

Influencia de sustratos cerámicos sobre películas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

E. R. BENAVIDEZ Y C. J. R. GONZÁLEZ OLIVER*

DIVISIÓN APLICADA, CENTRO ATÓMICO BARILOCHE (CNEA)
AV. BUSTILLO KM 9,600 - (8400) SAN CARLOS DE BARILOCHE - ARGENTINA
e-mail: benavidez@cab.cnea.edu.ar

R. CARUSO* Y O. DE SANCTIS

LABORATORIO DE MATERIALES CERÁMICOS, FCEIYA (UNR - CONICET)
AV. PELLEGRINI 250 - (2000) ROSARIO - ARGENTINA
e-mail: oski@unrctu.edu.ar

Resumen

Películas de YBaCuO (123) fueron depositadas por el proceso de inmersión en una solución organometálica compuesta por Acetato de Y, Metoxietóxido de Ba y Butirato de Cu. Fueron crecidas, por el método multicapa, hasta un espesor deseado y, una vez formada la capa, se la somete a un tratamiento térmico bajo flujo de oxígeno para alcanzar la estructura superconductor. Se estudia la influencia de dos tipos de sustratos cerámicos: SrTiO_3 puro y dopado con Nb, este último parece favorecer las propiedades superconductoras de las películas, disminuyendo la presencia de fases espurias.

* CONICET

Abstract

YBaCuO films were prepared by dip-coating in organometallic solution using Yttrium acetate, Barium Methoxyethoxy and Cooper Butyrate as precursors. The coating films were grown, by multilayer method, up to reach a determined thickness. In order to obtain superconductor structure the heat treatment was performed under oxygen atmosphere. The influence of different types of base- SrTiO_3 substrates was studied. The Nb doped SrTiO_2 improve the superconducting properties reducing the presence of spurious phases.

Introducción

El $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (YBCO) ha sido considerado un buen candidato, dentro de las películas delgadas, para aplicaciones digitales y dispositivos SQUIDS¹. Para hacer posible esto se han depositado películas de YBCO por una variedad de métodos, entre los que se encuentran: sputtering², ion beam deposition³, CVD⁴ y metalorganic deposition (MOD)⁵.

El método de MOD se destaca por ser un medio práctico y económico para producir películas bajo condiciones normales de presión y temperatura. Sin embargo, la segregación heterogénea debido a la diferencia en las temperaturas de descomposición de los distintos componentes orgánicos, la formación de carbonatos en lugar de los óxidos durante la calcinación de los precursores, y la reacción entre la película y el sustrato que la soporta,

son algunos de los problemas que deben ser resueltos para evitar la formación de fases indeseadas. Generalmente, los sustratos empleados son monocristales de SrTiO_3 u MgO , los cuales son de costo elevado.

En este trabajo se ha utilizado una solución muy estable, económica y de práctica obtención, la cual fue depositada sobre sustratos policristalinos de SrTiO_3 puro (STO) y dopados con Nb (N-STO), que son producidos por el método normal de sinterizado de materiales cerámicos.

Desarrollo experimental

Preparación de la solución precursora

La solución de partida fue preparada en base a los siguientes precursores orgánicos: acetato de Itrio- $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Y}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ -, metoxietóxido de Bario- $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_2\text{Ba}$ - y butirato de Cobre -

$(C_3H_7COO)_2Cu$ -, mientras que etanol (EtOH) y metoxietanol fueron usados como solventes.

El precursor de Ba se obtuvo por reacción de granulos de Ba metálico con metoxietanol⁶ en ausencia de oxígeno y agua, y el butirato de Cu se preparó disolviendo hidróxido de cobre - $Cu(OH)_2$ - con agua deionizada y ácido butírico. Esta última forma una pasta que es secada a 70°C durante 24 hs. y luego se la somete a un molido en mortero de ágata. El acetato de Itrio es de origen comercial (Johnson Matthey a 99,99 %).

Los polvos de Cu e Y fueron secados a 70°C por espacio de 40 hs., antes de ser disueltos en EtOH, bajo agitación durante 1 hora a temperatura ambiente. Luego se agregó, gota a gota, la solución de Ba, bajo condiciones de agitación, hasta que a las 2 hs. se obtuvo una solución de color verde-transparente.

Obtención de los substratos cerámicos.

Polvos comerciales de $SrTiO_3$ fueron mezclados con una solución de polivinil-butiral (PVB) y alcohol isopropílico (i-PrOH), la cual se usó como solución ligante para el prensado en pastillas. La relación, en peso, ligante/polvo fue: PVB/STO = 0,01. La misma relación se mantuvo en el preparado de pastillas de STO con dopaje de Nb (N-STO). Estos polvos tuvieron una composición con una concentración molar de Nb del 1,4%.

Tras la incorporación del ligante, los polvos fueron sometidos a un prensado uniaxial bajo una presión de 100 Mpa. Estas pastillas fueron sinterizadas a 1550°C por 2 hs., para el STO, y a 1480°C por 6 hs., para el N-STO; en ambos casos la atmósfera utilizada fue aire.

Los substratos fueron pulidos hasta el grado de 1 μm con pasta diamantada y luego limpiados en baño ultrasónico.

Proceso de deposición

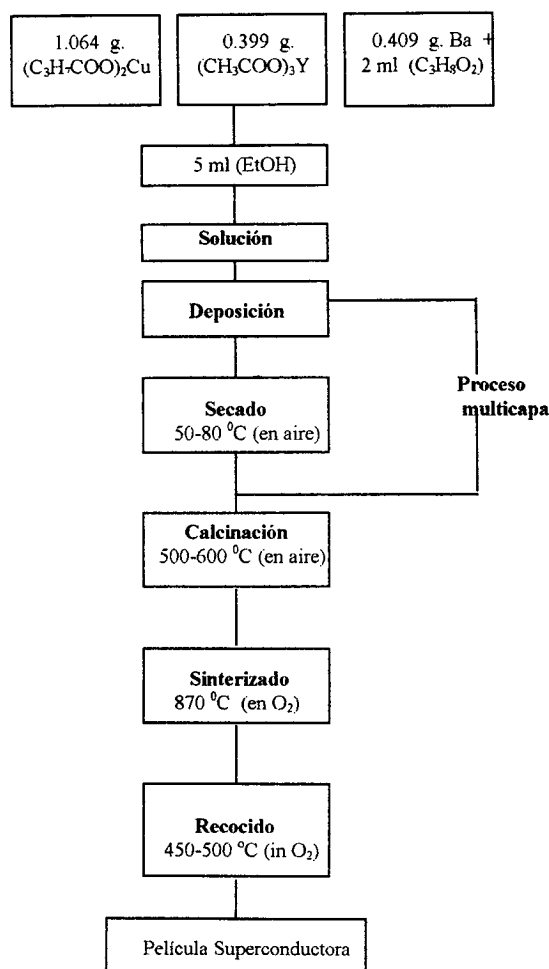


Figura 1: Diagrama de flujo del proceso de deposición.

El depósito de las películas fue desarrollado bajo condiciones normales de presión y temperatura. Los substratos fueron sumergidos en la solución precursora y elevados a una velocidad de 15 cm/min. Luego, el conjunto substrato-película es secado a 80°C durante unos 15 min., tras lo cual se lo calcina a 500 °C, en aire, durante 1 hora, para eliminar los componentes orgánicos. El espesor deseado de las películas (varios micrones) se obtiene mediante sucesivas repeticiones de los pasos anteriores (Figura 1).

Caracterización de las capas

La resistividad de las muestras fue determinada por el método de los 4-puntos, usándose pintura de Ag como electrodos de los cables de cobre. La corriente circulando por la muestra se mantuvo en 0.1 mA.

Las fases cristalinas fueron identificadas por difracción de rayos X (XRD) usando radiación $\text{CuK}\alpha$. Mientras que la morfología de las distintas películas se observaron mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM-Philips 515) y la composición química en distintas zonas de la película se estudiaron mediante un análisis por dispersión de energía (EDAX).

Se estudió la evolución térmica de los polvos obtenidos de la solución precipitada, mediante corridas de análisis térmico diferencial (DTA). Estos ensayos se realizaron a una velocidad de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ en subida y bajada, bajo flujo de oxígeno y en aire.

Resultados y Discusión

Los patrones de difracción de rayos X correspondientes a las capas S1 (película de YBCO sobre sustrato de SrTiO_3 dopado con Nb) y S2 (película de YBCO sobre sustrato de SrTiO_3) son mostrados en la Figura 2. Se pueden observar, además de la fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (123), los picos de fases de impurezas, como el BaCuO_2 (011), Y_2BaCuO_5 (211) y CuO . Además, la película depositada sobre el sustrato STO, presenta picos correspondientes al $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ y demostrando así una mayor interacción película-sustrato en el caso del STO puro.

Ambas película fueron llevadas a $870\text{ }^\circ\text{C}$ y dejadas en esa temperatura durante 8 hs., luego 10 hs. a $600\text{ }^\circ\text{C}$ y 3 hs. a $500\text{ }^\circ\text{C}$, todo el tratamiento fue conducido bajo flujo de O_2 .

La presencia de Ag fue puesta como referencia interna para calibración de los picos, y no se detecta la presencia de BaCO_3 en ninguna de las muestras (pico más intenso: $2\theta = 24.1^\circ$).

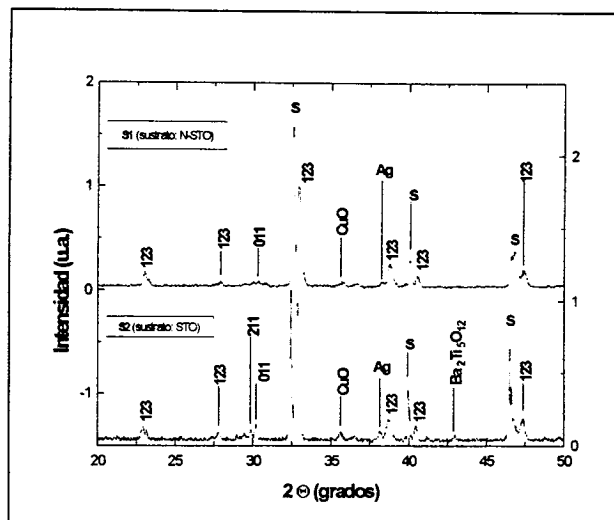


Figura 2: Picos característicos correspondientes a las capas S1 y S2.

Las curvas de resistividad vs. temperatura de ambas muestras se observan en la Figura 3. Cuando la temperatura disminuye desde los 290K (ambiente), el comportamiento de la S1 es similar al de un metal, comenzando la transición a la fase superconductora, T_c (onset), a los 90K y alcanzando resistencia cero, T_c (cero), a los 45K. En cambio, la S2 posee un comportamiento semiconductor con un mayor ancho en el intervalo de transición de fase: T_c (onset)=89K y T_c (cero)=39K.

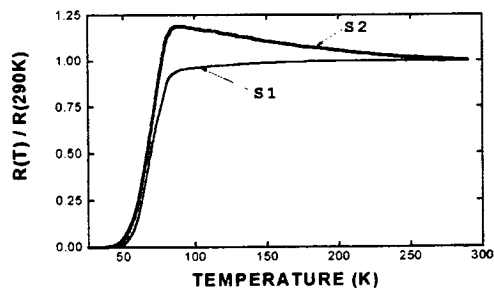


Figura 3: Curvas de resistividad vs. temperatura de ambas capas (S1 y S2).

Observaciones en el SEM permiten confirmar que existe un crecimiento en forma de “placas”, en la capa S1 (Figura 4a), mientras que esto no es visto en la S2 (Figura 4b). Ésta última posee una mayor número de CuO (confirmado por EDAX) segregado en forma de aglomerados sobre la superficie de la película.

Esto indicaría que la presencia de Nb en el sustrato de SrTiO_3 favorece el crecimiento con

orientación preferencial de la película de YBCO.



Figura 4a: Micrografía de S1. El ancho de la imagen total es 15 μm .

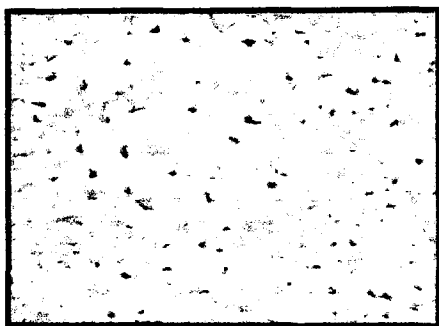


Figura 4b: Micrografía de S2. El ancho de la imagen total es 15 μm .

La Figura 5 es una micrografía donde se observa el sustrato (N-STO) y la capa S1, luego de un ataque químico de la muestra. Evidentemente la película se ve afectada considerablemente por el sustrato, "copiando" las imperfecciones del cerámico soporte.

De observaciones directas con el SEM se extrae que el espesor de la película es de unos 2.5 μm .



Figura 5: Micrografía de la zona límite entre la película y el sustrato N-STO. Ancho total de la foto son 240 μm .

Para determinar si la solución se hallaba fuera de la composición estequiométrica (relación entre metales Y:Ba:Cu=1:2:3), se precipitó la solución que se había ensayado en la formación de las películas, y a los polvos así obtenidos se le realizaron análisis de XRD y DTA. El difractograma del polvo sometido a 890 $^{\circ}\text{C}$, durante 10 hs., bajo flujo de O_2 , se muestra en la Figura 6.

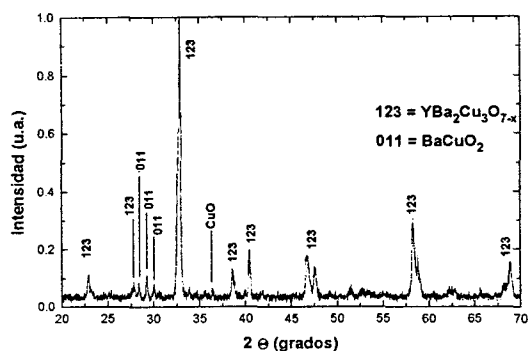


Figura 6: Difractograma correspondiente al polvo de la solución precipitada, tratado a 890 $^{\circ}\text{C}$.

Se destacan los picos de impurezas de las fases de BaCuO_2 (011) y CuO , las cuales son confirmadas en las curvas de DTA y TG en flujo de O_2 (Figura 7a) y aire (Figura 7b).

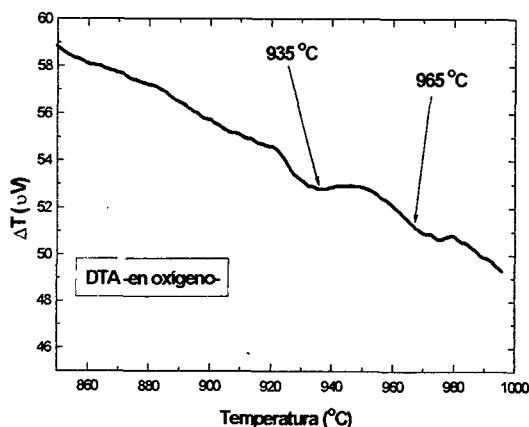


Figura 7a: DTA en O_2 del polvo M27.

El pico endotérmico que aparece a los 935 $^{\circ}\text{C}$ en el DTA en oxígeno, corresponde al eutéctico del compuesto binario $\text{BaCuO}_2\text{-CuO}$, mientras que el pico detectado a los 965 $^{\circ}\text{C}$ le corresponde a una reacción entre el CuO y la (123), y se interpreta como un punto peritéctico ternario⁷.

Las reacciones correspondientes son,

a los 935 °C:



a los 965 °C:

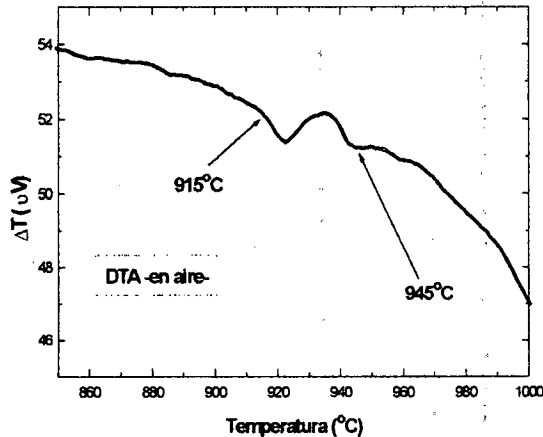


Figura 7b: DTA en aire del polvo M27.

Estas mismas reacciones se corren hacia menores temperaturas (unos 20 °C) en el DTA realizado en aire (Figura 7b), detectándose que el eutéctico se halla a los 915 °C, mientras que el punto peritéctico se corre a los 945 °C, lo que está en buen acuerdo con datos anteriores⁸.

Estos picos no deberían aparecer si el polvo ensayado tuviera la relación correcta entre los metales, puesto que estos picos de DTA corresponden a composiciones que se hallan en el triángulo $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x\text{-BaCuO}_2\text{-CuO}$.

Estos datos confirman el hecho de que la solución estaría defectuosa en itrio

Conclusiones

Se ha conseguido obtener una solución muy estable y de simple fabricación, que permite obtener capas superconductoras, aunque con bajas propiedades superconductoras ($T_c < 77\text{K}$). Esto podría mejorarse realizando un estudio composicional para alcanzar una relación adecuada entre los metales intervinientes (Y, Ba y Cu), y desarrollando un mayor entendimiento

de la influencia del dopaje del STO policristalino por parte del Nb.

Los defectos superficiales de los substratos, aún pulidos, influyen notoriamente sobre la morfología, y posiblemente sobre las propiedades eléctricas, de las películas depositadas; al menos en el orden de los espesores trabajados (2-3 μm).

Referencias

- 1 - Koch, R.H., C.P. Umbach, G.J. Clark, P. Chaudhari and R.B. Laibowitz, *Appl. Phys. Lett.*, 51, pp.200 (1987).
- 2 - Homma, N., H. Takahashi, S. Okayama, T. Morishita and S. Tanaka, *J. Mater. Res.*, 4, 7, pp.813 (1992).
- 3 - Eckstein, J.N., Y. Bozonic, D.G. Schhom and J.S.Harris, *Appl. Phys. Lett.*, 57, pp.1049 (1990).
- 4 - Chern, C.S., J. Zhao, Y.Q. Li, P. Norris, B. Kear and B. Gallois, *Appl. Phys. Lett.*, 57, pp.721 (1990).
- 5 - Gross, M.E., M. Hong, S.H. Liou, P.K. Gallagher and J. Kwo, *Appl. Phys. Lett.*, 52, pp.160 (1988).
- 6 - Baxeiras, J., F. Carrie, F. Hosseini Teherani and A. Kreisler, *Journ. of the Less-Common Metals*, 164&165, pp.366 (1990).
- 7 - Lay, K.W. and G.L. Renlund, *J. Am. Ceram. Soc.*, 73, 5, 1208-13 (1990).
- 8 - Aselage, T. and K. Keefer, *J. Mater. Res.*, 3, 6, 1279-1291 (1988).