

PREPARACION DE CAPAS GRUESAS DE $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ POR EL MÉTODO DE SPRAY-PIRÓLISIS.

Mario Mora, Antonio Leyva, Esther Rubio, Iván Pupo, Diana López.
Centro de Estudios Aplicados al Desarrollo Nuclear.

RESUMEN

Se presenta la metodología para la obtención de capas superconductoras del tipo $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ depositadas sobre sustratos de $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ mediante la técnica de Spray-Pirólisis. La temperatura de transición de dichas capas es superior a la de ebullición del N_2 líquido y sus otros parámetros críticos son similares a los reportados por otros autores mediante la misma técnica.

ABSTRACT

The methodology for the preparation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconducting films on $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ substrates by Spray-Pyrolysis method is reported. The transition temperature of these films is superior than the boiling temperature of liquid N_2 and the other critical parameters are similar to those reported by other authors using the same technique.

INTRODUCCIÓN.

En los últimos años se han establecido una amplia variedad de técnicas para obtener capas superconductoras de altas temperaturas críticas (SCAT). Entre las más empleadas están el Magnetron Sputtering [1], la Ablación por Láser [2], la Deposición por Vapores Químicos [3] y la Evaporación Reactiva [4]. Estas técnicas son capaces de producir capas finas de alta calidad pero, por requerir de vacío y equipamiento complejo, resultan muy caras.

Sin embargo existen otros métodos que no emplean vacío y con los cuales se han obtenido capas superconductoras, por lo general gruesas, de gran importancia desde el punto de vista de las aplicaciones prácticas, entre las que se encuentran el Spray Plasma [5], el Screen Printing [6], la Electrodeposición [7] y la Spray Pirólisis [8,9].

Dentro de estas, la Spray Pirólisis (SP) se caracteriza por ser una técnica sencilla y barata, que permite depositar capas de diferentes grosores y buena uniformidad sobre superficies de variadas geometrías y tamaños. Además, si los sustratos empleados son monocristales

orientados adecuadamente, la capa obtenida quedará texturada.

Capas SCAT obtenidas mediante esta técnica se emplean en la fabricación de dispositivos para medir débiles campos magnéticos y en la construcción de pantallas magnéticas. Además se ha propuesto su uso en la fabricación de sensores continuos de líquidos criogénicos, circuitos impresos, etc.

EQUIPAMIENTO PARA LA SPRAY-PIRÓLISIS.

El dispositivo spray consiste en un recipiente de cristal donde se coloca la solución y dos capilares de ~ 0.3 mm colocados perpendicularmente entre sí, por donde fluyen en uno la solución y en el otro el gas portador para formar una fina y homogénea nube que se depositará sobre el sustrato.

Pueden emplearse diferentes gases portadores como el aire comprimido, O_2 , N_2 , Ar, etc, aunque los mejores resultados se obtienen empleando O_2 seco mantenido en un flujo de 4 - 5 l/min.

El sustrato se coloca en un horno para su calentamiento en el momento de la deposición y para la realización del pretratamiento térmico. En

el control de la temperatura se emplea un termopar de Hierro/Cobre-Níquel.

PREPARACIÓN DE LA SOLUCIÓN.

Para la obtención de las capas SCAT de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ se parte de los compuestos Y_2O_3 , BaCO_3 y CuO , los cuales se pesan de forma independiente y en cantidades tales que garanticen la relación estequiométrica Y:Ba:Cu = 1:2:3. Cada uno de estos productos se mezcla con HNO_3 y agua hasta su completa disolución. Las tres soluciones se unen en una sola solución que es colocada en un baño termostatado a 80°C y mantenida en agitación constante hasta ser llevada a sequedad.

La solución final del 1-2 % en peso de los nitratos mezclados se prepara adicionando agua desionizada ($c = 0.03$ moles/l de YBCO).

Las capas SCAT de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ dopadas con Ag se obtienen a partir de la solución anterior en la cual se disuelven cantidades de AgNO_3 hasta la concentración deseada [10].

TÉCNICA DE DEPOSICIÓN Y TRATAMIENTO TÉRMICO.

En calidad de sustratos se emplearon monocristales de $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ cortados en forma de láminas no orientadas.

Estos sustratos, con sus superficies pulidas y limpias son colocados en el horno a la temperatura de 350 ó 400°C y se realiza la atomización de la solución de forma que se obtenga sobre ellos una capa homogénea de color negro brillante. Después se eleva la temperatura del horno hasta los 800°C donde se mantiene por espacio de 5 minutos. A continuación se apaga el horno y se deja enfriar hasta que la temperatura alcance de nuevo los 350 ó 400°C , momento en que se procede a realizar una nueva deposición con el ulterior pretratamiento a los 800°C . Este ciclo se repite tantas veces como grosor de capa se desee obtener.

Para la sintetización de la fase superconductora se procede a un tratamiento térmico final que consiste en la colocación de la capa en un horno tubular donde la temperatura se eleva desde la ambiente hasta los 950°C . Alcanzada esta

temperatura se hace circular un flujo de O_2 de 1.5 a 2 l/min y se mantiene en estas condiciones por 10 minutos. Después se apaga el horno y manteniendo el O_2 se deja enfriar hasta la temperatura ambiente a una velocidad de aproximadamente de $2 - 3^\circ\text{C}/\text{min}$.

CARACTERIZACIÓN DE LAS CAPAS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS.

Las capas sintetizadas fueron sometidas a un análisis por difracción de rayos X (DRX) con el objetivo principal de encontrar los parámetros óptimos de tratamiento.

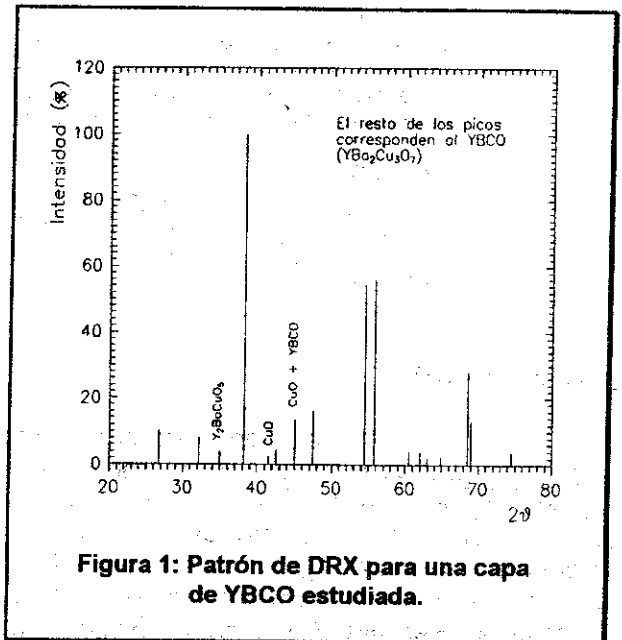


Figura 1: Patrón de DRX para una capa de YBCO estudiada.

Se demostró que estos parámetros son muy críticos y los mejores resultados se lograron cuando se aplicó la metodología explicada en el punto anterior. En la Figura 1 se muestra un patrón de DRX de una de las capas obtenidas mediante dicho método. Como se puede observar, la pureza física del YBCO es muy elevada y sólo aparecen rastros insignificantes de fases no superconductoras de Y_2BaCuO_5 y CuO . También se manifiesta el carácter policristalino de las capas sin texturación.

Mediante la microscopía óptica (MO) y la electrónica de barrido (MEB) se observó la presencia de abundantes poros y grietas en las capas que resultan muy perjudiciales pues redundan en la disminución de la J_c del material y en la ruptura de la circulación percolativa de las supercorrientes.

Algunos autores han propuesto controlar esta situación con la adición de AgNO_3 a la solución a neubilizar [10], pues la presencia de Ag contribuye a lograr una mayor cohesión intergranular, fortaleciendo los enlaces débiles y ayudando al crecimiento de los granos [10,11].

Fueron sintetizadas capas con valores de concentración de AgNO_3 en la solución de 0.02, 0.05, 0.1 y 0.2 mol/l (equivalente a 14, 30, 45 y 60 % en peso de Ag respectivamente), sin embargo, solamente las capas con concentraciones equivalentes al 14 y 30 % en peso de Ag resultaron superconductoras por encima de los 77 K. Para estas últimas el análisis por MEB mostró que el número y dimensiones de las grietas presentes disminuyó sensiblemente y el crecimiento de los granos fue mayor con respecto a las capas no dopadas.

Como consecuencia del dopaje, la resistividad de las capas también disminuyó. Esto se puede comprobar a través del análisis de las pendientes en las curvas de las características voltampéricas ($R \sim dV/dI$) que se muestran en la Figura 2. Se observa que las pendientes de las curvas V-I son más abruptas en las capas de YBCO sin dopar respecto a las capas de YBCO con Ag.

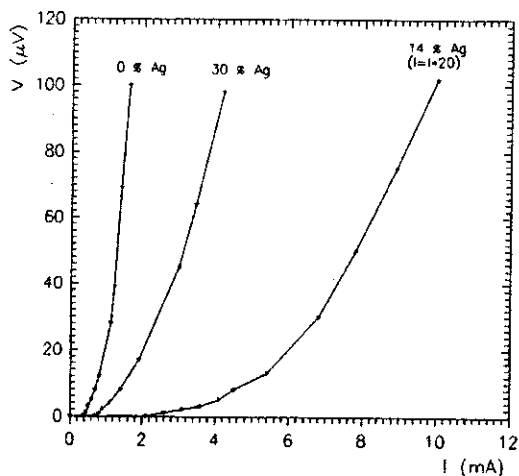


Figura 2: Características voltampéricas de capas YBCO.

También con la MO se midieron con buena exactitud los grosores de las capas que han oscilado entre 5 y 25 μm , en dependencia del número de deposiciones que se realicen.

Para el estudio de los parámetros T_c y J_c se empleó la metodología descrita en [12] realizando los contactos por evaporación térmica al vacío de Ag sobre la capa previamente enmascarada.

En la Figura 3 se muestra la curva de la dependencia de la resistencia óhmica de una de las capas con la temperatura. La T_c resultó de 89.4 K con una $\Delta T = 4$ K. Para todas las capas la T_c siempre estuvo entre los 85 y 91 K, siendo la ΔT de aproximadamente 4 K, valor que resulta ancho pero a la vez característico de todas las capas obtenidas por SP.

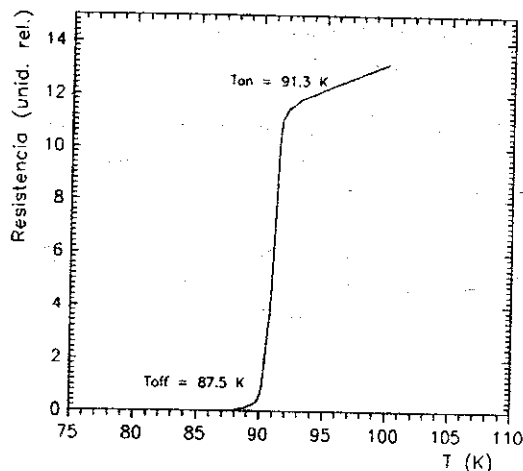


Figura 3: Dependencia de la resistencia eléctrica de la capa con la temperatura.

La J_c para las capas de YBCO sin Ag siempre ha sido de 1 ó 20 A/cm^2 . Sin embargo las pruebas realizadas empleando el AgNO_3 mostraron que estos valores se podían aumentar entre 30 ó 100 A/cm^2 dentro de ciertos límites de concentración del AgNO_3 (menor del 20 % en peso de Ag). Ver tabla 1.

Tabla 1. Resultados del empleo del AgNO_3 en la solución.

% de Ag	0 %	14 %	30 %
T_c	85	88	85
$\rho(300)$ [$\Omega \cdot \text{cm}$]	0.0415	0.0067	0.0132
$J_c(77)$ [$\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$]	12	95	36

CONCLUSIONES.

Se estableció una metodología confiable y repetitiva para la obtención de capas superconductoras de YBCO mediante la técnica de SP sobre sustratos de $ZrO_2(Y)$ no orientados.

Las propiedades superconductoras de las capas resultantes son buenas y comparables a las obtenidas por otros autores empleando esta misma técnica. La adición de pequeñas concentraciones de $AgNO_3$ a la solución a atomizar conlleva a un aumento de la J_c y la disminución de la resistividad de la capa con el consiguiente beneficio para la mayoría de las aplicaciones prácticas.

REFERENCIAS

Y. Emoto, T. Murakami, M. Suzuki and K. Moriwaki, *Jpn J. Appl. Phys.*, (1987), 26, L1248.

G. K. Wehner, Y. H. Kim and A. M. Goldman, *Appl Phys. Lett.*, (1988), 52, 1187.

H. Yamane, H. Masumoto, T. Hirai, H. Iwasaki, K. Watanabe, N. Kobayashi, Y. Muto and H. Kurosawa, *Appl. Phys. Lett.*, (1988), 53, 1548.

H. J. Chang, Y. Doshiba, Y. Watanabe, K. Shimizu, Y. Okamoto, R. Akihama and J. T. Song, *Cryogenics*, (1992), 32, No3, 279.

H. Miyazawa, K. Hotta, S. Watanabe, S. Miyake, H. Hirose and M. Murakawa, *Supercond. Sci. Technol.*, (1991), 4, 491.

P. H. Kobrin, J. F. DeNatabe, R. M. Housley, J. F. Flintoff and A. B. Hanker, *Advanced Ceramic Materials*, (1987), 2, No38, 430 Special issue.

R. N. Bhattachaya, P. A. Parilla and R. Noufi, *J. Electrochem. Soc.*, (1992), v139, No1.

M. Kawai, T. Kawai, H. Masuhira and M. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.*, (1987), 26, L1740.

H. Nojima, H. Shintaku, M. Ngata and S. Kataoka, *IEEE Trans. Electron Devices*, (1992), 39, No3, 576.

E. J. Cukauskas, L. H. Allen, H. S. Newman, R. L. Henry and P. K. Van Damme, *J. Appl. Phys.*, (1990), 67, No11, 6946.

L. W. Timothy, T. K. Toivo, H. C. Alta, M. K. Donald and H. Hsu, *J. Mater. Res.*, (1992), 7, No4, 827.

C. Cruz, A. Leyva, J. C. Suarez, B. Aragón y M. Mora, *Reporte CEAC-R 2/92*, (1992).