



Crecimiento epitaxial de capas superconductoras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ mediante la deposición de solución química

Jorge García¹, Angel Bustamante¹, Luis De Los Santos^{2,3,6}, J. C. González⁴, Lizbet León¹, Jesús Flores¹, Ana M. Osorio⁵ y J. Albino Aguiar⁶

¹Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, AP 14-0149, Lima 14, Perú

²Cavendish Laboratory, University of Cambridge, J.J. Thomson Av., Cambridge CB3 0HE, U.K.

³Tokyo Institute of Technology, 4259 Nagatsuta-cho, Yokohama 226-8503, Japan

⁴Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, CSIC, Universidad de Sevilla, Calle Américo Vespucio 49, Isla de la Cartuja, 41092 Sevilla, España

⁵Facultad de Química e Ingeniería Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Av. Venezuela s/n, Lima 1, Perú

⁶Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901, Recife, Brasil

Recibido 20 diciembre 2012 – Aceptado 15 marzo 2013

Estudiamos la temperatura óptima para favorecer el crecimiento epitaxial de capas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO) utilizando tres temperaturas de sinterizado de 820, 840 y 860°C, mediante el método de deposición de solución química sobre sustratos monocristalinos, SrTiO_3 [100]. La morfología superficial fue obtenida a través de imágenes ópticas, caracterizando cualitativamente la homogeneidad y la presencia de granos a lo largo del eje c . La difracción de rayos X confirma el crecimiento epitaxial preferencial (00 l) de los cristalitas del $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, obteniéndose una mayor intensidad de los perfiles (00 l) para la temperatura de 860°C. Las muestras resultaron superconductoras con temperatura crítica de 90 K, para los tres casos.

Palabras claves: Capa delgada de YBCO, sustrato monocristalino de SrTiO_3 , crecimiento epitaxial de capas superconductoras.

Epitaxial growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ superconducting layers by chemical solution deposition

We studied the optimum temperature to favor the epitaxial growth of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ layers using three sintering temperatures of 820, 840 and 860°C, by the chemical solution deposition method in SrTiO_3 [100] monocrystalline substrates. Surface morphology was obtained by optical imaging, which qualitatively characterizes the homogeneity and the grain presence along the c -axis. The X-ray diffraction confirms the preferential epitaxial growth (00 l) of the $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ crystals, resulting in a higher intensity of the profiles (00 l) for the temperature of 860°C. The samples shown superconducting behaviour at critical temperature of 90 K, for the three cases.

Keywords: YBCO thin layer, SrTiO_3 monocrystalline substrate, epitaxial growth of superconducting layers.

Hasta la fecha se ha realizado una gran cantidad de investigación, tanto teórica como experimental de películas delgadas superconductoras de alta temperatura crítica de transición (SAT), cuya síntesis requiere un crecimiento epitaxial [1,2]. El término epitaxia (del griego epi, sobre, taxis, orden) apareció hace aproximadamente 50 años y se refiere al crecimiento orientado de una película sobre un sustrato, o con una orientación

cristalográfica determinada, que puede ser del mismo material que el sustrato (homoepitaxia) o bien de un material diferente (heteroepitaxia). El YBCO es uno de los SATs más estudiados en forma de capa delgada [3-5]. La temperatura crítica superconductora, T_c , de este compuesto es de 90 K, la superconductividad en este material se relaciona con la presencia de planos de CuO_2 en su celda unitaria, figura 1, mientras que los

portadores superconductores son pares de huecos [5, 6].

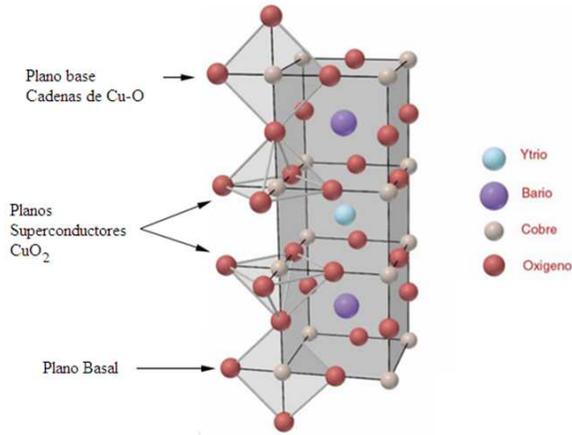


Figura 1: Celda unidad de la estructura de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$

Durante las dos décadas pasadas, ha existido un gran interés en desarrollar capas superconductoras de YBCO para fabricar cintas superconductoras de segunda generación [7], donde las capas epitaxiales de YBCO transportan altas densidades de corriente eléctrica del orden de 10^6 A/cm^2 a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) en campo magnético nulo. Además se ha reportado que ciertas características intrínsecas como la formación de los planos CuO_2 que originan las propiedades superconductoras y la temperatura crítica superconductora dependen del material utilizado como sustrato [8]. Por otro lado, para que el crecimiento epitaxial sea posible, la red cristalina del compuesto YBCO que se deposita y la red del sustrato deben tener poca diferencia entre las distancias interatómicas, esto es, debe existir un *matching* en la epitaxia de “cubo sobre cubo” o $[100]_{\text{capa}} \parallel [100]_{\text{sustrato}}$ ($a_{\text{subs}} \sim 3.9 \text{ \AA}$, $a_{\text{YBCO}} \sim 3.8 \text{ \AA}$). Por ejemplo si el sustrato tiene constante de red diferente que la del YBCO, entonces no se logra el crecimiento epitaxial, se observa una baja presencia de granos en el eje c y por ende las propiedades anisotrópicas de la densidad de corriente crítica, la susceptibilidad magnética y la magnetización difieren excesivamente de las del YBCO epitaxial.

Los métodos de síntesis de las capas de YBCO pueden ser clasificados en dos categorías: *in-situ* y *ex-situ*. Los métodos *in-situ* están relacionados con la cristalización del óxido durante su deposición [9, 10], mientras en los métodos *ex-situ*, la nucleación y crecimiento de los óxidos toma lugar durante los tratamientos térmicos posteriores a la deposición [11, 12]. La deposición de solución química, DSQ, para el crecimiento epitaxial de las capas de YBCO desde una solución precursora, es una técnica que no requiere de costosos equipos, tales como el de alto vacío, irradiación o *sputtering*. Además,

la DSQ permite obtener capas homogéneas con buena estequiometría de cationes y aniones, pues la reacción de los precursores del YBCO se realiza a escala atómica logrando una razón de cationes Y:Ba:Cu en la proporción 1:2:3. En esta técnica, la solución precursora se deposita sobre un monocristal, capa tapón o plantilla la cual le transfiere su textura para su posterior transformación en un óxido cerámico superconductor mediante los tratamientos térmicos en atmósfera oxidante. En el presente trabajo presentamos el crecimiento de capas superconductoras de YBCO mediante la técnica DSQ sobre los sustratos de SrTiO_3 con orientación [100] y mostramos un estudio sistemático sobre la temperatura óptima que favorece el crecimiento epitaxial de capas de YBCO.

Detalle experimental

Las capas de YBCO fueron obtenidas por DSQ. El proceso de fabricación se muestra esquemáticamente en la Figura 2. Para la preparación de la solución se utilizaron acetatos de ytrio, bario y cobre precipitados en ácido oxálico $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Para una solución conteniendo 1 g de YBCO se utilizaron 0.8991 g de acetato de cobre $\text{Cu}(\text{COOCH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0.5075 g de acetato de itrio $\text{Y}(\text{COOCH}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 0.7668 g de acetato de bario $\text{Ba}(\text{COOCH}_3)_2$. Los acetatos se mezclaron y disolvieron en una solución de alcohol etanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ y agua destilada. Una vez disueltos se decantaron por doce horas en la solución de ácido oxálico con etanol sometido a un agitador magnético a 250 rpm. El precursor fue obtenido mediante sol-gel [13–16]. Inmediata y cuidadosamente se depositó por goteo, con la ayuda de una pipeta Fisher, sobre los sustratos de SrTiO_3 [100], se recubrió completamente la superficie del sustrato con una gota del precursor, luego se dejó secar la solución a temperatura ambiente. Este proceso se repitió seis veces.

El proceso de crecimiento epitaxial de las capas depositadas se efectuó mediante tratamiento térmico *ex-situ*, para esto las muestras fueron introducidas en un horno tubular (LENTON LTF-PTF Modelo 16/610) para la calcinación y sinterización. Los parámetros más importantes durante esta etapa fueron la temperatura de crecimiento (T_{crec}), el tiempo de sinterización (t_{dwell}), las velocidades de calentamiento y enfriamiento, el flujo y la composición del gas oxígeno. La calcinación se realizó por 36 horas sin flujo de oxígeno seguido de la sinterización también por 36 horas en una atmósfera de oxígeno cuidadosamente controlado, esto permite mantener la estequiometría del oxígeno invariante. La velocidad de ascenso de la temperatura fue de $1 \text{ }^\circ\text{C/min}$ hasta alcanzar 820, 840 o $860 \text{ }^\circ\text{C}$. Estas temperaturas fueron mantenidas constantes por 12 horas, para luego ser enfriadas a una velocidad de $1.4 \text{ }^\circ\text{C/min}$;

esto último es importante para evitar que la estructura cristalina se altere durante el enfriamiento para lograr el crecimiento epitaxial y obtener los granos orientados en el eje c .



Figura 2: Diagrama de las etapas para el crecimiento de las capas superconductoras. Se resume tres etapas, preparación del precursor, DSQ sobre el sustrato mediante goteo y el tratamiento térmico para el crecimiento epitaxial *ex-situ*.

Las imágenes de la morfología superficial de las muestras fueron obtenidas a través de un microscopio óptico NIKON ME600L. La cristalización y la epitaxia de la fase YBCO fue estudiada mediante difracción de rayos X (DRX). Los datos se obtuvieron de 10° a 80° (con un paso de 0.1°) usando un difractómetro universal de muestras de la firma Bruker, con D8 focales, usando la radiación $K\alpha_1$ del Cu (1.5406 \AA) y en la geometría Bragg-Brentano. Posteriormente se realizaron las medidas de susceptibilidad magnética en un magnetómetro MPMS que contiene un sensor SQUID de la firma Quantum Design, esto a fin de poder determinar las respectivas temperaturas críticas mediante la detección del apantallamiento de campo y el efecto Meissner, en los modos *Zero Field Cooling* (ZFC) y *Field Cooling* (FC), respectivamente.

Análisis de los resultados

La Figura 3 muestra la morfología superficial de las muestras luego de ser sometidas a las temperaturas de 820 , 840 y 860°C . La caracterización cualitativa revela una superficie no homogénea con grietas típicas de las cerámicas sometidas a grandes esfuerzos, y el crecimiento de capas de YBCO, con la presencia de granos orientados en el eje c . En la imagen correspondiente a

la muestra tratada térmicamente a 820°C , se observa un recubrimiento defectuoso formado por un aglomerado de granos. La capa no es uniforme pues no se logra cubrir satisfactoriamente la superficie del sustrato. Además se observa un grupo de seis manchas brillantes, las cuales son producidas, probablemente, por las reflexiones de la luz en cúmulos de granos esparcidos sobre la superficie. En la muestra tratada térmicamente a 840°C , se observa la superficie formada por aglomerados de granos que cubre mejor la superficie del sustrato, esto indica que las inhomogeneidades en la superficie han disminuido. Se observan también una disminución de las manchas brillantes. Mientras que en la muestra tratada a 860°C , la superficie presenta un aglomerado de granos que cubre mucho mejor la superficie del sustrato, en comparación con los casos anteriores, lo que nos indica una superficie mucho más homogénea, y las manchas brillantes desaparecen.

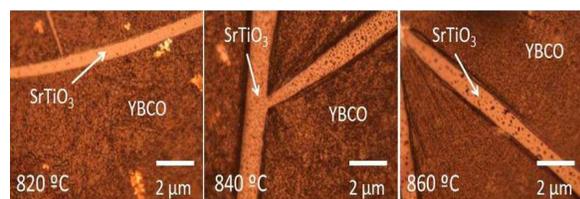


Figura 3: Imágenes ópticas de las capas delgadas de YBCO sobre los sustratos de SrTiO_3 [100] con aumento 100X.

Estas imágenes indican que la homogeneidad de la superficie mejora con el aumento de la temperatura durante el proceso de sinterización. Para lograr que las capas de YBCO recubran completamente el sustrato con superficies homogéneas y sin grietas se debe evitar las tensiones superficiales. Esto podría lograrse utilizando un dispersante o surfactante durante la deposición, sin embargo el uso de estos compuestos podría afectar las propiedades superconductoras de la capa. Dicho trabajo está en proceso de análisis.

La Figura 4 muestra los difractogramas de rayos X a escala semi-logarítmica de las muestras con respecto a la temperatura de sinterización. A 820°C , se aprecia claramente los picos del sustrato SrTiO_3 (PDF2 84-0443) (100), (200) y (300). También son claramente apreciables los picos en las direcciones (002), (003), (004), (005), (006), (007) correspondientes al YBCO (PDF2 84-1756), indicando el crecimiento epitaxial de este compuesto con dirección preferencial (00 l). El grado de epitaxia fc fue calculado según la fórmula $I^{005}/I^{200} = fc \times I_{\text{stand}}^{005}/(1 - fc) \times I_{\text{stand}}^{200}$, la cual dio para esta temperatura un $fc = 0.02$, indicando un pobre crecimiento epitaxial. Se observa además picos adicionales en los ángulos 40.7° y 45.5° pertenecientes a la fase Y_2BaCuO_5 (fase verde, PDF2 78-1719) [17], que se resumen en la Tabla 1. En el ángulo 20.5° se observa restos del precur-

sor correspondiente al Y_2O_3 (PDF2 65-3178) indicado en la leyenda de la Figura 4.

Para la muestra sinterizada a $840^\circ C$, se obtuvo un grado de epitaxia $fc = 0.61$, indicando un mejor crecimiento epitaxial. Para esta temperatura se observa la presencia de los picos correspondientes al YBCO, en las direcciones (002), (003), (004), (005), (006), (007), y en pequeñas intensidades los picos correspondientes al Y_2BaCuO_5 , en los ángulos 40.7° y 45.5° . Se observa además, el crecimiento de la fase $BaCuO_2$ (PDF2 70-0441), y la presencia del precursor Y_2O_3 . A $860^\circ C$ se observa muy claramente que los picos del YBCO en

(002), (003), (004), (005), (006) y (007) aumentan en intensidad, indicando que la mayor parte de la capa está crecida con una dirección preferencial, con un grado de epitaxia $fc = 0.64$. Por tanto se ha logrado una buena cristalización del YBCO coexistiendo con las fases secundarias, Cu_2BaO_2 (PDF2 42-0414) e Y_2BaCuO_5 , y la presencia del precursor Y_2O_3 , los cuales fueron formados probablemente por inhomogeneidades locales en la mezcla del precursor de partida, mala sedimentación, o bien por tratarse de fases intermedias en la reacción de formación del YBCO.

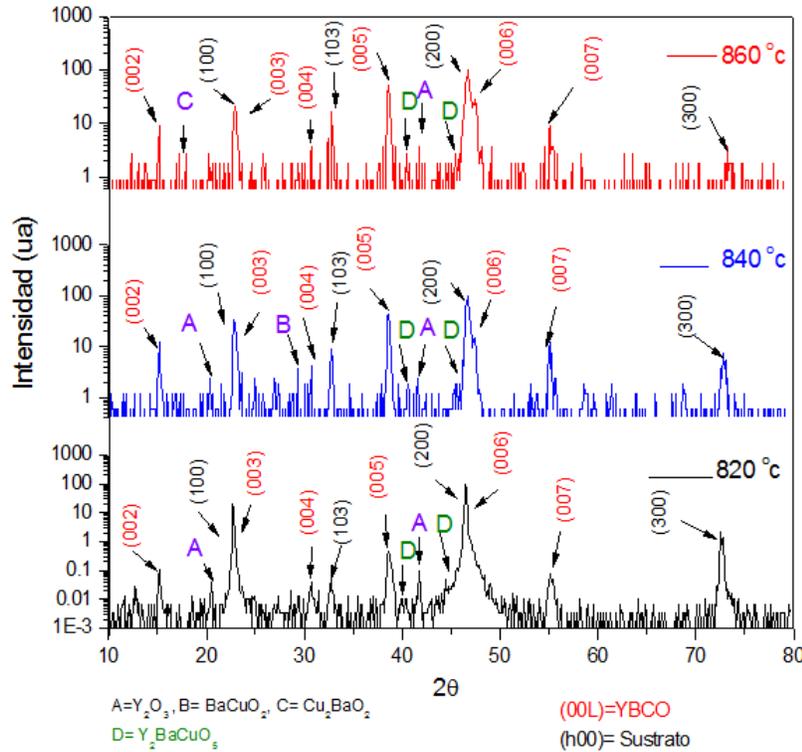


Figura 4: Se muestra el espectro de DRX de las capas delgadas de YBCO sinterizadas a 820, 840 y $860^\circ C$.

Temp. de sinterización	Fases secundarias	fc
$820^\circ C$	Y_2BaCuO_5	0.02
$840^\circ C$	Y_2BaCuO_5 , $BaCuO_2$	0.61
$860^\circ C$	Y_2BaCuO_5 , Cu_2BaO_2	0.64

Tabla 1: Las fases secundarias y los valores de grado de epitaxia fc obtenidos a diferentes temperaturas de sinterización.

La Figura 5 muestra la variación de la señal de susceptibilidad magnética con respecto a la temperatura de las muestras tratadas térmicamente a 820, 840 y $860^\circ C$. En todos los casos se observa un comportamiento diamagnético debajo de los 90 K, siendo esta la temperatu-

ra crítica de transición superconductor $T_{C(Onset)}$. Sin embargo, las curvas difieren significativamente dependiendo de la temperatura de sinterización. A $820^\circ C$ se observa débil intensidad en las señales diamagnéticas a ZFC y FC, debido a que recién empieza el crecimiento

epitaxial de los granos orientados en el eje c , tal como se observa en el grado de epitaxia fc mostrado en la Tabla 1. Las señales ZFC y FC mejoran cuando la muestra es tratada térmicamente a 840°C, pues a esta temperatura el crecimiento epitaxial de los granos a lo largo del eje c mejora significativamente. Como la susceptibilidad es medida en todo el volumen de la muestra, se

debe tener en cuenta también a las otras fases secundarias detectadas por la DRX. Sin embargo, estas fases no son superconductoras por lo que no contribuyen significativamente a la señal diamagnética, salvo la fase de BaCuO_2 que decrece la señal diamagnética. Además, deben existir muchos cristalitas que aún se encuentran orientados al azar sobre el sustrato SrTiO_3 .

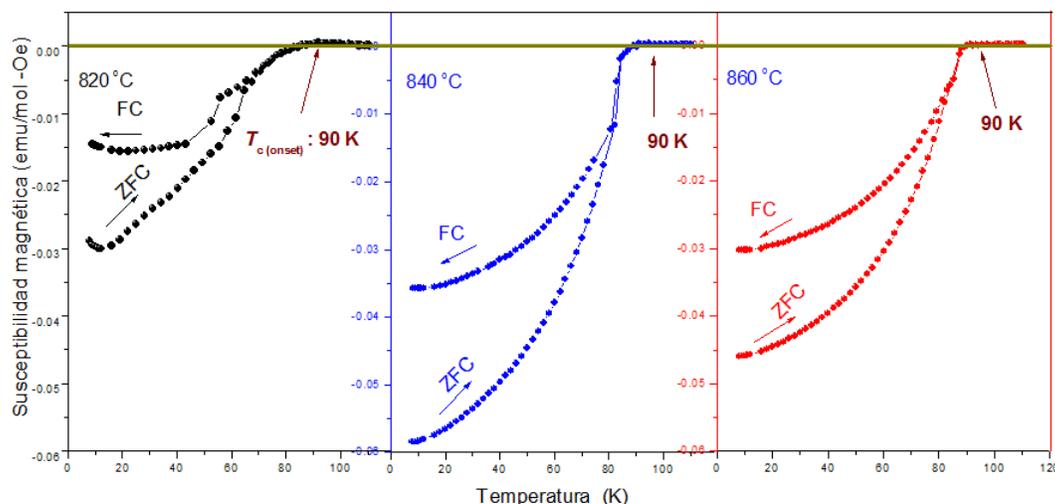


Figura 5: Susceptibilidad magnética en procesos *Zero Field Cooling* (ZFC) y *Field Cooling* (FC) para capas delgadas de YBCO en sustratos SrTiO_3 , con un campo externo de 300 Oe, obtenidas luego de ser sinterizadas a 820, 840 y 860 °C

Por otro lado, en el caso de la muestra tratada térmicamente a 860°C, se observa una gran mejoría de las señales ZFC y FC, debido a que, a esta temperatura de sinterización, el YBCO es la fase dominante en la película y la temperatura el crecimiento epitaxial de los granos orientados en el eje c es el más alto que en los casos anteriores, corroborado del grado de epitaxia fc . Es decir, de las medidas de susceptibilidad obtenidas a ZFC y FC bajo un campo magnético externo de 300 Oe, se puede afirmar que se formó la fase superconductor del YBCO a las tres temperaturas de sinterización. Sin embargo, conforme se aumenta esta temperatura de sinterización, se mejora la calidad de la epitaxia, y por ende la señal diamagnética superconductor. Luego, la temperatura óptima para la sinterización de una capa delgada de YBCO, crecida bajo las condiciones descritas en este trabajo, es de 860°C. Aún es necesaria la optimización del proceso de deposición de las capas de YBCO para obtener las señales diamagnéticas con un ancho de transición superconductor menor a 1 K, como se muestra en la figura 5 de la referencia [18], pues los resultados muestran un crecimiento de los granos con una textura uniaxial siendo necesaria una textura biaxial para obtener densidades de corriente eléctrica del orden de los 10^6 A/cm², tipo de crecimiento que

está siendo llevado a cabo actualmente en nuestros laboratorios.

Conclusiones

Se logró el crecimiento epitaxial de capas delgadas superconductoras de YBCO sobre los sustratos SrTiO_3 mediante deposición de solución química y sinterización *ex-situ* a 820, 840 y 860°C. A 860°C, se obtiene una superficie más homogénea debido a que el crecimiento epitaxial de los granos orientados en el eje c es el más alto en comparación con los otros casos. A las temperaturas de sinterización de 820°C y 840°C se obtiene el YBCO coexistiendo con las fases secundarias de BaCuO_2 , Cu_2BaO_2 e Y_2BaCuO_5 (fase verde). Mientras que, para la muestra sinterizada a 860°C, el grado de epitaxia fc es más alto y presenta picos de difracción del YBCO más intensas por lo que la muestra está constituida en su mayor parte por dicha fase superconductor. Las gráficas de la susceptibilidad magnética versus temperatura mejoran conforme a la temperatura de sinterización. Por lo tanto, la temperatura de sinterización más óptima para el crecimiento epitaxial de capas delgadas de YBCO sobre sustratos de SrTiO_3 , siguiendo el procedimiento descrito en este trabajo, está

en el orden de 860°C.

Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado en parte por el Vicerrectorado de Investigación de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos mediante el programa de subvención a la investigación Con-Con (Proyectos 111301071 y 090701011), correspondiente al año 2011. El trabajo en Cambridge ha sido financiado por el Programa AL-

BAN de la Unión Europea (No. E06D101257PE) y el *Cambridge Overseas Trust*. El trabajo en Brasil es financiado por el Programa Nacional de Pos-Doctorado CAPES-PNPD/2011. El trabajo en Japón ha sido financiado por la Sociedad Japonesa para la Promoción de la Ciencia (JSPS No. P12030). Finalmente, J.C. González agradece al CSIC (España) por su contrato JAE-Doc (2009-2012) en el Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Universidad de Sevilla.

Referencias

- [1] G. Desgardin, I. Monot y B. Raveau, *Supercond. Sci. Technol.* **12**, R115 (1999).
- [2] E. K. Hollmann, O. G. Vendik, A. G. Zaitsev y B.T. Melekh, *Supercond. Sci. Technol.* **7**, 609 (1994).
- [3] J. L. Mayo, *Superconductivity: The Threshold of a New Technology*, TAB Books, Inc., Blue Ridge Summit, Pasadena (1989).
- [4] W. A. Harrison, *Phys. Rev. B* **38**(1) 270 (1988).
- [5] A. Guinier, *X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies*, Dover Publications, New York (1994).
- [6] N. W. Aschcroft y N. D. Mermin, *Solid State Physics*, HRW International Editors, Hong Kong (1987).
- [7] *High performance YBCO-coated superconductors wires*, MRS Bulletin **29** N° 8 (2004).
- [8] S. U. K. Nair, P. R. S. Warriary J. Koshy; *Bull. Mater. Sci.* **25**, 95, (2002).
- [9] D. P. Norton; *Annu. Rev. Sci. Matter.* **28**, 229 (1998).
- [10] R. Wondenweber, *Supercond. Sci. Technol.* **12** (1998).
- [11] K. Yamagiwa, T. Araki, Y. Takahashi, H. Hiei, S. B. Kim, K. Matsumoto, J. Shibata, T. Hirayama, H. Ikuta, U. Mizutani y I. Hirabayashi; *J. Cryst. Growth* **229**, 353 (2001).
- [12] O. Castaño, A. Cavallaro, A. Palau, J. C. Gonzalez, M. Rossell, T. Puig, F. Sandiumenge, N. Messtres, S. Pinol, A. Pomar y X. Obradors; *Supercond. Sci. Technol.* **16**, 45 (2003).
- [13] John D. Wright y Nico A. J. M. Sommerdijk; *Sol-Gel Materials: Chemistry and Applications*, pp. 97-106, Ed. Taylor y Francis Books Ltd., Londres (2003).
- [14] C. J. Brinker y G. W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, pp. 60-70, Ed. Academic Press, Londres (1990).
- [15] Alain C. Pierre, *Introduction to Sol-Gel processing*, pp. 124-129, Ed. Kluwer Academic Publishers, Norwell (1998).
- [16] A. Bustamante, A. Osorio y colaboradores; *Rev. Quím. Ing. Quím.* **7**, 3 (2004).
- [17] Melchor Llosa de Martini; Caracterización e importancia del compuesto Y_2BaCuO_5 (Y_{211}) – Fase verde; Tesis de licenciatura en Física; Universidad Nacional Mayor de san Marcos, Facultad de Ciencias Físicas (2004).
- [18] J. C. González, A. Osorio y A. Bustamante; *Rev. Inv. Fis.* **12**, 6 (2009).