	20
34.90	2.57	(0 0 12)	25	50
35.04	2.56	(0 1 12)	20	12
44.64	2.03	(0 2 10)	28	14
47.44	1.91	(2 2 0)	26	13

La morfología de la película se muestra en la micrografía (figura 4.19a) donde se observa que las partículas laminares se encuentran orientadas en una gran variedad de direcciones, aunque con una cierta preferencia a colocarse paralelas al sustrato. Los electrodos se recubrieron en un 70%, aproximadamente, con el grosor estimado de  $\approx 10 \mu\text{m}$  (figura 4.19b). Este grosor es menor que el observado en la película precursora  $\approx 15 \mu\text{m}$  (vid. figura 4.3 pág. 117). Éste mismo comportamiento era el que presentaba la fase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  respecto de su película precursora. Los espaciados del difractograma mostrado correspondientes a la fase  $n=2$  pudieron ser refinados satisfactoriamente en el grupo espacial  $I4/mmm$  y dieron como resultado los parámetros reticulares  $a=5.42(1)$  y  $c=30.9(5) \text{ \AA}$ , lo que está en buen acuerdo con los datos previos<sup>35</sup>. En la figura 4.20 se observa una ampliación de la figura 4.19, donde se observa mejor la morfología de las partículas. En ella se observa la presencia de partículas en forma de láminas características de la fase Bi-2212. El tamaño promedio de las mismas es de  $\approx 5 \mu\text{m}$ .



**Figura 4.19** Micrografías de una película de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}$  obtenida mediante electrodeposición a) vista azimutal, b) vista lateral.



**Figura 4.20** Ampliación donde se puede ver la orientación preferencial en una película de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_z\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  obtenida mediante electrodeposición

Dada la versatilidad para formar soluciones sólidas que presenta esta familia de compuestos, cuya fórmula general se expresa más exactamente como  $\text{Bi}_{2(1-x-y)}\text{Sr}_{2-x-z}\text{Ca}_{n-1-y+z}\text{Cu}_{n-v}\text{O}_{4+2n+d}$ <sup>36</sup>, se trató de sintetizar películas con distintas proporciones Sr/Ca. Las películas que se obtuvieron, cambiando alguna de las condiciones de síntesis, estaban en el rango  $0.5 < x < 0$  para  $\text{Bi}_2\text{Sr}_{2-z}\text{Ca}_{1+z}\text{Cu}_2\text{O}_{8+x}$ . Estos valores se han obtenido refinando los parámetros reticulares en cada caso utilizando siempre como patrón interno los máximos correspondientes al sustrato (Ag).

En la tabla 4.V se indican la fase obtenida y las impurezas que aparecen para cada grupo de cationes en las condiciones de síntesis utilizadas.

**Tabla 4.V** Resumen de las fases obtenidas para cada grupo de cationes y su concentración relativa.

<i>Cationes</i>	<i>Fase Mayoritaria</i>	<i>Impurezas Detectadas</i>
Ca:Bi	$\text{Ca}_7\text{Bi}_{10}\text{O}_{22}$	---
Ca:Cu	$\text{CaCuO}_2$	CuO
Sr:Bi	$\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$	$\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$
Sr:Cu	$\text{SrCuO}_2$	$\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ , CuO
Cu:Bi	$\text{CuBi}_2\text{O}_4$	CuO
Bi:Sr:Cu	$\text{Bi}_{2+x}\text{Sr}_{2-x}\text{CuO}_{6+x-\delta}$	$\text{Bi}_{2-x}\text{Sr}_2\text{CuO}_{5+x}$
Bi:Sr:Ca:Cu	$\text{Bi}_2\text{Sr}_z\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$	$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_x$ y $\text{SrSO}_4$

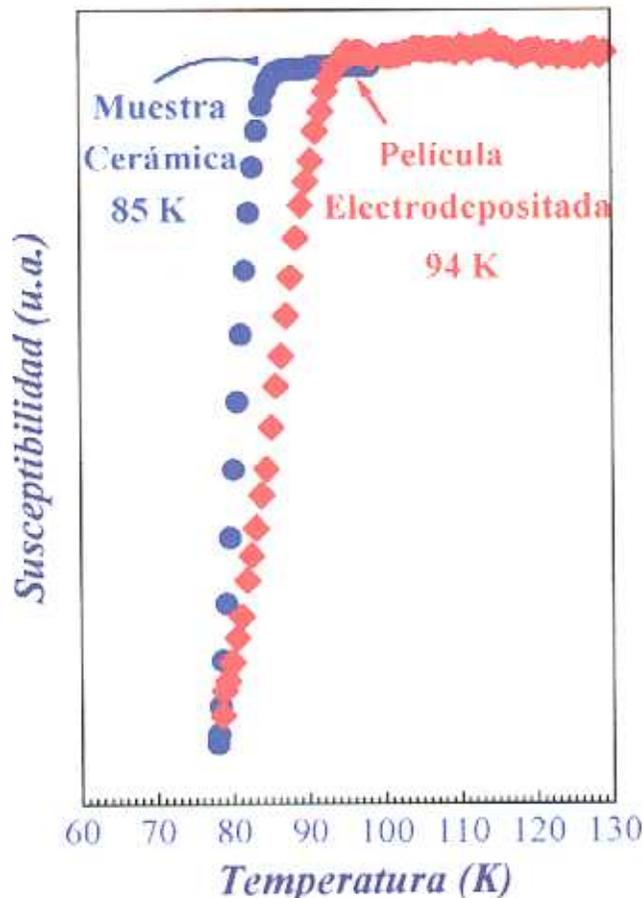
### **Óxido Senario ( $\text{Bi}_{2-x}\text{Pb}_x\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$ )**

Se intentó, además, sintetizar la fase  $n=3$ . Sin embargo, todos los intentos para encontrar las condiciones de síntesis adecuadas fueron infructuosos obteniéndose en todos los casos la fase  $n=2$  más una cierta cantidad de impurezas. No obstante, otros autores han conseguido sintetizarla<sup>37-39</sup>.

### ***Propiedades Superconductoras***

Las propiedades superconductoras fueron estudiadas mediante la medida de la susceptibilidad magnética de las películas depositadas sobre sustrato de plata. En la figura 4.21 (♦) se muestra una temperatura máxima de 94 K medida para estas películas. Aunque los valores de  $T_c$  se encuentran en el intervalo 80-94 K para todas las composiciones estudiadas, éstos suponen un incremento en la  $T_c$  de las películas obtenidas por electrodeposición cuando se comparan con las muestras sintetizadas por el método cerámico tradicional. El valor de  $T_c$ , en ésta fase, depende de su composición química. Es función de los contenidos en oxígeno, calcio y bismuto y disminuye cuando aumenta el contenido en Ca y Bi<sup>8,40,41</sup> y es máxima a un cierto contenido en oxígeno<sup>8,42,43</sup>. Por tanto, no es extraño que se haya obtenido esa dispersión de valores en la temperatura crítica.

Con el fin de comparar las curvas de susceptibilidad magnética de las películas del superconductor  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  preparadas por electrodeposición con las curvas características de muestras preparadas por el método cerámico, se mezclaron en un mortero de ágata 466.0 mg (1 mmol) de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , 295.2 mg (2 mmol) de  $\text{SrCO}_3$ , 100.0 mg (1 mmol) de  $\text{CaCO}_3$  y 159.1 mg (2 mmol) de  $\text{CuO}$ . Posteriormente, la mezcla se trató a 800 °C durante 36 horas con tres moliendas intermedias. La muestra sintetizada fue caracterizada por difracción de rayos X detectándose la fase  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  como la única presente. La temperatura crítica que presenta la muestra así obtenida es de 85 K (figura 4.21, ●).



**Figura 4.21** Susceptibilidad magnética para (♦) película de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}$  obtenida por electrodeposición y (●) muestra de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8-x}$  preparada por el método cerámico.

Los valores de la corriente crítica fueron calculados, como en el caso anterior, a partir de las medidas de magnetización frente al campo utilizando el modelo de Bean resultando  $J_c = 2\,800\text{ A/cm}^2$  a 77 K para las películas electrodepositadas.

Aunque es bien sabido que el tratamiento térmico tiene una influencia bastante significativa tanto en las propiedades superconductoras como en la morfología de estas fases<sup>44</sup>, en los estudios que se han realizado, en ese sentido, con nuestras películas no se han observado mejoras significativas en las corrientes críticas. Ello a pesar de que, estudios recientes, ponen de manifiesto que un proceso de calentamiento a temperatura cercana al punto de fusión de la fase y durante un breve periodo de tiempo ( $\approx 1$  hora a  $840^\circ\text{C}$ )<sup>45</sup>, para películas de Bi:Sr:Ca:Cu electrodepositadas, es más efectivo y mejora las corrientes críticas de estas películas.

### Mejora de las propiedades superconductoras.

Se pueden mejorar las características superconductoras de las películas realizando modificaciones en la vía de síntesis. La más interesante es la utilización de presiones moderadas tras la preparación del depósito. El proceso de electrodeposición se realiza en las mismas condiciones experimentales. Posteriormente, se somete al depósito a una presión de 14 Kbar durante 5 minutos. El tratamiento térmico oxidativo para las películas así tratadas es el especificado anteriormente para películas sin presión: 800 °C durante 12 h en aire.

Las películas así obtenidas están significativamente más consolidadas y compactadas, como se puede observar en la figura 4.22 a y b, e incluso presentan brillo. El tratamiento bajo presión mecánica como paso previo al calentamiento térmico mejora el recubrimiento y la conectividad entre los distintos granos. El grosor de las películas así obtenidas es de  $\approx 9 \mu\text{m}$  (figura 4.22b). Además, si comparamos estas micrografías con las de las figuras 4.19a y b, respectivamente, se puede apreciar una mayor orientación preferencial de las partículas y una mayor compactación de la película.



**Figura 4.22** Micrografías de películas de Bi-2212 a las que se le ha aplicado una presión de 14 Kbar durante 5 minutos a) vista azimutal, b) vista lateral (X 3000).

La temperatura crítica de las películas así obtenidas es  $\approx 94 \text{ K}$  y los valores de la corriente crítica aumentan de forma considerable (a 77 K y campo magnético cero) obteniéndose unas corrientes críticas de  $\approx 15\,000 \text{ A/cm}^2$  cinco veces mayores que las observadas en muestras obtenidas sin presionar el precursor. Éste aumento en la  $J_c$  cuando se aplica presión ha sido descrito por otros autores en la preparación de películas

cuando se aplica presión ha sido descrito por otros autores en la preparación de películas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ <sup>46</sup>. En nuestro caso, la mejora en el resultado de  $J_c$  puede ser explicada dado que, en éste caso, se obtienen películas mejor texturadas. Esto es de especial importancia cuando se tratan de óxidos muy anisotrópicos, como es el caso. Estos valores de  $J_c$  son similares a aquellos que se pueden encontrar en la bibliografía (tabla 4.VI) y son competitivos con otros métodos de preparación más costosos<sup>47-49</sup> y algo superior a otros métodos de películas gruesas del tipo: pintado<sup>50</sup> o recubrimiento por inmersión<sup>51</sup>.

**Tabla 4.VI** Resumen de las propiedades superconductoras de películas de Bi:Sr:Ca:Cu obtenidas por electrodeposición.

$T_c$ (K)	$J_c$ (A cm <sup>-2</sup> )	Tª a la que se llevó a cabo la medida (K)	Referencia
52-79	400	60	52
82	15000	77	53
84	33000	---	45
85	300-400	---	37
94	2800	77/0 Oe	54, 55
94	15000	77/0 Oe	54, 55

*Este trabajo*

Por tanto, la aplicación de presión en las películas electrodepositadas provoca una mejora importante en las propiedades superconductoras de la fase haciéndola competitiva con otros métodos más costosos.

#### **4.- conclusiones**

El estudio detallado del proceso de obtención de películas superconductoras de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  mediante electrodeposición y posterior tratamiento térmico permite concluir que:

- ↯ Antes del tratamiento térmico, la muestra precursora formada con los cuatro elementos, está constituida por bismuto metal, carbonatos de calcio y de estroncio y carbonato básico de cobre.
- ↯ La temperatura de formación de la fase  $n=2$  es de  $\approx 800^\circ\text{C}$ .
- ↯ Utilizando este procedimiento se han preparado los óxidos ternarios:  $\text{SrCuO}_2$ ,  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$ ,  $\text{Ca}_7\text{Bi}_{10}\text{O}_{22}$ ,  $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Bi}_2\text{CuO}_4$ ,  $\text{CaCuO}_2$ , el óxido cuaternario:  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CuO}_6$  y el quinario:  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  con diversos grados de pureza.
- ↯ El método de síntesis suave utilizado permite la preparación de las películas del superconductor  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  con morfología laminar y con una orientación preferencial en la dirección (001).
- ↯ Estas películas tienen comportamiento superconductor a temperaturas superiores a las de las muestras de este óxido preparadas por el método cerámico (94 frente a 85 K).
- ↯ Cuando se aplica presión a las películas antes del tratamiento térmico se mejora significativamente su compacidad, están más consolidadas y están mejor texturadas, a causa de ello, la densidad de corriente crítica se hace cinco veces mayor alcanzando valores de  $\approx 15000 \text{ A/cm}^2$ , valor comparable con otros métodos más costosos de obtención de películas superconductoras.

**Referencias:**

1. Michel, C. Hervieu, M. Borel, M.M. Grandin, A. Deslandes, F. Provost, J. y Raveau, *B. Z. Phys. B*, **68**, 421, (1987).
2. Akimitsu, J. Yamazaki, A. Sawa, H. y Fujiki, H. *J. Appl. Phys.* **26**, L2080, (1987).
3. H.G. von Schnering, L.Walz, M. Schwarz, W. Becker, M. Hartweg, T. Popp, B. Hettich, P. Muüller, G. Kämpf. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27**, 574 (1988), *Angew. Chem.* **100**, 604 (1988).
4. P. Bordet, J.J. Capponi, C. Chailout, J. Chenavas, A.W. Hewat, E.A. Hewat, J.L. Hodeau, M. Marezio, J.L. Tholence, D. Tranqui, *Physica C*, 153-155, 623 (1988)
5. K. Imai, I. Nakai, T. Kawashima, S. Sueno, A. Ono, *Jpn. J. Appl. Phys.* **27**, L1661 (1988)
6. N. Miura, Y. Deshimaru, T. Otani, Y. Shimizu, N. Yamazoe, *Physica C*, 185-189, 779 (1991).
7. J. Shimoyama, J. Kase, T. Morimoto, J. Mizusaki, H. Tagawa, *Physica C*, 185-189, 931 (1991).
8. P. Majewski, B. Hettich, N. Ruffer, F. Aldinger, *J. Electron. Mater.* **22**, 1259 (1993).
9. R.C. Weast, M.J. Astle, y W.H. Beyer: "Handbook of Chemistry and Physics", 67th Edition, (1986-1987).
10. P. Barboux "Chemistry of Superconductor Materials" Cap. 7, Editor T. Vanderah, Noyes Publications (1992).
11. P. Majewski, *Adv. Mater.*, **6**, 6, (1994)
12. P. Majewski, *Supercond. Sci. Technol.* **10**, 453 (1997).
13. P. Conflant, J.C. Bovin y D.J. Thomas *J. Solid State Chem.*, **18**, 1333, (1976)
14. P. Conflant, J.C. Bovin y G. Tridot, *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **279**, 457, (1974).
15. B.P. Burton, C.J. Rawn, R.S. Roth y N.M. Hwang, *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, **98**, 469, (1993).
16. R.S. Roth, N.M. Hwang, C.J. Rawn, B.P. Burton y J.J. Ritter, *J. Am. Ceram. Soc.* **74**, 2148 (1991).
17. R.S. Roth, C.J. Rawn, J.J. Ritter y B.P. Burton, *J. Am. Ceram. Soc.* **72**, 1545 (1989).
18. P. Conflant, M. Drache, J.P. Wignacourt y J.C. Boivin, *Mat. Res. Bull.* **26**, 1219 (1991).
19. R.S. Roth, C.J. Rawn, J.D. Whittle, C.K. Chiang y W.K. Wong-Ng, *J. Am. Ceram.*

- Soc. 72, 395 (1989).
20. M.P. Kulakov, D.Y. Lenchenko, *Thermochim. Acta*, 188, 129, (1991).
  21. P. Haldar, A. Roig-Janicki, S. Sridhar, y B. C. Giessen, *Mater. Lett.* 7, 1 (1988).
  22. P. Haldar, K. Chen, B. Maheswaran, A. Roig-Janicki, N. K. Jaggi, R. S. Markiewicz, y B. C. Giessen, *Science* 241, 1198 (1988).
  23. M. A. Subramanian, C. C. Torardi, J. Gopalakrishnan, J. C. Calabrese, K. J. Morrissey, T. R. Askew, R. B. Flippen, y A. W. Sleight, *Science* 242, 249 (1988).
  24. L. G. Sillen y B. Aurivillius, *Z. Kristallogr.* 101, 483 (1939).
  25. E. M. Levin and R. S. Roth, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 68A, 197 (1964).
  26. T. Takahashi, H. Iwahara, and Y. Nagai, *J. Appl. Electrochem.* 2, 97 (1972).
  27. A. Saggio, K. Sujata, J. Hahn, *J. Amer. Ceram. Soc.* 72, 849 (1989).
  28. F. García-Alvarado, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid (1991).
  29. Y. Ikeda, H. Ito, S. Shimomura, *Physica C*, 159, 93 (1989)
  30. B.S. Chakoumakos, P.S. Ebey, B.C. Sales y E. Sonder, *J. Mater. Res.* 4, 767 (1989).
  31. R.S. Roth, C.J. Rawn, B.P. Burton y F. Beech, *J. Res. Nat. Inst. Bur. Stand. and Technol. US.* 95, 291, (1990).
  32. H.W. Zandbergen, W.A. Groen, A. Smit y G. Van Tendeloo, *Physica C*, 168, 426, (1990)
  33. E. Antipov, S. Putilin y R. Shpanchenko, JCPDS- International Centre for Diffraction Data, Card-45-0315 (1993)
  34. R. Horyn, *Supercond. Sci. Technol.* 3, 347 (1990).
  35. D.P. Matheis, R.L. Snyder, *Powder Diffrac.* 5, 8 (1990).
  36. P. Majewski, *Adv. Mater.* 6, 460 (1994).
  37. M. Maxfield, H. Eckhardt, Z. Iqbal, F. Reidinger, y R. H. Baughman, *Appl. Phys. Lett.* 54, 1932, (1989).
  38. Y.C. Kim, H.N. You, S.K. Han, M.S. Jang and P.H. Hur, *Physica C*, 185-189, 2303, (1991).
  39. R.N. Bhattacharya, R.D. Blaugher, A. Natarajan, C.M. Carlson, P.A. Parilla, D.S. Ginley, M. Paranthaman, A. Goyal, and D.M. Kroeger, *J. Supercond.*; 11; 173, (1998).
  40. T.G. Holesinger, D.J. Miller, L.S. Chumbley, M.J. Kramer, K.W. Dennis, *Physica C*, 202, 109 (1992)

41. B. Hong, T.O. Mason, J. Am. Ceram. Soc. 74, 1045 (1991)
42. N. Miura, Y. Dehmaru, T. Otani, Y. Shimizu, N. Yamazoe, *Physica C*, 185-189, 779 (1991).
43. J. Shimoyama, J. Kase, T. Morimoto, J. Mizusaki, H. Tagawa, *Physica C*, 185-189, 931 (1991).
44. A. Señaris-Rodríguez, F. García-Alvarado, E. Morán, M.A. Alario-Franco, M.A. Gonzalez, J.L. Vicent y J. Ibáñez, *Mat. Res. Bull*, 25, 223 (1990).
45. F. Legendre, L. Schmirgeld-Mignot, P. Régnier, Ph. Gendre, y S. Sénoussi, *Appl. Superconductivity*; 128; 339, (1995).
46. S. Ondoño-Castillo y N. Casañ-Pastor, *Physica C*, 268, 317 (1996).
47. W. Gao y J.B. Vander Sande, *J. Phys. IV*, 3, 187 (1993).
48. F. Legendre, L. Schmirgeld-Mignot, P. Régnire, Ph. Gendre y S. Sénoussi, *Inst. Phys. Conf. Ser.* 148, 339 (1995)
49. T.G. Holesinger, D.S. Phillips, J.Y. Coulter, J.O. Willis y D.E. Peterson, *Physica C*, 243, 93 (1995).
50. H Noji, *Sup. Sci. y Techn.*, 12, 514 (1999).
51. AY Ilyushechkin, T Yamashita, B Williams, IDR Mackinnon, *Sup. Sci. and Techn.*, 12, 142 (1999).
52. Y.C. Kim, H.N. You, S.K. Han, M.S. Jang, y P.H Hur, *Physica C*, 185-189, 2303, (1991).
53. Ph. Gendre, L. Schmirgeld-Mignot, P. Régnier, S. Sénoussi, K. Frikach, y A. Marquet, *Physica C*, 235-240, 953, (1994).
54. M. S. Martín González, J. García Jaca, E. Morán y M. Á. Alario, *J. Mater. Res.*, 14, 3497 (1999).
55. M. S. Martín González, J. García Jaca, E. Morán y M. Á. Alario Franco *J. Mater. Chem.* 9, 137, (1999).

5

*Síntesis de fases del sistema*  
***Ba-K-Bi-O***

---

## Síntesis de fases del sistema Ba-K-Bi-O.

El superconductor  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ <sup>1,2</sup>, cronológicamente posterior a los ybacos, presenta una  $T_c \approx 30$  K para  $x=0.4$ . Es el óxido superconductor de mayor  $T_c$  entre los que no contienen cobre y presenta una estructura tipo perovskita cúbica con parámetro reticular 4.272 Å y de grupo espacial Pm3m. Puede describirse como cadenas de octaedros  $\text{BiO}_6$  que comparten vértices y donde se puede encontrar Ba ó K, indistintamente, en los intersticios de coordinación dodecaédrica que dejan aquellos (figura 5.1). Esta especie se vuelve superconductor por la sustitución parcial del catión divalente ( $\text{Ba}^{2+}$ ) por otro monovalente ( $\text{K}^+$ ) en el compuesto original  $\text{BaBiO}_3$ . Este fenómeno es debido probablemente a un fuerte acoplamiento electrón-fonón<sup>3</sup>. En la tabla 5.1 se indican las modificaciones que el dopaje de este material produce en sus características cristalográficas<sup>4</sup>.

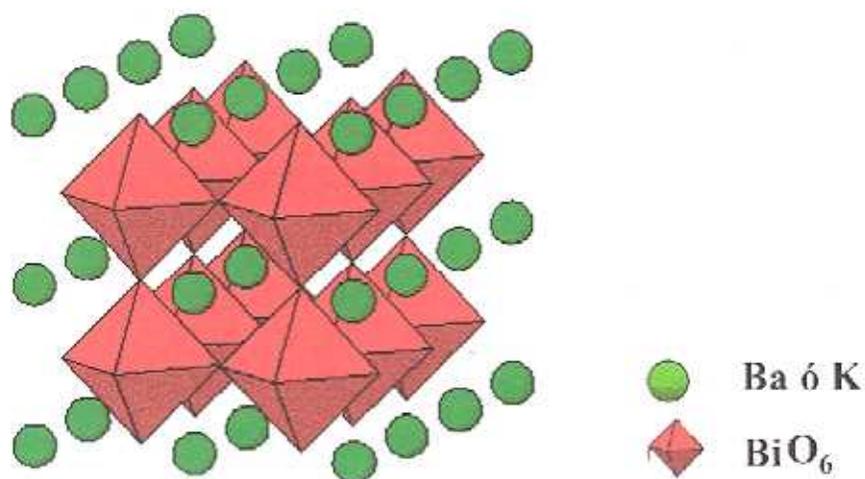


Figura 5.1 Estructura cristalina del  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$

**Tabla 5.1** Variación de los parámetros reticulares en función del dopado ( $x$ ) para el óxido superconductor  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ . Los números entre paréntesis corresponden a la desviación estándar estimada de la última cifra significativa<sup>4</sup>.

x	Grupo Espacial	a	b	c	$\beta/\alpha$ (°)
0	I2/m	6.1863(1)	6.1406(1)	8.6723(1)	90.164(2)
0.1	Ibmm	6.1578(2)	6.1262(2)	8.6569(2)	
0.2	Ibmm	6.12820(5)	6.1040(4)	8.6286(6)	
0.25	Ibmm	6.1118(9)	6.0926(6)	8.6133(10)	
0.3	Pm3m	4.3006(1)			
0.35	Pm3m	4.2956(1)			
0.4	Pm3m	4.2830(1)			
0.425	Pm3m	4.2789(1)			
0.5	Pm3m	4.2698(1)			

Su longitud de coherencia isotrópica, comparada con la de los cupratos superconductores, hace que este material presente un cierto interés tecnológico potencial de cara a aplicaciones en electrónica (*vid.* Capítulo I). Así mismo, presenta una buena conductancia en las uniones Josephson<sup>5,6</sup> y es ideal en los contactos  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ - $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ <sup>7</sup>, lo que confiere a la síntesis de películas de este material una cierta relevancia.

Este capítulo describe los procesos de síntesis, caracterización y formación de la fase  $Ba_{1-x}K_xBiO_3$  en forma de películas mediante técnicas electroquímicas. Aunque, la preparación de ésta fase ya ha sido realizada mediante deposición catódica<sup>8,9</sup> y epitaxia de haces moleculares<sup>10</sup> es la primera vez que esta fase ha sido preparada en película gresa mediante electrodeposición y posterior tratamiento oxidativo.

### 5.1 Condiciones Experimentales

Se procedió a la obtención de éste óxido superconductor en las mismas condiciones que se han utilizado en los capítulos anteriores para la síntesis de los óxidos ternarios. Es decir, una cronoamperometría a -3.5 V durante 30 minutos, y después un tratamiento térmico, en atmósfera de aire, de las mezclas de los metales obtenidas sobre

los electrodos de plata a 700°C y con tiempos comprendidos entre 24 y 48 horas. Las condiciones experimentales se recogen en la tabla 5.II. La densidad de corriente crítica media que atraviesa la célula durante el proceso de deposición catódica es de  $\approx -35 \text{ mA/cm}^2$ .

La composición del baño electrolítico fue obtenida a partir de los valores que se deducen de la gráfica 2.20, página 65.

**Tabla 5.II** Condiciones de Síntesis para la fase  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$

<i>Disolvente</i>	<i>Composición del Baño (mM)</i>	<i>Condiciones de Deposición (vs. Ag/AgCl)</i>	<i>Densidad de Corriente Media</i>
DMSO + <1% H <sub>2</sub> O	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> = 9.5 KNO <sub>3</sub> = 3 Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·5H <sub>2</sub> O = 20	Cronoamperometría en corriente continua E = -3.5 V / 30 min. T = 25 °C	$\approx -35 \text{ mA/cm}^2$

### 5.2 Caracterización de la película precursora.

Para estudiar la composición de los depósitos antes del tratamiento térmico se realizaron, como en los casos anteriores, estudios de espectroscopía infrarroja, análisis termogravimétrico y difracción de rayos X en depósitos que contenían Ba-Bi y Ba-K-Bi.

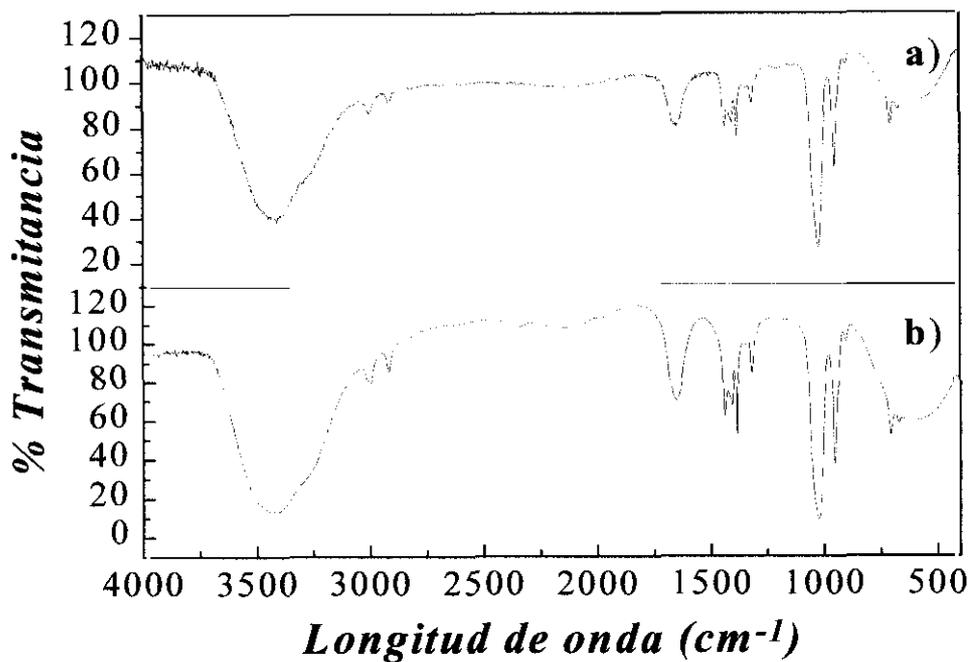
Los espectros de infrarrojo (figura 5.1) son muy similares entre sí y a los de las películas precursoras de los sistemas Y:Ba:Cu y Bi:Sr:Ca:Cu (*vid.* asignación en Tabla 5.III), pág. 153. Además, tampoco se detecta ninguna banda asignable al ion hidróxido en el rango 3700-3500  $\text{cm}^{-1}$ .

Tras la evaporación de DMSO, los diagramas de difracción de rayos X indicaron la presencia de unos máximos anchos que se pueden asignar al bismuto metal en ambos depósitos (Figura 5.2). Este resultado, *a priori*, puede llamar la atención dado que en el caso de la fase Bi:Sr:Ca:Cu no se detectó la presencia del mismo, aunque pudo ser deducida tras realizar una termogravimetría. Sin embargo, no es tan llamativo si tenemos en cuenta varios factores:

- a) la presencia de bismuto metal fue detectada en todos los casos en que se realizaron electrodeposiciones a potencial constante (*vid.* capítulo 4) y
- b) en el caso del Bi:Sr:Ca:Cu tampoco fue detectada la presencia de Cu ó CuO como ocurrió para el caso del ybacuo (capítulo 3, figura 3.3). Por tanto, *las condiciones de deposición determinan que los cationes se encuentren en una forma u otra en la película precursora.*

Esto pone de manifiesto que la utilización de la cronoamperometría pulsada provoca una amorfización de la película precursora a los rayos X, tal y como se postuló en el capítulo 4, página 116. Es importante destacar también que entre todos los elementos depositados solo el cobre y el bismuto pudieron ser identificados, en la película precursora, mediante difracción de rayos X. La razón para ello es que estos elementos son menos reactivos que los alcalinos o alcalinotérreos y, como consecuencia, muestran una tendencia menor a oxidarse. No obstante, en el caso del ybacuo algo de cobre si se detectó como óxido de cobre (I) lo cual es indicativo de su oxidación parcial.

Como en los casos anteriores, no se ha detectado la presencia de máximos de difracción que puedan asignarse a fases de los metales alcalinos y alcalinotérreos. Debido a este hecho y dado que la proporción de Ba/Bi es 1/1, la fase de bario (o fases) debe ser amorfa(s). Lo más probable es, en este caso, que se encuentre en forma de carbonato, de acuerdo con lo que se ha visto en los capítulos anteriores. Sin embargo, no es posible hacer esta afirmación, de manera rotunda, en la fase Ba-K-Bi con el potasio, dado que se encuentra en baja proporción con respecto a Ba y Bi. Por tanto, existe la posibilidad de que no se detecten fases del mismo en los depósitos debido a su baja concentración. Para verificar esta posibilidad, se realizó una deposición de una disolución que contenía 60 mM KNO<sub>3</sub> en las mismas condiciones que se describen en la parte experimental para la deposición de la fase Ba-K-Bi. El difractograma de rayos X obtenido después de dejar la película durante 3 días al aire indicó que el potasio se encontraba formando carbonatos ácidos: KHCO<sub>3</sub> y K<sub>4</sub>H<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·1.5 H<sub>2</sub>O (Figura 5.3).



**Figura 5.1** Los espectros de IR de a) Ba-Bi y b) Ba-K-Bi inmediatamente después de la electrodeposición.

**Tabla 5.III** Asignación de las bandas del espectro de infrarrojo.

Especie Química	Bandas ( $cm^{-1}$ )	Asignación <sup>II</sup>
<b>DMSO</b>	3008, 2917	$\nu$ (C-H)
	1317	$\nu_s$ (S-CH <sub>3</sub> )
	1022	$\nu$ (S=O)
	953	$\rho_r$ (CH <sub>3</sub> )
<b>Agua</b>	3564	$\nu$ (H <sub>2</sub> O)
	1651	$\delta$ (H <sub>2</sub> O)
<b>Carbonatos</b>	1455	$\nu$ (CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )
<b>Aquil sulfona o alquil sulfonato</b>	1384	$\nu$ (S=O)
	1205	

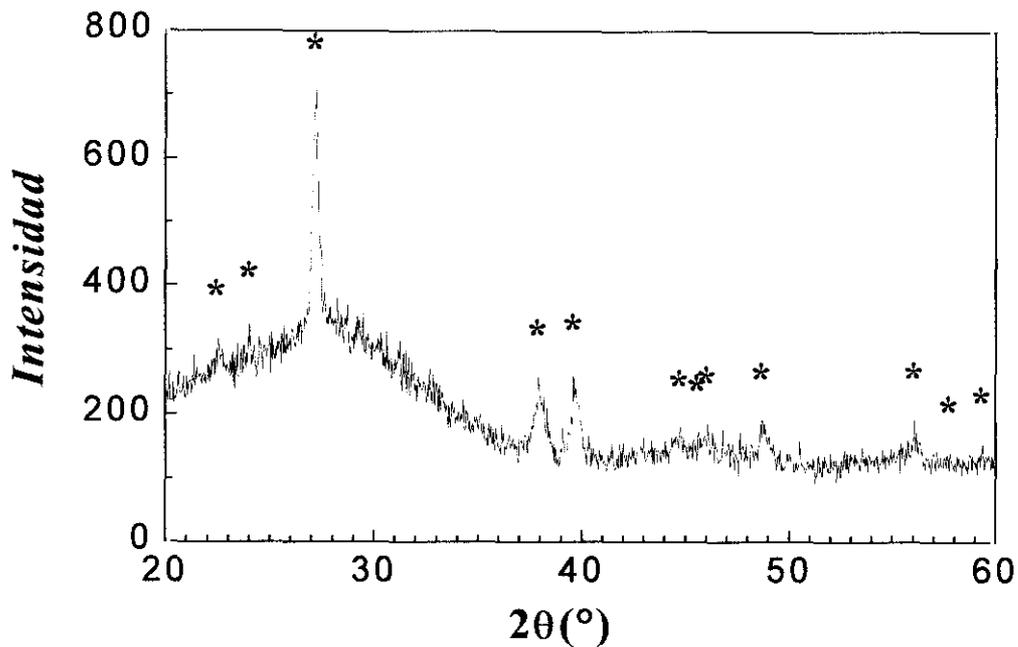


Figura 5.2 Diagrama de difracción correspondiente a una película electrodepositada de Ba-K-Bi sobre plata, tras dejar la muestra al aire durante 72 h. (\*) Bismuto metal.

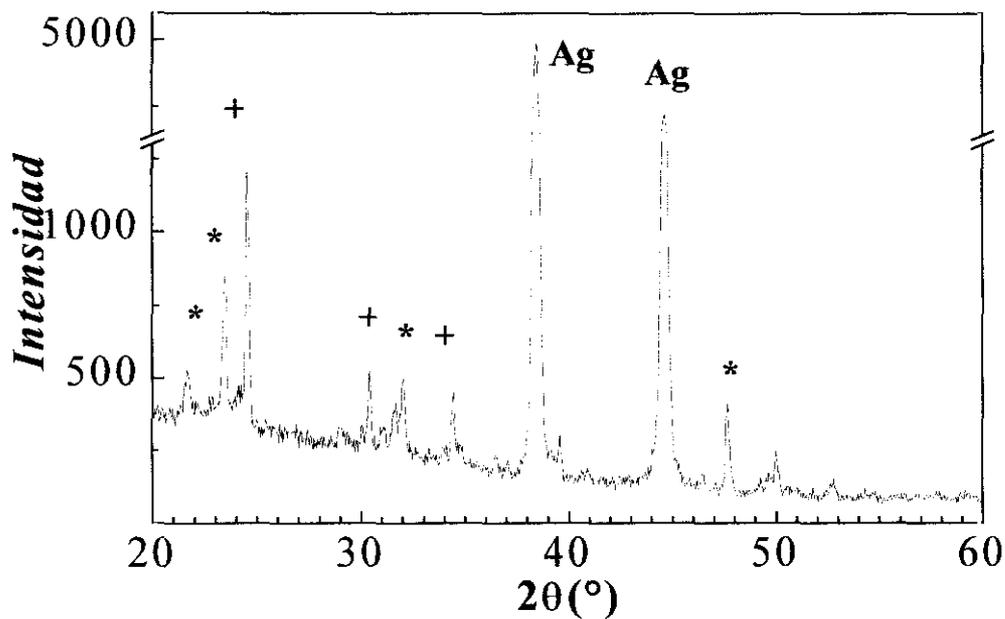
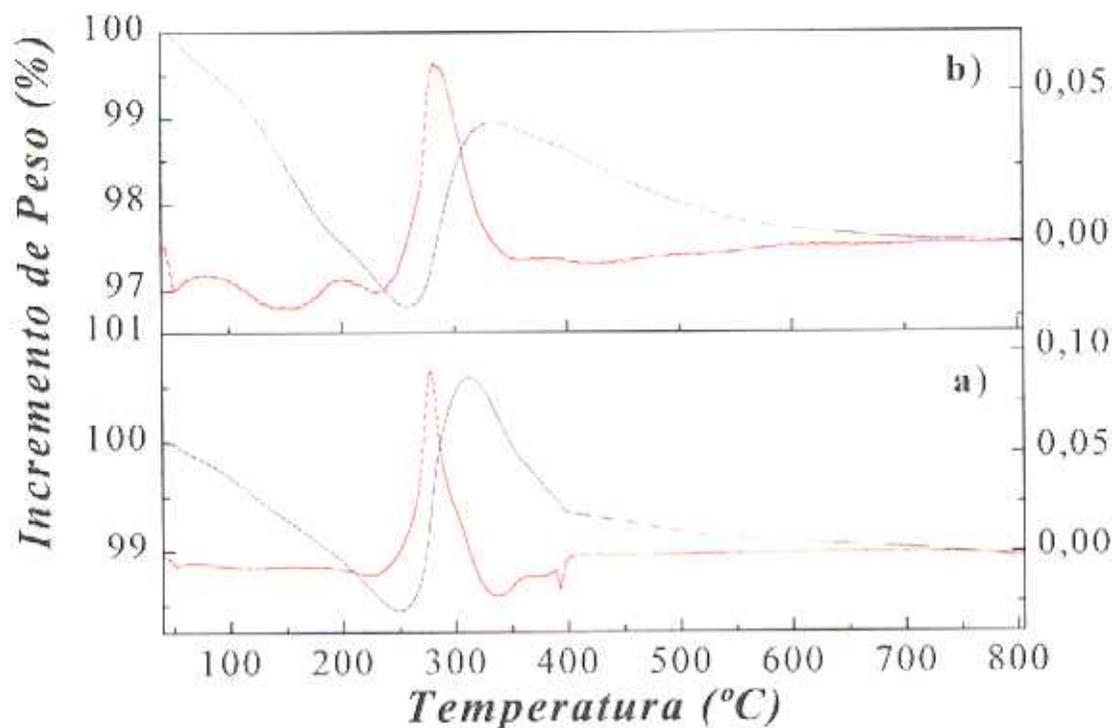


Figura 5.3 Diagrama de difracción de una película electrodepositada de potasio sobre plata, tras dejarla secar al aire durante 72 h. (\*)  $K_4H_2(CO_3)_3 \cdot 1.5 H_2O$ ; (+)  $KHCO_3$ ; Ag (substrato).

De la presencia de estas fases, puede deducirse que los depósitos presentan una tendencia fuerte a absorber agua y  $\text{CO}_2$  de la atmósfera (según las ecuaciones 3.4 y 3.5, capítulo 3). Tras algún tiempo, el  $\text{CO}_2$  se incorpora al depósito en forma de aniones carbonato, quizás a través de una especie química intermedia y reactiva, como por ejemplo KOH. Es importante destacar en este punto que *cuando los depósitos fueron expuestos al aire un tiempo insuficiente* (menos de 3 días en nuestras condiciones del laboratorio) *la fase superconductora Ba-K-Bi no se obtuvo después del tratamiento térmico*, observándose  $\text{BaBiO}_3$  en todos los casos. Esta observación prueba que la formación de carbonatos ácidos de potasio en la película precursora es de gran importancia en la obtención de la fase superconductora  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ . La razón principal para ello estriba en los bajos puntos de ebullición que presentan algunas las fases de potasio<sup>4</sup>. Sin embargo, si se exponen las muestras durante un tiempo suficiente al aire se forma el  $\text{KHCO}_3$  que descompone entre 100-200 °C<sup>12</sup>.

La evolución del proceso de oxidación se muestra en figura 5.4 y es similar para ambos óxidos. En el análisis termogravimétrico se observó una pérdida de peso inicial entre 30-240 °C para ambas muestras. Sin embargo, la curva derivada de estos procesos oxidativos puso de manifiesto una diferencia significativa entre los depósitos de Ba-Bi y de Ba-Bi:K. En éste último (figura 5.4b), la derivada indica un efecto termogravimétrico adicional alrededor de 140 °C. Esta reacción puede asignarse al proceso de descomposición de los bicarbonatos de potasio.

La oxidación de los depósitos tiene lugar a  $\approx 260^\circ\text{C}$  para Ba-Bi y a  $\approx 270^\circ\text{C}$  en el caso de Ba-Bi:K, *vid.* tabla 5.IV. Curiosamente, el intervalo en el que se producen estas ganancias de peso es comparable a los de las películas precursoras que contenían bismuto, *vid.* tabla 4.II (capítulo 4, pág. 121), cuyos valores se encontraban entre 260 y 320 °C en función del elemento o elementos con los que se encontrase. En todos los casos, esta ganancia de peso ha sido asignada a la oxidación del bismuto metal. Se propone que durante este paso el  $\text{K}_2\text{O}$  reacciona con las fases de Ba y Bi para formar una fase intermedia estable que, finalmente, da lugar al  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$  superconductor. Las fases oxidadas presentan por otra parte una relativamente pobre cristalinidad a temperaturas bajas.



**Figura 5.4** Termogramas realizados en atmósfera de aire correspondientes a mezclas de a) Ba-Bi y b) Ba-K-Bi ambas en polvo, obtenidas mediante electrodeposición. La velocidad de calentamiento fue de 5 °C/min. (—) TG (---) DTG

**Tabla 5.IV** Temperaturas de reacción observadas por termogravimetría para depósitos con distinta composición metálica.

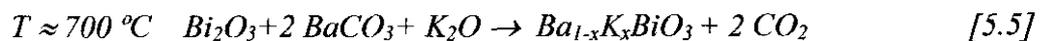
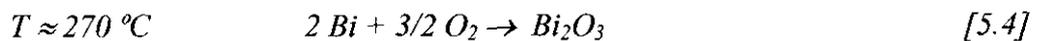
Mezcla	1 <sup>er</sup> Proceso		2 <sup>o</sup> Proceso	
	T (°C)	Asignación	T (°C)	Asignación
Ba-Bi	—	—	≈ 280	Oxidación Bi
Ba-K-Bi	≈ 140	Descomposición de los bicarbonatos	≈ 260	Oxidación Bi

*Rojo: pérdidas de peso. Azul: ganancias de peso*

A la vista de estos resultados se propone que la película precursora es una mezcla de:



Que reacciona según el siguiente esquema de reacción:



### **5.3 Fases del Sistema Ba-K-Bi sintetizadas.**

Aunque el objetivo final, era una vez más, obtener el óxido superconductor, se ha preparado, también un óxido ternario con él relacionado. En este caso, se ha tenido en cuenta la información sobre las concentraciones relativas en el electrodo y en disolución de la figura 2.20, pág. 65.

#### **5.3.1 Óxido Ternario**

Se procedió a la obtención del óxido ternario BaBiO<sub>3</sub> utilizando una cronoamperometría a -3.5 voltios durante 30 minutos, y después un tratamiento térmico, en atmósfera de aire, de las mezclas de los metales obtenidas sobre los electrodos de plata a 700°C y con tiempos comprendidos entre 24 y 48 horas.

Un diagrama de difracción de rayos X representativo de esta muestra se recoge en la figura 5.5a, donde puede apreciarse que la fase se obtiene pura. El análisis por EDS reveló una relación de concentraciones en la superficie del electrodo de Ba= 49 %, Bi=51%.

En la micrografía de MEB (Figura 5.6) se observa la morfología granular correspondiente a una película de BaBiO<sub>3</sub>. Puede observarse en ella la presencia de zonas

descubiertas (se indica como zona A en la micrografía) y con depósito (zona B). Este pobre recubrimiento fue observado en todas las películas preparadas de esta fase.

### 5.3.2 Óxido superconductor ( $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$ )

En el caso de la fase  $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{BiO}_3$  se obtuvo por EDS la relación de concentraciones correspondientes al bario y al bismuto. Sin embargo, no pudo ser determinada la concentración relativa de potasio por este método dado que se produce un solapamiento de las líneas  $L_{\beta 2}$  y  $L_{\gamma 1}$  (3.348 y 3.519 KeV, respectivamente) del sustrato de plata con las  $K_{\alpha}$  y  $K_{\beta}$  (3.312 y 3.589 KeV, respectivamente) del potasio. Por esta razón, la cantidad de potasio tuvo que ser determinada por el desplazamiento de los máximos de difracción con respecto al óxido no sustituido<sup>4</sup>, tabla 5.1, obteniéndose una composición de  $\text{Ba}_{0.8(1)}\text{K}_{0.2(1)}\text{BiO}_3$ , en todos los casos.

Del análisis de las muestras por difracción de rayos X se deduce que estas películas se obtienen puras. En la figura 5.5b se muestra un ejemplo representativo de una de ellas.

En el caso de la fase  $\text{Ba}_{0.8(1)}\text{K}_{0.2(1)}\text{BiO}_3$  se observa, mediante microscopía electrónica de barrido (figura 5.7a), que las películas están formadas por un mosaico compacto de placas empaquetadas. Es de destacar, que estas películas presentan un aspecto similar tanto a la morfología de la fase sin dopar, como a la del sustrato (Ag) después de haber sido tratado térmicamente<sup>13,14</sup> a 900 °C (figura 5.8) lo que sería indicativo de:

- a) la formación de películas muy delgadas, en comparación con las que se han obtenido previamente, y
- b) una cierta proximidad en los parámetros reticulares, en realidad:  
 $a_{\text{Ag}} = 4,0862(2)$  y  $a_{\text{BaKBi}}=4,46$ .

Este tipo de morfología ya ha sido descrito en la bibliografía utilizando otros métodos de preparación de películas más complicados y costosos que la electrodeposición, como es el caso de la epitaxia de haces moleculares<sup>15</sup>. A pesar de este buen recubrimiento local, existen zonas no tan bien recubiertas, como se puede observar

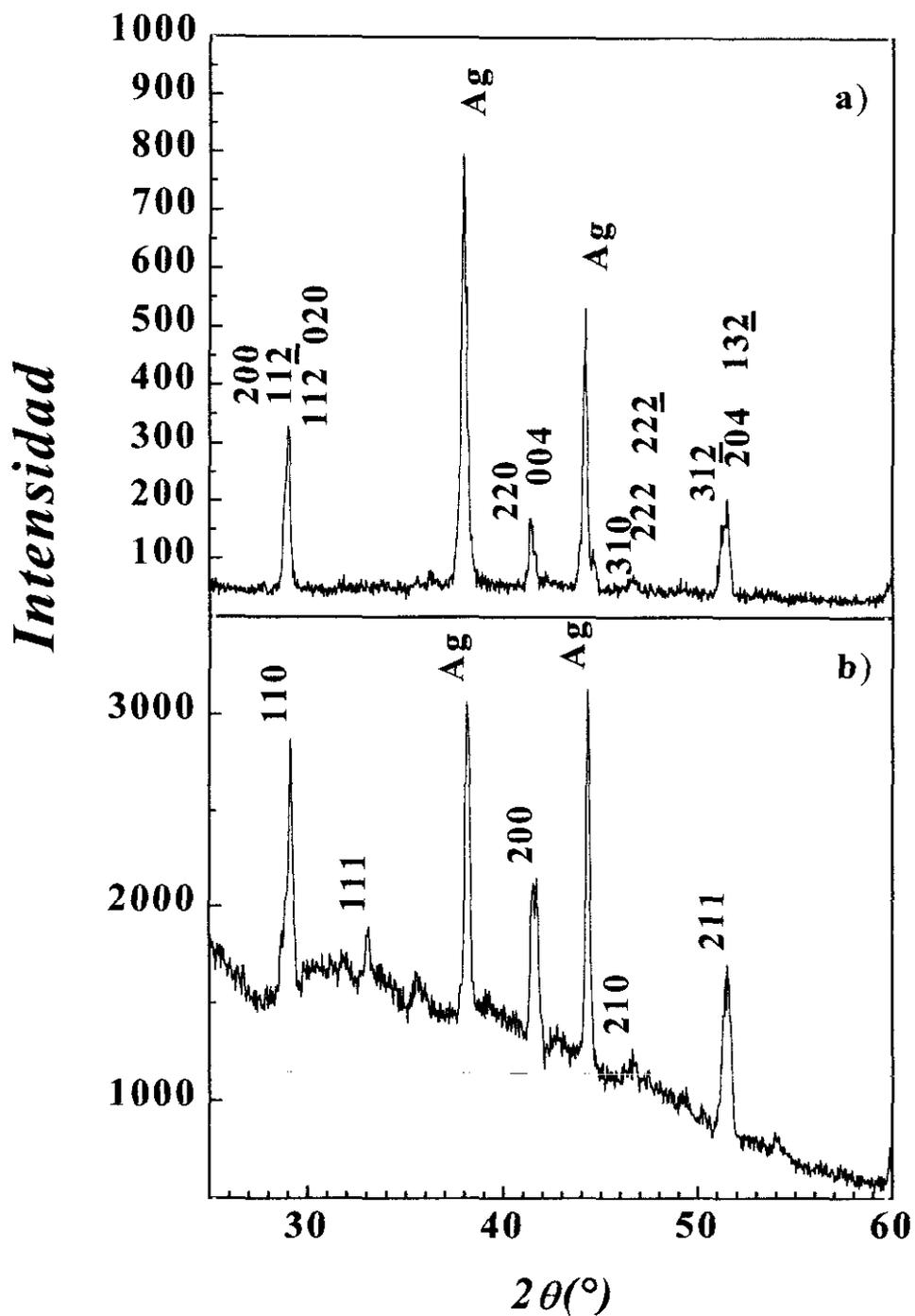
buen recubrimiento local, existen zonas no tan bien recubiertas, como se puede observar en la micrografía correspondiente a la vista lateral de la muestra (figura 5.7b). En ella, la zona A corresponde a una zona no recubierta (donde se aprecia el sustrato, plata), la zona B es el depósito superconductor y la zona C corresponde al otro extremo del electrodo que ha sido doblado en V para realizar la micrografía y, posteriormente fue pulido para evitar confusión con el lateral que se quería estudiar. El espesor estimado, a partir de las micrografías, para estas películas es de aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ .

Llegados a este punto, cabe destacar que, todas las fases que se han sintetizado y en cuya composición estaba presente el bismuto, muestran un pobre recubrimiento tras el tratamiento térmico, mientras que no ocurre lo mismo con las que no contienen el citado elemento.

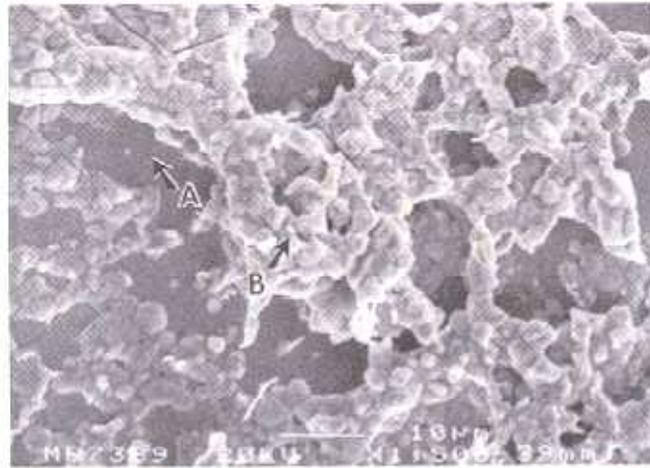
#### **5.4 Propiedades Superconductoras**

Si pasamos a estudiar las propiedades superconductoras de las diferentes películas obtenidas con composición  $\text{Ba}_{0.8(1)}\text{K}_{0.2(1)}\text{BiO}_3$  sobre sustrato de plata, mediante medidas de susceptibilidad magnética en corriente alterna (figura 5.9), se observa que diferentes películas de la misma composición muestran una misma  $T_c$  de  $\approx 35$  K. Este valor de temperatura crítica no disminuye cuando se le aplica un campo externo a la película, aunque si lo hace, como cabe esperar, la fracción superconductora del material. No obstante, se detectaba comportamiento superconductor incluso cuando se aplicaban campos magnéticos altos (4 Teslas). La dispersión observada en los valores puede ser debida a la influencia del efecto superficial (efecto “skin”). Para determinarlo, se introdujo una lámina de plata sin depositar y del mismo tamaño que nuestro electrodo de trabajo, en las mismas condiciones experimentales (campo de 1 G). Se observa (figura 5.9) una dispersión de puntos alrededor de cero. Este comportamiento de la plata puede ser considerado como la línea base para las medidas magnéticas en corriente alterna de nuestras películas. Es importante resaltar que, la influencia de la lámina de plata es notable cuando la cantidad de fase superconductora es muy pequeña, como es el caso, o bien cuando la frecuencia de las medidas de corriente alterna es superior a 1000 Hz. Además, la temperatura crítica obtenida para esta fase es superior a la que le correspondería para un dopaje como el que tenemos (figura 5.10). No obstante, este

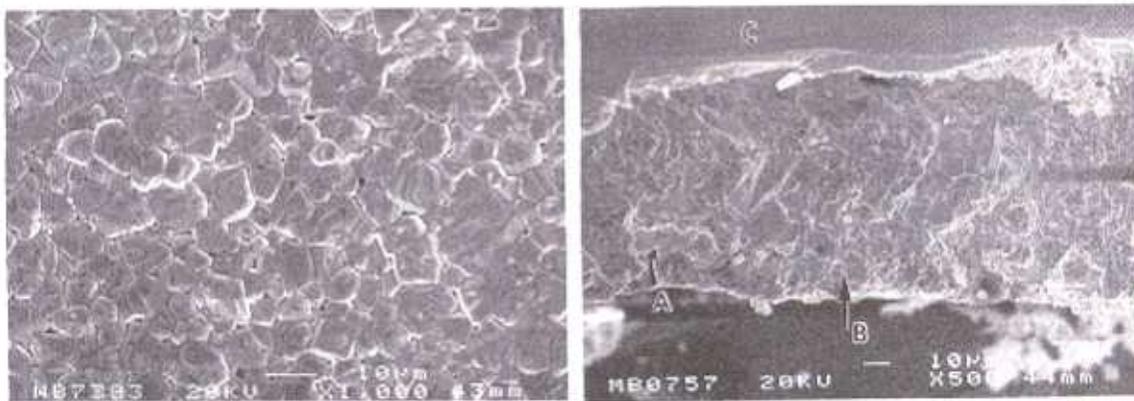
tipo de microheterogeneidad en la composición.



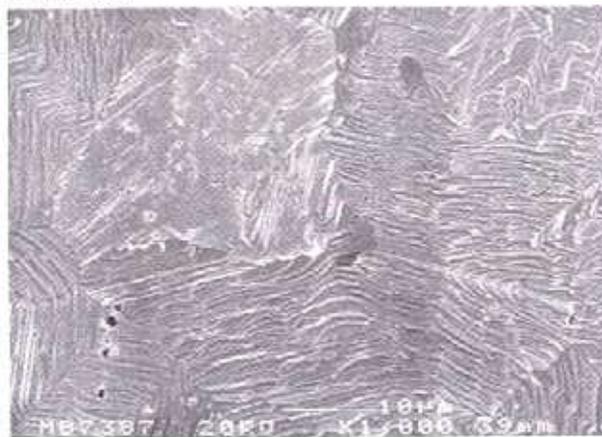
**Figura 5.5** Difractogramas correspondientes a dos películas representativas soportadas en plata tras el tratamiento térmico a)  $\text{BaBiO}_3$  y b)  $\text{Ba}_{0.8(1)}\text{K}_{0.2(1)}\text{BiO}_3$ .



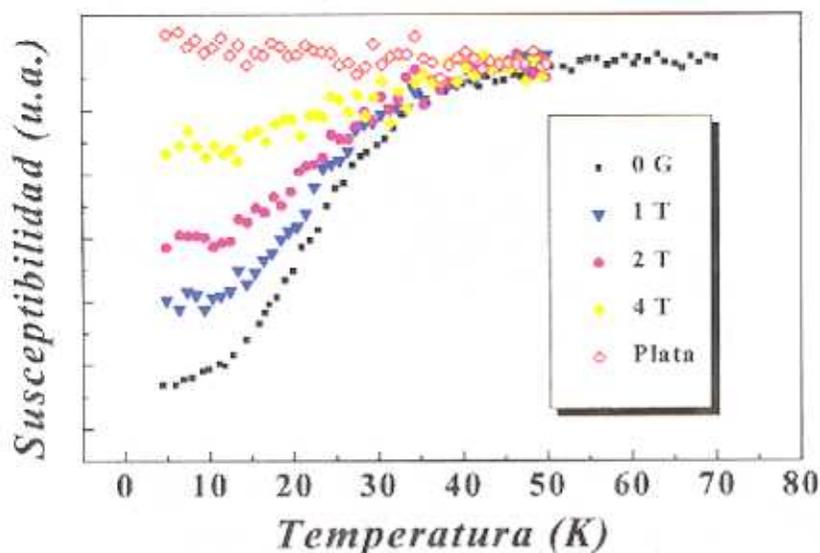
**Figura 5.6** Micrografía correspondiente a una película de  $BaBiO_3$  electrodepositada tras el tratamiento térmico, donde (A) el sustrato y (B) el depósito



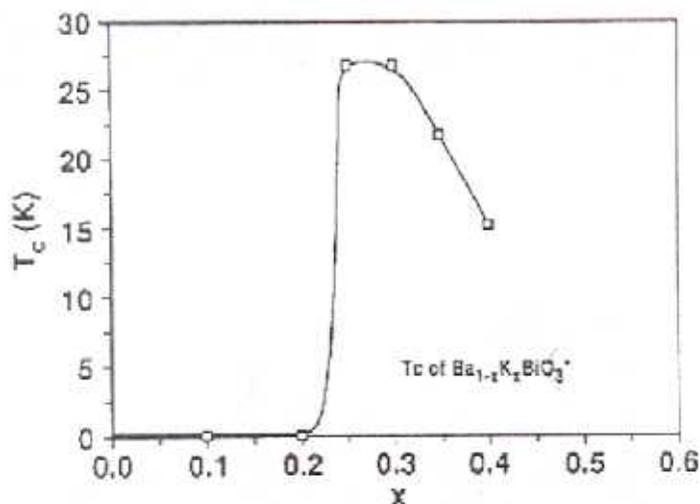
**Figura 5.7** Micrografías donde se observa la morfología de las películas tras ser oxidadas a 700 °C. a) vista azimutal y b) vista lateral de una película de  $Ba_{0.8(1)}K_{0.2(1)}BiO_3$  después de la oxidación a 700 °C. Las flechas indican tres zonas representativas: zona del electrodo sin recubrir, el sustrato (A); el depósito (B) y el otro extremo del electrodo (C).



**Figura 5.8** Micrografía correspondiente a la superficie de una película de plata sin recubrir tras el tratamiento térmico.



**Figura 5.9** Medida representativa de la susceptibilidad magnética en corriente alterna vs. temperatura para una película superconductora de  $Ba_{0.8(1)}K_{0.2(1)}BiO_3$ ; se observa una temperatura crítica de  $\approx 35K$  en todos los casos.

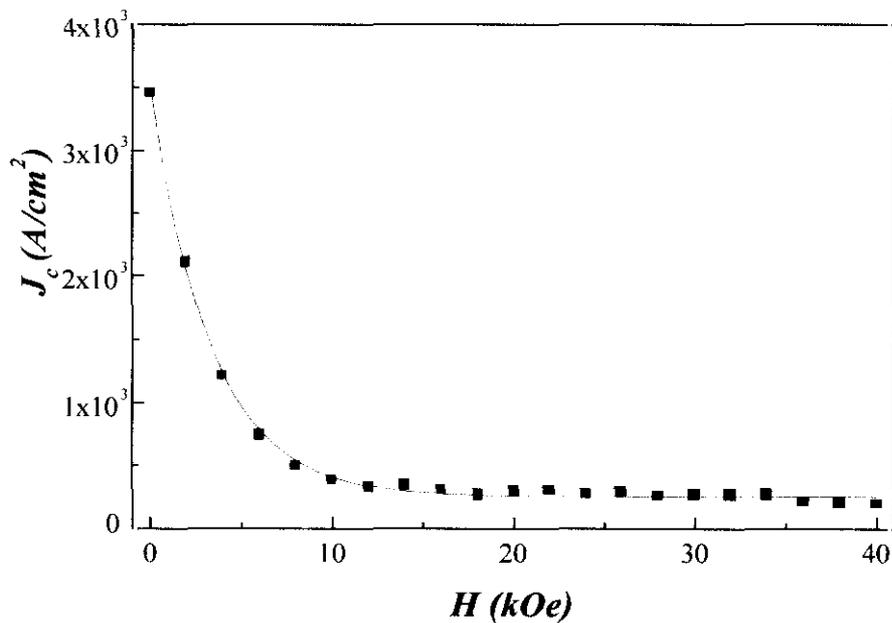


**Figura 5.10** Temperatura crítica de la transición superconductora en función de  $x$  para muestras policristalinas<sup>16</sup>.

Los valores de  $J_c$  han sido calculados utilizando el modelo de Bean para las películas de  $Ba_{0.8(1)}K_{0.2(1)}BiO_3$  obtenidas mediante electrodeposición (figura 5.11). Estos valores no han podido ser comparados con los de otros autores dado que no parece haber resultados de películas de esta fase obtenidas mediante electrodeposición en la literatura.

Los resultados obtenidos en nuestro caso a 5 K y campo cero fueron de  $3\,400\text{ A/cm}^2$ <sup>17</sup>. Este valor disminuye de manera drástica cuando se le aplica un campo magnético externo, obteniéndose  $2\,100\text{ A/cm}^2$  a  $2\,000\text{ Oe}$  y  $380\text{ A/cm}^2$  a  $10\,000\text{ Oe}$ . Cabe reseñar que este último valor se mantiene constante hasta campos de 4 Teslas.

No obstante, películas obtenidas por métodos de preparación mucho más sofisticados, como por ejemplo el de epitaxia de haces moleculares, llegan a presentar valores de  $J_c$  de  $7 \cdot 10^4\text{ A cm}^{-2}$  a  $4.2\text{ K}$ <sup>8</sup>, si bien estas últimas han sido obtenidas sobre un sustrato distinto, un monocristal de  $\text{SrTiO}_3$  orientado según (110) y presentan una temperatura crítica inferior  $\approx 23\text{ K}$ .



**Figura 5.11** *Valores de corrientes críticas obtenidos para una muestra de  $\text{Ba}_{0.8(l)}\text{K}_{0.2(l)}\text{BiO}_3$  sobre Ag a 5 K. El enfriamiento se realizó a campo cero.*

## 5.5 Conclusiones

- ↳ Se han sintetizado por primera vez películas superconductoras de  $\text{Ba}_{0.8(1)}\text{K}_{0.2(1)}\text{BiO}_3$  mediante técnicas electroquímicas.
- ↳ Las películas precursoras están constituidas por una mezcla de bismuto metal,  $\text{BaCO}_3$  e  $\text{KHCO}_3$ .
- ↳ Es muy importante dejar la película al aire durante varios días para que se forme la fase  $\text{KHCO}_3$ ; de otra forma, no se obtiene el superconductor sino el óxido ternario.
- ↳ El potasio se incorpora al óxido final mediante la descomposición de los bicarbonatos de potasio formados tras dejar la película precursora al aire.
- ↳ Los precursores se oxidan durante el tratamiento termico a 262 y 271 °C para Ba-Bi y Ba-Bi:K, respectivamente, en un solo proceso para el primer caso y en dos para el segundo.
- ↳ Las fases  $\text{Ba}_{0.8(1)}\text{K}_{0.2(1)}\text{BiO}_3$  y  $\text{BaBiO}_3$  se obtienen puras a 700 °C.
- ↳ Las películas superconductoras muestran una temperatura de transición de 35 K.
- ↳ El máximo valor de corriente crítica obtenido para esta fase fue de 3.400 A/cm<sup>2</sup> a 5 K y campo cero.

### **5.6 Referencias:**

1. F. Mattheiss, E.M. Gorgy y D.W. Johnson, *Phys. Rev.* B37, 3745 (1988).
2. R.J. Cava, B. Batlogg, J.J. Krajewski, R. Farrow, L.W. Rupp, A.E. White, K. Short, W.F. Peck y T. Kometani, *Nature*, 332, 814 (1988).
3. C.K. Loong P. Vashishta, R.K. Kalia, M.H. Degani, D.L. Price, J.D. Jorgensen, D.G. Hinks, B. Dabrowski, A.W. Mitchell, D.R. Richards y Y. Zheng, *Phys. Rev. Lett.*, 62, 2628 (1989).
4. S. Pei, J.D. Jorgensen, B., Dabrowski, D.G. Hinks, D.R. Richards, A.W. Mitchell, J.M. Newsam, S.K. Sinha, D., Vaknin y A.J. Jacobson, *Phys. Rev. B* 41 4126 (1990).
5. Q. Huang, J.F. Zasadzinski, K.E. Gray, D.R. Richards y D.G. Hinks, *Appl. Phys. Lett.* 57, 2356, (1990).
6. H. Sato, H. Takagi y S. Uchida, *Physica C*, 169, 391 (1990).
7. A.N. Pargellis, F. Sharifi, R.C. Dynes, B. Miller, E.S. Hellman, J.M. Rosamilia y E.H. Hartford, *Appl. Phys. Lett.* 58, 95 (1991).
8. H. Sato, S. Tajima, H. Takagi y S. Uchida, *Nature* 338 241 (1989).
1. Y Wada , T Takami , K Kuroda, T Ozeki, *Japan. J. of Appl. Phys.: Part 2 letters*, 37, 725 (1998).
9. E. S. Hellman, E.H. Hartford y E.M. Gyorgy, *Appl. Phys. Lett.* 58 1335 (1991).
10. K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley & Sons, New York, 4th. Ed., (1986).
11. R.C. Weast, M.J. Astle, y W.H. Beyer: "Handbook of Chemistry and Physics", 67th Edition, (1986-1987).
12. M. S. Martín González, J. García Jaca, E. Morán y M. Á. Alario Franco *Bol. Soc. Esp. de Cer. y Vidrio*, 2-3, 200-204, (1998).
13. M.S. Martín-González, J. García-Jaca, E. Morán y M.Á. Alario-Franco, *Physica C*, 297, 185, (1998).
14. E.S. Hellman, E.H. Hartford y E.M. Gyorgy, *Appl. Phys. Lett.*, 58, 1335, (1991).
15. D.G. Hinks, B. Dabrowski, J.D. Jorgensen, A.W. Witchell, D.R. Richards, S. Pei y D. Shi, *Nature*, 333, 836 (1988).
16. M.S. Martín-González, J. García-Jaca, E. Morán y M.Á. Alario-Franco, *J. Mater. Chem*, 9, 137, (1999).

6

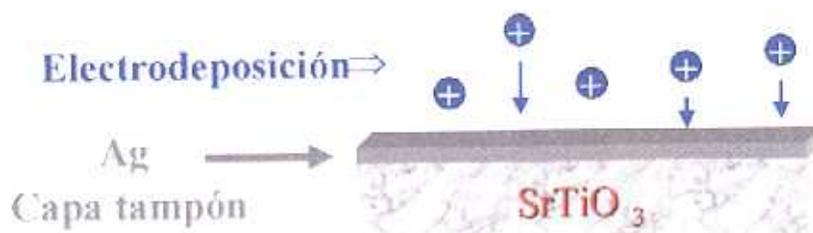
*Síntesis de fases superconductoras  
sobre SrTiO<sub>3</sub>*

---

## Síntesis de fases superconductoras sobre SrTiO<sub>3</sub>

Hasta ahora, se han venido sintetizando por electrodeposición/oxidación películas superconductoras sobre sustratos metálicos (plata, principalmente). Sin embargo, uno de los sustratos que mejores resultados está dando en la obtención de películas superconductoras es el SrTiO<sub>3</sub><sup>1-7</sup>. Este material presenta una estructura cristalina tipo perovskita (figura 5.1), constituida por cadenas de octaedros TiO<sub>6</sub> que comparten vértices y donde el estroncio se encuentra en los intersticios de coordinación dodecaédrica que dejan los mismos. Presenta un parámetro reticular ( $a=3.905 \text{ \AA}$ ) que está muy cercano al de los materiales superconductores, como por ejemplo YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.95</sub> ( $a=3.8187(3) \text{ \AA}$ ,  $b=3.8859(3) \text{ \AA}$ ,  $c= 11.6795(11) \text{ \AA}$ )<sup>8</sup>. Por tanto, en la deposición de superconductores sobre SrTiO<sub>3</sub> se favorece el crecimiento epitaxial del material depositado. Además, este material no reacciona de forma significativa con el superconductor y, dado que en condiciones normales es un mal conductor de la electricidad, en realidad un aislante, permite la fabricación de un amplio rango de dispositivos. Sin embargo, debido también a ésta última característica, el SrTiO<sub>3</sub> no puede ser utilizado **directamente** como cátodo en la electrodeposición y, por eso, hasta ahora debía depositarse previamente sobre él una capa de material metálico, normalmente plata<sup>9,10</sup>, al igual que ocurre con otros sustratos aislantes del tipo: MgO, ZrO<sub>2</sub>, etc.

La capa metálica se conoce como capa tampón (“buffer layer”, en la literatura inglesa). En estas condiciones, la electrodeposición no se lleva a cabo sobre el propio sustrato sino sobre la plata, *vid.* figura 6.1. Además, el depositar esta capa encarece y complica el proceso, dado que para obtenerla deben usarse métodos alternativos de deposición<sup>11</sup>.



**Figura 6.1** Esquema del proceso de electrodeposición que se lleva a cabo sobre un sustrato de SrTiO<sub>3</sub>/Ag.

No obstante, el SrTiO<sub>3</sub> presenta la interesante propiedad de que, cuando se le extrae una pequeña cantidad de oxígeno de su estructura, pasa de ser un material aislante a un semiconductor (tipo n, de gap de energía 3.2 eV a 25°C<sup>12</sup>) e incluso puede llegar a presentar un comportamiento metálico y *hasta superconductor*<sup>13</sup> (pero solo por debajo de 1 K) dependiendo de las condiciones y los niveles de vacantes. Por tanto, se presenta la posibilidad de, tras un procedimiento adecuado de reducción, utilizarlo efectivamente como sustrato en electrodeposición. Existen varias formas de obtener las fases deficientes en oxígeno, en todas ellas, el común denominador es el calentamiento en una atmósfera reductora, como por ejemplo:

- ◆ tratamiento térmico en alto vacío,
- ◆ tratamiento térmico en atmósfera de hidrógeno,
- ◆ tratamiento térmico a vacío en ampolla cerrada con zirconio u otro metal (por ejemplo, Ti) que hace de extractor (“getter” en la literatura en lengua inglesa), entre otros.

En todos los casos se mantiene su estructura cristalina aunque varían sus propiedades eléctricas. Una vez que el material presenta una conductividad suficiente puede ser, pues, utilizado como cátodo en una célula electroquímica. La fase reducida se representa como SrTiO<sub>3-x</sub> (donde 0 < x < 0.5, si bien el margen superior es objeto de debate).

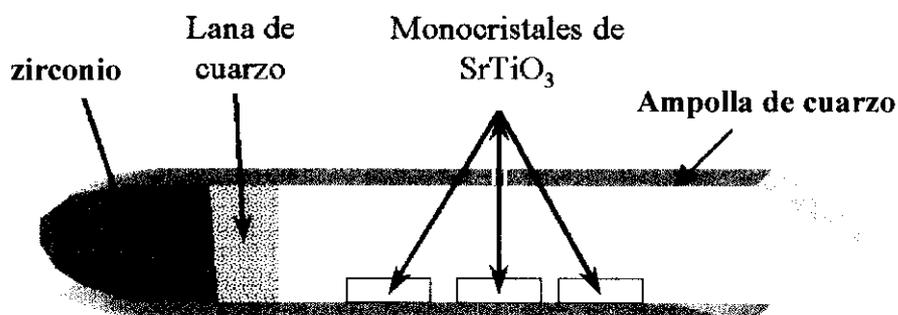
*Cabe señalar que el procedimiento para obtener películas mediante:*

- a) la reducción previa del substrato para obtener un material conductor y*
- b) su subsecuente deposición electroquímica*

*ha sido objeto de una patente<sup>11</sup>.*

Para el caso de la obtención de películas superconductoras, este procedimiento presenta una ventaja adicional, ya que para obtener el óxido superconductor debe ser sometida a un tratamiento térmico posterior en atmósfera oxidante. En éste calentamiento también se produce la oxidación del SrTiO<sub>3-x</sub>, que recupera el oxígeno que le faltaba, convirtiéndose nuevamente en un substrato aislante. Por tanto, pueden desarrollarse un amplio rango de dispositivos en los que se requiera depósitos de materiales superconductores sobre materiales aislantes (por ejemplo, en dispositivos de electrónica de alta frecuencia o aplicaciones de microondas para transmisión de satélites)<sup>14</sup>, como ya se mencionó en la introducción (capítulo 1).

El método de reducción empleado inicialmente se denomina método de Remeika, y consiste básicamente en poner los cristales de SrTiO<sub>3</sub> en una ampolla de cuarzo a vacío con zirconio y calentarlos a alta temperatura, en éste caso 1050°C, durante 3 días. Para impedir una posible contaminación con el zirconio se separa de los monocristales mediante lana de cuarzo, tal y como se indica en la figura 6.2.



**Figura 6.2** Esquema de una sección de la ampolla de cuarzo utilizada para reducir los monocristales de SrTiO<sub>3</sub>, método de Remeika.

El zirconio hace la función de extractor de oxígeno, es decir, reacciona con el poco oxígeno que hay en la ampolla para dar zircona, disminuyendo así la presión parcial del mismo y desplazando el equilibrio hacia la salida de más oxígeno de los monocristales, que tienden a mantenerla.



Una vez realizado el tratamiento de reducción de los monocristales, éstos son de color negro y brillantes en la superficie, mientras que son de color azul oscuro en su interior. Este color se observa con mayor claridad cuando se tritura el monocristal. Obviamente, como en la mayoría de las reacciones con monocristales, las barreras cinéticas y la difusión tienen un papel predominante.

Al reducirse, el SrTiO<sub>3</sub> presenta variaciones importantes en el valor de su conductividad. En la tabla 6.A.I se recogen la variación de la resistividad del material en función de la cantidad de oxígeno que se extrae.

**Tabla 6.A.I** Variación de la resistividad y la susceptibilidad magnética de una muestra de SrTiO<sub>3-x</sub> al reducirse<sup>15</sup>.

<i>x</i>	<b>Grupo Espacial</b>	<b>Resistividad</b> $\rho(\Omega/\text{cm})$ a 300K	<b>Susceptibilidad</b> $\chi_m$ (cm <sup>3</sup> /mol)
0.0	Pm3m		52(4)·10 <sup>-6</sup>
0.08	Pm3m	≈9.5·10 <sup>-4</sup>	
0.17	Pm3m	≈8.5·10 <sup>-4</sup>	
0.28	P4/mmm	≈6.0·10 <sup>-4</sup>	118·10 <sup>-6</sup> (paramagnético)
0.4	P4/mmm		

En nuestro caso, si se evalúa la resistencia eléctrica de éstos monocristales de color negro con la ayuda de un polímetro se puede apreciar que se ha producido un cambio importante en las propiedades eléctricas del material. Antes del tratamiento reductor la muestra no se podía medir con el polímetro, porque queda fuera de escala,

mientras que después la resistencia media medida es de  $\approx 30 \Omega$  (si bien este valor varía en función de la posición de los electrodos del polímetro). No obstante, el valor de la resistencia medido es solo indicativo de que la muestra pasa de ser aislante a conducir la electricidad y no nos sirve para determinar el valor de  $x$  según la tabla 6.A.I.

Teniendo en cuenta que las muestras reducidas presentan tendencia a captar humedad y oxígeno del aire deben ser conservadas en un desecador a vacío.

Cuando se profundizó en el estudio de estos monocristales se observó que había que abordar dos áreas diferentes en el presente capítulo:

- a) Por un lado, la caracterización el substrato, *per se*, dado que existen diferencias importantes entre la muestra original, la reducida y la reoxidada y,
- b) por otro, la obtención de películas superconductoras sobre SrTiO<sub>3</sub> sin capa tampón intermedia y, eventualmente, la determinación de sus propiedades superconductoras.

Por este motivo, el presente capítulo se encuentra dividido en dos secciones:

- a) *Sección A: Preparación de películas de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> sobre SrTiO<sub>3</sub>.*
- b) *Sección B: Estudio del substrato SrTiO<sub>3</sub>*

Se ha preferido hablar primero de la deposición para no perder el hilo argumental de la presente memoria.

## Sección A: Preparación de películas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ sobre $\text{SrTiO}_3$

Una vez que se consigue hacer conductor al substrato,  $\text{SrTiO}_{3-x}$ , se presentan algunos problemas adicionales para poder realizar la electrodeposición de las películas:

- ◆ cómo hacer el contacto eléctrico entre el monocristal ( $\text{SrTiO}_{3-x}$ ) y el potencióstato y
- ◆ cómo suspenderlo en la célula electroquímica.

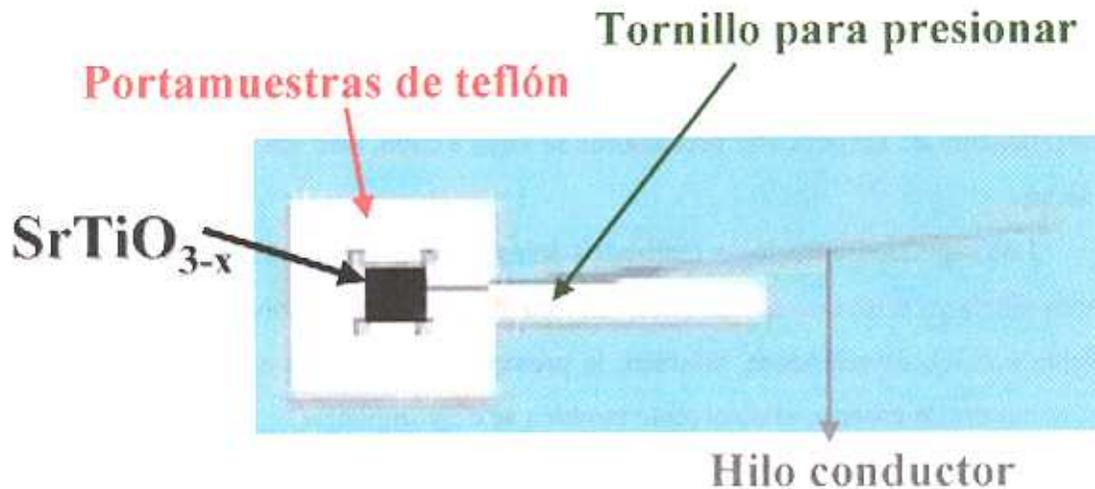
Inicialmente, se realizaron diversos estudios en los que se intentó hacer el contacto cable-monocristal mediante:

- ◆ distintos tipos de tinturas de plata y
- ◆ soldando el cable al electrodo con tántalo

En el primero de los casos, dados los potenciales de trabajo utilizados y lo corrosivo del disolvente (DMSO) no se encontró ninguna resina epoxi que resistiese en las condiciones de síntesis de las películas. Es decir, en todos los casos la muestra se cae durante el experimento. Incluso se intentó el recubrimiento de la tintura de plata con pegamento (ARALDIT), obteniéndose resultados similares. En el segundo, el metal utilizado en la soldadura funde al realizar el tratamiento térmico posterior.

Por tanto, tuvo que ser realizado un **sistema de sujeción específico** (construido, según un diseño realizado por nosotros, en el taller mecánico de la Universidad Complutense) como el que aparece en la figura 6.A.3. Este dispositivo permite suspender el electrodo del cable conductor, a la par que, mediante un tornillo, se presiona el cable conductor contra el monocristal para que se establezca el contacto eléctrico necesario. Tanto el tornillo como el portamuestras son de teflón, que es inerte en nuestras condiciones de trabajo y que, además, es aislante. Como es obvio, no puede ser utilizado en el portamuestras ningún material conductor, dado que, los metales se van a electrodepositar sobre *todas* las superficies conductoras que presente el cátodo. De esta forma el cable y el monocristal de  $\text{SrTiO}_{3-x}$  son los únicos elementos conductores que se

van a introducir y son reemplazados en cada experimento, para evitar posibles contaminaciones.



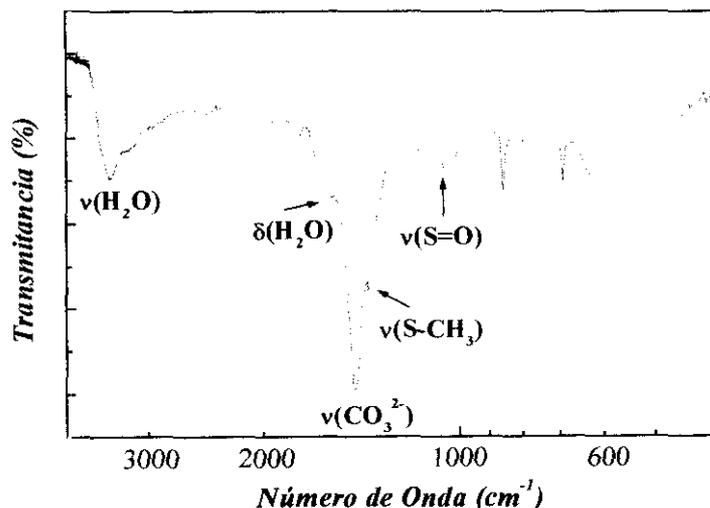
**Figura 6.A.3** Sistema de sujeción diseñado para suspender el monocristal reducido de  $SrTiO_3$  en la célula electroquímica. Consta de: a) un portamuestras de teflón, b) un tornillo para presionar y c) un hilo conductor (plata, generalmente). Se presiona con el tornillo el hilo contra el sustrato para que haya contacto eléctrico.

Una vez que el monocristal se encuentra fijado en el portamuestras de teflón se lleva a cabo la deposición concurrente de los cationes. El baño electrolítico utilizado para crecer ybacuo fue el mismo que se utilizó previamente, ver capítulo 3 tabla 3.II<sup>16,17</sup>, pag. 79. Es decir, nitratos de los cationes en la proporción: 20 mM  $Y^{3+}$ , 36 mM  $Ba^{2+}$  y 44 mM  $Cu^{2+}$  en dimetilsulfóxido. La temperatura de la célula se fijó en 25 °C utilizando un baño termostatzado. Se realizaron varios tipos de cronamperometrías para determinar las condiciones óptimas de deposición. Una vez obtenidas las películas precursoras éstas se someten a un tratamiento térmico oxidativo a 900°C durante 24 h. en aire y un recocido posterior en  $O_2$  a 450°C durante 24 h. Como ya se indicó previamente (página 169), la función de este proceso es doble, dado que, por un lado, sirve para obtener la concentración óptima de oxígeno de ésta fase superconductora  $YBa_2Cu_3O_7$  y, por otro, reoxida el sustrato a  $SrTiO_3$  con lo que recupera su carácter aislante.

### 6.A.1 Película Precursora

El primer hecho destacable es que, con las condiciones de síntesis anteriormente expuestas, se consigue un recubrimiento de color negro sobre la superficie del  $\text{SrTiO}_{3-x}$ . Cuando se deja secar la película precursora al aire o a vacío este color se torna en gris, al igual que ocurría en los casos anteriores cuando el sustrato era la plata. La caracterización de las películas precursoras se lleva a cabo, una vez más, mediante varias técnicas.

Los espectros infrarrojos realizados antes del tratamiento térmico muestran unas bandas similares a las que se han observado en los capítulos anteriores (*vid.* figura 6.A.4 y Tabla 6.A.II), detectándose, también, la presencia de la banda a  $1384\text{ cm}^{-1}$ . Es decir que, como era de esperar, el disolvente también se descompone.



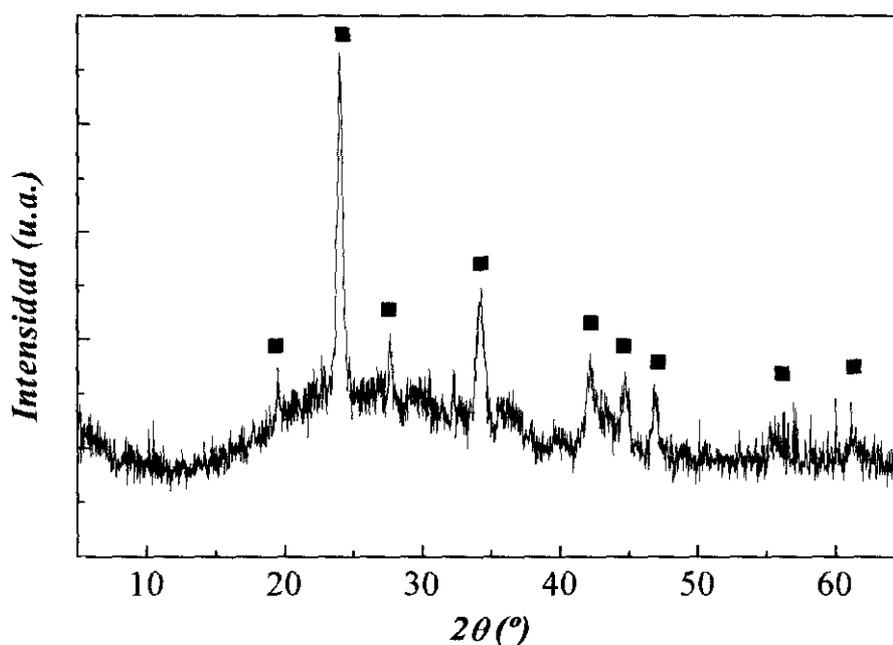
**Figura 6.A.4** Espectro de infrarrojo correspondiente a películas precursoras de Y:Ba:Cu obtenidas sobre  $\text{SrTiO}_{3-x}$ .

**Tabla 6.A.II** Asignación de las bandas del espectro infrarrojo.

Especie Química	Bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación <sup>18</sup>
Agua	3417	$\nu(\text{H}_2\text{O})$
	1590	$\delta(\text{H}_2\text{O})$
Carbonatos	1450	$\nu(\text{CO}_3^{2-})$
Dimetil sulfona	1385	$\nu(\text{S}=\text{O})$

Para determinar qué fases se encuentran presentes en la película precursora se

realizó un estudio en diversas películas de Y:Ba:Cu soportadas sobre titanato de estroncio mediante difracción de rayos X después de dejarlas dos días al aire. En el diagrama de difracción de rayos X recogido en la figura 6.A.5 se advierte la presencia de unos máximos anchos que pueden ser asignados a  $BaCO_3$  en la película precursora, mientras que, los diagramas de difracción de rayos X de las películas de Y:Ba:Cu sobre plata, figura 3.3, página 83, revelaban la presencia de cobre metal y de  $Cu_2O$  en la misma, si bien la presencia de  $BaCO_3$  fue deducida tras el estudio mediante termogravimetría (figura 3.5, página 86). Además, es importante resaltar que en ninguno de los grupos de películas se detecta la presencia de ytrio en la película precursora.



**Figura 6.A.5** Diagrama de difracción de rayos X correspondiente a una película precursora de Y:Ba:Cu sobre  $SrTiO_{3-x}$  tras haber sido secada con papel secante y dejada al aire durante 2 días. Marca Identificativa: ■  $BaCO_3$ .

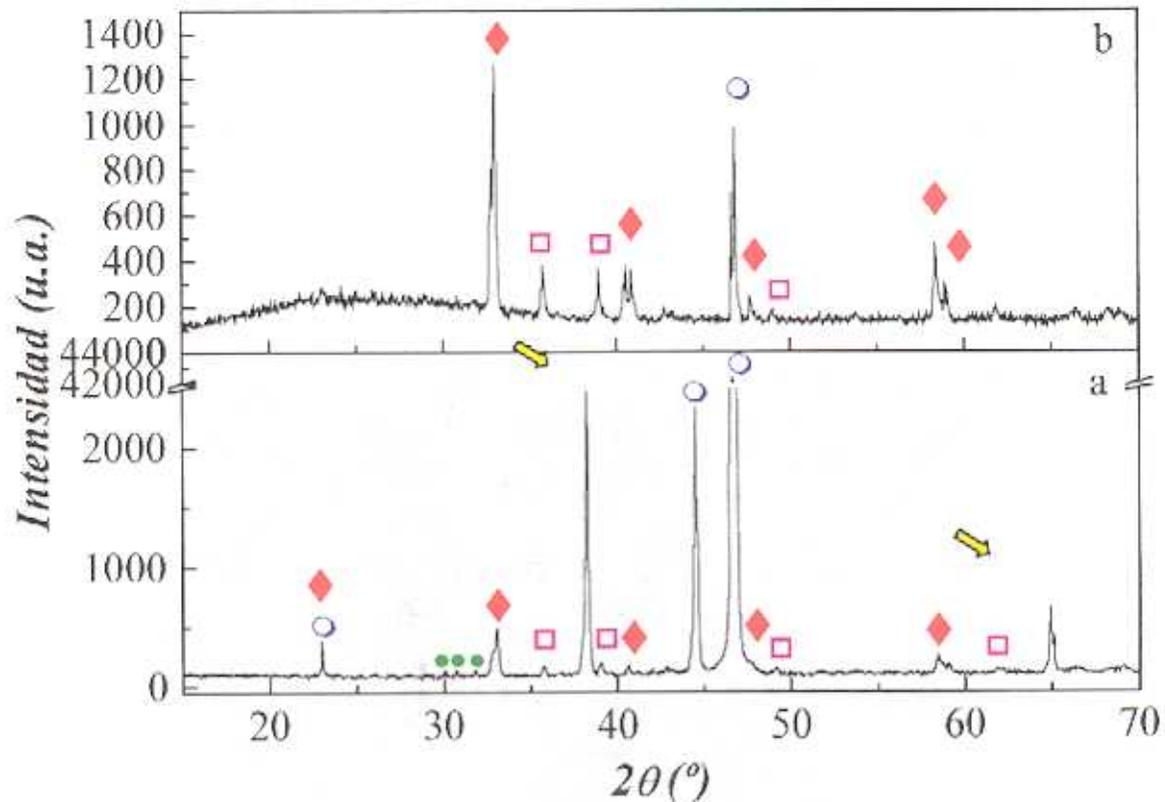
### 6.A.2 Película superconductora

El estudio realizado mediante difracción de rayos X, tras la electrodeposición y subsecuente tratamiento térmico (figura 6.A.6) en distintas muestras, pone de manifiesto que *el ybacuo puede ser obtenido mediante este procedimiento sobre un sustrato de  $SrTiO_3$  sin capa metálica intermedia*. En el diagrama de difracción puede observarse que:

- cuando se trata de películas poco recubiertas (cronoamperometría a potencial

constante o se realizan pocos pulsos en la cronoamperometría pulsada), figura 6.A.6a, se observan unos prominentes picos que provienen del sustrato (○). Las principales reflexiones del ybaco (◆) también aparecen, pero son mucho menos intensas debido a la alta cristalinidad del sustrato con respecto a la de la película, a la orientación preferencial del mismo y al relativamente pobre recubrimiento de la película superconductora. También se detecta la presencia de algunas impurezas, en particular, CuO (□) y la conocida como fase verde, Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> (●). Como es bien sabido, la presencia de éste último tipo de impurezas no es en sí misma un gran problema dado que se ha establecido que este tipo de impureza puede ayudar a anclar vórtices magnéticos, de manera que pueden mejorar las corrientes críticas de las películas. No obstante, también se detecta la presencia de dos máximos marcados . Estos máximos no han podido ser identificados con ninguna de las fichas JCPDS que contenga ytrio, bario, cobre, oxígeno, titanio y/o estroncio, lo que puede ser debido a:

- que la impureza formada tenga algún tipo de orientación preferencial
  - que se trate de una fase cuya ficha no está incluida en la citada base de datos o
  - que esté constituida por algún elemento con el que no hemos contado.
- En otras películas mucho mejor recubiertas (obtenidas por cronoamperometría pulsada, figura 6.A.6b) no se observan unos picos tan prominentes provenientes del sustrato (○) debido a la mejora en la cobertura de la película. Así mismo, se observan los picos correspondientes a la fase buscada, YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (◆), y los correspondientes a la impureza CuO (□). Además, la cristalinidad de ésta fase es mayor, dado que, a igual proceso de captación de datos, el número de cuentas aquí es mayor.

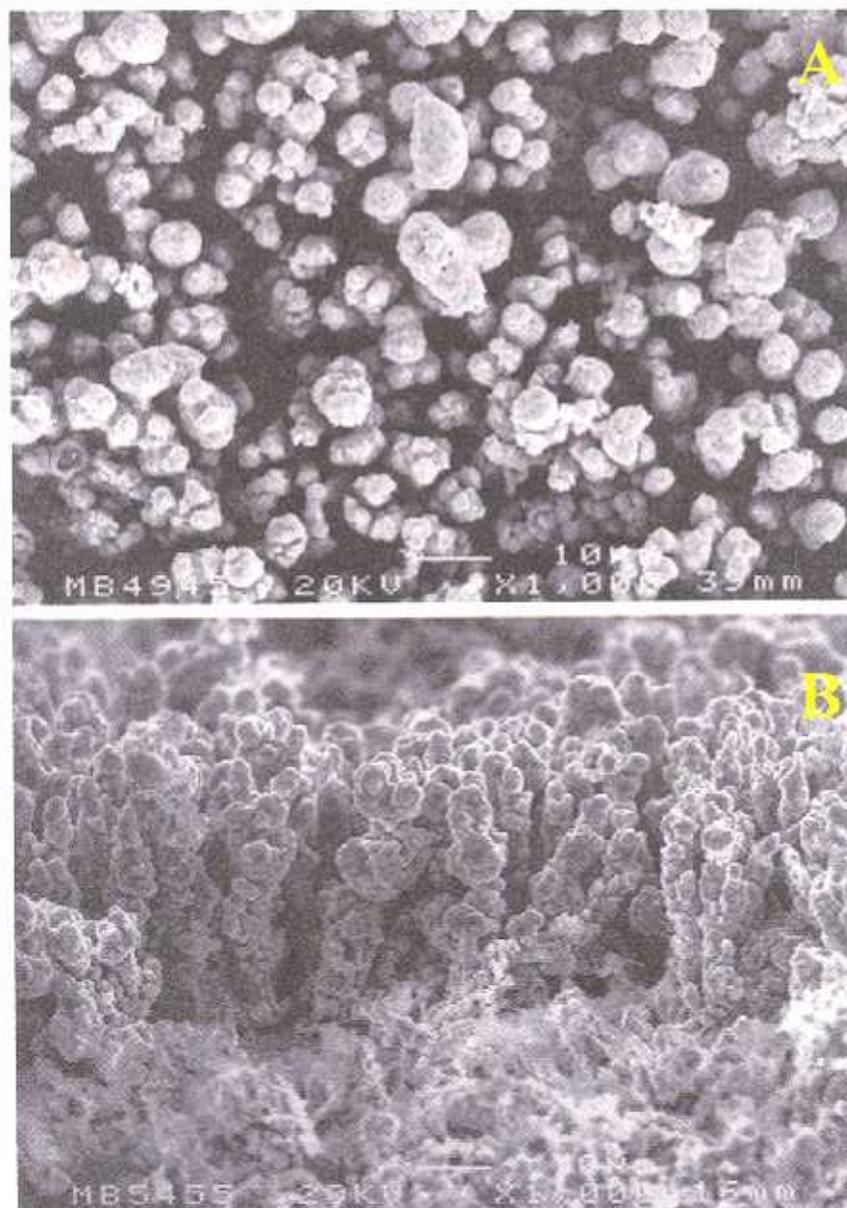


**Figura 6.A.6** Diagrama de difracción de rayos X donde se muestra una película de  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  sobre  $SrTiO_3$  muestra obtenida con una cronoamperometría a) normal y b) pulsada. Marcas identificativas:  $\blacklozenge$   $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ,  $\bullet$   $Y_2BaCuO_5$ ,  $\circ$  sustrato,  $\square$   $CuO$ , ( $\rightarrow$ ) reflexiones no identificadas.

Posteriormente, para conocer la morfología de estas películas, se llevó a cabo su estudio mediante microscopía electrónica de barrido. En la figura 6.A.7 se pueden observar las vistas azimutal (a) y lateral (b) de una película de  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  obtenida sobre titanato de estroncio sometida a un proceso de calentamiento/enfriamiento lento, *vid.* Capítulo 3, página 97 y siguientes. Ambas micrografías muestran que las películas están formadas por agregados de columnas discontinuas – i.e. hechas de partículas individuales soldadas con espacios vacíos entre aquellas. Esta morfología es muy parecida a la observada en películas de  $YBa_2Cu_3O_{7-x}/Ag$  cuando se realiza una redeposición (*vid.* figura 3.21a y b). En otras palabras, las películas están bien formadas, pero no presentan un recubrimiento perfecto. Teniendo en cuenta esta falta de contacto entre las columnas, es importante reseñar que, al igual que en la plata, el grosor de la película precursora antes del tratamiento térmico era menor mientras que la película superconductora presenta una altura media de 30  $\mu m$ . Obviamente, esto requiere una

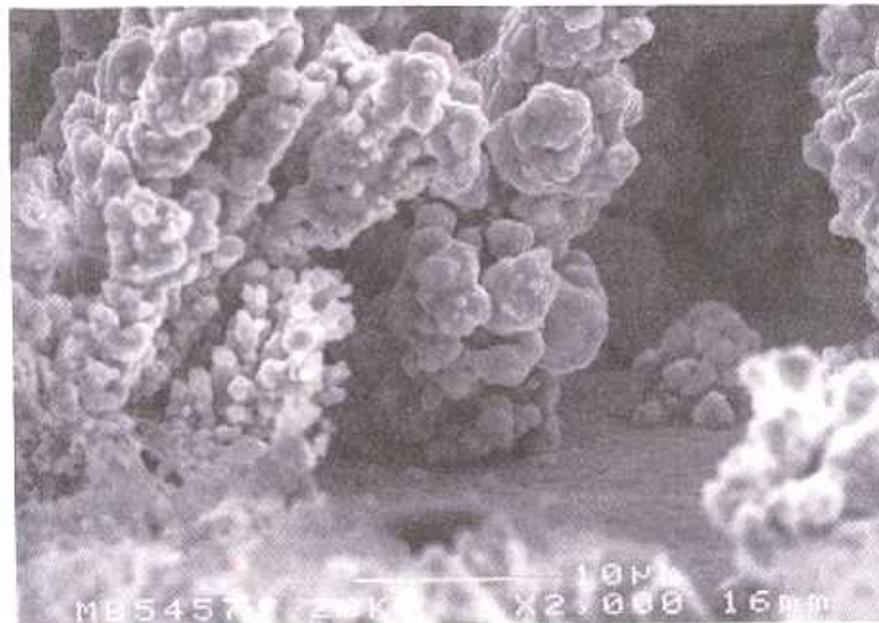
contracción lateral –i.e. 2D- de la película al oxidarse.

Llegados a este punto, es conveniente comentar que ésta falta de cobertura ha sido resuelta, como se muestra en capítulos anteriores, bien por medio de una redeposición (en el caso de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{Ag}^{17,19,26}$ ), bien por medio de la aplicación de presión, previa al tratamiento térmico oxidativo, ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{Ag}^{21}$  ó  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}/\text{Ag}^{22}$ ).



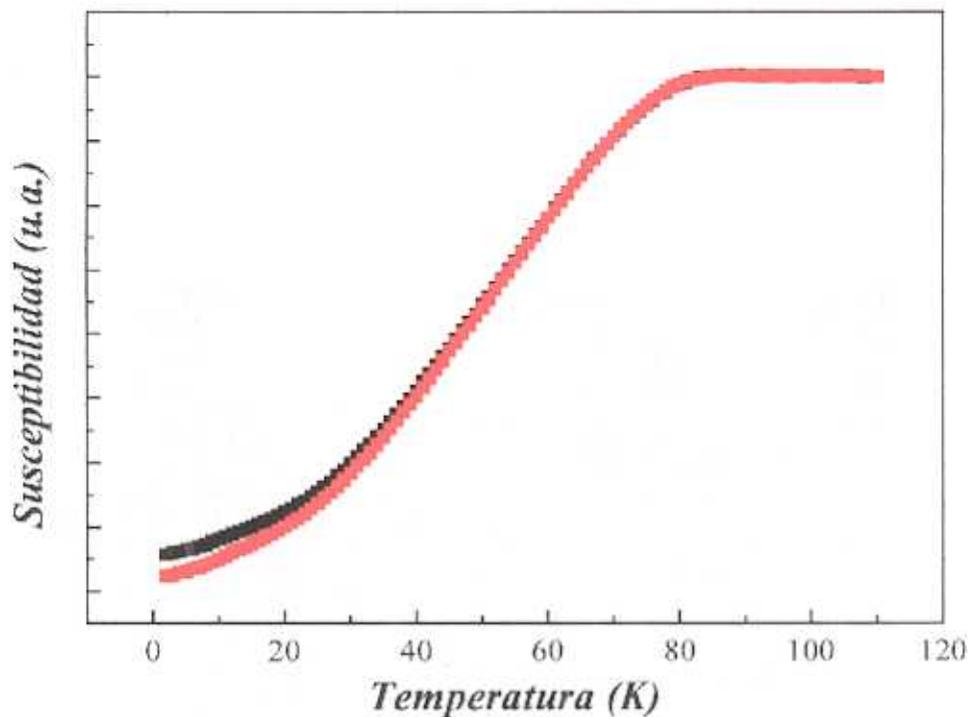
**Figura 6.A.7** Micrografías de MEB de películas superconductoras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}/\text{SrTiO}_3$ ; vista a) azimutal y b) lateral.

Si observamos con mayor detalle la unión película substrato (figura 6.A.8), vemos que las columnas surgen a partir de ciertos puntos concretos que parecen actuar como lugares de nucleación, como ocurría en el caso de la plata. Por tanto, no se consigue el crecimiento epitaxial de la película superconductora. También se puede ver que la superficie del substrato presenta una cierta rugosidad.



**Figura 6.A.8** *Detalle de la vista lateral de una película de  $YBa_2Cu_3O_{7-x}/SrTiO_3$ .*

Las medidas de susceptibilidad magnética (figura 6.A.9) muestran que estas películas presentan una transición superconductora a 92 K. No obstante, esta transición es ancha. Como ya se explicó en el capítulo 3, este tipo de caída puede ser debida a un cierto grado de heterogeneidad en la estequiometría de oxígeno de las distintas partículas que conforman la película. Además, si se realiza la derivada de esta curva, sólo se observa un máximo bastante ancho y, apenas, existen diferencias cuando el enfriamiento se realiza en campo respecto a cuando se realiza sin él.



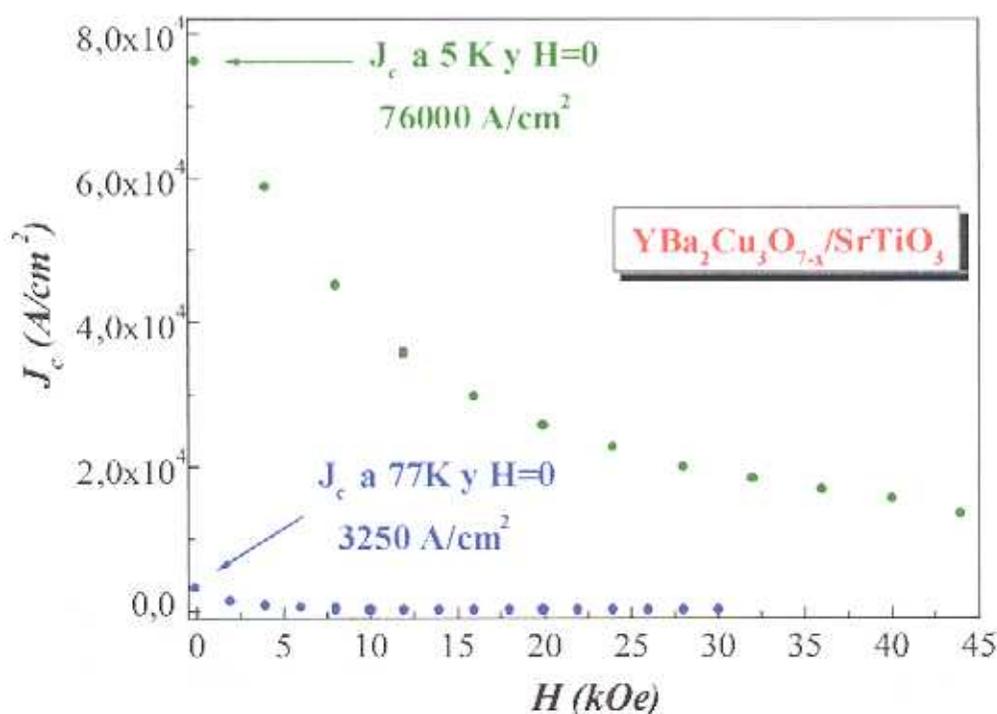
**Figura 6.A.9** Medidas de susceptibilidad magnética frente a la temperatura para una película de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>/SrTiO<sub>3</sub>.  $T_c = 92$  K. Enfriamiento ■ a campo cero ■ con campo.

Los valores de corrientes críticas obtenidos, utilizando el modelo de Bean, a campo cero fueron de  $J_c \approx 3250$  A/cm<sup>2</sup> a 77K y de 76 000 A/cm<sup>2</sup> cuando la muestra se mide a 5K (figura 6.A.10). Estos valores fueron obtenidos cuando las muestras se enfriaron lentamente en el horno tras el tratamiento térmico. Sin embargo, en todos los casos en los que se realizaron enfriamientos rápidos, desde la temperatura de tratamiento, los valores de  $J_c$  no superaron los 1000 A/cm<sup>2</sup>. Esto vuelve a poner de manifiesto la importancia del tratamiento térmico en las películas de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> obtenidas por éste método.

Los valores de  $J_c$  obtenidos a 77 K son comparables a los de las películas de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> electrodepositadas sobre plata, para la misma temperatura, si tenemos en cuenta el amplio abanico de corrientes críticas que se puede encontrar en la literatura, tabla 3.VII, (por ejemplo:  $J_c \approx 3000$  A/cm<sup>2</sup>)<sup>21</sup>. No obstante, todavía queda un gran campo de mejora en el presente sistema YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>/SrTiO<sub>3</sub> si tenemos en cuenta que se han obtenido valores de  $J_c$  superiores (por ejemplo:  $J_c \approx 9500$  A/cm<sup>2</sup>, *vid.* capítulo 3)<sup>17</sup> en un

único proceso de electrodeposición/tratamiento térmico oxidativo sobre plata; los cuales fueron mejorados tras un proceso de redeposición (por ejemplo:  $J_c \approx 11500 \text{ A/cm}^2$ , vid. capítulo 3)<sup>30</sup> o por la deposición secuencial, cation por cation, (por ejemplo:  $J_c \approx 6600 \text{ A/cm}^2$ )<sup>23</sup>.

Cuando las muestras se someten a campo magnéticos altos,  $J_c$  disminuye de forma marcada, por ejemplo a 2 kOe a 77 K la corriente crítica ya se ha reducido a la mitad, y de hecho es prácticamente cero cuando se aplican campos externos de 3 Teslas (30 KOe). Como a 77 K, también a 5 K se observa una disminución del valor de  $J_c$  cuando se aplica un campo magnético, sin embargo, en éste caso la influencia del campo no es tan marcada.



**Figura 6.A.10** Valores de corrientes críticas en función del campo magnético para muestras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  sobre  $\text{SrTiO}_3$ , sometidas a un tratamiento térmico de calentamiento/enfriamiento lento. ● 5 K y ● 77 K. En ambos casos con enfriamiento en ausencia de campo

Los valores de corriente crítica obtenidos para películas de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  sobre  $\text{SrTiO}_3$  por electrodeposición sin capa tampón son, pues, comparables a los obtenidos sobre otros sustratos como por ejemplo  $\text{MgO/Ag}$  ó  $\text{ZrO}_2/\text{Ag}$ , vid. Tabla 6.A.III.

**Tabla 6.A.III** Valores de  $J_c$  para películas de  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$  obtenidas mediante electrodeposición sobre distintos sustratos.

<i>Deposición</i>	<i>Substrato</i>	$T_c(K)$	$J_c (A/cm^2)$	<i>Ref.</i>
Potencial constante	Ni	74	500	24
	MgO/Ag	78	3960	
	ZrO <sub>2</sub> /Ag	91	4000	
	Ag	74	500	
Potencial constante	Ag	92	500/77K	25
	+presión/tto en Ar previo a O <sub>2</sub>		3000/77K	
Potencial constante	Ag	92	462/77K	26
			1200/4,2K	
			2908/4,2K/con P	
Potencial constante	Ag	92	51/77K	27
secuencial	Ag	82	6600	23
Potencial constante	MgO/Ag (1000Å)	78	5160/0 Oe	28
pulsada			142/500 Oe	
Potencial constante	Ag (cable)		500	10
pulsada	Ni (cinta)	74	500	
pulsada	Ni (cable)		325	
Potencial constante	[100] MgO/Ag	78	3960	
pulsada	[100] MgO/Ag		5160	
pulsada	[100] ZrO <sub>2</sub> /Ag	91	4000	
Potencial constante	Ag	92	9500/77K/0Oe	17
Potencial constante,	Ag	92	11500/77K/0Oe	20
redeposición				
Potencial constante+		92	9 390/77K/0Oe	
Presión				
Potencial pulsada	SrTiO <sub>3</sub>	92	3250/77K/0Oe	29,30
			76000/5K/0Oe	

*Este trabajo*

## *Sección B: Estudio del sustrato SrTiO<sub>3</sub>*

Aparte del interés que presenta el estudio del proceso de reducción del SrTiO<sub>3</sub> para ser utilizado como sustrato para obtención de películas superconductoras y el que presenta su proceso de reducción para ser utilizado como cátodo en una célula electroquímica, existen otras razones para embarcarse en su estudio dado que este material es un “clásico” dentro de la química del estado sólido por sus interesantes propiedades.

Dependiendo de su estructura y estequiometría, puede llegar a presentar propiedades ferroeléctricas, en contraste con el estado de la fase sin reducir SrTiO<sub>3</sub>. También, SrTiO<sub>3-x</sub> es uno de los pocos materiales estables que pueden descomponer vapor de agua en hidrógeno y oxígeno con la sola presencia de la luz (fotoelectrolisis)<sup>31</sup>, presenta actividad catalítica, etc. En todos éstos casos, es muy importante estudiar su estructura superficial para determinar la estabilidad y las propiedades del mismo.

A pesar del interés que presenta la fase reducida, el proceso de reducción de la misma no está del todo claro<sup>32,33</sup>.

En el presente estudio se va a analizar por medio de distintas técnicas la superficie del SrTiO<sub>3</sub> en tres estados distintos:

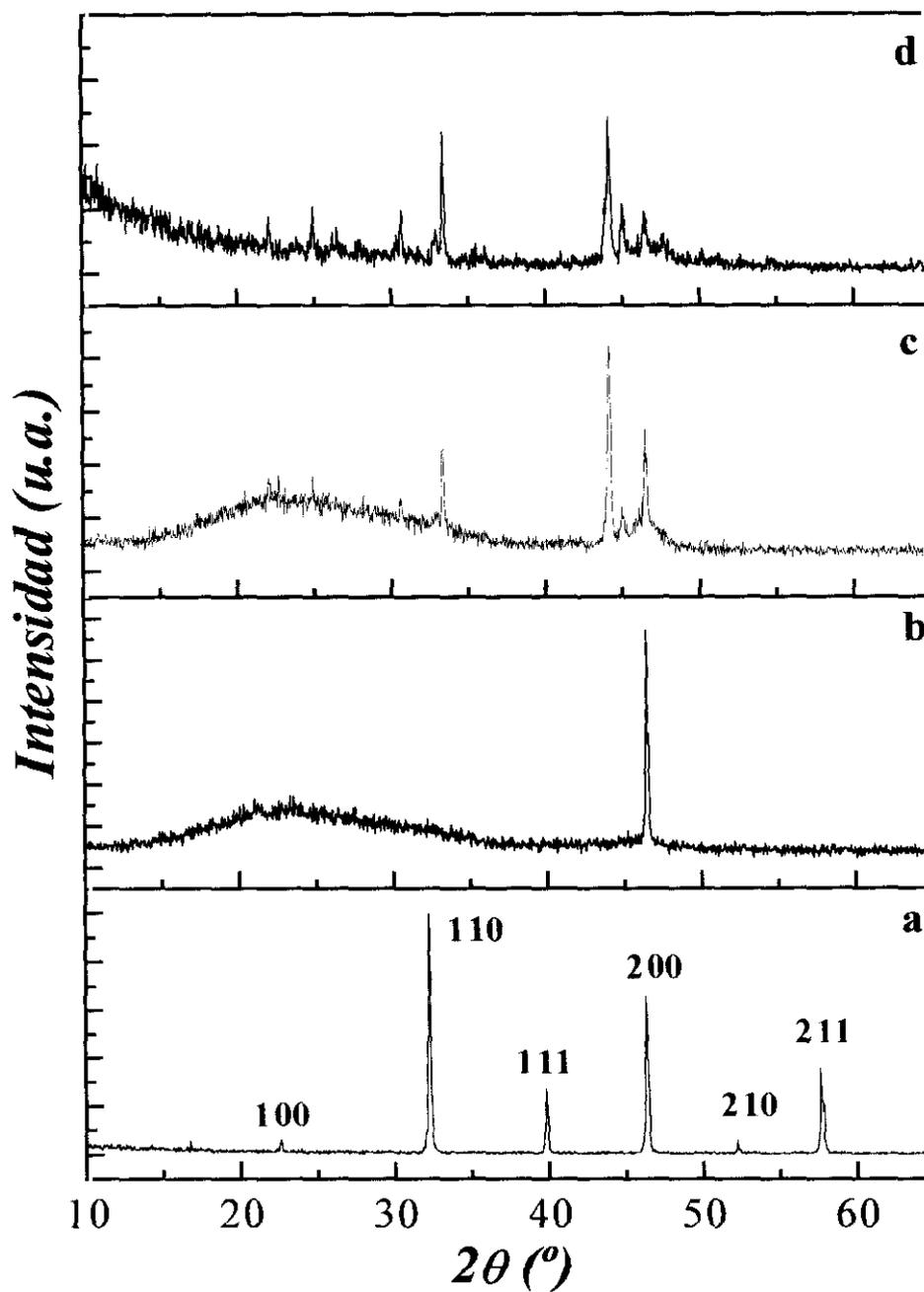
- a) muestras comerciales usadas directamente,
- b) muestras reducidas por dos métodos distintos (calentamiento: en ampolla de cuarzo con circonio y en ultra alto vacío –UAV- de  $\approx 10^{-8}$  mbar)
- c) muestras reoxidadas.

### **6.B.1 Caracterización del SrTiO<sub>3</sub> reducido en ampolla de cuarzo con circonio.**

La primera aproximación al estudio de éstas muestras se realizó mediante difracción de rayos X. En la figura 6.B.11 se recogen los difractogramas de rayos X para SrTiO<sub>3</sub>: a) polvo –monocristal triturado-, b) monocristal sin reducir, c) monocristal calentado en ampolla de cuarzo con circonio y d) difracción de rayos X de ángulo rasante en el monocristal reducido en ampolla de cuarzo con circonio.

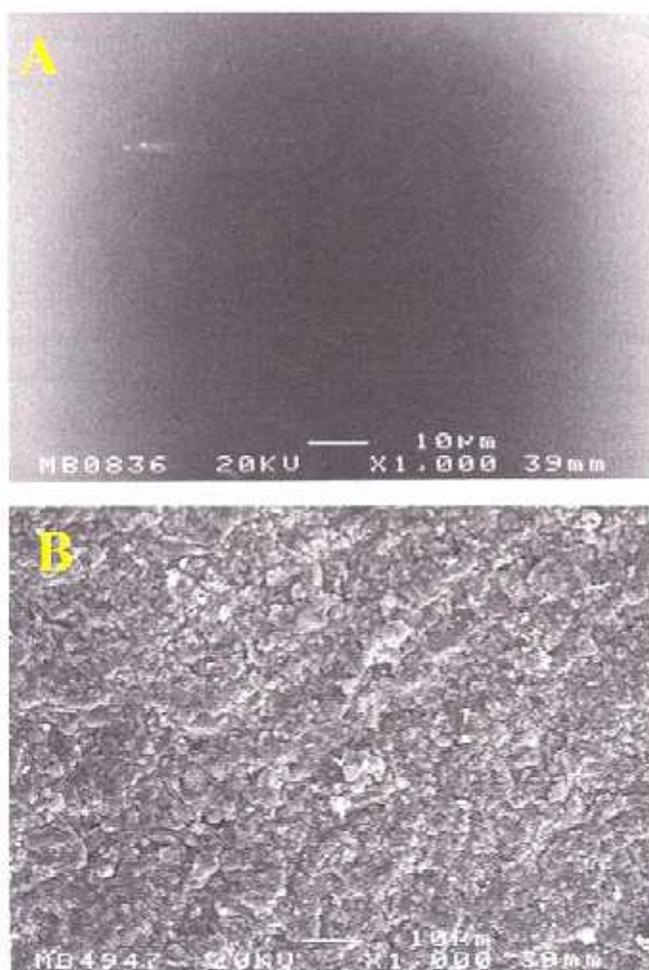
En la figura 6.B.11a se muestra el difractograma de un monocristal reducido y, posteriormente, molido en mortero de ágata. Los máximos que aparecen son los correspondientes a la perovskita cúbica. De todos los máximos del difractograma, solo se observa el correspondiente a la dirección (200), cuando se realiza el difractograma del monocristal sin reducir, figura 6.B.11b, esto es debido a la orientación del sustrato según la dirección (100). Sin embargo, cuando se realiza el difractograma de un monocristal reducido, figura 6.12c, se observan máximos de difracción adicionales, que no corresponden con los de las fases SrTiO<sub>3</sub> o SrTiO<sub>3-x</sub>. Estos máximos no pudieron ser asignados a ningún compuesto de la base de datos JCPDS que contuviesen Sr, Ti y/o O. Cuando se realizó la difracción de rayos X de ángulo rasante en éstos monocristales reducidos (figura 6.B.11d), se observó que dichos máximos aumentan de tamaño frente a los del sustrato. Es decir, que su presencia se debe a algo que se encuentra, principalmente, en la superficie y probablemente en forma de película. Además, como se vio en la figura 6.B.11a, no aparece ninguno de estos picos cuando se tritura el cristal. Por tanto, se concluye de forma definitiva que lo que se ha formado está en la superficie y en muy poca cantidad. Estos estudios preliminares fueron los que nos indujeron a involucrarnos en el estudio de la superficie del sustrato con mayor detenimiento, dado que el material sobre el que estamos efectuando la deposición no es exactamente “titanato de estroncio” sino una superficie de naturaleza y composición desconocidas.

Para estudiar la morfología de esa “nueva” superficie formada se llevó a cabo el estudio de la misma mediante dos tipos de microscopías: microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía de fuerzas atómicas (MFA).



**Figura 6.B.11** Difractogramas de rayos X del sustrato SrTiO<sub>3</sub>: a) polvo -monocristal reducido y después triturado- corresponde a una perovskita cúbica, b) monocristal sin reducir, c) monocristal calentado en ampolla de cuarzo con circonio y d) difracción de rayos X de ángulo rasante de monocristal reducido en ampolla de cuarzo con circonio

En el estudio de las muestras mediante microscopia electrónica de barrido (figura 6.B.12) se puede observar que la superficie del SrTiO<sub>3</sub>, comercial sin tratamiento posterior, es totalmente plana al MEB y la muestra es bastante aislante dado que se carga con suma facilidad por la acción del haz (figura 6.B.12a), de ahí que aparezca una mancha negra en la micrografía. Sin embargo, cuando la muestra se reduce en ampolla de cuarzo con circonio, se hace conductora y ya no se carga. Más aún, la morfología de la superficie cambia de manera notable (figura 6.B.12b): deja de ser plana y presenta rugosidades más propias de muestras policristalinas que de un monocristal.



**Figura 6.B.12** Micrografías de una muestra de SrTiO<sub>3</sub>: a) tal y como se recibe, b) tras el tratamiento térmico en ampolla de cuarzo con circonio.

Para obtener más información acerca de éstas superficies se estudiaron mediante una técnica microscópica de mayor resolución, la microscopía de fuerzas atómicas.

Al estudiar la muestra sin reducir por AFM<sup>g</sup> se vio, figura 6.B.13, que estaba constituida por planos y escalones, estos últimos de aproximadamente 4 Å de altura (*vid.* distribución de alturas y la integral de las mismas). Este valor corresponde, aproximadamente a la altura de una celda unidad de la perovskita (*vid.* representación esquemática de la superficie). Este tipo de morfología en terrazas ya había sido descrito por otros autores<sup>34</sup>. La periodicidad entre las mismas es de  $\approx 6$  Å. Si se realiza la transformada de Fourier de la imagen, se observan dos máximos (marcados con flechas) que corresponden con la periodicidad de la red.

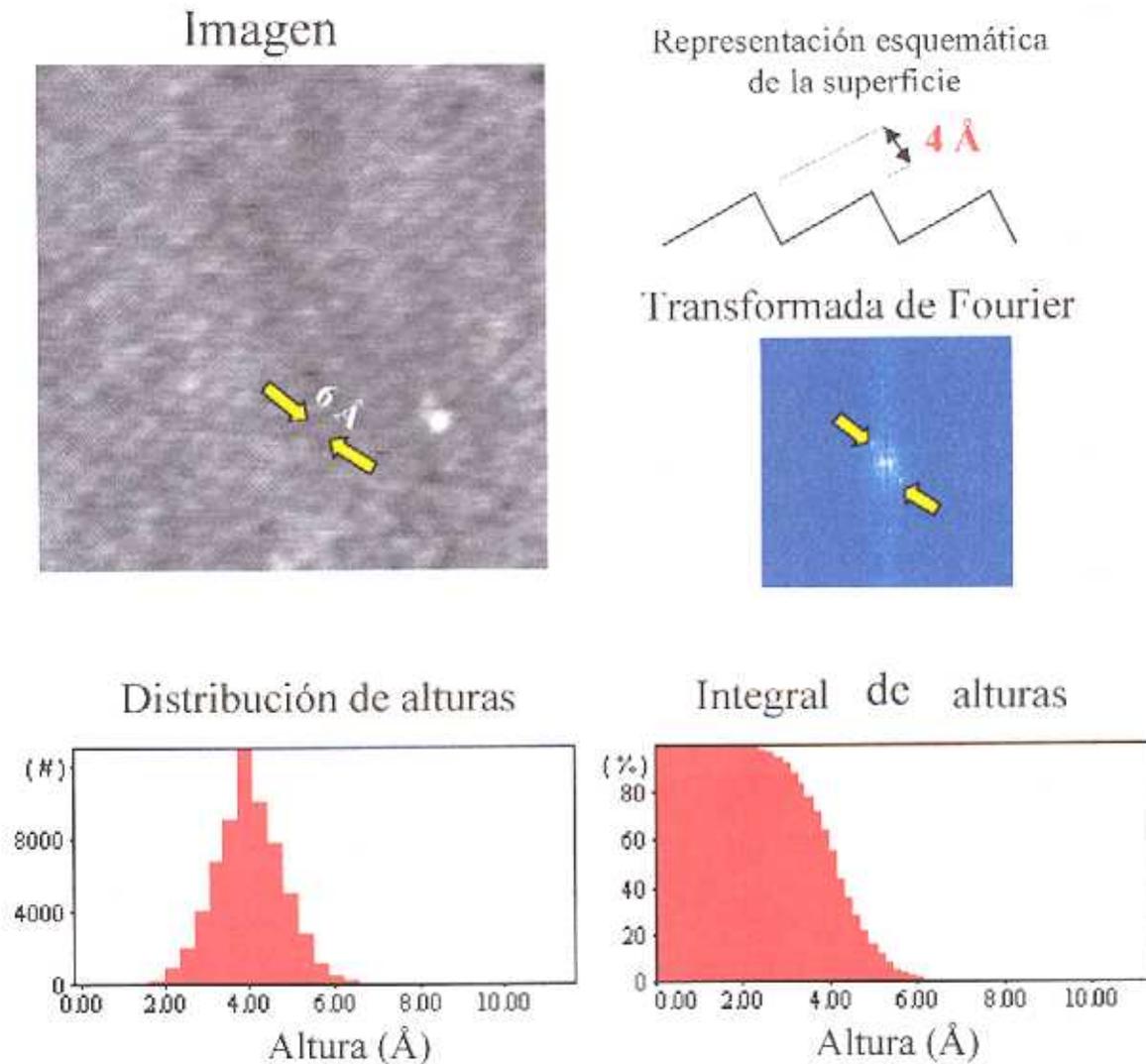
Cuando la muestra se reduce en ampolla de cuarzo con zirconio la superficie cambia de aspecto, *vid.* representación tridimensional de la misma, figura 6.B.14. Lo que antes presentaba una morfología en terrazas, pasa a estar constituido por montículos y valles. Si se observa la derivada de la imagen, vemos que está formada por granos generando una superficie aparentemente policristalina. La altura media de los granos es de 0.257  $\mu\text{m}$ . El estudio de ésta superficie es importante dado que es sobre ella sobre la que estamos depositando las películas precursoras. Sin embargo, para obtener el superconductor, éstas (película precursora y substrato reducido) deben ser sometidas a un tratamiento térmico oxidativo para obtener la película superconductora. En éste sentido, para ver si existen diferencias en el substrato antes y después del tratamiento térmico se realizó la reoxidación del substrato, de la misma manera que se hizo cuando tenía la película depositada, ver parte experimental, página 173.

Las imágenes obtenidas, figura 6.B.15, son distintas a las dos anteriores. La policristalinidad de la superficie de la muestra no desaparece y, además, como puede verse en el perfil de alturas, existen dos grupos de partículas. Unas con una

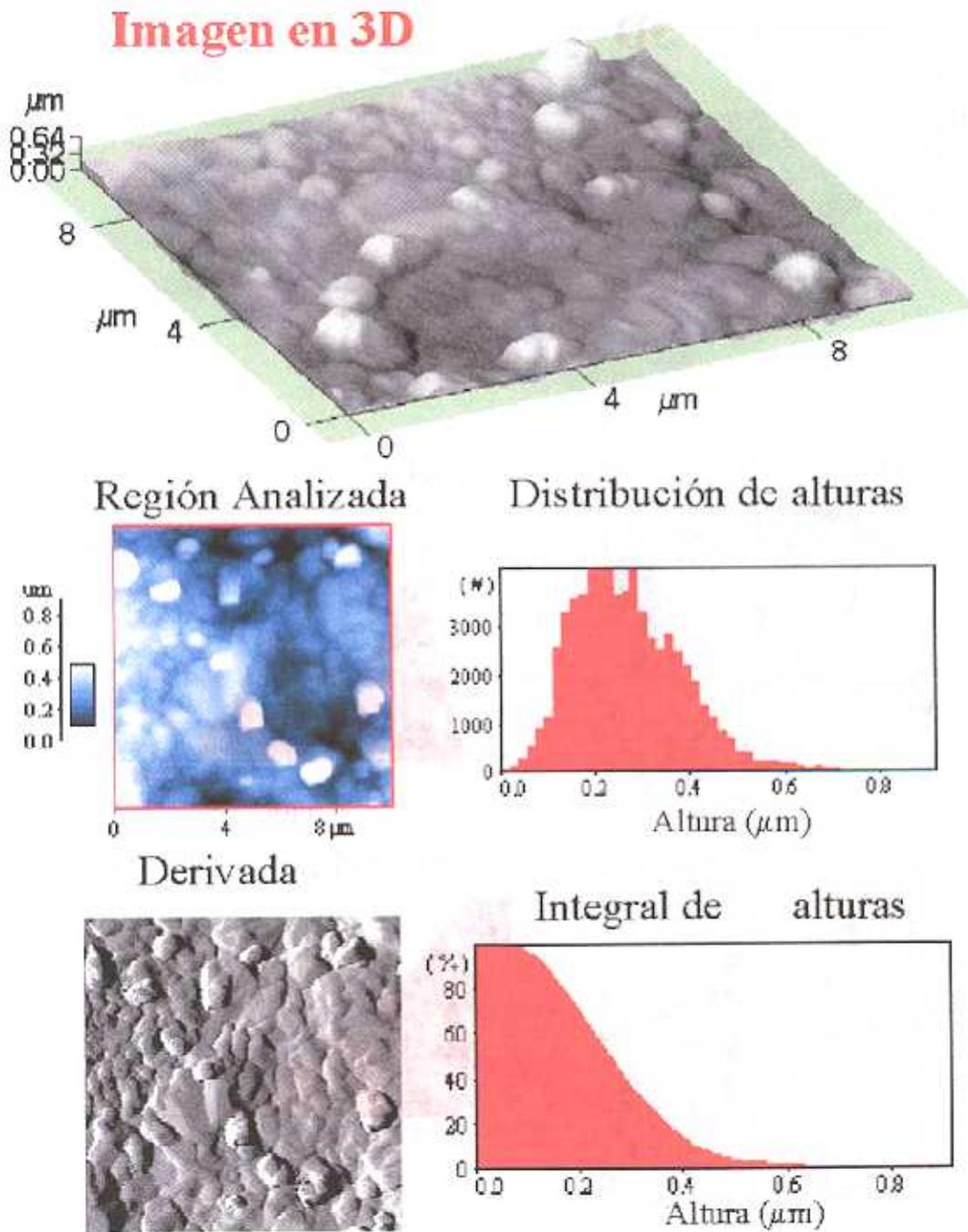
---

*g* Las imágenes de AFM han sido realizadas por D. Oscar Rodríguez de la Fuente. Facultad de CC. Físicas de la Universidad Complutense de Madrid

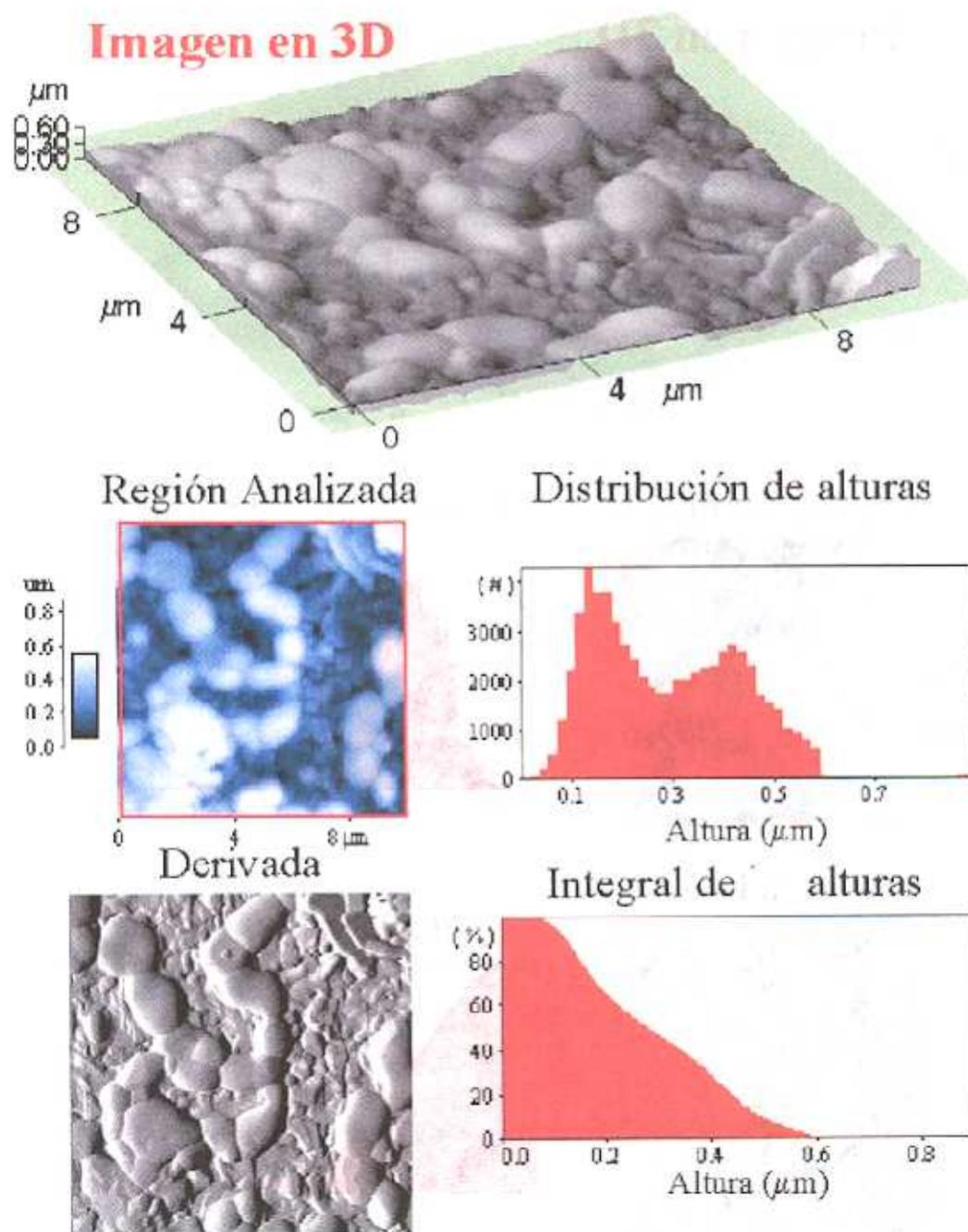
altura de  $\approx 0.15 \mu\text{m}$  y otras de  $\approx 0.425 \mu\text{m}$ . Esto da una altura media de  $0.276 \mu\text{m}$ , algo superior a la anterior.



**Figura 6.B.13** Imagen de una muestra mediante microscopía de fuerza atómica, representación esquemática de cómo se observa la superficie, transformada de Fourier donde se puede observar la periodicidad de la red y por último, representación de las alturas que presenta la muestra así como la distribución de las mismas.



**Figura 6.B.14** Imagen en 3D de una muestra de SrTiO<sub>3-x</sub> reducida en ampolla de cuarzo con zirconio mediante microscopía de fuerza atómica, representación de las alturas que presenta la muestra así como distribución de las mismas e imagen derivada donde se observan fronteras de grano.



**Figura 6.B.15** Imagen en 3D de una muestra de  $\text{SrTiO}_3$  redoxidada en  $\text{O}_2$  a  $900^\circ\text{C}$  mediante microscopía de fuerza atómica, representación de las alturas que presenta la muestra así como distribución de las mismas e imagen derivada donde se observan fronteras de grano.

Los diagramas de difracción de electrones, de la muestra sin reducir, obtenidas en el microscopio electrónico de transmisión, corresponden, como cabría esperar, a los del aristotipo de la estructura perovskita (figura 6.B.16).

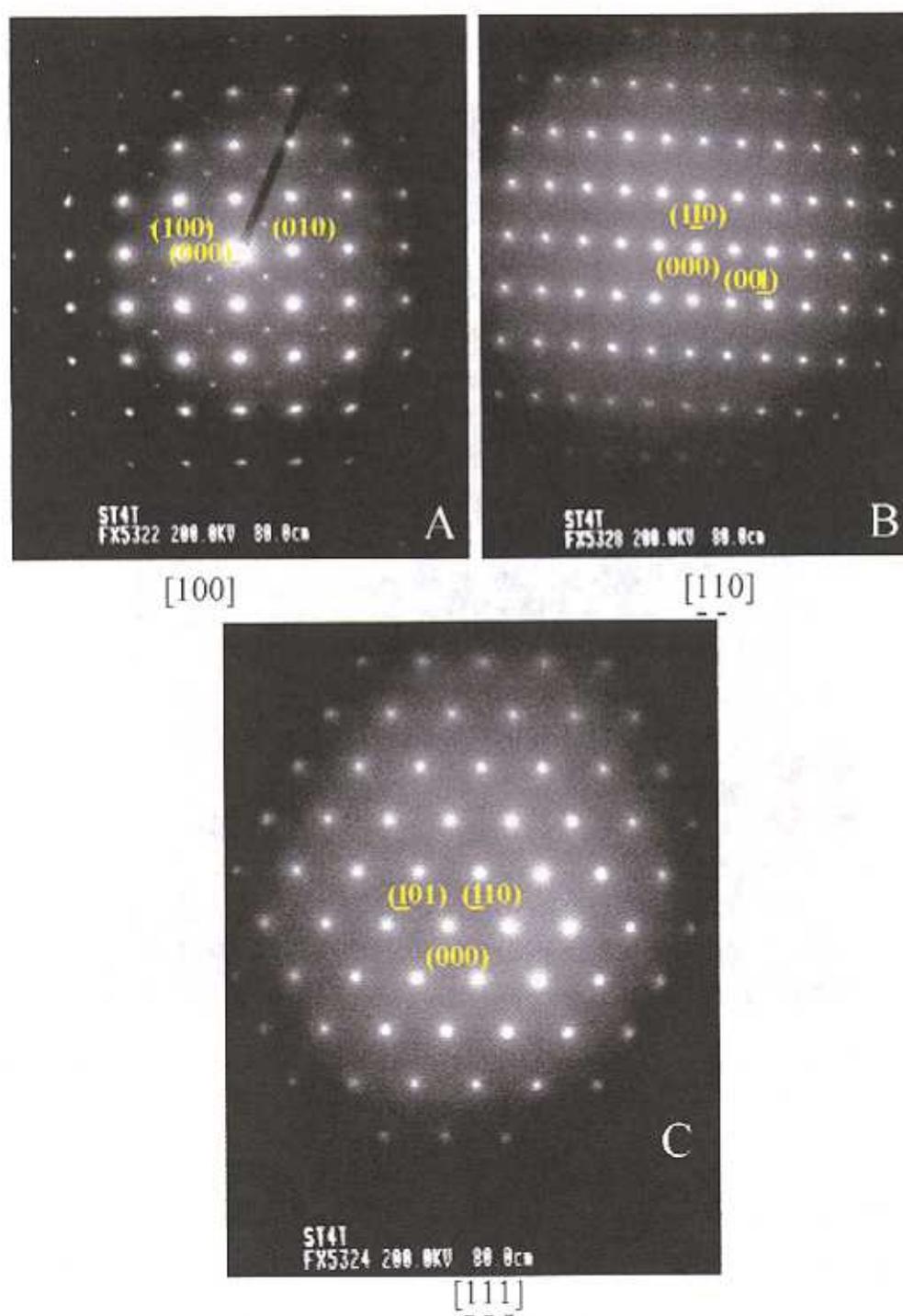
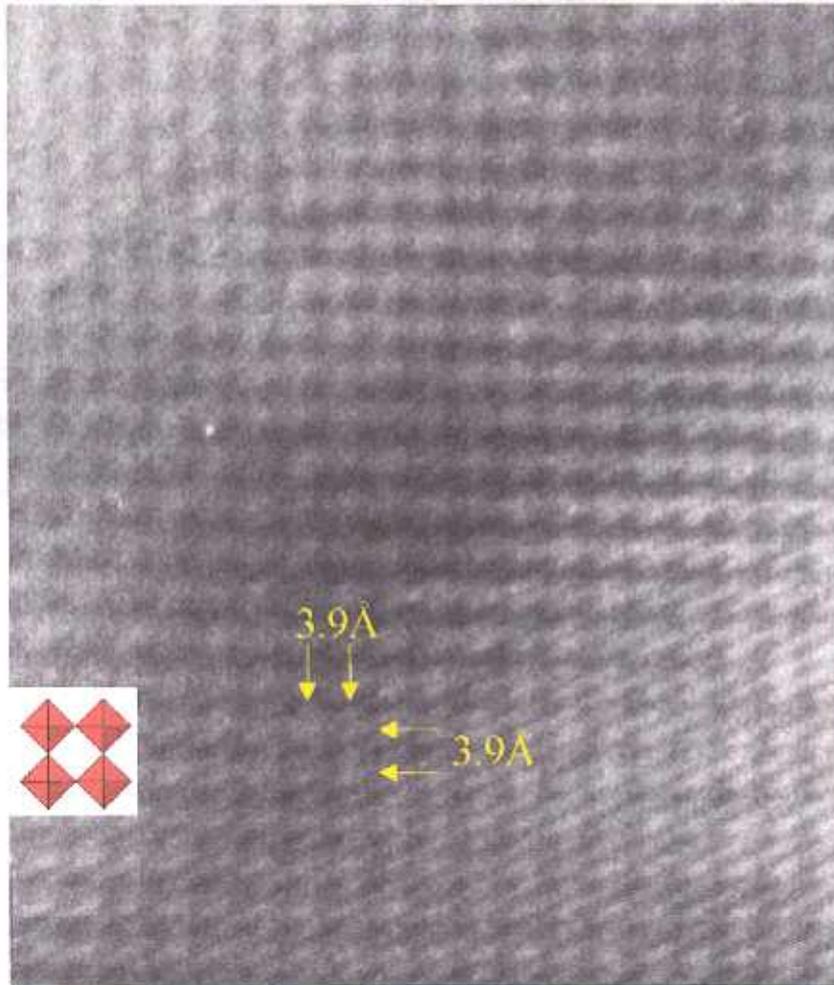


Figura 6.B.16 Diagramas de difracción correspondientes a las direcciones [100], [110] y [111] de la perovskita cúbica SrTiO<sub>3</sub>.

En la figura 6.B.17 puede observarse una imagen de alta resolución correspondiente a la dirección [100] de la perovskita cúbica  $\text{SrTiO}_3$ . En ella se puede apreciar los octaedros característicos de esta estructura y la distancia entre los mismos,  $3.9 \text{ \AA}$ .



*Figura 6.B.17 Imagen de alta resolución realizada mediante microscopía electrónica de transmisión correspondiente a la dirección [100] de la perovskita cúbica  $\text{SrTiO}_3$ .*

Para tratar de dilucidar la composición de la película que se forma en la superficie, es decir, la superficie sobre la cual estamos realizando la electrodeposición de la película precursora, los substratos reducidos y reoxidados fueron analizados mediante espectroscopía de fotoemisión y microscopía de transmisión.

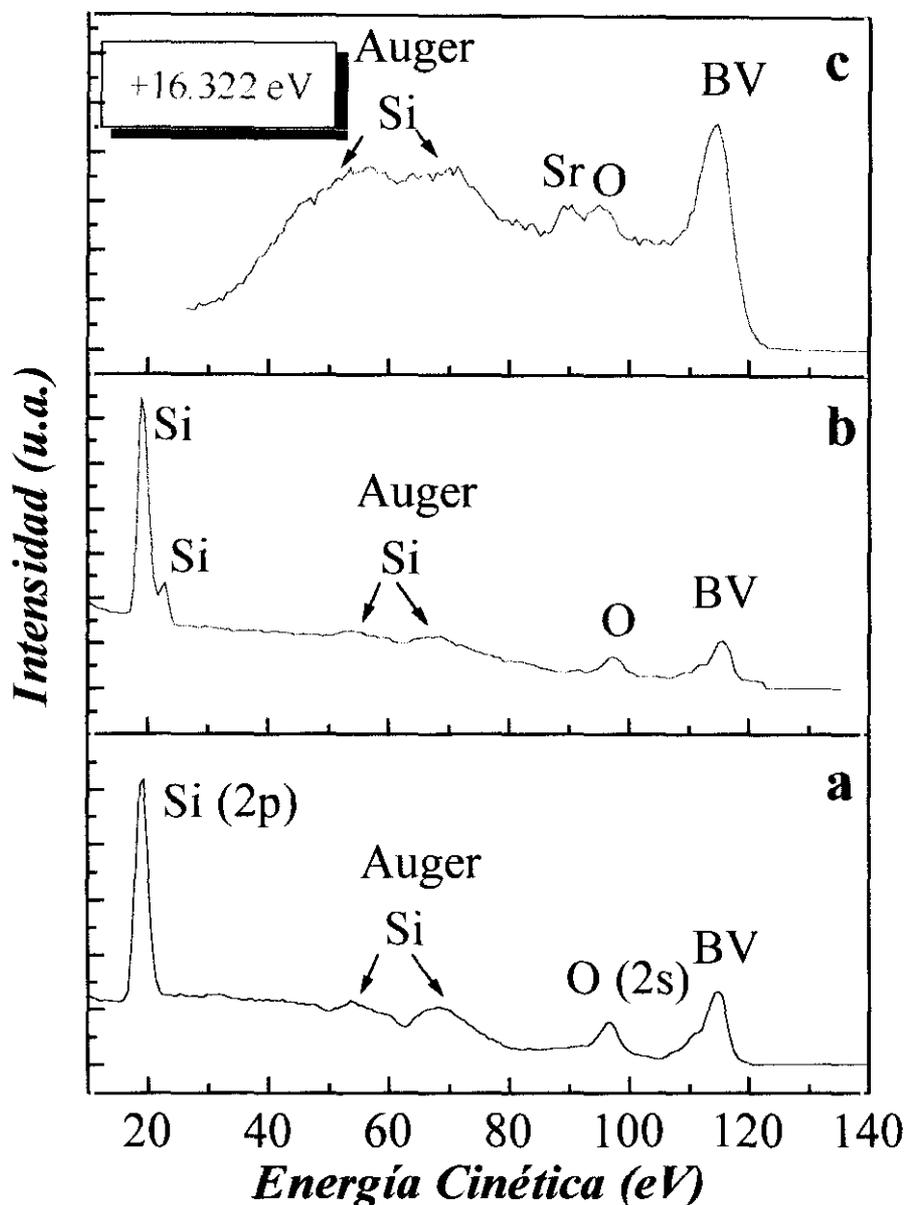
Por espectroscopía de fotoemisión se detectó en los sustratos reducidos (figura 6.B.18a) la presencia de una mezcla de *silicio y oxígeno*, pero *no titanio o estroncio*, como cabría esperar. Para verificar que se trataba de silicio se realizó un espectro de una película delgada de SiO<sub>2</sub> crecida sobre silicio, figura 6.B.18b, obteniéndose un espectro muy similar. Si comparamos las figura 6.B.18a y b, observamos que los espectros son idénticos a excepción de una banda extra que aparece en el espectro b. Esta banda es debida a que la película de SiO<sub>2</sub> es muy delgada y “vemos” lo que hay debajo, silicio puro.

Éste nuevo dato, la presencia de silicio en la superficie del SrTiO<sub>3-x</sub>, podría explicar la aparición de algunas líneas extras observadas en el difractograma de rayos X, figura 6.B.11. Para determinar si el silicio que se detecta está formando una película o bien, se trata de algún resto de lana de cuarzo que haya podido quedar adherido a la superficie del SrTiO<sub>3-x</sub>, se bombardearon las muestras con argón hasta que se arrancaron entre 20 y 30 Å del material. No obstante, incluso tras tres bombardeos, el espectro obtenido era similar al anterior. Esto indica que *no se trata de algo pegado, sino de una película bien formada y, además, que tiene un grosor de más de 100 Å*, dado que no se detecto la presencia ni de estroncio ni de titanio tras ese decajado.

Se introdujeron estos elementos en la base de datos del difractómetro y la única ficha cuyos máximos coincidían con algunos de los máximos que antes no se podían asignar era la del SrSiO<sub>3</sub>, (figura 6.B.19). Este metasilicato de estroncio es isoestructural con el SrGeO<sub>3</sub> y presenta simetría monoclinica<sup>35</sup>. No obstante, no podemos afirmar de manera contundente su existencia dado que no se pueden asignar de manera inequívoca todos los máximos. En otras palabras, o se trata de otra fase que también indexa los 3 máximos no indexados por ésta o se ha formado SrSiO<sub>3</sub>, pero es muy probable que haya otra fase dado que hay tres máximos que no han podido ser identificados.

Si se estudian por ésta técnica, las muestras reoxidadas (figura 6.B.18c) se observa que el espectro de fotoemisión sufre un desplazamiento hacia valores de energía cinética más bajos; por eso se le ha sumado 16.322 eV para que se pueda apreciar mejor la correlación entre los espectros. Éste desplazamiento es debido a

que la muestra se vuelve aislante y por lo tanto se carga. Además, también se observa la aparición de un nuevo pico, el correspondiente al *estroncio*. Esto explicaría el cambio que se detecta en la morfología de la superficie por AFM y, tal vez, por qué hay dos tipos de partículas.



**Figura 6.B.18** Espectros de fotoemisión tomados para una energía del fotón ( $h\nu = 130$  eV) correspondientes a: a) monocristal de  $\text{SrTiO}_{3-x}$  reducido en ampolla de cuarzo con zirconio, b) película de  $\text{SiO}_2$  sobre un monocristal de silicio y c) monocristal de  $\text{SrTiO}_3$  reoxidado, el espectro ha sido desplazado 16.322 eV para su comparación.

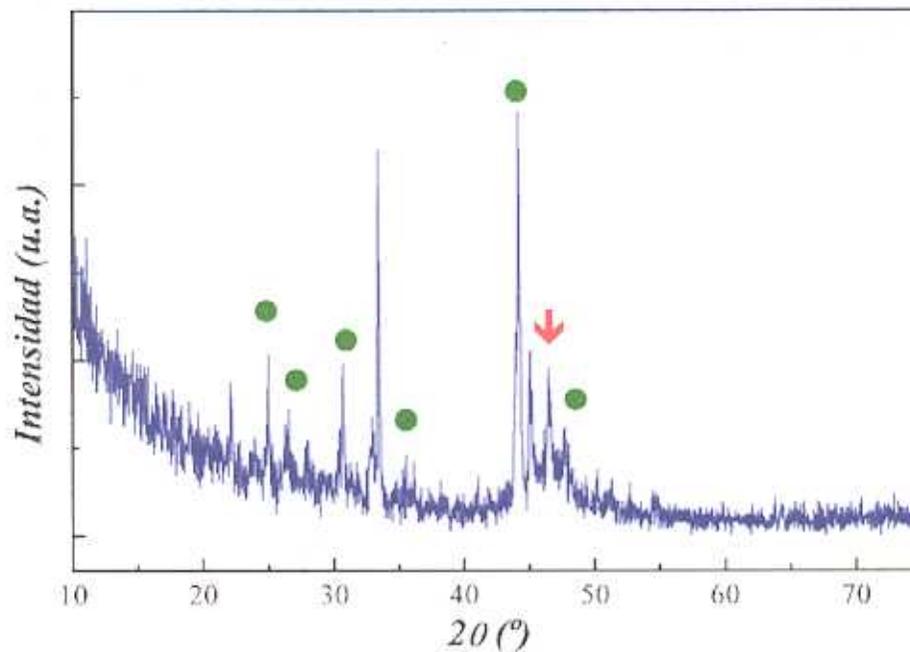
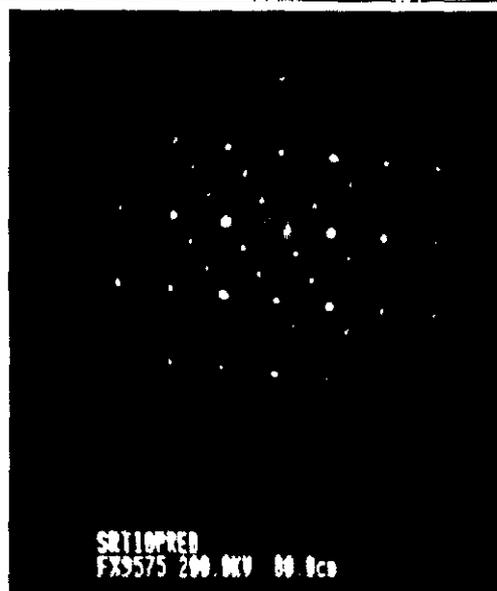
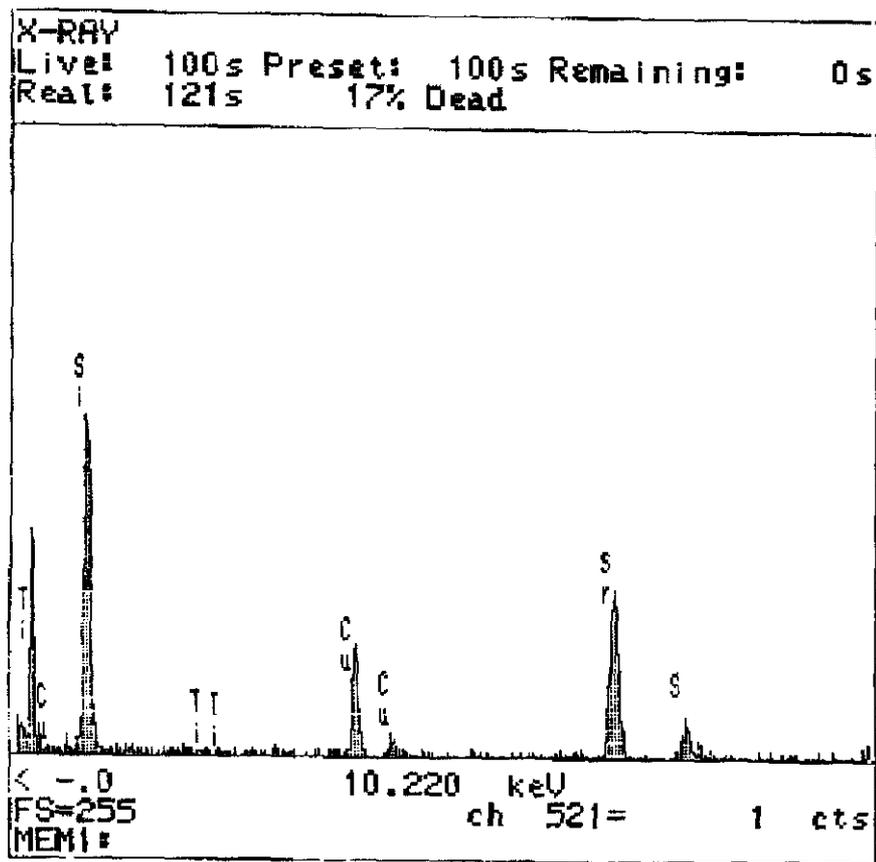


Figura 6.B.19 Diagrama de difracción de rayos X de la figura 6.B.11c identificado. Marcas identificativas: ● SrSiO<sub>3</sub>, ↓ SrTiO<sub>4</sub>.

Una vez triturado el monocristal se observan dos tipos de diagramas de difracción de electrones en el microscopio electrónico de transmisión<sup>36</sup>. Por un lado, se detecta el correspondiente a una muestra de SrTiO<sub>3</sub> sin oxidar (figura 6.B.20) y por otro la presencia de diagramas de difracción diferentes en algunas partículas (figura 6.B.20b). El que se observen estos diagramas de difracción en unas partículas sí y en otras no, es indicativo de que se trata de una impureza. Si se realiza el análisis composicional de las mismas, mediante EDS, también se detecta la presencia de silicio, figura 6.B.20a. El análisis semicuantitativo indica Ti=0.41%, Si=48% y Sr=51.59%, es decir, prácticamente una relación 1:1 Sr:Si, que estaría en acuerdo con la presencia de la fase SrSiO<sub>3</sub> (figura 6.B.19). No obstante, el diagrama de difracción de electrones que se obtiene no puede ser indexado con la ficha de SrSiO<sub>3</sub> (figura 6.20b)<sup>36</sup>.

<sup>36</sup> Dña. M.H. Aguirre de la Universidad de Buenos Aires, actualmente en la Universidad Complutense de Madrid, está realizando un estudio más detallado del proceso de reducción mediante MET.



**Figura 6.B.20** a) Análisis por EDS de una partícula correspondiente a una muestra de  $\text{SrTiO}_3$  triturada tras haber sido reducida en ampolla de cuarzo con zirconio. Presenta una composición Sr:Si 1:1. b) diagrama de difracción de electrones correspondiente a esa partícula<sup>36</sup>.

El silicio que contienen estas muestras puede provenir de dos fuentes:

- a) de la ampolla y, sobre todo, de la lana de cuarzo que se utiliza en el tratamiento de reducción realizado hasta el momento, dado que ésta, al calentarse, forma un compuesto volátil, “SiO<sub>x</sub>” que puede reaccionar con, o depositarse en, los monocristales
- b) del propio monocristal, dado el tratamiento de pulido de los monocristales que realiza el suministrador.

Para aclarar la procedencia del silicio, se llevó a cabo un estudio *in situ* del proceso de reducción del SrTiO<sub>3</sub> utilizando otro método de reducción: calentamiento en ultra alto vacío.

#### ***Reducción in situ del SrTiO<sub>3</sub> mediante calentamiento a vacío.***

Como es bien conocido, el calentamiento de la muestra sin reducir en ultra alto vacío también genera en las muestras portadores de carga, tipo n, debidos a las vacantes oxígeno producidas<sup>37,38</sup>. Además, según estudio previos<sup>39,40</sup>, cuando la muestra se calienta a temperaturas superiores a 600°C en ultra alto vacío (UAV), 10<sup>-7</sup> mbar, la contaminación por carbón desaparece de la superficie. Esto va a permitir estudiar las muestras tanto mediante espectroscopía de fotoemisión como por medio de difracción, dado que la muestra va a presentar una conductividad suficiente como para poder ser estudiada por ésta técnica.

Para analizar la evolución del SrTiO<sub>3</sub> cuando es sometido a un proceso de reducción (tratamiento térmico en ultra alto vacío) se realizaron tratamientos térmicos acumulativos para poder estudiar las muestras a distintas temperaturas. Para ello, el monocristal de SrTiO<sub>3</sub> tuvo que ser montado en un portamuestras que se pudiese calentar a distintas temperaturas en la cámara de preparación, tabla 6.B.IV:

**Tabla 6.B.IV** Tratamiento térmico del SrTiO<sub>3</sub> en UAV, 10<sup>7</sup> mbar.

<b>Muestra</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Duración del tratamiento (min.)</b>
A	300	30
B	640	60
C	750	20
D	750	70
E	800	30
F	830	120

En todos los casos, la presión en la cámara de preparación durante el tratamiento térmico fue del orden de 10<sup>-8</sup> mbar, si bien la presión base del sistema era de 10<sup>-10</sup> mbar. El estudio se llevó a cabo siempre a temperatura ambiente, por tanto, tras cada recocido se deja enfriar la muestra antes de acometer su estudio.

Los espectros de fotoemisión generales, medidos a una energía del fotón de 130 eV para cada temperatura, se recogen en la figura 6.B.21. En ella puede observarse que el diagrama de fotoemisión que se obtiene de la muestra sin ningún tratamiento, figura 6.B.21.a se encuentra desplazado con respecto a los demás en 18.42 eV. Este desplazamiento es debido a que la muestra se carga, dado su carácter aislante. En otras palabras, teniendo en cuenta las características del equipo, podemos decir que la muestra presenta una resistencia > 10<sup>-17</sup> Ω. A esta temperatura, dado el carácter aislante del material tampoco se observó difracción de electrones lentos (low energy electron diffraction –LEED-). Además, su superficie está sucia con carbono y agua del ambiente.

Cabe destacar que, aparte de los picos correspondientes al Sr, Ti y O hay otros máximos en el espectro. Por ello, se realizó un estudio de la composición del mismo detectándose diversas impurezas del orden de partes por millón, ver tabla 6.B.V. Así mismo, se muestran los valores de la energía de enlace (E<sub>B</sub>) a los que aparece cada uno de los elementos presentes en la muestra.

Teóricamente, las impurezas que están en una concentración de partes por millón (ppm) no se deben detectar en este estudio, a menos que se encuentran segregadas en la superficie.

Tabla 6.B.V Análisis químico de los monocristales de SrTiO<sub>3</sub> y sus energías de unión

Elemento	Concentración (ppm)	Energía de Unión (eV)	
Sr		3s	38.9
		4p <sub>1/2</sub>	20.3
		4p <sub>3/2</sub>	20.3
Ti		3s	58.7
		3p <sub>1/2</sub>	32.6
		3p <sub>3/2</sub>	32.6
O		2s	41.6
Al	10	2s	117.8
		2p <sub>1/2</sub>	72.9
		2p <sub>3/2</sub>	72.5
Ba	19	4d <sub>3/2</sub>	92.6
		4d <sub>5/2</sub>	89.9
Ca	14	3s	44.3
		3p <sub>1/2</sub>	25.4
		3p <sub>3/2</sub>	25.4
Fe	< 2	3s	91.3
		3p <sub>1/2</sub>	52.7
		3p <sub>3/2</sub>	52.7
K	2	3s	34.8
		3p <sub>1/2</sub>	18.3
		3p <sub>3/2</sub>	18.3
Na	< 2	2s	63.5
		2p <sub>1/2</sub>	30.4
		2p <sub>3/2</sub>	30.4
Si	< 2	2p <sub>1/2</sub>	99.8
		2p <sub>3/2</sub>	99.2

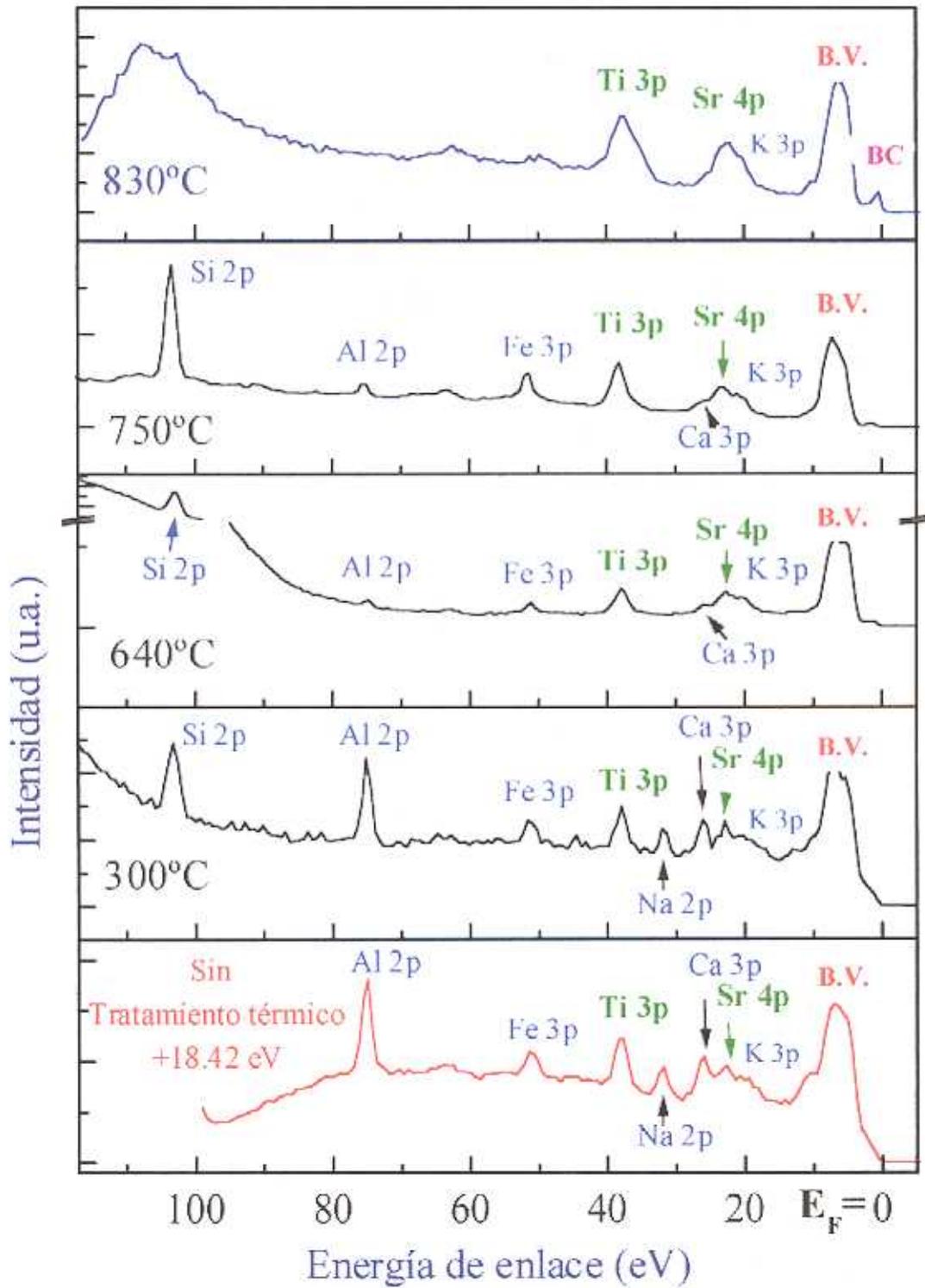
A la energía a que hemos obtenido los espectros, la sensibilidad de la técnicas es superficial. Por tanto, el hecho de que aparezcan los máximos correspondientes a Al, Ca, Fe, K, Na, Si, indica que se encuentran segregados en la superficie, mientras que el Ba debe estar ocupando posiciones en el seno del cristal.

Cuando se calienta la muestra ligeramente ( $\approx 300^\circ\text{C}$ ), figura 6.B.21, se observa que el espectro se desplaza hasta la posición donde se encuentran los demás. Esto es debido a que la muestra está dejando de ser aislante. No obstante, tampoco se produce LEED en la misma.

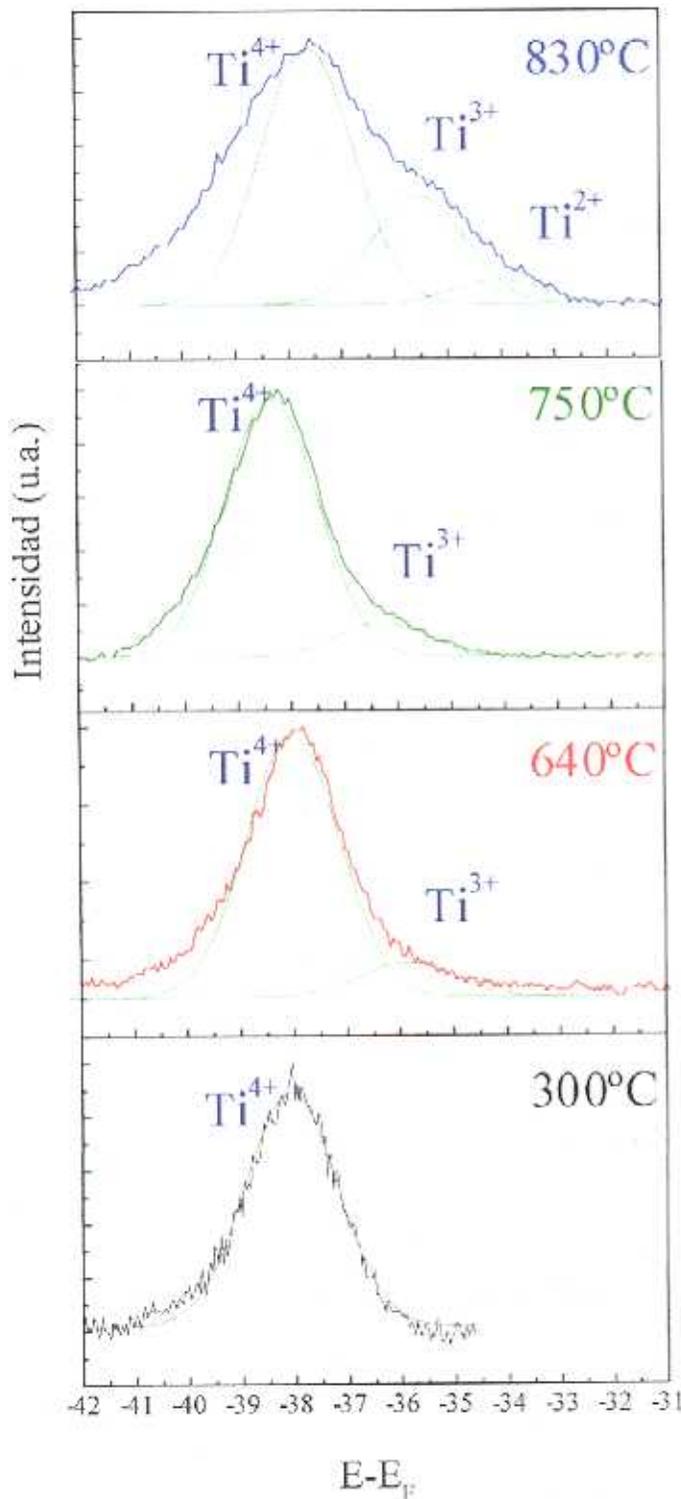
A medida que se aumenta la temperatura del tratamiento térmico se va produciendo un progresivo oscurecimiento del cristal. Además, en todos los espectros se observa que algunos máximos van desapareciendo al ir aumentando la temperatura del tratamiento y a  $830^\circ\text{C}$ , figura 6.B.21, hay algunos picos que han desaparecido totalmente, como, por ejemplo, los correspondientes a: Al, Fe, Na y Ca. Esto significa que estos elementos desaparecen de la superficie del monocristal, bien porque se evaporan o bien porque pasan a ocupar posiciones más internas en el seno del mismo. Sin embargo, no podemos decir lo mismo de la banda de silicio, porque a  $830^\circ\text{C}$  se encuentra solapada con la de los electrones secundarios. No obstante, en esta muestra reducida a vacío, sí que se observan los niveles internos del Ti (3p) y del Sr (4p). Por lo tanto, una cantidad tan elevada de silicio como la que se observó en los anteriores espectros de fotoemisión debe provenir del  $\text{SiO}_x$  de la lana de cuarzo, de la ampolla o de ambas. De este estudio se han obtenido también otras conclusiones sobre cómo afecta el proceso de reducción a nuestro substrato (titanato de estroncio), dado que, aparte de los elementos que desaparecen de la superficie, existen modificaciones en algunos máximos como, por ejemplo:

- ◆ la correspondiente al nivel interno del titanio (3p),
- ◆ la correspondiente al Sr (4p) y
- ◆ la aparición en el nivel de Fermi de un nuevo máximo, *la banda de conducción*. Este hecho evidencia que el material ha pasado de ser aislante a conductor.

Estos tres máximos están directamente relacionados con el proceso de reducción del material y por ello se estudiaron con mayor detalle.



**Figura 6.B.21** Espectros de fotoemisión totales correspondientes a la superficie de monocristales de SrTiO<sub>3</sub> sometidos a distintas temperaturas en UAV, en tratamientos acumulativos.



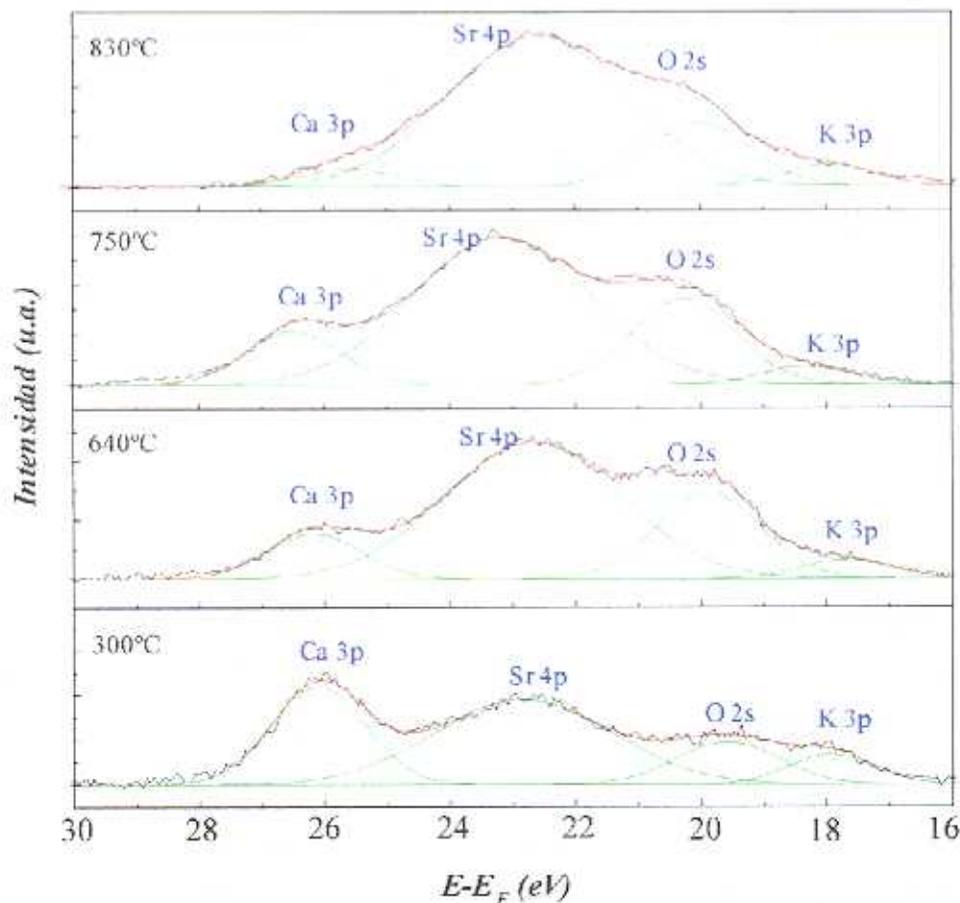
**Figura 6.B.22** Espectros de fotoemisión de la superficie de monocristales de  $SrTiO_3$  tratados a distintas temperaturas en UAV. Nivel interno del Ti (3p) a una energía del fotón de 130 eV

El espectro de fotoemisión correspondiente al nivel (3p) del titanio (figura 6.B.22) muestra que, cuando el  $SrTiO_3$  es calentado a alta temperatura, comienza a aparecer un hombro en la banda correspondiente al  $Ti^{4+}$ . La presencia de este nuevo máximo, que se percibe más fácilmente observando a lo largo del lado derecho del perfil del nivel interno del titanio (3p), a energías de enlace más pequeñas, es indicativa de la presencia de titanio en un estado de oxidación en el cual es más fácil el arrancarle los electrones. Por tanto, puede ser asignado a la presencia del titanio en estado de oxidación  $Ti^{3+}$  y comienza a aparecer a temperaturas superiores a 640°C. La presencia de  $Ti^{3+}$  es debida a que al eliminar el oxígeno se debe mantener la electro-neutralidad de la red y el

titanio se reduce. Por ello, se produce una transformación de parte del Ti<sup>4+</sup> en Ti<sup>3+</sup>.

Cuando la muestra se calienta a temperaturas superiores, 830°C, la altura relativa de la banda de Ti<sup>3+</sup> con respecto de la de Ti<sup>4+</sup> aumenta y aparece una nueva componente que, por su posición, puede ser asignada a la presencia de Ti<sup>2+</sup>. Consecuentemente, a esa temperatura el titanio parece encontrarse en tres estados de oxidación distintos, Ti (II), Ti (III) y Ti (IV).

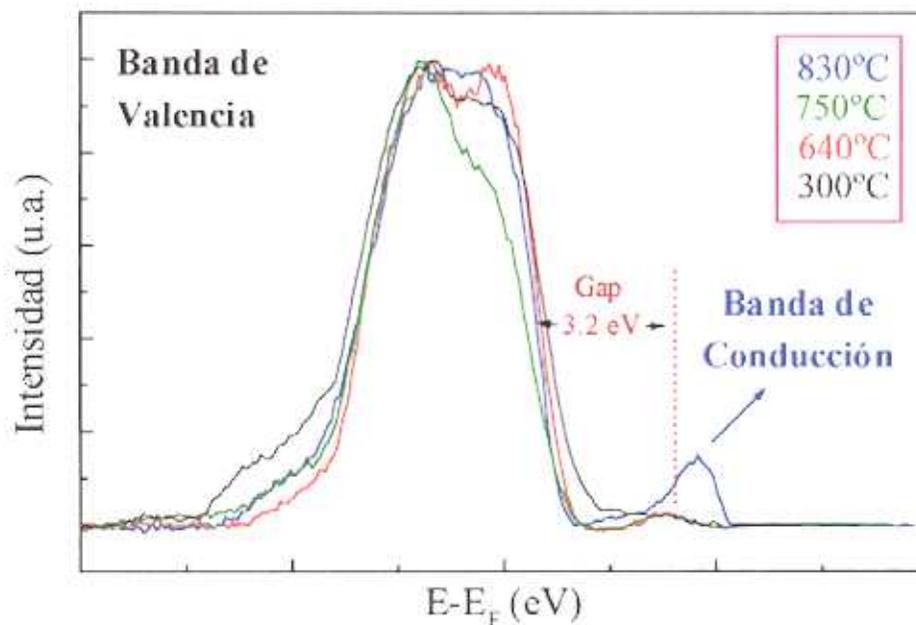
Otro máximo que presenta una variación importante es el correspondiente al estroncio (figura 6.B.23). Éste es *a priori* bastante complicado, ya que en realidad presenta contribuciones de varios elementos: Ca, Sr, O y K. Llama la atención la energía a la que aparece el máximo correspondiente al nivel interno del oxígeno (2s), que es siempre objeto de controversia, ya que su posición varía ampliamente de unas especies a otras. En nuestro caso concuerda con trabajos anteriores<sup>42</sup>.



**Figura 6.B.23** Espectros de fotoemisión del máximo correspondiente al estroncio en la superficie de monocristales de SrTiO<sub>3</sub> sometidos a distintas temperaturas en UAV, en tratamientos acumulativos.

A 830°C los máximos correspondientes a los niveles internos del Ca (3p) y del K (3p) han desaparecido prácticamente (figura 6.B.23) y, además, la altura relativa del oxígeno respecto a la del estroncio pasa de ser  $\approx 1/2$  a ser  $\approx 2/5$ .

La reducción también provoca la aparición de una nueva banda entre el nivel de Fermi,  $E_F$  (figura 6.B.24) y la banda de valencia: *la banda de conducción*. Dicha banda se genera porque al reducirse el titanio (IV), deja de tener configuración de gas noble [por ejemplo:  $Ti^{4+} = (Ar) 3d^0$ ;  $Ti^{3+} = (Ar) 3d^1$ ;  $Ti^0 = (Ar) 4s^2 3d^2$ ] y se empieza a ocupar con electrones la banda de conducción.



**Figura 6.B.24** Banda de valencia para distintas temperaturas.

Las vacantes oxígeno y la pérdida de algunas de las especies que había en la superficie que se generan tras el calentamiento térmico a temperaturas superiores a 640°C provocan suficiente conductividad a nivel superficial como para poder realizar experimentos de LEED. Además, el hecho de que dicho fenómeno pueda ser observado indica que estas vacantes están ordenadas (al menos en el intervalo de coherencia del mismo, es decir, 200-300 Å) si bien, todavía no son suficientes como para generar una nueva superestructura.

Los diagramas de LEED obtenidos<sup>49</sup> para cada temperatura y a una misma energía, 98 eV, se recogen en la figura 6.B.25. El primer diagrama de LEED se observa pues a 640°C. La figura 6.B.25.a muestra unos puntos muy marcados indicando una bien ordenada estructura superficial ( 1 x 1 ), característica de la orientación cristalina (100) de simetría cúbica. Esta superficie está limpia puesto que no se ha observado carbón. En estudios experimentales anteriores sobre la superficie del SrTiO<sub>3</sub> se observó que la superficie externa que presenta un monocristal de titanato de estroncio orientado según la dirección (100) es una capa de titanios y oxígenos<sup>43-47</sup>. Esto ha sido corroborado con posterioridad por medio de cálculos teóricos realizados según el “modelo de capas”, en donde se puso de manifiesto que la superficie energéticamente más favorable para el BaTiO<sub>3</sub> y el SrTiO<sub>3</sub> orientados según la dirección (100) era una capa de titanios y oxígenos<sup>48</sup>, mientras que la óptima para el CaTiO<sub>3</sub> es una de capa de calcio y oxígenos. Este mismo patrón de difracción se mantiene a 740°C. Sin embargo, cuando la muestra es sometida a 830 °C durante dos horas empieza a observarse un nuevo ordenamiento por LEED, una nueva reconstrucción, no detectada anteriormente por esta técnica, figura 6.B.25d<sup>49</sup>.

En la figura 6.B.26 se muestran los diagramas de difracción recogidos a 830°C para otros 4 potenciales de aceleración de los electrones: 42, 106, 133 y 166 eV. Al incidir la muestra con distintos potenciales de aceleración se varía la longitud de onda de De Broglie de los electrones (luz incidente). Esto hace que se recoja más o menos espacio recíproco en la pantalla.

---

⌘ El presente estudio se llevó a cabo con la colaboración de Dña. Myriam Aguirre de la Universidad de Buenos Aires, actualmente en el grupo del prof. Miguel A. Alario en la Universidad Complutense de Madrid.

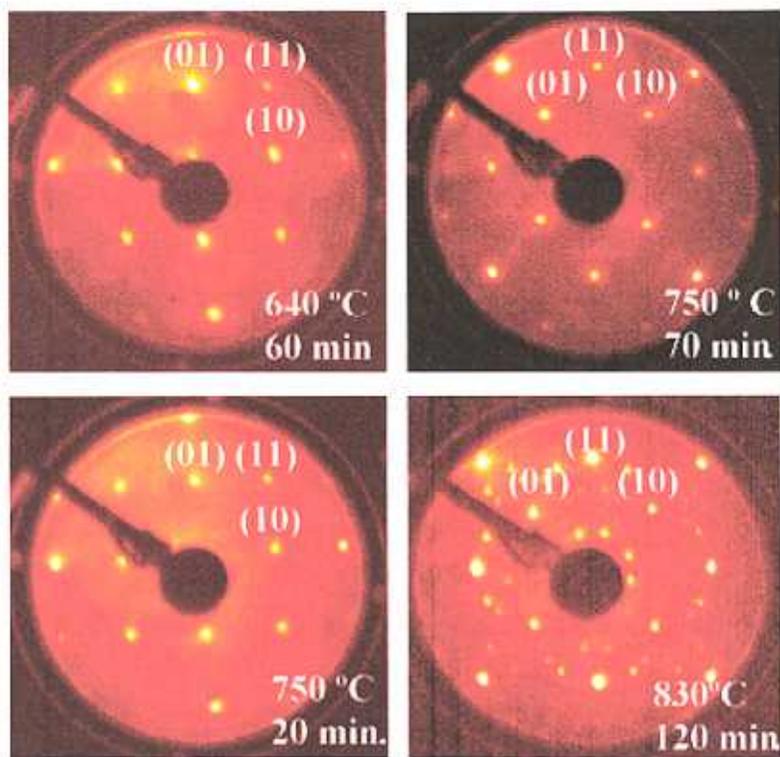


Figura 6.B.25 Diagramas de difracción de electrones de baja energía (LEED) obtenidos a 98 eV para distintas temperaturas

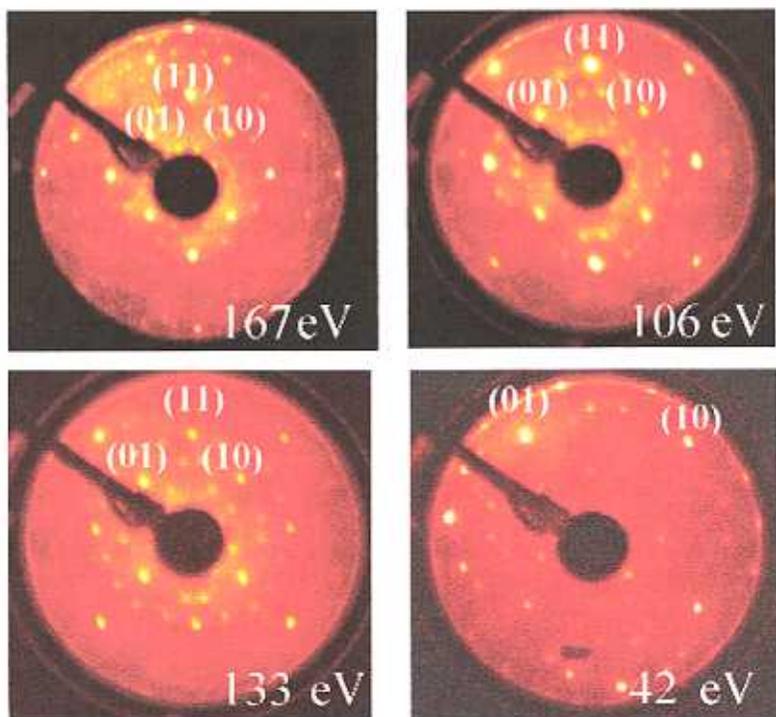
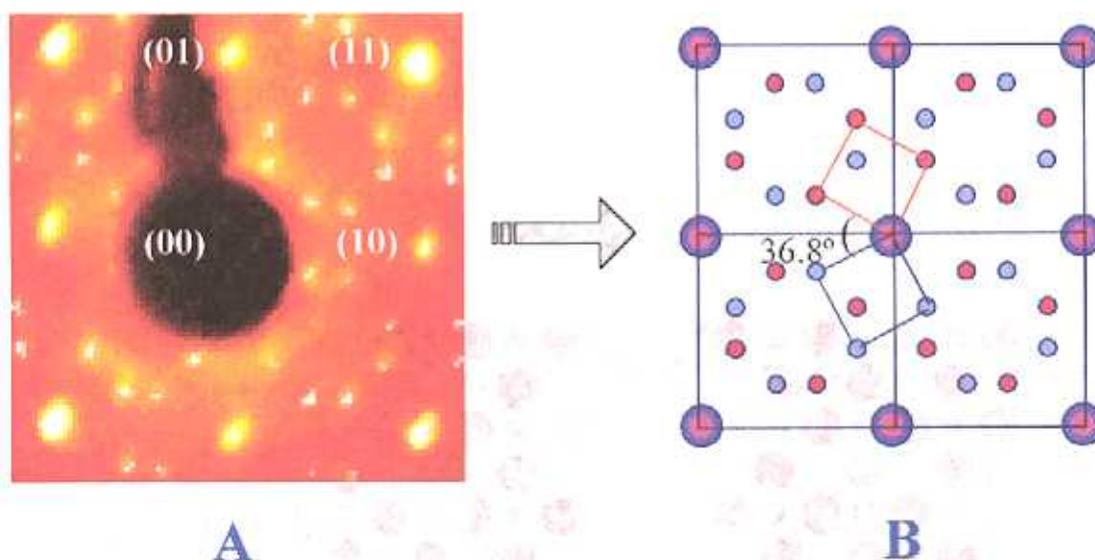


Figura 6.B.26 Diagramas de difracción de electrones de baja energía (LEED) obtenidos a 830 ° C para distintos potenciales de aceleración de los electrones.

En la figura 6.B.27a aparece una ampliación de la superestructura mientras que la figura 6.B.27b recoge una representación esquemática de la 6.B.28a. Los puntos que aparecen más intensos son los correspondientes a la celda base (1x1), mientras que los más débiles son los máximos de superestructura.

En estudios anteriores, sobre los diferentes modos de reconstrucción de la superficie del SrTiO<sub>3-x</sub>, observadas por LEED, surgen ejemplos del tipo: 1x1, 2x1, 2x2, c(6x2), c(4x2). No obstante, también ha sido encontrado otro modo diferente mediante otras técnicas como por ejemplo por difracción de electrones de alta energía por reflexión (Reflection High Energy Electron Diffraction (RHEED)) o por microscopía de efecto túnel (STM)<sup>50-52</sup>:  $(\sqrt{5} \times \sqrt{5}) R 26.6^\circ$ , cuando la muestra se calienta a 1200°C durante varios minutos. No obstante, en dichos artículos se menciona la inestabilidad de la superestructura en ultra alto vacío.



**Figura 6.B.27 A:** Ampliación de la figura 6.B.26 a 106 eV, diagrama de LEED de una muestra de SrTiO<sub>3-x</sub> tratada a 830°C durante 2 horas en UAV.

**B:** Representación esquemática de los máximos que aparecen en los diagramas de difracción. Esta superestructura puede ser explicada mediante la formación de dos dominios  $(\sqrt{5} \times \sqrt{5}) R 26.6^\circ$ , girados entre sí 36.8° con respecto a la celda (1x1).

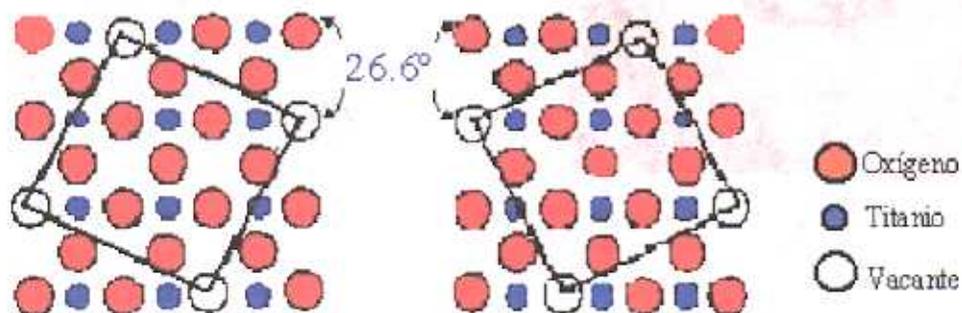
En la figura 6.B.27 los máximos, débiles, de superestructura pueden describirse con los siguientes índices fraccionarios basados en la red básica perovskita en dos dimensiones,  $\approx 3.9 \times 3.9 \text{ \AA}^2$ ; (2/5, 1/5), (4/5, 2/5), (1/5, 3/5) y

(3/5,4/5) y, además, por un segundo conjunto: (1/5,2/5), (3/5, 1/5), (2/5, 4/5) y (4/5,3/5). Más aún, este último grupo se puede transformar por una rotación de  $36.87^\circ$  en el anterior. El valor del ángulo se obtiene de  $2 \cdot \arctg(1/3)$ . Esta descripción corresponde pues a dos conjuntos en el espacio real referente a una reconstrucción de la superficie según  $(\sqrt{5} \times \sqrt{5}) R 26.6^\circ$  respecto de la celda  $1 \times 1$  anterior. Por tanto, se quintuplica la red en la dirección  $\langle 2,1 \rangle$  de la superficie con respecto al diagrama  $1 \times 1$ .

Transformando esta superestructura en el espacio real y teniendo en cuenta que la superficie más favorable es la que termina en la *capa de titanios y oxígenos*, puede explicarse mediante un ordenamiento superficial de defectos de vacantes oxígeno del tipo:



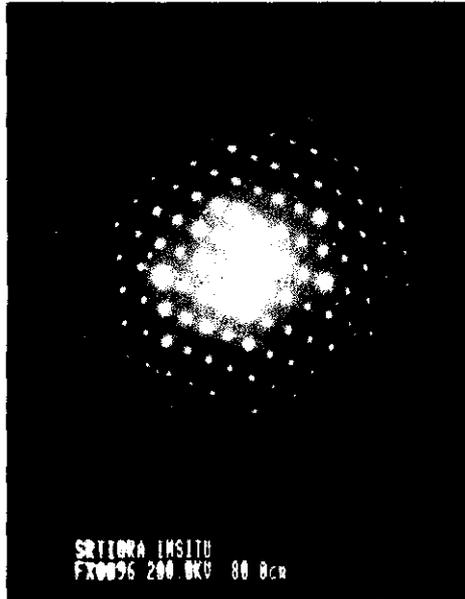
donde  $\boxed{\text{O}}$  corresponde a posiciones que han quedado vacantes, bien por que se ha eliminado oxígeno, o bien por la pérdida de las otras especies que había en la superficie a más bajas temperaturas) tal y como se muestra en la figura 6.B.28<sup>51</sup>.



**Figura 6.B.28** Reconstrucción en el espacio real del ordenamiento de las vacantes oxígeno de los dos grupos de dominios  $(\sqrt{5} \times \sqrt{5}) R 26.6^\circ$  en la superficie de  $\text{TiO}_2$  del  $\text{SrTiO}_3$ .

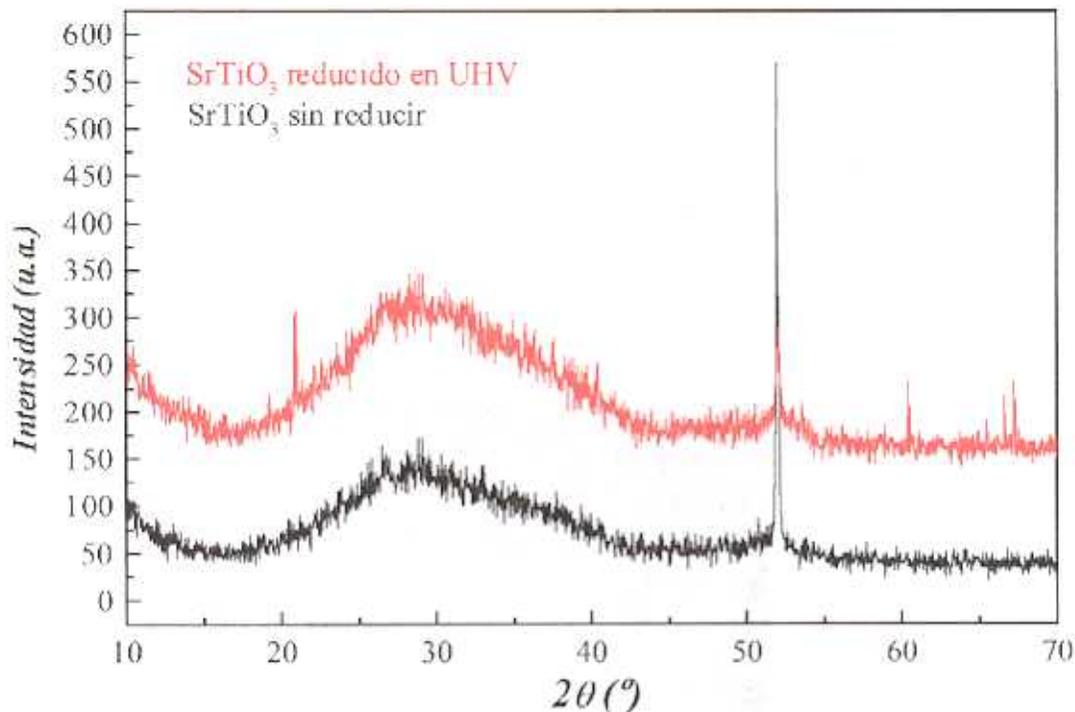
Si bien parece que se ha identificado la estructura de la superficie (figura 6.B.28), todavía no tenemos datos suficientes como para establecer lo que pasa en el seno del monocristal cuando la muestra se reduce. De hecho, los estudios de

difracción de electrones realizados en las muestras reducidas en UAV, ponen de manifiesto la existencia de dos grupos de diagramas de difracción distintos. Por un lado se siguen observando los correspondientes a la perovskita cúbica, pero, por el otro, se observan unos difractogramas que no coinciden con los correspondientes a las muestras reducidas en ampolla de cuarzo con circonio. Éstos últimos siguen sin ser los mayoritarios, por lo tanto, se sigue tratando de impurezas que se han formado. Un ejemplo de los mismos se muestra en la figura 6.B.29.



**Figura 6.B.29** Diagrama de TEM de una muestra reducida a 830°C en UAV<sup>36</sup>.

Si se realiza un diagrama de difracción de rayos X de las muestras así reducidas se observa que no aparecen los máximos que se obtenían cuando la muestra se reducía en ampolla de cuarzo con circonio (figura 6.B.30). Por lo tanto, se confirma que el silicio detectado proviene del tratamiento de reducción al que había sido sometida la muestra, ora de la ampolla, ora de la lana de cuarzo separadora.



**Figura 6.B.30** Diagrama de difracción de rayos X de una muestra de SrTiO<sub>3</sub> reducida a 800°C en ultra alto vacío.

Con todos estos datos, se concluye pues que, cuando las muestra se reducen en ampolla de cuarzo con zirconio parece que se forma sobre la superficie del SrTiO<sub>3</sub> una película de silicio que reacciona con el mismo para dar SrSiO<sub>3</sub>. Por tanto, el proceso de electrodeposición llevado a cabo en la sección 7 no se ha hecho, en realidad, directamente sobre un monocristal de SrTiO<sub>3</sub>, sino sobre una superficie policristalina de SrSiO<sub>3</sub>. Eso explicaría, a su vez, que no hayamos conseguido un crecimiento epitaxial de las películas, tal y como se pretendía al utilizar este sustrato. Conociendo este aspecto en trabajos posteriores se procederá a la eliminación del silicato previo a la electrodeposición.

**Conclusiones:**

- ↪ El SrTiO<sub>3</sub> puede ser utilizado como cátodo en una célula electroquímica si se realiza previamente un proceso de reducción.
- ↪ Si se calienta la muestra en ampolla cerrada con zirconio y se utiliza lana de cuarzo como separador, la electrodeposición no se lleva a cabo directamente sobre la superficie monocristalina del SrTiO<sub>3</sub>, sino sobre una superficie rugosa de SrSiO<sub>3</sub>.
- ↪ La morfología que presentan las películas de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> electrodepositadas sobre este sustrato, es columnar al igual que las obtenidas cuando el sustrato era la plata. Por tanto, no hay crecimiento epitaxial, quizá debido a la formación de SrSiO<sub>3</sub> en el método de reducción utilizado.
  
- ↪ Las temperaturas críticas observadas en películas de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> electrodepositadas sobre este sustrato es de 92 K y las densidades de corrientes críticas son  $\approx 3250 \text{ A/cm}^2$ .
- ↪ El calentamiento de muestras de SrTiO<sub>3</sub> en ultra alto vacío da lugar a suficiente conductividad (tipo n) como para permitir la electrodeposición y, además, no presenta la capa de SrSiO<sub>3</sub> que poseen las reducidas en ampolla de cuarzo.
- ↪ Las impurezas del tipo Al, Fe, Na, Ca desaparecen de la superficie cuando la muestra se calienta a 830°C en ultra alto vacío, aunque, no se tienen datos sobre lo que pasa con el silicio, porque se produce un solapamiento con los electrones secundarios.
  
- ↪ La eliminación del oxígeno del SrTiO<sub>3</sub> genera la formación de una nueva banda entre el nivel de Fermi y la banda de valencia: la banda de conducción. Esta nueva banda esta relacionada con la presencia de Ti<sup>3+</sup> y, quizás, de Ti<sup>2+</sup> en la superficie.
  
- ↪ Tras el calentamiento a 830°C durante 2 horas se ha detectado, por primera vez, por LEED la reconstrucción de la superficie del SrTiO<sub>3-x</sub> en dos conjuntos de dominios ( $\sqrt{5} \times \sqrt{5}$ ) R 26.6° respecto a la celda 1x1 rotados mutuamente 36,87°.

## **Referencias**

---

1. E. Brecht; G. Linker; T. Kroner; R. Schneider; J. Geerk; O. Meyer; C. Traeholt, *Thin Solid Films*, 304, 212 (1997).
2. H.T. Yang-; H.J. Tao; Y.Z. Zhang; D.G. Yang; L. Li; Z.X. Zhao, *Sup. Sci. and Techn.*, 10, 782 (1997).
3. M.A. Fisher; E.J. Cukauskas; L.H. Allen, *IEEE Trans. on Appl. Sup.*, 7 1 (1997).
4. S. Fujihara; Y. Masuda; J.S. Jin; T. Kimura; K. Tanabe, *Physica C*, 280, 115 (1997).
5. W.C. Tsai; T.Y. Tseng, *Jap. J. of Appl. Phys. Part 1: Regular papers short notes and review papers*, 36, 76 (1997).
6. Y.E. Girgorashvily; S.I. Volkov; I.L. Sotnikov; V.T. Mingazin, *Sup. Sci. and Techn*; 12, 270 (1999).
7. Y.L. Qin; Y.Z. Zhang; L. Li, *Sup. Sci. and Techn.*, 11, 1266 (1998).
8. P. Karen, O. Braaten, H. Fjellvåg y A. Kjekshus, *AMSAHTS'90 (NASA Conf. Publ. 3100)*, p. 117, (1990).
9. R. N. Bhattacharya, P. A. Parilla, and R. D. Blaugher, *Physica C*, 211; 475 (1993).
10. R. N. Bhattacharya, P. A. Parilla, R. Noufi, P. Arendt, and N. Elliott, *J. Electrochem. Soc.*; 139, 67, (1992).
11. Patente Española N° P9802655.
12. M. Cardona, *Phys. Rev. A*, 651, 140 (1965).
13. J.F. Schooley, W.R. Hosler y M.L. Cohen, *Phys. Rev. Lett*, 12, 474 (1964).
14. D.P. Norton, *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 28, 299 (1998).
15. W. Gong, H. Yun, Y.B. Ning, J.E. Greedan, W.R. Datars, y C.V. Stager, *J. Solid State Chem*; 90, 320 (1991).
16. R.N. Bhattacharya, R. Noufi, L.L. Roybal, and R.K. Ahrenkiel, *J. Electrochem. Soc.*, 138, 1643 (1991).
17. M.S. Martín González, J. García Jaca, E. Morán and M.Á. Alario Franco, *J. Mater. Chem.*, 9, 1293 (1999).
18. K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination

- Compounds”, John Wiley & Sons, New York, 4th. Ed., (1986).
19. M.S. Martín-González, J. García-Jaca, E. Morán, M.Á. Alario-Franco, *J. Mater. Chem.*, **9**, 137, (1999).
  20. M.S. Martín-González, E. Morán, R. Sáez-Puche, M.Á. Alario-Franco, (Proceedings of the Materials Research Society –MRS–, Boston, Massachusetts, USA 1998, Ed. S.M. Kauzlarich, E.M. McCarron III, A.W. Sleight, H-C. Zur Loye) 547, 287, (1999).
  21. S. Ondoño-Castillo, and N. Casañ-Pastor, *Physica C*; **276**; 251 (1997).
  22. M.S. Martín-González, J. García-Jaca, E. Morán, M.Á. Alario-Franco, *J. Mater. Res.*, **14**, 3497 (1999).
  23. P. Régnier, S. Poissonnet, G. Villars, and C. Louchet, *Physica C*; **282-287**; 2575 (1997).
  24. R.N. Bhattacharya, R. Noufi, L.L. Roybal, and R.K. Ahrenkiel, *J. Electrochem. Soc.*; **138**; 1643 (1991).
  25. S. Ondoño-Castillo, V. Gomis, and N. Casañ-Pastor, Proceedings of the “V Reunión Nacional de Materiales”; Cádiz; 105 (1996).
  26. S. Ondoño-Castillo, and N. Casañ-Pastor, *Physica C*; **276**; 251 (1997).
  27. S. Ondoño-Castillo, A. Fuertes, F. Pérez, P. Gómez-Romero, and N. Casañ-Pastor, *Chem. Mater.*; **7**; 771 (1995).
  28. R. N. Bhattacharya, P. A. Parilla, A. Mason, L. L. Roybal, R. K. Ahrenkiel, R. Noufi, R. P. Hellmer, J. F. Kwak, and D. S. Ginley, *J. Mater. Res.*; **6**; 1389 (1991).
  29. M.S. Martín-González, E. Moran y M.Á. Alario-Franco, (Proceeding of the EUCAS '99 Conference) (1999) Sitges, Barcelona, España.
  30. M.S. Martín-González, E. Moran y M.Á. Alario-Franco, en preparación.
  31. J.G. Mavroides, J.A. Kafalas and D.F. Kolaris, *Appl. Phys. Lett.* **28**, 241 (1976).
  32. M.A. Alario-Franco and M. Vallet-Regi, *Nature* **270**, 706 (1977).
  33. W. Gong, H. Yun, Y.B. Ning, J.E. Greedan, W.R. Datars, and C.V. Stager, *J. Solid State Chem.*; **90**, 320 (1991).
  34. H. Tanaka, H. Tabata, T. Kawai, *Thin Solid Films*, **342**, 4 (1999).

35. F. Nishi, *Acta Cryst.*, 53, 534 (1997).
36. M. Aguirre, M.S. Martín González, M.A. Alario Franco, trabajo en proceso.
37. V.E. Henrich, G. Dresselhaus, H.J. Zeiger, *Phys. Rev. B*, 17, 4908 (1978)
38. R. Courths, B. Cord, H. Saalfeld, *Solid State Comm.* 70, 1047 (1989).
39. M. Kawasaki, A. Ohtomo, T. Arakane, K. Takahashi, M. Yoshimoto, H. Koinuma, *Appl. Surf. Sci.*, 107, 102 (1996).
40. J.E.T. Andersen, P.J. Moeller, *Appl. Phys. Lett.* 56, 1847, (1990)
41. <sup>41</sup> J.F. Schooley, W.R. Hosler y M.L. Cohen, *Phys. Rev. Lett.*, 12, 474 (1964).
42. <sup>42</sup> Y.E. Girgorashvily; S.I. Volkov; I.L. Sotnikov; V.T. Mingazin, *Sup. Sci. and Techn.*; 12, 270 (1999).
43. V.E. Henrich and P.A. Cox, "The surface science of metal Oxides" Cambridge University Press, Cambridge, UK, (1996).
44. M. Kawasaki, K. Takahashi, T. Maeda, R. Tsuchiya, M. Shinohara, O. Ishiyama, T. Yonezawa, M. Yoshimoto, H. Koinuma, *Science*, 266, 1540 (1994).
45. M. Yoshimoto, "Epitaxial oxide thin films and heterostructures" edited by D.K. Fork, J.M. Phillips, R. Ramesh and R.M. Wolf (*Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 341, Pittsburgh, PA, 1994), p. 133 (1994).
46. M. Kawai, Z.Y. Lui, T. Hanada, M. Katayama, M. Aono and C.F. McConville, *Appl. Surf. Sci.*, 82-83, 487 (1994).
47. A.T. Chien, J.S. Speck, F.F. Lange, A.C. Daykin and C.G. Levi, *J. Mater. Res.*, 10, 1784 (1995).
48. S.P. Chen, *J. Mater. Res.*, 13, 1848 (1998).
49. M.S. Martín González, M.H. Aguirre, E. Morán, M.Á. Alario-Franco, V. Perez-Dieste, J. Avila, M.C. Asensio, en preparación.
50. H. Tanaka, T. Matsumoto, T. Kawai, S. Kawai; *Surf. Sci.* 318, 29 (1994).
51. T. Matsumoto, H. Tanaka, K. Koukuchi, T. Kawai, S. Kawai; *Surf. Sci.* 312 21 (1994).
52. T. Matsumoto, H. Tanaka, T. Kawai, S. Kawai; *Surf. Sci.* 278 L153 (1992).
53. Q.D. Jian, J. Zegenhagen, *Surf. Sci.* 425 343 (1999).

# *Apéndice I*

*Síntesis y Caracterización:  
Técnicas Experimentales*

---

# Apéndice I

## Síntesis y Caracterización: Técnicas Experimentales

En el presente apéndice se pasará a describir de forma somera las técnicas, equipos y materiales empleados en la síntesis y caracterización de las películas y los substratos que se han utilizado en el curso de este trabajo.

### *1.1 Síntesis de las Películas*

De forma sencilla, la electrodeposición consiste básicamente en la reducción de los cationes presentes en el seno de una disolución electrolítica. Esta reducción se puede llevar a cabo mediante dos técnicas electroquímicas denominadas:

- a) método galvanostático y
- b) método potencioestático

El primero consiste básicamente en aplicar un impulso de corriente al cátodo (electrodo de trabajo), con lo que el potencial de dicho electrodo se desplaza de su valor de equilibrio durante el paso de corriente. Este proceso se conoce como

*cronopotenciometría* y mide la variación del potencial con el tiempo.

En el segundo método (potenciostático) se aplica un impulso de potencial entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo y se registra la corriente resultante en función del tiempo. El procedimiento se conoce como *cronoamperometría*. A un tiempo dado, una vez cargada la doble capa electroquímica, el potencial del electrodo toma un valor determinado que permanece estable y la corriente medida disminuye de acuerdo con la variación de la concentración de la especie electroactiva junto al electrodo.

En ambos casos, se produce una reacción redox y de las semireacciones la más interesante en nuestro caso es la catódica, por la cual los cationes inmersos en el seno de la disolución electroquímica viajan hasta el cátodo para reducirse y dar lugar a un producto sólido que queda adherido al mismo.

El potenciostato-galvanostato utilizado ha sido un VersaStat (modelo 253) controlado por un ordenador que trabajaba bajo el programa EG&G PARC Command Set (figura I.1). El intervalo de corriente es de 1  $\mu\text{A}$  a 250 mV y el intervalo de potencial es de  $\pm 20$  voltios. La temperatura del baño electrolítico se fija mediante un baño termostatzado Clifton NE4-DCE PLUS, que es capaz de fijar la temperatura a la temperatura ambiente + 5°C, por esta razón se necesita un dedo frío que baje la temperatura y así poder trabajar, sea cual sea la temperatura ambiente, a 25 °C. En la figura I.1 se recoge un esquema del proceso de obtención de películas superconductoras mediante electrodeposición.

Todos los reactivos utilizados presentaban una pureza > 99%. El disolvente utilizado (DMSO, Aldrich) fue usado sin purificación posterior.

Una vez obtenidas las películas precursoras éstas se someten a un tratamiento térmico para obtener la fase final correspondiente. Las condiciones particulares de cada proceso, así como la elección de los distintos elementos que influyen en la electrodeposición han sido detallados, para cada sistema, en el correspondiente capítulo *vide infra*.

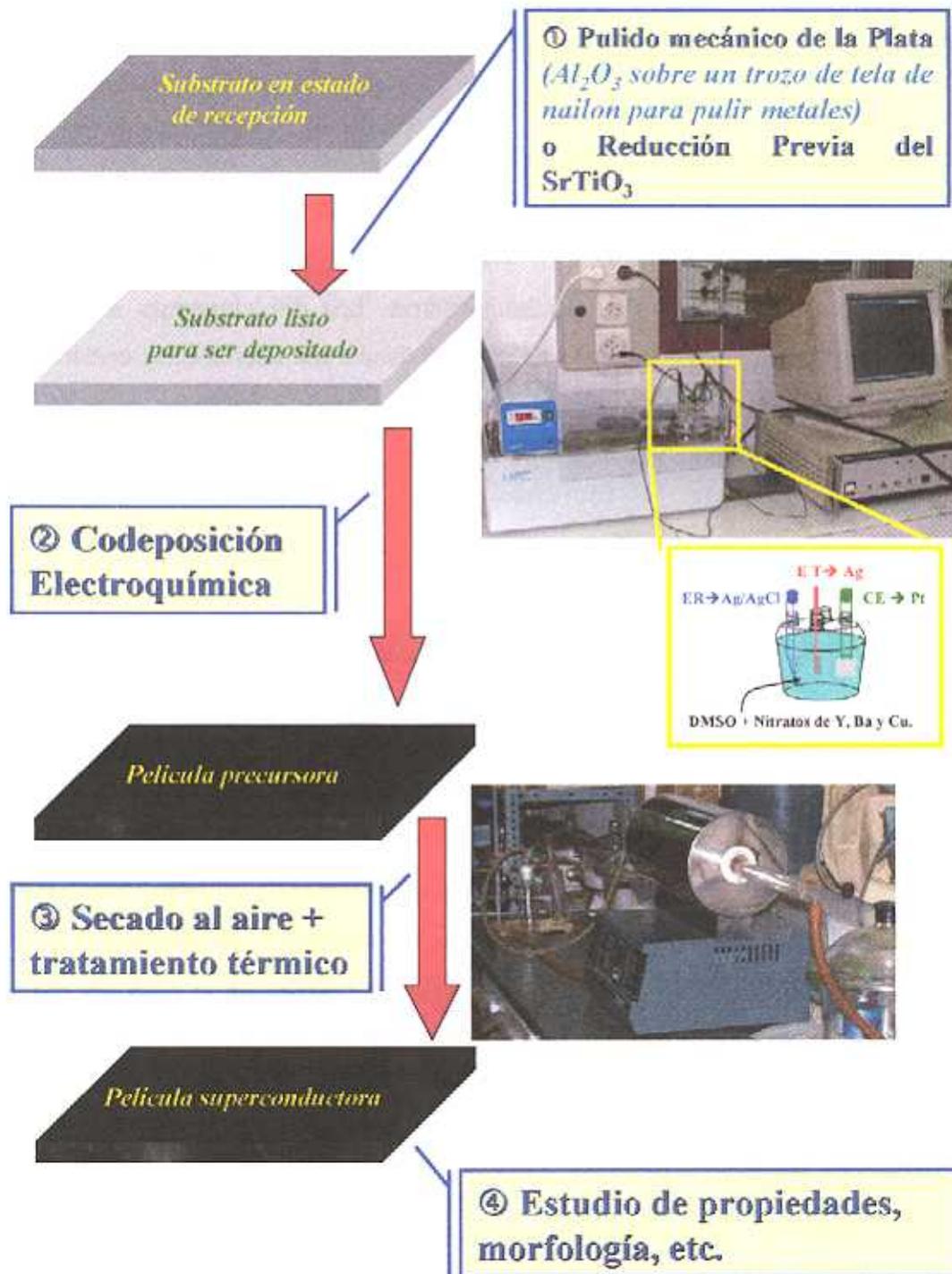


Figura I.1 Esquema de proceso de obtención de películas superconductoras mediante electrodeposición/tratamiento térmico posterior.

## **I.2 Técnicas de caracterización**

### **I.2.1 Difracción de Rayos X'**

#### *I.2.1.1 Difracción de rayos X de polvo*

Mediante diagramas de difracción de rayos X se realiza una primera caracterización de las películas obtenidas desde la película precursora hasta llegar a la película final. Esta técnica analítica es muy adecuada para la identificación de las distintas fases cristalinas presentes en las muestras. Los difractogramas se obtienen cuando los rayos X interaccionan con una muestra dando una interferencia constructiva, es decir, cuando la diferencia de camino óptico de los rayos difractados es un número entero de longitudes de onda. Según la ley de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad [I.1]$$

donde:  $n = N^{\circ}$  entero, es el orden de la reflexión.

$\lambda$  = Longitud de onda de la radiación incidente.

$d$  = Espaciado interplanar.

$\theta$  = Ángulo entre el haz incidente y el plano de difracción.

Los máximos de difracción obtenidos para cada sustancia cristalina son únicos y reproducibles, por lo tanto, es un método cómodo, práctico y no destructivo para la identificación de compuestos. Esta caracterización se realiza por la comparación del difractograma de una muestra desconocida con diversos patrones. Los patrones utilizados son los del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, PA. (1998)*, que contiene, hasta la fecha, 117551 patrones, de los cuales 97135 corresponden a compuestos inorgánicos.

Se utilizaron indistintamente varios difractómetros: SIEMENS D-5000 y PHILIPS X'PERT, donde el generador de rayos X opera a 40 KV y 30 mA, y, SIEMENS D-501 (figura I.2), la radiación empleada fue la correspondiente a la  $K_{\alpha}$  del cobre

( $\lambda=1.5405 \text{ \AA}$ ), monocromatizada y filtrada con Ni para eliminar la  $K_{\beta}$ . Todos estos equipos se encuentran en el C.A.I de difracción de rayos X de la Universidad Complutense de Madrid.

En un experimento típico la película se pega a un portamuestras con plastilina y se realiza un barrido en  $2\theta$  entre  $20^{\circ}<2\theta<60^{\circ}$ .

Al incidir el haz de rayos X sobre una película, y salvo que ésta presente una orientación preferencial (*vid.* fase n=2 del Bi:Sr:Ca:Cu:O, capítulo 4), los ejes cristalográficos de los distintos granos se encuentran orientados al azar. Por eso, el difractograma producido es el equivalente a la combinación de todas las orientaciones posibles de un monocristal.

El límite de detección de esta técnica oscila entre el 1 y el 5%.



Figura I.2 Difractómetro SIEMENS D-501

### I.2.1.2. Difracción de rayos X de ángulo rasante

En éste sistema se utiliza la denominada óptica de haz paralelo, que consiste, básicamente, en una variación de la configuración de la cámara de difracción en la cual se fija la fuente en un ángulo de incidencia rasante, denominado  $\theta_1$ , mientras que el

ángulo  $\theta_2$  es el que varía (ver figura I.3), de tal manera que, al sumar ambos ángulos se obtiene  $2\theta$ . Al ser el ángulo de incidencia muy pequeño se favorece que la radiación no penetre mucho en el sustrato y así obtener mayor intensidad de los máximos que corresponden a las capas más superficiales. Por ello, esta técnica es muy útil en el estudio de películas.

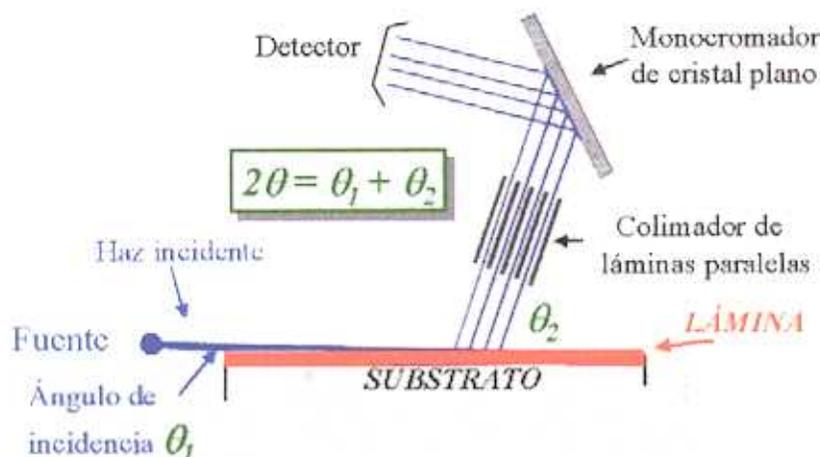


Figura I.3 Esquema de equipo de difracción de rayos X de ángulo rasante.

En nuestro caso, las medidas realizadas con esta técnica se han llevado a cabo en un equipo PHILIPS X'PERT, modificado para tal fin.

## I.2.2 Técnicas de Microscopía.

### I.2.2.1 Microscopía Óptica

La microscopía óptica es un método simple y directo para observar la microestructura y el color de las muestras. De ambos estudios se extrae información sobre el recubrimiento y la existencia de mezclas de fases. En este estudio se ha utilizado una lupa binocular para hacer un primer acercamiento a la situación en la que se encontraban las muestras y también, para estudiar cómo se desprendían los óxidos de la superficie en el caso de las aleaciones tratadas a alta temperatura adaptando una cámara fotográfica a una lupa binocular del centro de microscopía Luis Brú.

### 1.2.2.2 Microscopía Electrónica de Barrido

En el estudio llevado a cabo a lo largo de la presente memoria es muy importante conocer la morfología de las películas sintetizadas. Por ello, se hace imprescindible la utilización de técnicas como la microscopía electrónica de barrido (MEB) o SEM (scanning electron microscopy) en la literatura en lengua inglesa.

El microscopio se denomina de barrido<sup>2</sup>, porque la punta del haz de electrones con energía entre 1 y 50 keV y en un vacío de  $10^{-7}$  bares barre la superficie de la muestra mediante líneas paralelas. La interacción de los electrones con la materia produce, entre otras cosas, la emisión de electrones secundarios de baja energía ( $\leq 50$  keV). Estos electrones son detectados en cada instante del barrido con la ayuda de un contador de centelleo. La señal es amplificada y después tratada por sistemas electrónicos que permiten la formación de una imagen sobre una pantalla de televisión. Un esquema del mismo se muestra en el figura I.4. Esta señal varía gradualmente con los cambios de pendiente de la superficie, dando información sobre la topología superficial.

Durante todo el proceso los electrones bombardean la muestra, por ello, es condición indispensable que ésta sea conductora para derivar el paso de corriente. En nuestro caso, las muestras se ponen en contacto con el portamuestras (de latón, aluminio o grafito, según convenga) mediante un pegamento de grafito, y si no son conductoras se las recubre previamente con una película de oro o grafito (el que se utilice uno u otro depende de sí las líneas del oro solapan con las de los elementos que se quieren estudiar, como ocurre, por ejemplo, en el caso del ytrio, la semicuantificación no es correcta porque se suma la contribución procedente del oro) con la ayuda de dos metalizadores: *BALZERS SCD004 sputter coater* y *MED 010 BALZERS Union*; respectivamente.

Las muestras fueron observadas en un microscopio JEOL JSM 6400 que opera entre (10-20 KV), figura I.5. Perteneciente al Centro Nacional de Microscopía “Luis Brú” de la Universidad Complutense de Madrid.

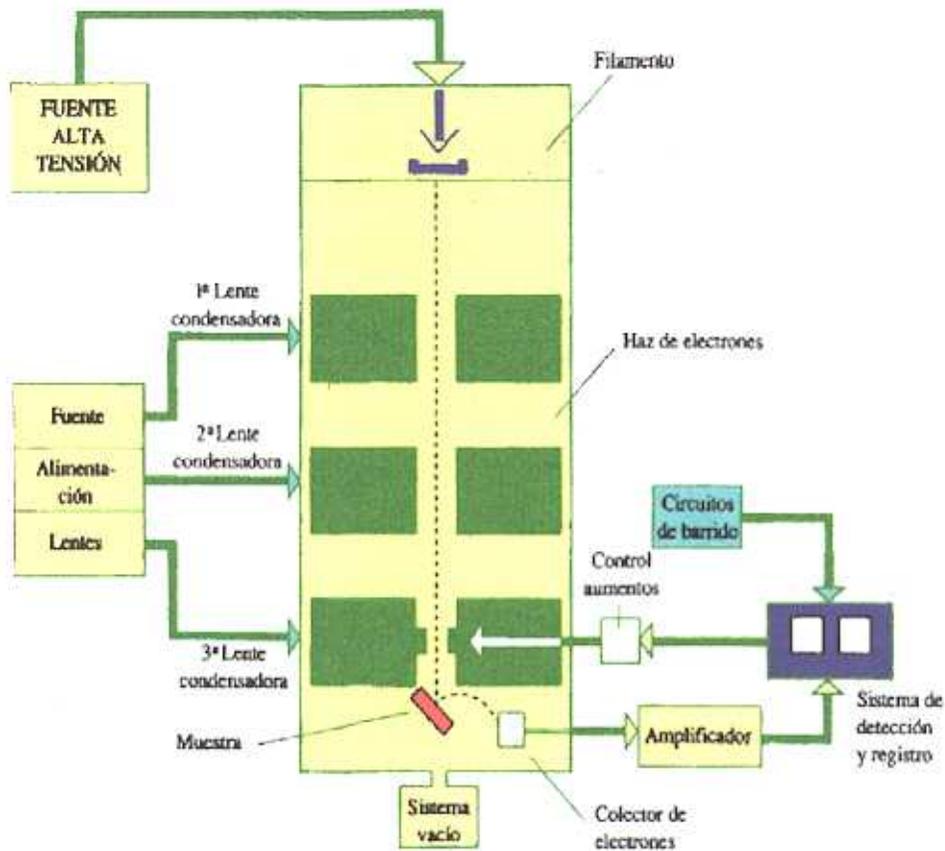


Figura I.4 Esquema de los componentes principales de un microscopio electrónico de barrido<sup>3</sup>.



Figura I.5 Microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 6400 instalado en el Centro de Microscopía Electrónica de la Universidad Complutense. Además, puede observarse también el sistema de análisis por FDS

Este microscopio puede trabajar con una tensión de aceleración que varía entre 0.2-40 KV. El portamuestras goniométrico permite desplazamientos en todas las direcciones. La resolución máxima es de 35 Å (35 KV, distancia de trabajo de 8 mm).

Ésta técnica, aparte de la determinación de la morfología y el grosor de las películas, se ha utilizado para cuantificar el tamaño medio de las partículas<sup>4</sup>. Este procedimiento consiste en asignar como tamaño de partícula aquel que, pasando por el centro, une los dos puntos más alejados de la misma. Todos los valores obtenidos se promedian mediante una media aritmética:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad [I.2]$$

Este equipo lleva, además, acoplada una sonda del tipo LINK mediante la cual se puede realizar análisis composicional mediante espectroscopia de difracción de rayos X, EDS, *vide infra*.

### 1.2.2.3 Microscopía Electrónica de Transmisión.

La microscopía electrónica de transmisión (MET) o TEM (transmission electron microscopy, según la literatura en lengua inglesa), es una potente técnica usada para la identificación de la estructura de los sólidos. De manera algo simplista, la difracción electrónica de una red cristalina puede describirse como un proceso de dispersión cinemática que encuentra las condiciones de interferencia dadas por la ley de Bragg [1.1].

Se utilizó un microscopio electrónico JEOL JEM 2000FX (figura I.6) a una tensión de aceleración de 200 kV con posibilidad de inclinación de  $\pm 45^\circ$ . Este equipo lleva también acoplada una sonda del tipo LINK mediante la cual se pueden realizar estudios de EDS, con el cual es posible conocer la composición de la muestra, *vide infra*. Ocasionalmente, se utilizó también un microscopio electrónico JEOL JEM 4000FX a una tensión de aceleración de 400 KV para la obtención de imágenes de más alta resolución. Ambos equipos pertenecen al centro nacional de microscopía “Luis Brú”.

Para su observación se realizaron dos tipos de tratamientos en función de lo que se quería estudiar: polvo o película. El primer grupo de muestras (polvo) fueron

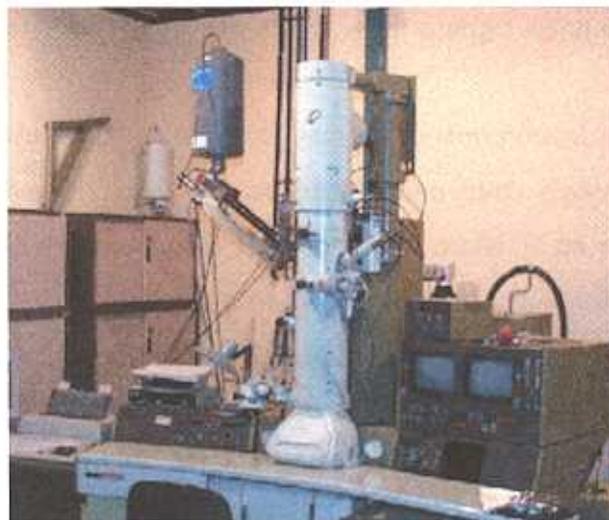
preparadas según el siguiente procedimiento:

- a) la muestra es molida previamente en un mortero de ágata,
- b) después, se dispersa en n-butanol y se introduce en un baño de ultrasonidos durante 30-40 minutos,
- c) y, por último, se depositan unas gotas de la dispersión sobre una rejilla de cobre recubierta de una película de polivinilformal y recubierta de una capa fina de carbón.

En el segundo grupo para generar películas delgadas a partir de un monocristal, se utiliza un procedimiento que se denomina *adelgazamiento en volumen*. Este procedimiento se ha utilizado para estudiar la película que se forma sobre la superficie del SrTiO<sub>3</sub> cuando se reduce a alta temperatura en una ampolla a vacío con zirconio, *vid.* capítulo 6. Consiste en:

- a) se desbasta el sustrato mediante pulido hasta obtener un espesor de 50 a 80  $\mu\text{m}$
- b) se corta la muestra para que todas sus diagonales sean de  $\approx 3$  mm con una cortadora de disco de diamante ISOMET marca Buchler.
- c) posteriormente, se monta la muestra en un “Dimple Grinder” marca GATAN modelo 656, para obtener mediante un pulido con pasta de diamante, de tamaño de grano 1-3  $\mu\text{m}$ , una zona central del monocristal delgada  $\approx 10-15$   $\mu\text{m}$  de espesor
- d) todo este proceso previo es necesario para poder montar la muestra en el adelgazador iónico, “Precisim Ion Polishing system” (PIPS) marca Gatan modelo 691, de doble haz de argón. Este equipo posee un barrido de ángulo de 10 a  $-10^\circ$  respecto del plano de la muestra. En nuestro caso se utilizó un barrido de  $6^\circ$ . El potencial del equipo para acelerar los iones se encuentra entre 1 y 6 KeV. En nuestro caso se utilizaron 5 KeV. El PIPS corta automáticamente su funcionamiento cuando el haz de luz logra atravesar la muestra en su parte más delgada generando así un agujero en cuyos lados se puede realizar TEM.

Sobre los cristales que, una vez girados convenientemente, presentaban el diagrama de difracción deseado, se obtuvieron además micrografías.



*Figura I.6 Microscopio electrónico de transmisión JEOL 2000FX.*

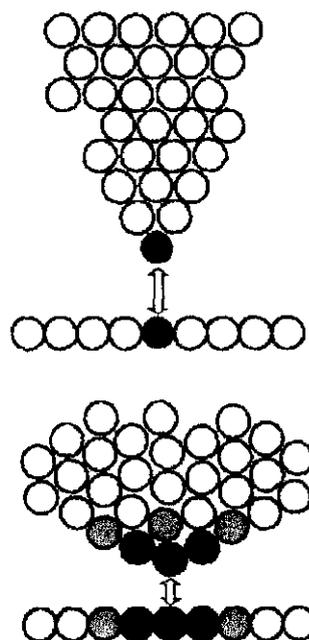
#### *1.2.2.4 Microscopía Túnel*

La microscopía de efecto túnel (Scanning Tunneling Microscopy, STM) y la de fuerzas atómicas (Atomic Force Microscopy, AFM) son hoy en día unas técnicas de gran poder resolutivo para elucidar estructuras superficiales a escala atómica y en espacio real. Fueron inventados en 1981 por Gerd Binnig and Heinrich Rohrer en la IBM de Zurich<sup>5,6</sup>, recibiendo por ello el premio Nobel en 1986.

La primera de ellas actúa mediante el efecto túnel. Este efecto constituye una de las consecuencias más espectaculares de la mecánica cuántica. Se produce cuando dos conductores están separados por una lámina aislante que actúa como barrera de potencial. Esta barrera, en mecánica clásica, impide a los electrones pasar de un conductor a otro, pero en mecánica cuántica esta transmisión de electrones es posible por la naturaleza ondulatoria del electrón. Como resultado, se produce una corriente túnel cuyo valor decae exponencialmente al alejarse los dos materiales conductores. En el caso del microscopio un de los conductores es la punta, con la cual barremos la muestra, y el otro

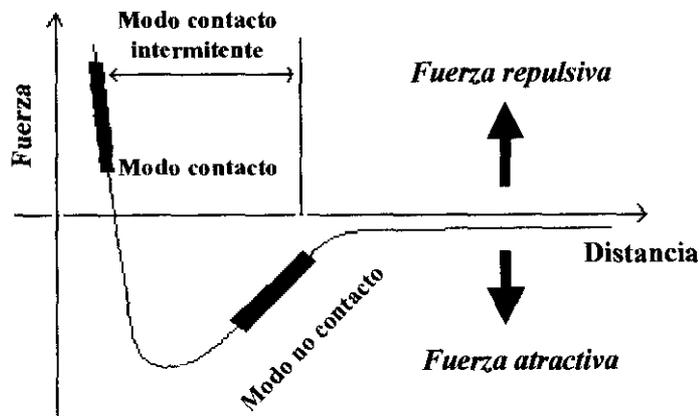
es la muestra en cuestión. Cuando las dos superficies de los sólidos (punta y muestra) se acercan a distancias atómicas, las funciones electrónicas solapan y los electrones transitan entre ellas sin precisar el aporte energético necesario para salvar la barrera. La precisión que se puede obtener con un microscopio túnel es del orden de 0.1 Å en lateral (X, Y) y hasta 0.01 Å en vertical (Z). Sin embargo, esta técnica presenta la limitación de que para que el tuneo tenga lugar, ambos, la muestra y la punta deben ser conductores o semiconductores.

En el caso de la microscopía de fuerzas atómicas no existe esta limitación, siendo ésta la principal diferencia entre ambas técnicas. La otra diferencia importante entre ambas técnicas es que en STM se mide con verdadera resolución atómica, ya que la corriente túnel entre la muestra y la punta depende exponencialmente con la distancia. Así pues, en la situación ideal, el 90% de la corriente medida se produce entre el átomo más cercano entre la punta y la muestra. En cambio, en AFM la dependencia de la deflexión del fleje sobre la separación muestra-punta es más débil. El resultado es que varios átomos de la punta interactúan simultáneamente con varios átomos de la muestra, tal y como se muestra en la figura I.7, disminuyendo la resolución lateral.



**Figura I.7** Interacción punta-muestra para STM (arriba) y AFM (abajo). Las partículas sombreadas muestran la fuerza de interacción.

El AFM consiste básicamente en un brazo (fleje) con una punta que recorre la superficie de una muestra. Las fuerzas más comúnmente asociadas con la microscopía de fuerzas atómicas son las interatómicas de Van der Waals. La dependencia de la fuerza de Van der Waals con la distancia entre la punta y la muestra se recoge en la figura I.8.



**Figura I.8** Dependencia de las fuerzas de Van der Waals con la distancia entre la punta y la muestra y distinto modo de funcionamiento en el AFM.

Como puede observarse en el esquema de la figura I.8, existen dos tipos de regímenes: contacto y no contacto. Esto determina que existan tres modos de funcionamiento:

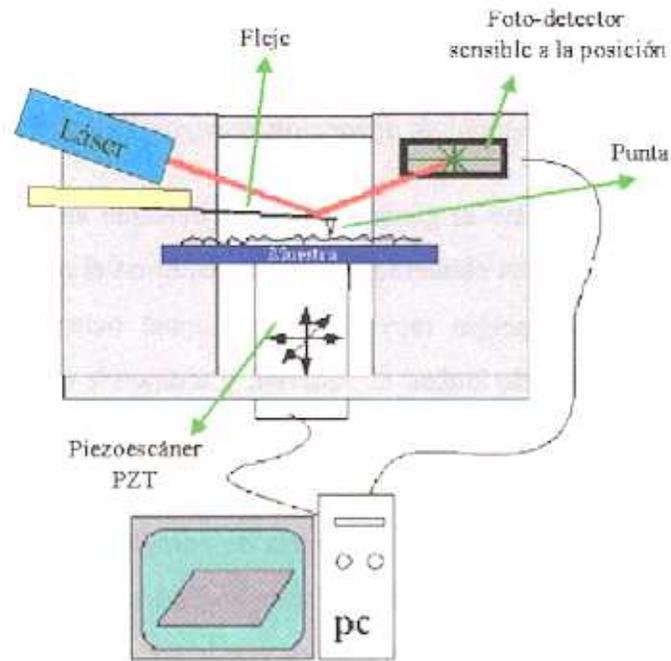
- ◆ **Modo contacto:** es el método más común de operación en el AFM. Como su nombre sugiere, la punta y la muestra permanecen en contacto durante todo el proceso de barrido de la misma.
- ◆ **Modo no contacto:** en este método el fleje está oscilando sobre la superficie de la muestra a una cierta distancia de la muestra. Este método presenta ciertas dificultades para llevarlo a cabo en condiciones ambiente, dado que la delgada capa de agua que existe sobre la superficie de las muestras formará invariablemente un puente por capilaridad entre la punta y la muestra y provoca que se produzca el efecto “jump-to-contact”.

- ◆ Modo contacto intermitente: es el segundo método más utilizado en AFM. Cuando se opera en aire u otros gases, el fleje oscila a una frecuencia resonante (a menudo cientos de kilohertzios) y se posiciona por encima de la superficie, de manera que, sólo se toca la superficie durante una corta fracción de tiempo en cada oscilación. Por tanto, es una técnica que se encuentra a mitad de camino de dos anteriores. El tocar la muestra durante tan cortos periodos de tiempo hace que las fuerzas laterales se reduzca de forma dramática. Cuando se trabaja con muestras blandas o mal sujetas es mejor trabajar en modo de contacto intermitente.

El método se ha utilizado en la presente memoria es el modo contacto. Ofrece la más alta resolución sin dañar nuestra muestra, titanato de estroncio. Las imágenes topográficas presentan una resolución en altura de  $\sim 0.1$  nm y una resolución lateral menor de nanómetros.

Cuando se trabaja en modo contacto el sistema funciona como si se tratase de un tocadiscos. Consiste básicamente en un brazo (fleje) con una punta la cual recorre la superficie de la muestra. El fleje tiene normalmente una longitud de  $180 \mu\text{m}$  (menos que el grosor de un pelo). Un diodo emite un rayo láser que refleja sobre la superficie del fleje y su posición se recoge en un detector fotosensible (figura I.9). Cuando el fleje se dobla por la rugosidad de la superficie la diferencia en el voltaje medido por el fotodiodo cambia. Conociendo la variación en el voltaje y la constante de fuerza del fleje, la fuerza entre la punta y la muestra se calcula por la ley de Hooke. Para mantener una fuerza constante entre la punta y la muestra, la señal del fotodiodo se envía de nuevo a un piezoeléctrico colocado debajo de la muestra (PZT). Éste es un material cerámico que se expande o contrae con una resolución de angstrom en las direcciones x, y, z cuando se le aplica voltaje en distintas posiciones. El PZT ajusta la posición de z de la muestra para mantener la fuerza constante. Los movimientos que se recoge del PZT son los datos que luego constituirán el mapa topográfico de la muestra.

El equipo utilizado ha sido el microscopio de fuerzas atómicas Autoprobe CP de PARK, figura I.10.



**Figura I.9** Esquema ilustrativo de cómo funciona un microscopio AFM. Las variaciones en la altura del fleje son detectadas porque varía la posición de la luz láser en el fotodetector que, a su vez, se encuentra sectorizado para medir esas variaciones de altura.



**Figura I.10** Microscopio de fuerzas atómicas Autoprobe CP de PARK. Esta suspendido del techo con tensores para evitar posibles vibraciones.

### **I.2.3 Espectroscopías.**

#### *I.2.3.1 Espectroscopía de difracción de rayos X: Análisis semicuantitativo*

En esta técnica el espectro se genera cuando se detectan las radiaciones de rayos X características emitidas por los elementos de una muestra en el momento en que sobre ésta incide un haz de alta energía muy fino tal y como ocurre en el microscopio electrónico. La irradiación puede ionizar al material, y arrancarle electrones de las capas internas; para volver al estado fundamental, las vacantes electrónicas que se han creado durante el proceso de ionización son ocupadas por electrones de capas más energéticas, y se generan rayos X de energía igual a la diferencia de energía entre el estado excitado y el fundamental. Éstos son función del número atómico de los elementos, lo que permite distinguirlos e identificarlos. La radiación emitida puede ser estudiada en el microscopio ya que, gracias al gran desarrollo que experimentó su diseño en los años 70<sup>7</sup>, se ha podido poner a punto detectores (normalmente de silicio o germanio) capaces de analizar la emisión de rayos X en el intervalo de energía de 1 a 20 KeV. De ahí que esta técnica sea una herramienta poderosa para el estudio de materiales, sobre todo de aquellos que son mezclas policristalinas. Existen dos técnicas de análisis del espectro: espectroscopía de onda dispersiva (del inglés, Wave Dispersive Spectroscopy, WDS) y de energías dispersivas conocida bajo las siglas XEDS, EDS ó EDX (Energy Dispersive Analysis X-ray Spectroscopy). En el primer caso, se aísla una banda estrecha de longitud de onda mediante un monocromador y centrado sobre el pico a evaluar y se mide la intensidad de la fracción del haz así seleccionado. En el segundo, todos los fotones que penetran en el detector se recogen, se clasifican en función de su energía y se evalúa aquella energía correspondiente al elemento a determinar. Se ha utilizado esta última por su rapidez y accesibilidad. Consiste en una sonda LINK AN 10000 acoplada a un microscopio JEOL JSM 6400 y a otro JEOL JEM 2000 FX.

El análisis semicuantitativo puede ser realizado por la integración de las señales que, una vez recogidas, se asignan a los distintos elementos que constituyen la muestra. La concentración de un elemento, se puede determinar si previamente, y en las mismas condiciones de operación, se ha tomado el espectro de un patrón para ese elemento. No obstante, el microanálisis mediante rayos X presenta importantes limitaciones a la hora de detectar elementos ligeros:

- los sistemas de detección de rayos X con ventana de berilio, que son los más habituales, no son capaces de medir líneas K de elementos más ligeros que el sodio, ni emisiones L y M de energías menores a 1 KeV,
- si se usa el detector sin ventana de berilio se amplía el límite inferior, pero solo podemos llegar hasta la línea K del boro.

La precisión de ésta técnica se encuentra generalmente, entre el 3 y el 5%.

### I.2.3.2 Espectroscopía Infrarroja (IR).<sup>8-10</sup>

La región infrarroja del espectro electromagnético se extiende desde el extremo rojo al final del espectro visible, hasta las microondas. Los átomos de una molécula o de la celdilla unidad en el caso de sólidos, están continuamente animados por diferentes movimientos de vibración, torsión, flexión y rotación. Estos movimientos corresponden a un alargamiento o a un balanceo de los enlaces interatómicos alrededor de su posición de equilibrio, pudiendo tener lugar *cambios de momento dipolar* en algún tipo de vibración.

Cuando la frecuencia de uno de estos movimientos, con cambio de momento dipolar, es próxima o igual a la frecuencia de radiación incidente se produce un fenómeno de resonancia con absorción de energía por parte del sólido. En IR se varía la frecuencia de la radiación incidente y se obtiene la cantidad de radiación absorbida o transmitida por la muestra.

El espectro infrarrojo de un sólido está formado por un número de bandas (absorciones) correspondientes a modos de vibración distintos. Además, cada una de estas bandas está caracterizada por dos parámetros principales: *posición e intensidad*. El número de bandas queda determinado por el número de enlaces interatómicos y la simetría, mientras que su posición o frecuencia e intensidad son características de la naturaleza química de los mismos.

En compuestos inorgánicos, esta técnica aporta, entre otras muchas cosas, información para la identificación de enlaces covalentes como en el caso del grupo hidroxilo, agua y oxoaniones (carbonato, nitrato, sulfato, etc.).

Los espectros de absorción infrarroja, se han registrado en dos espectrofotómetros FTIR Nicolet Magna 550 y MIDAC PROSPECT-IR, ambos conectados a un ordenador. La obtención de los espectros se realizó al aire desde 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

La preparación de las muestras se realizó obteniendo pastillas por prensado ( $6 \text{ T/cm}^2$ ) de la mezcla formada por (1 mg) de la muestra y la matriz (100 mg) de KBr secado en una estufa a 100° C durante un día y después enfriado en una caja seca VAC llena de Ar libre de  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} < 1 \text{ ppm}$ .

### 1.2.3.3 Espectroscopía de fotoemisión

Históricamente la técnica base de la caracterización electrónica de las superficies es, sin duda, la *fotoemisión*. En ella los fotones de cierta energía interaccionan con los electrones de los átomos en primer lugar mediante un proceso de absorción fotónica. El efecto fotoeléctrico (ya observado por Hertz en 1887 y medido experimentalmente por Thomson y Lenerd 1899) establece un buen número de características y propiedades de los materiales, porque es característico de la interacción de un fotón con un átomo y es la base de una de las mejores herramientas analíticas, la espectroscopía fotoelectrónica.

En las espectroscopías de fotoelectrones la excitación se realiza mediante radiación monocromática produce la emisión de fotoelectrones (elásticos e inelásticos), electrones Auger y electrones secundarios. Normalmente, dependiendo del rango de los fotones empleados se distinguen dos grandes zonas correspondiente: a los Rayos-X (XPS) ya los Rayos ultravioleta (UPS). Sin embargo, la utilización de la radiación sincrotrón (con un rango continuo en energía) hace la distinción más difusa, por eso se utiliza el acrónimo PES (PhotoElectron Spectroscopy) para englobar a ambas.

La alta energía de excitación permite alcanzar niveles internos de los elementos y estudiar propiedades de las superficies y variaciones de su energía en función del entorno (corrimiento químico), pudiendo determinar, por ejemplo, el estado de valencia de un elemento. En los espectros de fotoemisión se observan, por supuesto, líneas Auger y emisiones debidas a los distintos tipos de pérdidas.

La descripción básica del experimento es como sigue: la superficie de la muestra es irradiada por una fuente en condiciones de ultra alto vacío. La fotoionización tiene lugar y se recogen los electrones (fotoelectrones) con una energía cinética ( $E_c$ ).  $E_c$  y  $h\nu$  (energía del fotón incidente) están relacionados mediante la expresión de Einstein (1905)

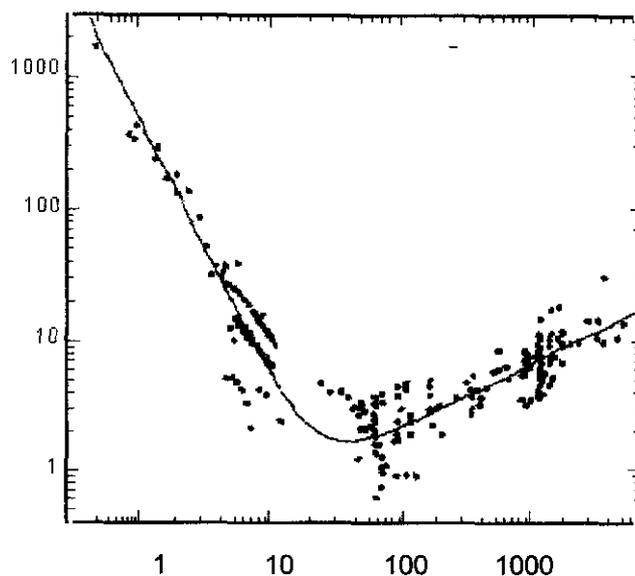
$E_c = h\nu - E_B$ , donde  $E_B$  es la energía de enlace del electrón en el átomo correspondiente (energía de ionización). Como, en la práctica, la energía cinética de los fotoelectrones que son recogidos en un analizador o espectrómetro, está referida a la función de trabajo del mismo,  $\phi_{sp}$ , la ecuación queda:

$$E_c = h\nu - E_B - \phi_{sp} \quad [13]$$

Normalmente, espectrómetro y muestra están conectados eléctricamente, de modo que sus niveles de Fermi coinciden.

Puesto que los niveles están cuantizados, la distribución en energía cinética que proporciona consiste en una serie de bandas discretas que, esencialmente, reflejan la niveles electrónicos de los átomos en la muestra. De tal modo que, el objetivo fundamental de la espectroscopía de fotoemisión es proporcionar la composición química superficial, puesto que la presencia de determinados picos en un espectro indica la presencia de un determinado elemento en la superficie en estudio. Además, permite obtener una análisis cuantitativo a partir de las áreas de los máximos e identificar los estados químicos en que se encuentra cada elemento a partir de sus posiciones exactas. De ahí que esta técnica reciba también otro nombre ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis).

Considerando que el proceso de fotoemisión a través del cuál se determinará la estructura electrónica es selectivamente sensible a las primeras capas atómicas del material, se debe tener en cuenta la dependencia de la señal con la profundidad de detección. Como el recorrido libre medio de los fotones incidentes es mucho mayor que el de los electrones emergentes, lo que nos limita la profundidad analizada es el recorrido libre medio inelástico de los electrones que detectamos. Como se ve en la figura I.11, para la energía empleada (130 eV), estamos en una región de recorridos libres medios inelásticos para electrones de unas pocas monocapas

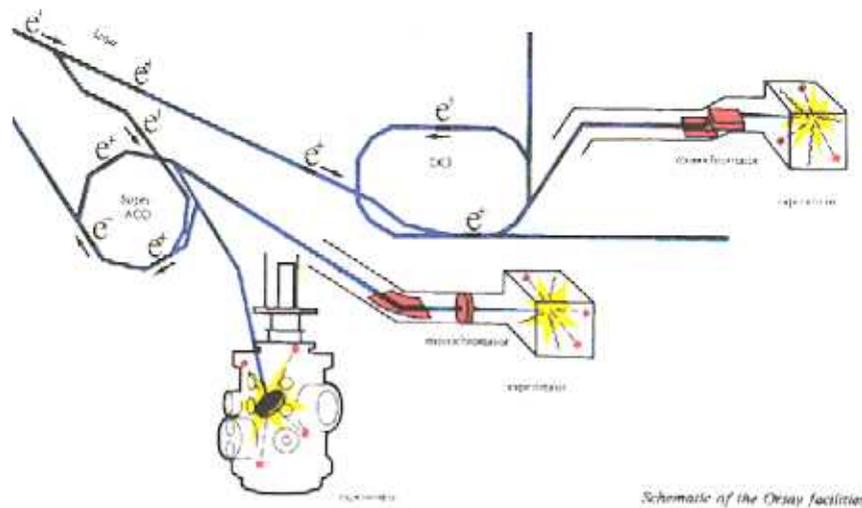


**Figura I.11** Curva universal experimental del recorrido libre medio del electrón en función de su energía cinética.

Para realizar este estudio se utilizaron monocristales de  $\text{SrTiO}_3$  reducidos por dos métodos diferentes:

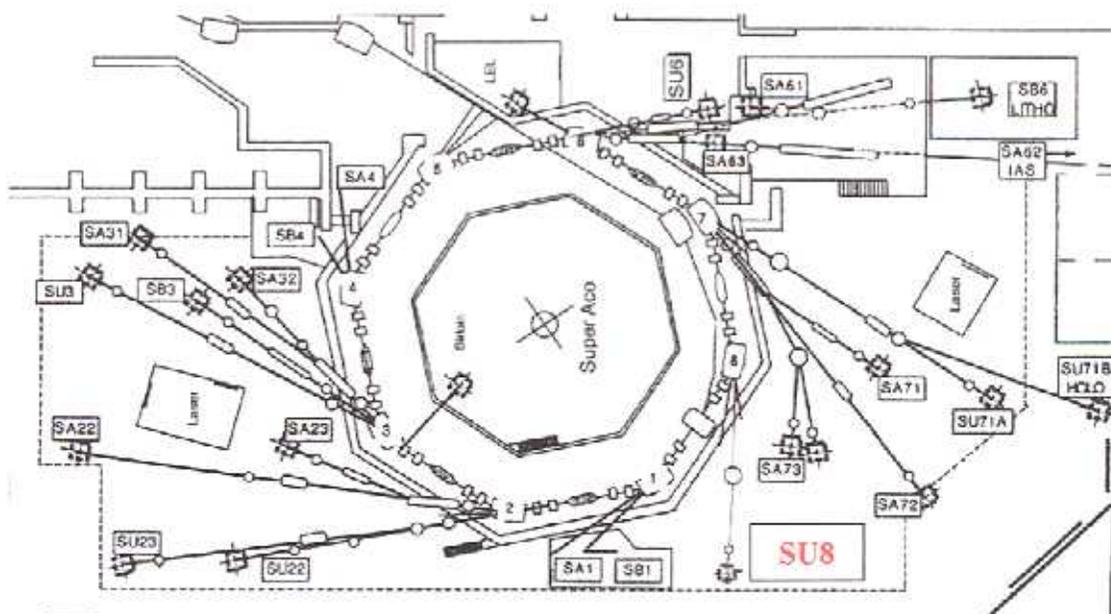
- a) en ampolla de cuarzo a vacío a  $1100^\circ\text{C}$  o
- b) calentados en ultra alto vacío ( $1 \times 10^{-7}$  mbar).

Estos estudios se llevaron a cabo en una cámara de ultra alto vacío (presión base de  $1 \times 10^{-10}$  mbar), equipada con un analizador semiesférico con resolución angular “angle-resolving hemispherical analyzer” montado en un doble goniómetro de ultra alto vacío y un manipulador de alta precisión. Los experimentos se llevaron a cabo usando radiación sincrotrón en la línea hispano-francesa (SU8) del L.U.R.E. (Laboratoire pour l’Utilisation du Rayonnement Electromagnetique), figura I.12, del anillo de almacenamiento SUPER-ACO en Orsay, Francia (figura I.13).



Schematic of the Orsay facilities.

**Figura I.12** Esquema del sincrotrón de Orsay, París, Francia. Utiliza positrones ( $e^+$ ) como partículas cargadas. Esta es constituido por un acelerador lineal (linac) y dos anillos de almacenaje DCI y Super-ACO. Los positrones en el DCI tienen una vida media de 50 horas con una corriente inicial de 250 mA, mientras en el super-ACO se trabaja en dos modos distintos: a una intensidad alta utilizando 24 paquetes y una corriente máxima de 400 mA con un tiempo de vida de 12 horas y utilizando 2 o 3 paquetes con una corriente máxima de 200 mA y un tiempo de vida medio de 6 horas.



**Figura I.13** Esquema en detalle del anillo de almacenamiento Super Aco, donde se puede ver la línea hispano-francesa (SU8).

### I.2.3.3.1 Radiación sincrotrón

La característica más importante de este tipo de fuentes viene del hecho de que la radiación emitida por un haz de partículas cargadas (en nuestro caso positrones) aceleradas en un recorrido curvo es un continuo en energía muy intenso y polarizado en el plano de la órbita. La emisión se produce tangente a la trayectoria de las partículas y es la principal fuente de pérdida en los aceleradores. El tipo más conveniente de estas máquinas o aceleradores para los usos que nos ocupan son la combinación de un acelerador propiamente dicho (sincrotrón) y un anillo de almacenamiento (storage ring) en el que son “inyectadas” las partículas cargadas (usualmente en forma de paquetes) y mantenidas en órbita gracias a un sistema de magnetópticos (bending magnets) e incluso magnificada su intensidad (undulators, wigglers).

El sincrotrón como instrumento científico para la generación de fotones es una fuente sintonizable de rayos-X de alto brillo. A pesar de ser llamados así, estos grandes instrumentos no siempre son verdaderos sincrotrones, sino anillos de almacenamiento de partículas cargadas ( $e^+$  o  $e^-$ ). La diferencia básica entre ambos está en el hecho de que el sincrotrón es un acelerador de partículas cargadas y el anillo de almacenamiento solamente almacena las partículas, que le son inyectadas por un acelerador. En el anillo de almacenamiento las partículas son aceleradas previamente, bien por un acelerador lineal, o bien por un sincrotrón llamado "booster", cuya única finalidad está en incrementar la energía de las partículas hasta el valor de almacenamiento en el anillo. El nombre de sincrotrón se ha extendido a los anillos de almacenamiento entre la comunidad de usuarios, por ser esta una fuente de radiación sincrotrón.

Las propiedades básicas de este tipo de radiación, que la hacen tan útil en multitud de aplicaciones son:

- ◆ Es sintonizable.
- ◆ Es una fuente muy colimada, con una divergencia menor que muchos de los láseres disponibles en la actualidad.
- ◆ Altamente polarizada (lineal o circularmente).
- ◆ Con la llegada de anillos especialmente diseñados son fuentes de muy alto brillo

- ◆ Los problemas de falta de estabilidad ya han sido superados y actualmente son fuentes de radiación muy estables.
- ◆ Presenta una estructura temporal bien definida.
- ◆ Posee un alto grado de coherencia cuando proviene de un ondulator.
- ◆ Además cubre un amplio rango de energías donde no podemos encontrar fuentes alternativas de propiedades equivalentes .

El acelerador lineal del LURE (figura I.12) recibe el nombre de LINAC y tiene una longitud de 300 metros. En él se aceleran primero los electrones y después los convierte en positrones (gracias a un convertidor  $e^-/e^+$  de wolframio) que posteriormente son inyectados en dos anillos de almacenamiento DCI y SUPER ACO. En ellos se producen radiación electromagnética: rayos X (duros), en el primero, y desde el infrarrojo a los rayos X (blandos), en el segundo. En este estudio se ha utilizado este segundo anillo de almacenamiento.

Los anillos de almacenamiento suelen tener una geometría de tramos rectos separados por tramos curvos a continuación de los cuales se sitúan las estaciones de trabajo experimental, precisamente tangentes a la trayectoria del haz. En el caso del SUPER ACO, figura I.13, es un octógono y las líneas de radiación sincrotrón vienen de cada octante del anillo. El Super-ACO es una fuente de IR, UV y Rayos-X blandos, cuyo primer haz de positrones fue inyectado en marzo de 1987 y en él se utilizan dos modos básicos de funcionamiento dependiendo del número de grupos o paquetes de positrones que viajan por el anillo:

- ◆ Modo 24 paquetes: Con una corriente almacenada después de la inyección de aproximadamente 400 mA y un tiempo de vida del haz de 6 horas. No permite la realización de medidas resueltas en tiempo.
- ◆ Modo de 2 paquetes: Con una corriente almacenada después de la inyección de 200 mA y un tiempo de vida del haz de 3.5 horas. Permite la realización de medidas resueltas en tiempo.

## Difracción de electrones de baja energía (LEED)

El fundamento del LEED (low energy electron diffraction) está en la relación de L. de Broglie  $\lambda=h/mv$ . En el caso de difracción por una red periódica de átomos, sólo tiene lugar interferencia positiva cuando la diferencia de camino óptico de los electrones difractados por dos centros es igual aun múltiplo entero de la longitud de onda. Lo que se observa por LEED son redes bidimensionales periódicas; por lo tanto esta caracterizado por las direcciones  $h'$ , y  $k'$  y por las distancias  $d_{h'k'}$ . Por tanto, un conjunto de líneas atómicas  $\{h'k'\}$  da lugar a un conjunto de máximos de intensidad  $nh'$ ,  $nk'$  con distinto orden de difracción. Normalmente, el orden de difracción se incluye en los índices de Miller dando lugar a los llamados índices de Laue  $h=nh'$  y  $k=nk'$ .

La ventaja de este sencillo tratamiento geométrico, que equivale al tratamiento de Bragg de la interferencia de rayos X en un cristal, es que proporciona la descripción correcta de las direcciones de los máximos de interferencia.

El cañón de electrones, similar a los empleados en tubos de rayos catódicos y utilizando focalización electrostática, proporciona un haz de electrones de, típicamente, 1  $\mu\text{m}$  y energías entre 20 y 300 eV que se hace incidir sobre la muestra.

En un esquema de óptica LEED se ve que los electrones primarios inciden normalmente sobre las muestras. Los electrones provenientes de la muestra (difractados hacia atrás) viajan rectilíneamente por una región libre de campo, hasta llegar y atravesar un montaje de rejillas hemisféricas concéntricas. La primera rejilla se encuentra al potencial de tierra, al igual que la muestra, de modo que los electrones difractados no se ven alterados en el espacio también libre de campos entre ambas. La segunda y tercera rejilla están a un potencial negativo cuya magnitud es algo inferior a la energía primaria de los electrones. De esta forma, todos los electrones dispersados inelásticamente son detenidos. Tras atravesar la tercera rejilla los electrones difractados elásticamente son acelerados hacia la pantalla fluorescente, que se encuentra a un potencial positivo de unos 5 keV. La cuarta rejilla se encuentra a tierra igual que la primera, para evitar inhomogeneidades del campo eléctrico.

Los electrones reaccelerados hacia la pantalla aseguran una imagen fluorescente del patrón de difracción que se observa directamente a través de las rejillas de la muestra. La comparación de un esquema del experimento LEED con la construcción de Ewald

bajo las mismas condiciones nos muestra claramente como el patrón de difracción observado es, sencillamente, una proyección de la red recíproca magnificada según la energía de los electrones, es decir, una serie de puntos con la simetría del espacio recíproco correspondiente.

La sensibilidad superficial de LEED proviene, de una parte porque para el rango de energías empleados, el recorrido libre medio para dispersión inelástica de los electrones es muy corto (típicamente 5Å). Así el LEED informa sobre unas pocas capas atómicas, no sólo de las últimas. De modo que aquellos electrones que penetren más en el sólido tienen una alta probabilidad de perder energía. Por otra parte, el propio proceso de dispersión elástica implica sensibilidad superficial. La retrodispersión es tan fuerte, que las sucesivas capas atómicas reciben cada vez menos flujo de electrones y contribuyen menos a la difracción.

Tanto para los estudios realizados de PES como para los de LEED, los monocristales de SrTiO<sub>3</sub> de 0.5x0.5x0.1 cm<sup>3</sup> (Crystal-GmbH) orientados según la dirección (001) se colocaron sobre una placa de silicio (este material hace de calefactor resistivo al pasar una corriente eléctrica por el mismo). La temperatura se midió mediante un pirómetro óptico. Los monocristales se sujetan con láminas de tantalio y se hace una soldadura con un soldador de arco. Todos los monocristales estudiados estaban pulidos según la dirección del eje (100).

Los diagramas de difracción fueron recogidos mediante una cámara de vídeo para cada temperatura de recocido y a 5 potenciales de aceleración de los electrones distintos: 42, 98, 106, 133 y 166 eV.

#### **I.2.4 Análisis termogravimétrico (TG).**

La termogravimetría es una técnica en la cual el peso de una muestra se mide continuamente en función de la temperatura, mientras la muestra es sometida a un programa controlado de calentamiento o enfriamiento. <sup>11</sup>

En la curva TG se representa el peso (W) en el eje de ordenadas y la temperatura (T) o el tiempo (t) en el de abscisas. La variación de peso se puede representar o bien en medida de peso o en porcentaje de muestra original. Estas curvas son características de

cada compuesto o sistema, debido a la secuencia singular de las reacciones fisicoquímicas que se verifican en determinados intervalos de temperatura y a velocidades que son función de la estructura molecular<sup>12</sup>. Las variaciones de peso son resultado de la ruptura y/o formación de diversos enlaces físicos y químicos a temperaturas elevadas, que producen el desprendimiento de materiales volátiles o la formación de productos de reacción más pesados.

La termogravimetría derivada (DTG) es una forma de expresar los resultados de TG por medio de la primera derivada de la curva, en función de la temperatura o el tiempo<sup>13</sup>. Ésta representación gráfica es mucho más sensible a los cambios de pendiente producidos durante la variación de peso de la muestra tratada, permitiendo caracterizaciones más precisas de los procesos termogravimétricos.

La instrumentación utilizada en termogravimetría, se denomina *termobalanza*. Básicamente consiste en una balanza de precisión, un horno controlado por un programador de temperatura, y un registro. Se han utilizado un equipo Serie 7 PERKIN ELMER, compuesto de una termobalanza TGA-7 controlada por un ordenador. Los análisis se realizaron en atmósfera de aire. El gas de purga se ha secado previamente haciéndolo pasar a través de una columna de P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. La velocidad de calentamiento fue de 5° C/min.

## **I.2.5 Medidas Magnéticas**

### *I.2.5.1 Susceptibilidad Magnética dc y ac<sup>14</sup>.*

Las medidas de susceptibilidad magnética fueron realizadas utilizando dos equipos: suceptómetro LakeShore 7225 operando en modo ac con una amplitud de campo magnético de 125 Hz en el intervalo de temperaturas 77-120 K y en un SQUID (Superconducting QUantum Interference Devices): commercial SQUID Quantum Design MPMS XL en el intervalo 5-120 K (figura I.14).

Estas medidas han tenido por objeto la detección de la transición superconductor, así como la fracción superconductor que presenta cada película.

Además, se realizaron medidas en de para determinar el comportamiento magnético de SrTiO<sub>3</sub> reducido y sin reducir.



**Figura I.14** SQUID Quantum Design MPMS XL del CAI de Magnetismo de la UCM.

#### *1.2.5.2 Corrientes Críticas*

Los valores de densidad de corriente crítica ( $J_c$ ) a campo cero se pueden extraer de los ciclos de histéresis de la magnetización frente al campo magnético aplicado (histéresis). Este tipo de medidas consiste en un proceso cíclico en el que: se aplica a la muestra un campo magnético externo desde 0 hasta un valor máximo de 4.5 Teslas y entonces empieza a disminuir, hasta alcanzar el mismo valor pero con signo contrario. Las curvas de histéresis en magnetismo permite determinar la  $J_c$  con la ayuda de un MODELO DE ESTADO CRÍTICO. Este modelo asume que, para  $H > H_{c1}$ , la corriente crítica fluye en la muestra evitando la penetración del flujo. La determinación de la  $J_c$  a partir de las medidas magnéticas y la medida de la resistencia directamente, están generalmente en buen acuerdo. Sin embargo, la primera, no requiere contactos, lo que la

hace más ventajosa.

La densidad de corriente crítica en  $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$  se obtiene según el modelo de Bean<sup>15</sup>. Sin embargo, en nuestro caso hay que tener en cuenta que se trata de una geometría de plana, donde la superficie es paralela al campo aplicado, por tanto la expresión que se debe aplicar es la siguiente<sup>16</sup>:

$$J_c = 20 \cdot \frac{| -M_+ + M_- |}{D}$$

donde:  $M_+$  y  $M_-$  están dadas en  $\text{emu}\cdot\text{cm}^{-3}$  y  
 $D$  (en cm), éste valor representa, para el caso de películas, el grosor de la misma.

Con tal fin, se realizaron estas medidas pudiendo ser utilizado el mismo SQUID que se recoge en el apartado anterior. Las medidas se realizaron a 77 K y a 5 K.

### ***1.3 Referencias***

1. B.E. Warren: "X-ray Diffraction"; Addison Wesley; (1969).
2. P. Chomel: "El Microscopio Electrónico de Barrido. El instrumento y sus funciones"; Toulouse; 1990; Actas del Coloquio Franco-Ibérico de Microscopía Electrónica (Barcelona 2-5 Julio 1991).
3. R. González, R. Pareja, C. Ballesteros, "Microscopía Electrónica" Eudema (1990)
4. R.J. Matyi, L.H. Schwartz y J.B. Butt, Catal. Rev.-Sci. Eng., 29, 41 (1987)
5. R. Howland and L. Benatar "A practical guide to scanning probe microscopy" Park Scientific Instruments, (1997)
6. G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. 56, 930 (1986).
7. J.J. Hren, J.I. Goldstein, and D.C. Joy: "Introduction to Analytical Electron Microscopy"; Plenum Press; New York; (1979).
8. A.R. West: "Solid State Chemistry and its Applications"; John Wiley & Sons; (1984).
9. E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl, W. Simon: "Tablas para la Elucidación Estructural de Compuestos Orgánicos por métodos Espectroscópicos"; Alambra Longman; (1994).
10. K. Nakamoto: "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds"; John Wiley & Sons; New York; (1978).
11. W.W. Wendlandt: "Thermal Methods of Analysis"; Wiley; (1974).
12. H.H. Willard, L.L.Jr. Merritt, J.A. Dean, y F.A.Jr. Settle: "Métodos Instrumentales de Análisis"; Compañía Editorial Continental, S.A.; Mexico; (1990).
13. R.C. Mackenzie: "Differential Thermal Analysis"; AP; (1969).
14. C. Rillo, Tesis Doctoral, Universidad de Zaragoza, (1986).
15. C. P. Bean, Phys. Rev. Lett., , 8, 250, (1964).
16. A. P. Malozemoff, "Physical Properties of High Temperature Superconductors I", de. D. M. Ginsberg, World Scientific, (1989).

# *Apéndice II*

*Tablas*

---

# Apéndice II

**Tabla II.I** *Fichas de JCPDS utilizadas para la caracterización de todos los compuestos que se recogen a lo largo de la memoria.*

Compuesto	Ficha de Difracción de polvo <i>Número</i>
Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>5+x</sub>	44-0138
BaBiO <sub>3</sub>	35-1020
BaCO <sub>3</sub>	37-0755, 11-0697, 45-1471
BaCuO <sub>2</sub>	38-1402
BaCuO <sub>2+x</sub>	41-0067
Bi <sub>2</sub> CuO <sub>4</sub>	42-0334
β-Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	27-0050
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8+x</sub>	41-0317
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CuO <sub>6</sub>	42-0470
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CuO <sub>x</sub>	39-0283
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	43-0026
Ca <sub>4</sub> Bi <sub>6</sub> O <sub>13</sub>	42-1439
Ca <sub>7</sub> Bi <sub>10</sub> O <sub>22</sub>	40-0399
CaCuO <sub>2</sub>	46-0054
CaSO <sub>4</sub>	37-1496
CuO	05-0661, 45-0937, 41-0245
Dimetilsulfona	21-1638
Sr <sub>2</sub> Bi <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	39-1472
Sr <sub>2</sub> CuO <sub>3</sub>	34-0283
SrCuO <sub>2</sub>	39-1492
SrSiO <sub>3</sub>	34-0099
SrTiO <sub>3</sub>	35-0734
Y <sub>2</sub> BaCuO <sub>5</sub>	38-1434
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-x</sub>	39-1434

**Tabla II.11** Resultados obtenidos para cada uno de los sistemas estudiados.

<b>[Ba] mM</b>	<b>[Bi] mM</b>	<b>[Ba]/[Bi] disolución</b>	<b>[Ba]/[Bi] electrodo</b>	<b>Error <math>\sigma_{n-1}</math></b>
20.00	20.00	1.00	1.9	0.4
15.00	20.00	0.75	1.6	0.7
10.00	20.00	0.50	1.0	0.1
9.58	20.00	0.48	0.9	0.1
<b>[Ba] mM</b>	<b>[Cu] mM</b>	<b>[Ba]/[Cu] disolución</b>	<b>[Ba]/[Cu] electrodo</b>	<b>Error <math>\sigma_{n-1}</math></b>
80.00	20.00	4	6.8	0.6
40.00	20.00	2	2.8	0.8
20.00	20.00	1	1.2	0.7
16.00	20.00	0.8	0.6	0.5
<b>[Ca] mM</b>	<b>[Bi] mM</b>	<b>[Ca]/[Bi] disolución</b>	<b>[Ca]/[Bi] electrodo</b>	<b>Error <math>\sigma_{n-1}</math></b>
30.00	20.00	1.5	0.4	0.2
25.00	20.00	1.25	0.3	0.2
20.00	20.00	1	0.6	0.3
14.70	20.00	0.74	1.2	0.4
<b>[Ca] mM</b>	<b>[Cu] mM</b>	<b>[Ca]/[Cu] disolución</b>	<b>[Ca]/[Cu] electrodo</b>	<b>Error <math>\sigma_{n-1}</math></b>
20.00	20.00	1	0.21	<b>0.07</b>
15.00	20.00	0.75	0.12	<b>0.07</b>
30.00	20.00	1.25	0.23	<b>0.05</b>
66.00	20.00	3.3	0.39	<b>0.05</b>
90.00	20.00	4.5	0.49	<b>0.06</b>
<b>[Sr] mM</b>	<b>[Bi] mM</b>	<b>[Sr]/[Bi] disolución</b>	<b>[Sr]/[Bi] electrodo</b>	<b>Error <math>\sigma_{n-1}</math></b>
20.00	20.00	1	1.3	0.2
16.16	20.00	0.81	1.0	0.3
15.00	20.00	0.75	0.8	0.2
10.00	20.00	0.5	0.7	0.3
<b>[Sr] mM</b>	<b>[Cu] mM</b>	<b>[Sr]/[Cu] disolución</b>	<b>[Sr]/[Cu] electrodo</b>	<b>Error <math>\sigma_{n-1}</math></b>
80.00	20.00	4	3.9	0.7
64.00	20.00	3.2	2.0	0.6
53.30	20.00	2.665	1.3	0.2
40.00	20.00	2	1.1	0.3
<b>[Cu] mM</b>	<b>[Bi] mM</b>	<b>[Cu]/[Bi] disolución</b>	<b>[Cu]/[Bi] electrodo</b>	<b>Error <math>\sigma_{n-1}</math></b>
25.13	20.00	1.26	1.8	0.3
20.00	20.00	1	1.6	0.3
15.00	20.00	0.75	1.3	0.2
10.00	20.00	0.5	0.8	0.1

**Tabla II.III** Bandas características de adsorción dadas por los enlaces más comunes con el azufre<sup>1-3</sup>.

<i>Enlace</i>	<i>Frecuencia (cm<sup>-1</sup>)</i>	<i>Notas</i>
-S-H	2600-2500	Vibración por estiramiento del enlace S-H
-C-S	700-590	Vibración por estiramiento del enlace C-H. Muy débil
CH <sub>3</sub> -S	700-685	Vibración por estiramiento del enlace C-S
CH <sub>2</sub> -S-CH <sub>2</sub>	695-655	Vibración por estiramiento del enlace C-S-C
CH-S	630-600	Vibración por estiramiento del enlace C-S
C=S	1200-1050	Vibración por estiramiento del enlace C=S. Intensa
S-O	900-700	Vibración por estiramiento del enlace S-O. Intensa
S=O	1080-1000	Vibración por estiramiento del enlace S=O. Intensa
SO <sub>2</sub>	1340-1300 1160-1135	Estiramiento antisimétrico Estiramiento simétrico
<b>Compuestos más comunes</b>		
R <sub>2</sub> S=O	1060-1040	Cuando se coordina con hidrógeno da un desplazamiento hacia valores más bajos de cm <sup>-1</sup> .
R-SO <sub>2</sub> -R	1380-1300 1160-1120	Estiramiento antisimétrico Estiramiento simétrico
R-SO <sub>2</sub> -OR	1380-1347 1195-1182	Estiramiento antisimétrico Estiramiento simétrico
R-O-SO <sub>2</sub> -O-R	1415-1380 1200-1180	Estiramiento antisimétrico Estiramiento simétrico
S-O-CH <sub>2</sub>	1020-850 830-690	Estiramiento antisimétrico Estiramiento simétrico

***Referencias***

---

1. R.T. Conley "Infrared Spectroscopy" Ed. Allyn and Bacon, INC. USA (1966)
2. E.A. Robinson, Can J. Chem, 39, 247 (1961)
3. N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy" Academic Press, INC. 3ª Ed. (1990).

## *Conclusiones Generales*

---

## Conclusiones generales

- ❖ Las películas precursoras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  están constituidas por  $\text{Cu}_2\text{O}$ , Cu, ytrio metal y  $\text{BaCO}_3$  que reaccionan entre 700-750 °C para formar la fase. Las películas están constituidas por agregados de columnas cuando se realiza un enfriamiento/calentamiento lento y presentan unos valores críticos de  $T_c \approx 92$  K y  $J_c \approx 9\,500$  A/cm<sup>2</sup>, a 77 K y campo cero. Este valor puede ser mejorado mediante una segunda deposición hasta  $J_c \approx 11\,500$  A/cm<sup>2</sup> que resulta ser algo mejor que los recogidos hasta ahora en la literatura.
- ❖ La película precursora que da lugar a  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$  está constituida, antes del tratamiento térmico por bismuto metal, carbonatos de calcio y de estroncio y carbonato básico de cobre que reaccionan a 800°C dando la película superconductora. Ésta presenta una morfología laminar y orientación preferencial en la dirección (00l) y su  $T_c$  es  $\approx 95$  K. Los mejores resultados en cuanto a corriente crítica se obtienen aplicando presión a la película precursora. En ese caso  $J_c \approx 15000$  A/cm<sup>2</sup> que resulta ser comparable a la obtenida por métodos más costosos.
- ❖ Se ha sintetizado, por primera vez, películas superconductoras de  $\text{Ba}_{0.8(1)}\text{K}_{0.2(1)}\text{BiO}_3$ . En su obtención es muy importante dejar la película al aire durante varios días para que se forme la fase  $\text{KHCO}_3$ ; de otro modo, no se obtiene el superconductor sino el óxido ternario  $\text{BaBiO}_3$ . Las películas superconductoras muestran una temperatura de transición de 35 K y una  $J_c$  de 3.500 A/cm<sup>2</sup> a 5 K.

- ❖ El SrTiO<sub>3</sub> puede ser utilizado como cátodo en una célula electroquímica si se realiza previamente un proceso de reducción, lo que ha sido objeto de una patente. La morfología que presentan las películas de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> electrodepositadas sobre este sustrato, es columnar al igual que las obtenidas cuando el sustrato es plata. Las temperaturas críticas observadas en películas de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> electrodepositadas sobre este sustrato es de 92 K y las densidades de corrientes críticas son  $\approx 3250 \text{ A/cm}^2$ .

*Publicaciones*

---

El trabajo realizado en la presente memoria ha dado lugar a las siguientes publicaciones y patente:

1) Patente Española Nº: P9802655

E. Morán, M.Á. Alario Franco y M.S. Martín-Gonzalez

2) "SrTiO<sub>3</sub> as a novel substrate for the electrodeposition of HTSC films" (Proceeding of the EUCAS '99 conference) (1999) Sitches, Barcelona, España. *Enviado*

M.S. Martín-González, E. Morán, M.Á. Alario-Franco

3) Formation of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> superconducting films by electrodeposition" J. Mater. Chem., 1999, 9, 1293-1298.

M. S. Martín González, J. García Jaca, E. Morán and M. Á. Alario Franco

4) "Formation of Bi-Sr-Ca-Cu-O superconducting films by electrodeposition" J. Mater. Res., 1999, 14, 3497-3505.

M. S. Martín González, J. García Jaca, E. Morán and M. Á. Alario Franco

5) "Sequential n-fold (n ≤ 4) electrodeposition of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> HTSC films on silver substrates" (Proceedings of the MRS, Boston, Massachusetts, USA, 1998, Ed. S.M. Kauzlarich, E.M. McCarron III, A.W. Sleight, H-C. Zur Loye) 1999, 547, ~~287-301~~.

M. S. Martín González, E. Morán, R. Sáez Puche, and M. Á. Alario Franco

6) "Electrodeposition of HTSC films" (Proceedings of the NATO Advance School "High-Temperature Superconductors and Novel Inorganic Materials, Moscú, 1998, Ed. G. Van Tendeloo et al.) 1999, 51-56.

M. Á. Alario Franco, M. S. Martín González, J. García Jaca and E. Morán

7) "Superconducting thin films prepared via electrodeposition" J. Mater. Chem. 1999, 9, 137.

M. S. Martín González, J. García Jaca, E. Morán and M. Á. Alario Franco

8) "Synthesis of BaBiO<sub>3</sub> and Ba<sub>1-x</sub>K<sub>x</sub>BiO<sub>3</sub> films via an electrodeposition process" *Physica C*, 1998, 297, 185-191.

M. S. Martín González, J. García Jaca, E. Morán and M. Á. Alario Franco

9) "Substrate influence on the electrodeposition of high temperature superconductors." *Bol. Soc. Esp. de Cer. y Vidrio*, 1998, 2-3, 200-204.

M. S. Martín González, J. García Jaca, E. Morán and M. Á. Alario Franco

10) "Synthesis of phases of the system Bi-Sr-Ca-Cu-O thick films by electrodeposition" *Bol. Soc. Esp. de Cer. y Vidrio*, 1998, 2-3, 209-212.

M. S. Martín González, J. García Jaca, E. Morán and M. Á. Alario Franco

11) Memoria de licenciatura "Síntesis de óxidos superconductores mediante electrodeposición"; 1997.

M. S. Martín González, dirigida por Dr Emilio Morán y Dr. García Jaca.

12) "Surface reduction of SrTiO<sub>3</sub>: PES and LEED study" *En preparación*

M.S. Martín González, M.H. Aguirre, E. Morán, M.Á. Alario-Franco, V. Perez-Dieste, J. Avila, M.C. Asensio, en preparación.