

## Análisis de la textura fuera-del-plano en capas superconductoras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$

H. Sanchez<sup>1</sup>, A. Bustamante D.<sup>1</sup>, A. Osorio<sup>2</sup>, L. De Los Santos V.<sup>3</sup>, J. C. González<sup>1</sup>, C.H.W. Barnes<sup>3</sup>

(Recibido: 28/11/2014 / Aceptado: 25/01/2015)

### RESUMEN

En el presente trabajo estudiamos la textura de capas superconductoras de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  a través de la difracción de rayos-X. Las capas fueron crecidas sobre el sustrato monocristalino  $\text{SrTiO}_3$  (100) mediante la deposición de solución química. Posteriormente se sometió la muestra a tratamientos térmicos en una atmósfera oxidante. Una caracterización mediante difracción de rayos-X revela la presencia de reflexiones (00l) para la fase de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  con una fracción de granos superconductores orientados eje-c del 70%. Mediciones de la Rocking Curves permiten observar 3 regiones texturizadas fuera del plano del sustrato, con valores de FWHM  $0.35^\circ$ ;  $0.83^\circ$  y  $1.0^\circ$ .

**Palabras clave:** Método sol-gel, rocking curves, capas texturizadas de YBCO.

### Out-of-plane texture analysis of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ superconductor films

### ABSTRACT

In this work we study the epitaxial growth of an  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  coating by X-ray diffraction. The coating is grown on  $\text{SrTiO}_3$  (100) substrate by chemical solution deposition. Subsequently the sample was crystallized by annealing on  $\text{O}_2$  atmosphere. The characterization using X-ray diffraction technique shows the presence of reflections (00l) for the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  phase with a grain's fraction value at 70%. The Rocking Curves measurements allow us to observe three regions with out-of-plane texture; the obtained values are  $0.35^\circ$ ,  $0.83^\circ$  and  $1.0^\circ$  of FWHM.

**Keywords:** sol-gel Method, rocking curves, YBCO textured films.

1. Laboratorio de Cerámicos y Nanomateriales, Fac. de Ciencias Físicas-UNMSM, henrysanchez45@gmail.com

2. Grupo Sol Gel, FQIQ – UNMSM, aosorioana@yahoo.com

3. Cavendish Laboratory, Department of Physics, University of Cambridge, luis\_d\_v@hotmail.com

## I. INTRODUCCIÓN

La importancia de las propiedades de transporte eléctrico en materiales superconductores, ha llevado a una extensa investigación experimental y al desarrollo de capas altamente texturadas de YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> (YBCO) sobre una variedad de sustratos [1-4]. Debido a la anisotropía del YBCO es necesario utilizar capas epitaxiales de YBCO con una textura biaxial (es decir con buena textura fuera-del-plano y en-el-plano) para transportar densidades de corriente crítica del orden de 10<sup>6</sup> A/cm<sup>2</sup> a la temperatura de 77K<sup>[2]</sup> Para este propósito se ha recurrido a una gran variedad de técnicas de deposición, destacando por su bajo costo los métodos químicos. Esta ruta de deposición permite pensar en el desarrollo de cables superconductores para aplicaciones industriales a gran escala. En este sentido la necesidad de fabricar capas superconductoras con una buena epitaxia fuera-del-plano resulta muy relevante si se desea una aplicación industrial, siendo el grado de textura de las capas y el orden de los cristalitas superconductores un aspecto fundamental en la investigación actual, donde se desea crecer los granos con su eje-c perpendicular al plano del sustrato, como se muestra en la figura 1.

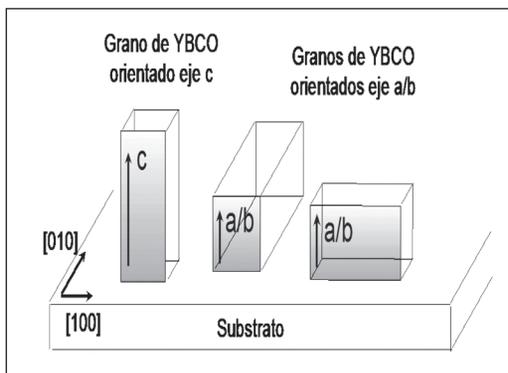


Figura 1. Consideración que una capa consiste solamente de granos superconductores orientados según el eje c y según el eje a sobre el sustrato.

La textura en capas es el ordenamiento de los cristalitas con respecto a una dirección de crecimiento determinada, llamada eje de textura. Se tiene la textura uniaxial y biaxial, dependiendo del predominio de una o dos direcciones de ordenamiento de los granos

superconductores, respectivamente. La cuantificación o el grado de textura en capas se realiza comúnmente mediante diversas técnicas experimentales, principalmente: difracción de rayos-X ( $\omega$ -scan y figura de polos ( $\phi$  y  $\psi$ -scans)), y otras como: espectroscopía raman, técnicas ópticas, TEM, SEM, etc. Mayormente, el grado de textura fuera-del-plano es posible cuantificarlo a través de una medida de  $\theta$ -2 $\theta$  y  $\omega$ -scan, mientras una medida del grado de textura en-el-plano se puede lograr por medio de una medida de la figura de polos o un  $\Phi$ -scan.

En la figura 2 son mostrados los 4 ángulos representativos en un goniómetro de un difractómetro de cuatro círculos para las medidas de epitaxia ( $\theta$ -2 $\theta$ ,  $\omega$ -scan y figura de polos). En el presente trabajo hacemos uso de la difracción de rayos-X para cuantificar la textura fuera-del-plano, realizando mediciones de  $\theta$ -2 $\theta$  y  $\omega$ -scan (figura 3), la última denominada Rocking Curve; esta técnica nos proporciona una distribución estadística de las desviaciones de los cristalitas fuera-del-plano respecto a la dirección normal al plano del sustrato, como se muestra en la figura 4.

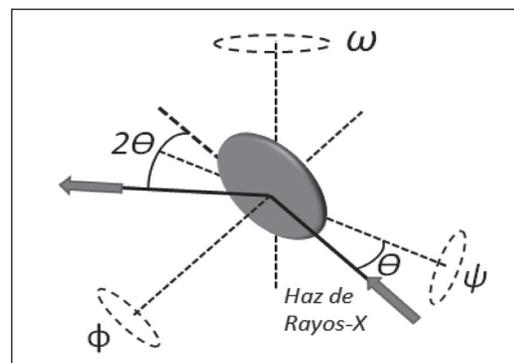


Figura 2. Los 4 ángulos característicos del Goniómetro de una difractómetro de 4 círculos.

El cerámico superconductor YBCO es un compuesto multicationico, puede ser preparado mediante el método Sol-Gel<sup>[5,6]</sup>. En esta técnica de preparación, la reacción de los precursores de YBCO se realiza a escala atómica, lográndose una proporción de los cationes Y:Ba:Cu de 1:2:3, obteniéndose así una buena estequiometría de cationes y aniones.

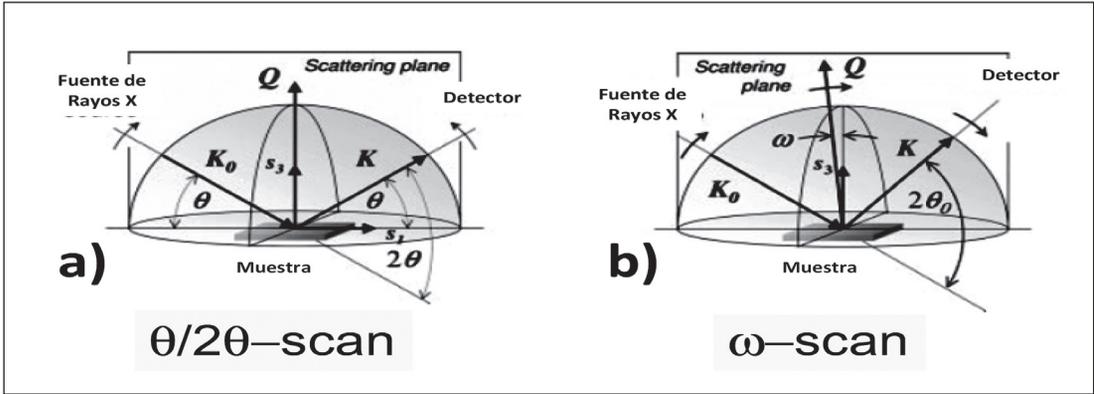


Figura 3. a) medida de  $\theta$ - $2\theta$ -scan, donde los ángulos  $\Phi$  y  $\Psi$  se mantienen constantes, b) medida de  $\omega$ -scan, donde los ángulos  $\Phi$ ,  $\Psi$  y  $2\theta_0$  se mantienen constantes.

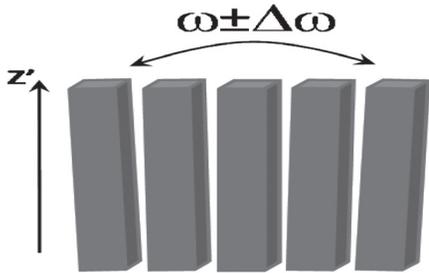


Figura 4. La rocking curve es una medida del grado de inclinación de los granos con respecto a la normal del sustrato ( $z'$ ).

En trabajos anteriores<sup>[3,4]</sup> hemos reportado el crecimiento de capas superconductoras de YBCO utilizando la técnica de deposición de solución química (DSQ) y la ruta sol-gel. En el presente trabajo se procede a la fabricación de capas texturadas de YBCO crecidas sobre el sustrato monocristalino de  $\text{SrTiO}_3$  utilizando la técnica de DSQ y una

re-oxigenación durante el proceso de sintetizado. Se estudia el grado de textura fuera-del-plano de la capa de YBCO obtenida mediante  $\theta$ - $2\theta$  y  $\omega$ -scan (Roking Curve).

## II. PARTE EXPERIMENTAL

En este trabajo la síntesis de capas superconductoras de YBCO se realizó mediante DSQ y tratamientos térmicos. El esquema de la fabricación es mostrado en la figura 5.

Para una solución conteniendo 1,5g de YBCO se utilizó 1,3487g de acetato de Cu; 0,7613 g de acetato de Y y 1,1502 g de acetato de Ba. Los acetatos se mezclaron y disolvieron completamente en una solución de alcohol Etanol y ácido oxálico en proporción 1:1. Posteriormente la solución obtenida decantó 12 horas en una matriz de ácido oxálico y etanol, sometido a un agitador

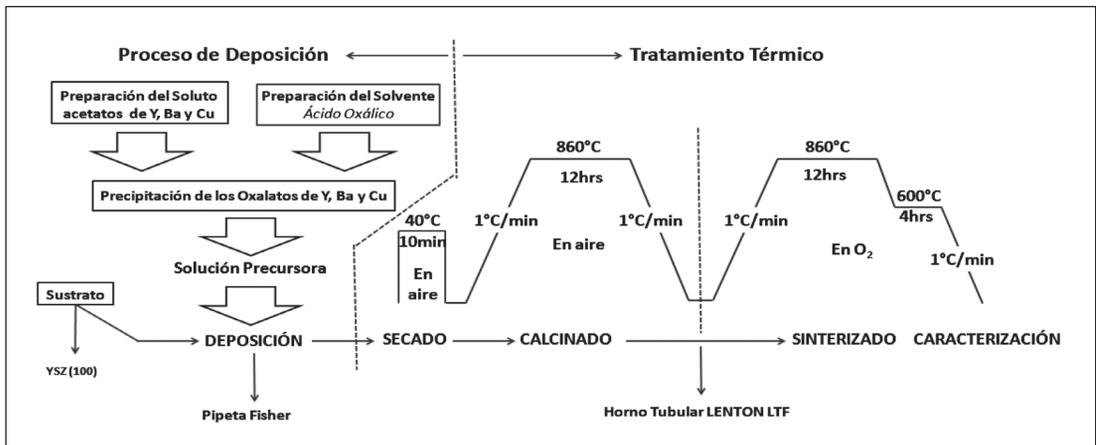


Figura 5. Esquema de la fabricación de capas texturizadas de YBCO mediante ruta sol-gel, DSQ y tratamiento térmico.

magnético a 250 rpm, asegurando así la correcta homogeneidad en la mezcla de los oxalatos formados. El producto resultante es una solución precursora compuesta por oxalatos de Y, Ba y Cu en fase coloidal dentro de una matriz de ácido oxálico. Dichos oxalatos son seguidamente depositados sobre un sustrato de titanato de estroncio ( $\text{SrTiO}_3$ ) con dirección (100) mediante DSQ directa utilizando una pipeta Fisher. Se recubrió completamente el sustrato 1 con gota de la solución precursora para posteriormente colocar la muestra en una estufa a  $40^\circ\text{C}$ , con la finalidad de eliminar elementos volátiles propios de la solución. Este proceso se repitió 7 veces.

La cristalización y crecimiento texturizado de las capas se realizó mediante tratamiento térmico *ex situ* mostrado en la figura 5, utilizando un horno tubular LENTON LTF-PTF. La película fue calcinada y sinterizada a  $860^\circ\text{C}$  en atmósfera oxidante durante 12 h y posteriormente re-oxigenada a  $600^\circ\text{C}$  durante 4h.

El producto resultante fue caracterizado mediante la técnica de difracción de rayos-X (DRX) y microscopía óptica a fin de identificar las fases presentes en la muestra y observar la morfología superficial de la película, respectivamente. Se usó el difrac-

tómetro Bruker AXS Modelo D8 FOCUS en geometría  $\Theta$ - $2\Theta$  con un paso de  $0,04^\circ$  ( $\Delta\Theta$ ) y tiempo de paso 3 segundos en el intervalo  $8^\circ$ - $80^\circ$  ( $2\Theta$ ). El análisis de la textura mediante *Rocking Curves* se realizó alrededor de la reflexión (005)  $2\Theta = 38,52^\circ$  con un paso de  $0,02^\circ$  ( $\omega$ ) y tiempo de paso 6 segundos en un intervalo  $15^\circ$ - $23^\circ$  ( $\omega$ ). Las imágenes ópticas fueron obtenidas mediante el microscopio óptico NIKON ME600L con aumento 5X, 50X y 100X.

### III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 6, muestra el patrón de difracción de rayos-X de la película YBCO preparada a  $860^\circ\text{C}$ . Se observa principalmente los picos intensos del YBCO en la dirección (00l), lo que denota un crecimiento preferencial de los cristalitas a lo largo del eje-c. Se aprecian además los picos (100), (200) y (300) pertenecientes al sustrato. Adicionalmente se observa la presencia de picos en menor intensidad propios de las fases secundarias de,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  (PDF 79-343) e  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  (PDF 79-1595) así como de las fases espurias de  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ <sup>[7]</sup> o fase verde  $\text{Y}_{211}$  (PDF 78-1719<sup>[8]</sup>) y de  $\text{CuO}$  (PDF 3-867). Además se muestra la presencia de un pico fuertemente intenso de óxido de Cobre ( $\text{CuO}$ ) en  $2\theta \sim 35,56^\circ$ , debido a restos del precursor durante la síntesis.

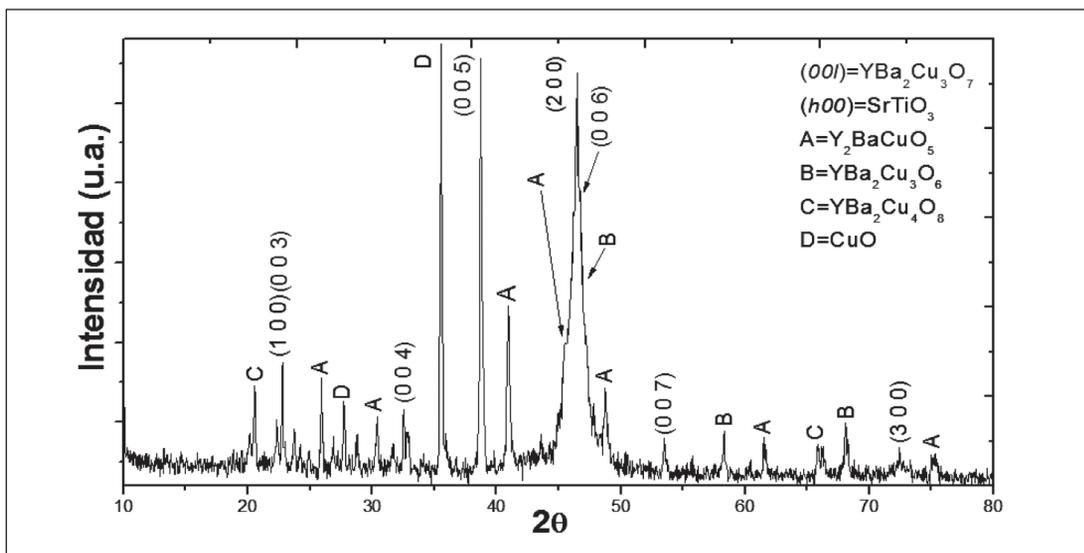


Figura 6. Patrón DRX de las capas superconductoras texturadas de YBCO.

La fracción de granos orientados eje-c ( $f_c$ ) de la fase superconductora<sup>[9]</sup> en la figura 6 puede ser calculado mediante la ecuación 1, la cual relaciona las intensidades de los picos (005) y (200) en nuestra muestra texturada con respecto a intensidades nominales de los perfiles del YBCO en polvo (PDF 40-159); obteniéndose así un valor  $f_c = 0,68$ . Es decir, cerca del 70% de los granos superconductores están orientados con su

eje-c perpendicular al plano del sustrato. Obteniéndose así una buena textura fuera-del-plano (uniaxial) de la capa producida a 860°C. Por tanto, será necesario hallar la ventana de crecimiento adecuada en el proceso térmico para encontrar valores de  $f_c$  cercanos al 100%.

$$\frac{I^{005}}{I^{200}} = \frac{f_c \cdot I_{stand}^{005}}{(1 - f_c) I_{stand}^{200}} \quad (1)$$

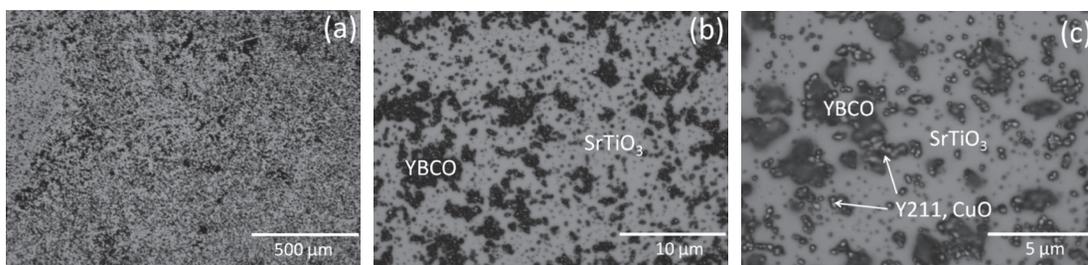


Figura 7. Imágenes obtenidas por Microscopio Óptico de la morfología superficial de la película YBCO con aumentos de 5X (a), 50X (b) y 100X(c).

El estudio cualitativo de la morfología superficial se realiza mediante imágenes de microscopía óptica, mostradas en la figura 7.

La imagen con aumento 5X revela la naturaleza granular de la película de YBCO. Además, podemos observar un recubrimiento inhomogéneo, lográndose encontrar en pequeñas áreas la superficie del sustrato. Se puede observar la presencia de coalescencia de granos superconductores. Para un aumento de 50X se advierte la presencia de pequeñas manchas de otra tonalidad, sospechándose que pertenezcan a las fases Y211 y CuO, en correlación con los resultados obtenidos en la DRX mostrado líneas arriba. Para un aumento de 100X la presencia de estas manchas de diferente tonalidad a la del YBCO es claramente evidente.

Posteriormente, un estudio de la distribución estadística de las desviaciones de los cristalitas de YBCO fuera-del-plano respecto a la dirección normal al plano del sustrato se realizó mediante el análisis de las medidas de la rocking curve realizadas en la reflexión (005) en  $2\theta \sim 38.72^\circ$ . Esta reflexión fue elegida debido a su mayor intensidad con respecto

a las otras (001) y a la lejanía que posee respecto a las reflexiones propias del sustrato como la (200), evitando así que la reflexión intensa de la (200) se adicione a la medida final. El resultado es mostrado en la figura 8. El valor del ancho a media altura (full width half maximum, FWHM) del  $\omega$ -scan provee información muy relevante sobre el grado de inclinación de los ejes-c de los granos superconductores con respecto a la dirección normal al plano del sustrato. Entonces al analizar la figura 8 con perfiles Gaussianos, se encontraron tres tipos de distribuciones, las cuales presentaban distintas FWHM, tales como:  $0.35^\circ$ ;  $0.83^\circ$  y  $1.0^\circ$ .

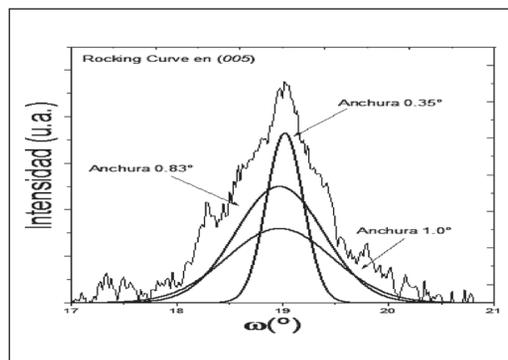


Figura 8. Tres familias de granos superconductores con distintas distribuciones de inclinación con respecto al plano del sustrato.

Es decir, que la textura fuera-del-plano de granos orientados eje-c de 68% está compuesto por estas tres distribuciones. Las tres familias presentan valores de FWHM cercanas a la de monocristal. Por ende podemos explicar que la distribución con  $\Delta\omega\sim 0.35^\circ$  es la más próxima a la interfase capa-sustrato, pues el sustrato tiene una fuerte influencia sobre la textura de los cristalitas de YBCO [2], mientras que las siguientes distribuciones muestran un incremento en los valores de  $\Delta\omega\sim 0.83^\circ$  y  $1.0^\circ$ .

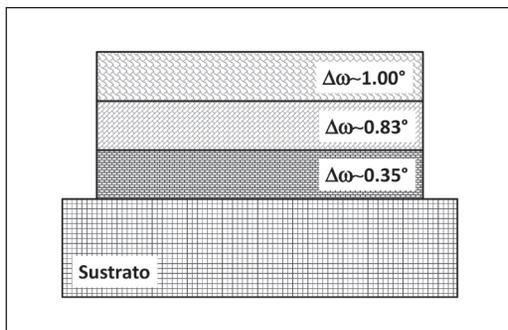


Figura 9. Esquema de la sección transversal de la posible textura fuera-del-plano de un cristalito de YBCO, donde se ha exagerado la inclinación de dos últimas familias de granos con respecto al sustrato.

Este aumento de las FWHM sobre el grado de inclinación es característico de una capa que va aumentando en espesor, una vez que se supera un umbral de espesor crítico, la textura fuera-del-plano comienza a decrecer, es decir, aumenta el ancho de la rocking curve con el espesor. Por lo tanto, con los resultados obtenidos, un posible escenario del crecimiento de los granos de nuestra capa de YBCO se presenta en la figura 9.

#### IV. CONCLUSIONES

El estudio cuantitativo de la textura en el crecimiento de capas superconductoras de YBCO permitió observar una baja mosaicidad de la muestra, siendo notoria la presencia de 3 regiones de cristalitas crecidos bajo diferentes grados de ordenamiento, esto en parte se debe al grosor de la película fabricada. De la DRX, la presencia de picos en dirección del eje-c, esto es corroborado mediando microscopía óptica, donde se tiene un crecimiento orientado de los cristalitas. Finalmente, es advertida la presencia

de la fase verde y óxido de cobre, debido a inhomogeneidades durante la preparación del filme.

#### V. AGRADECIMIENTOS

ABD agradece al VRI de la UNMSM por el financiamiento en parte del proyecto 121301041. El trabajo en Cambridge fue financiado por el Engineering and Physical Science Research Council (EPSRC).

#### VI. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Bustamante A., León L., Garcia J., Flores J., De Los Santos L., González J.C., Osorio A., Pillaca M. *Physics Procedia*. 2012; 36: 526 – 531.
- [2] González J.C., De Los Santos L., Osorio A.M., J. Albino J., Bustamante A. *Revista de Investigación de Física*. 2012; 15: 121501104.
- [3] Bustamante A., Osorio A.M., De Los Santos L., Carhuacho H., González J., Cernicchiaro G.R.C., Feijoo J.A. *Advances in Science and Technology*. 2006; 47: 37-42.
- [4] García J., Bustamante A., De Los Santos L., González J.C., León L., Flores J., Osorio A.M., Albino J. *Revista de Investigación de Física*. 2012; 15: 121502102.
- [5] Wright J. D. and Sommerdijk. *Sol-Gel Materials Chemistry and Applications*. London: Ed. Taylor & Francis Books Ltda; 2003.
- [6] Pierre, A. C. *Introduction to Sol-Gel processing*. Ed. Kluwer Academic Publishers; 1998.
- [7] Llosa M., De Los Santos L., De la Cruz N., Bustamante A. *Revista de Investigación de Física*. 2004; 7: 34-37.
- [8] Powder Diffraction File PCPDFWIN Version 2.1 JCPDS. The International Centre for Diffraction Data; 2000.
- [9] Puig T., Puig-Molina A., Mestres N., Van Seijen H., Alsina F., González J.C., Obradors X., Grasmann H., Usoskin A., Freyhardt H.C. *Mat. Res. Soc. Symp.* 2001; 659: I15.6.1.