

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN CIENCIA APLICADA
Y TECNOLOGIA AVANZADA
UNIDAD LEGARIA

**Preparación de substratos policristalinos para el depósito
de la fase superconductora $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$**

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRÍA TECNOLOGÍA AVANZADA
PRESENTA

Roberto Tito Hernández López

México, D. F. febrero de 2007



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
SECRETARIA DE INVESTIGACION Y POSGRADO

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de México, D.F. siendo las 11:00 horas del día 22 del mes de febrero del 2007 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de _____ para examinar la tesis de grado titulada:

Preparación de substratos policristalinos para el depósito de la fase superconductora
TlBa₂Ca₂Cu₃O_x

Presentada por el alumno:

Hernández
Apellido paterno

López
materno

Roberto Tito
nombre(s)

Con registro:

A	0	5	0	8	0	4
---	---	---	---	---	---	---

aspirante al grado de. MAESTRÍA EN TECNOLOGÍA AVANZADA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISION REVISORA

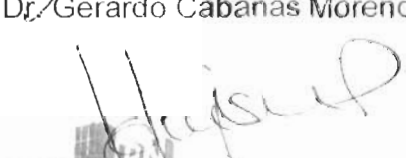
Director de tesis


Dr. Ciro Falcony Guajardo


Dr. Miguel Angel Aguilar Frutis

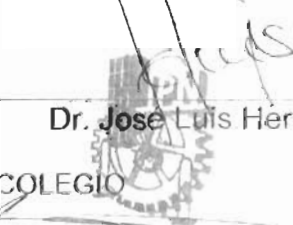

Dr. Gerardo Cabañas Moreno

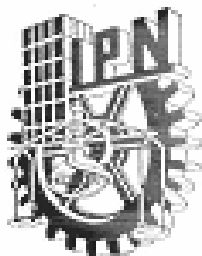

Dra. Rocío A. Muñoz Hernández


Dr. José Luis Herrera Pérez

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO


Dr. José Antonio Iran Díaz Góngora


CENTRO DE INVESTIGACION
EN CIENCIA APLICADA Y
TECNOLOGIA AVANZADA



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de México el día 23 del mes Febrero del año 2007, el (la) que suscribe Roberto Tito Hernández López alumno (a) del Programa de Maestría en Tecnología Avanzada con número de registro A050804, adscrito al Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, Unidad Legaria, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección de Dr. Ciro Falcony Guajardo y cede los derechos del trabajo intitulado "Preparación de sustratos policristalinos para el depósito de la fase superconductora $TlBa_2Ca_2Cu_3O_x$ ", al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección hlrt@correo.azc.unam.mx. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Roberto Tito Hernández López

Nombre y firma

Dedicatoria

A la compañera de mi vida

Dra. Susana Orozco Segovia,

por su amor, apoyo y ejemplo de vida.

A mis hijos

Miguel Ángel, Santiago y Efraim Tito,

por su presencia.

Agradecimientos

Especialmente agradezco a:

Dr. Ciro Falcony Guajardo, director de esta tesis, por su apoyo, asesoría y compañerismo,

Dr. Milan Jergel, por sus conocimientos, críticas y amistad,

Dr. Miguel Ángel Aguilar Frutis, codirector de esta tesis, por su apoyo y ejemplo de constancia.

Por la revisión de este trabajo agradezco a el Dr. Gerardo Cabañas Moreno, la Dra. Rocío A. Muñoz Hernández, el Dr. José Luís Herrera Pérez y el Dr. José Luís Fernández Muñoz.

Índice

Dedicatoria	IV
Agradecimientos	V
Lista de Figuras	VI
Lista de Tablas	XI
Resumen	XII
Abstract	XIV
Capítulo 1. Introducción	1
Capítulo 2. Materiales superconductores de alta temperatura crítica.	5
2.1 Génesis de los superconductores de alta T_C tipo cupratos.	5
2.2 Estructuras de los superconductores de la familia del Talio.	8
2.3 Técnicas de obtención de las fases superconductoras de la familia TBCCO.	10
2.4 La fase Tl-1223 en forma de película.	13
2.5 Características y propiedades de la fase Tl-1223.	14
Capítulo 3. Obtención de películas por Rocío Pirolítico Ultrasónico.	18
3.1 Definiciones importantes ó preliminares.	19
3.2 Síntesis y preparación de películas por Rocío Pirolítico.	21
2.2.1 Soluciones para el rocío.	23
2.2.2 Análisis Térmico.	24
3.3 Técnicas de caracterización estructural.	27
2.3.1 Morfología.	27
2.3.2 Composición química	28
2.3.3 Determinación de las fases.	31
2.3.4 Mediciones de Textura.	33
3.4 Substratos.	35
3.5 Mediciones de la rugosidad.	35
Capítulo 4. Preparación de la fase superconductora Tl-1223; detalles experimentales.	38

4.1 Preparación de sustratos	38
4.1.1 Sustratos de plata comercial pulidos y con tratamiento térmico	38
4.1.2 Sustratos obtenidos desde lingotes laminados y tratamientos térmicos.	39
4.1.3 Triboacabado.	40
4.1.4 Preparación de laminillas de plata por tribopulido.	41
4.2 Preparación de películas precursoras por Rocío Pirolítico.	42
3.2.1 Materiales fuente de película precursora.	42
3.2.2 Depósito de películas precursoras.	44
4.3 Síntesis de las fases superconductoras en horno de dos zonas	45
4.3.1 Material fuente.	45
4.3.2 Horno de dos zonas de calentamiento.	46
4.4 Caracterización eléctrica.	47
Capítulo 5. Resultados y Discusión.	49
5.1 Sustratos.	49
5.1.1 Resultados de DRX en los diferentes tipos de sustratos	49
5.1.2 Resultados sobre la textura en sustratos obtenidos por laminación y tratamientos térmicos.	51
5.1.3 Textura obtenida en sustratos tribopulidos con tratamiento térmico.	51
5.2 Perfilometría de sustratos sin ó con pulidos y recocidos.	56
5.3 Películas precursoras.	59
5.3.1 Análisis termogravimétrico de los materiales fuente.	59
5.3.2 Preparación de soluciones y depósito.	60
5.4 Difusión del talio ó síntesis de la fase Tl-1223.	65
5.4.1 Calibración del horno de 2 zonas.	64
5.4.2 Difusión de talio en el horno de dos zonas.	64
5.5 Mediciones de T_C e I.	70
Conclusiones	73
Referencias	74

Lista de Figuras

2.1. Coordinaciones geométricas del Cu-O en los superconductores de alta T_C ; octaédrica, (b) piramidal, (c) cuadrada y (d) lineal.	6
2.2. Celdas unitarias de los superconductores típicos de la familia del Tl.	8
2.3. Diagramas de fase según la composición y según las cantidades de los compuestos básicos: (a) el sistema pseudocuaternario TlO-BaO-CaO-CuO, (b) el pseudoternario.	10
2.4. Gráfica de la variación de la densidad de corriente como función del campo magnético, en la que se muestran los rangos requeridos para ciertas aplicaciones de los SAT.	15
2.5. Curvas de irreversibilidad de varios SAT. Las curvas para la fase Tl-1223 e YBCO están corridas hacia altas temperaturas.	16
2.6. Variación de J_C con el campo magnético (B), a 77K, según el sustrato; YSZ y Ag, y el proceso polvo dentro de tubo (PIT).	16
2.7. Variación de J_C con el campo magnético B de la fase Tl-1223 para diferentes temperaturas.	18
3.1. Sistema de depósito.	21
3.2. Representación esquemática del proceso de depósito con el aumento de la temperatura.	22
3.3. Un termograma típico; descomposición del $\text{CaC}_2\text{O}_4\text{-H}_2\text{O}$.	24
3.4. Esquema de un termograma diferencial que muestra los cambios alotrópicos del azufre.	25
3.5. Las diferentes señales que resultan de la interacción del haz de electrones en el volumen de interacción de la muestra.	27

3.6. Diagrama del sistema de un MEB, Jeol (JSM-840).	28
3.7. Rayos X inciden y se reflejan a un ángulo θ sobre los planos paralelos separados una distancia d.	31
3.8. Patrón de difracción de Ag correspondiente a la orientación al azar en una muestra de polvos.	33
3.9. La curva de balanceo para el ángulo de barrido ω .	33
3.10. Gráfico típico de un perfil de un sustrato policristalino.	36
3.11. a) Componentes de perfil de una superficie; rugosidad, ondulaciones y planaridad. b) Promedio de la rugosidad en una línea base.	36
4.1. Rolado de la plata a pasos; cada paso por los rodillos reduce un 20% el espesor hasta obtener reducciones de hasta el 90%.	38
4.2. Fotografía del equipo de triboacabado y esquema del interior del tonel donde se tiene una laminilla de Ag.	40
4.3. Formación de los compuestos acetilacetatos.	41
4.4. Horno de dos zonas; disposición de las zonas de calentamiento y la cámara reactiva.	45
4.5. Diagrama del dispositivo de medición de T y ΔV .	46
4.6. Diagrama del dispositivo de medición de I_C en un campo magnético B.	46
5.1. Patrones de difracción de sustratos de Ag; arriba en su condición inicial, abajo luego del recocido a 400°C por 1 hora.	49
5.3. Patrones de DRX de los sustratos; arriba tribopulido durante 8 horas y abajo después del recocido a 700°C y 750°C durante 1 hora.	51
5.4. Gráficas de termogravimetría y su derivada de los Acac's. de Ba (a),	

Ca (b) y Cu (c).	59
5.5. Curva de termogravimetría de la mezcla de Acacs.	59
5.6. Microestructuras de películas precursoras.	63
5.7. Curva de calibración para las zonas de temperatura de 750°C y 850°C arriba y 775°C y 850°C la curva de abajo.	65
5.8. Micrografías a 2000 y 4000X de las películas Ac-497, 501, 499 y 517.	66
5.9. Micrografías y patrones de DRX, para dos películas cuya fase presente es la Tl-1223.	68
5.10. Patrones de difracción para las películas; Ac-474(Gf), Ac-492(200) y Ac-483(220).	70
5.11. Gráfica de la variación de la resistencia con la temperatura, la caída se inicia en 100 K y es prácticamente cero en 70K.	71

Lista de Tablas

2.1. Tipo y parámetros cristalinos de las fases superconductoras Tl-Ba-Ca-Cu-O.	9
2.2. Tipo de proceso, sustrato, temperatura y densidad de corriente críticas de reportadas en la síntesis de la fase Tl-1223 obtenida como película.	17
4.1. Características principales de los Aca's.	42
5.1. Intensidades relativas de DRX en sustratos tribopulidos.	52
5.2. Intensidades relativas de DRX en sustratos tribopulidos con tratamientos térmicos.	53
5.3. Mediciones de mediciones perfilometría de sustratos laminados tribopulidos.	56
5.4. Ejemplo de mediciones de perfilometría según el sustrato.	57
5.5. Mediciones de perfilometría promedio según el sustrato.	57
5.6. Composición química de las películas precursoras según la solución de partida y el tipo de sustrato.	61
5.7. Composición química de películas precursoras según el sustrato y tiempo de depósito.	62
5.8. Composición química y la intensidad de fase de películas <i>talinadas</i> en calentamiento continuo según el tipo de sustrato.	67
5.9. Composición química e intensidad de fase de películas <i>talinadas</i> en calentamiento continuo en función del tiempo de proceso y sustrato.	67
5.10. Composición química e intensidad de la fase de películas <i>talinadas</i> según el proceso a 30min de introducción.	69
5.11. T_C e I_C de películas superconductoras.	72

Preparación de sustratos policristalinos para el depósito de la fase superconductoras $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$

Resumen

Con el descubrimiento de J. G. Bernodz y K. A. Muller en 1986, de materiales cuya temperatura de transición superconductora se obtuvo por arriba de los 30K (materiales superconductores de alta temperatura crítica), este campo tuvo un gran impulso y abrió un nuevo campo en el estado sólido. Poco después se obtuvieron las diferentes familias de cupratos. Los superconductores tipo cuprato generaron grandes expectativas debido, debido a que sus temperaturas críticas de transición superconductora son superiores a la de ebullición del nitrógeno líquido (77 K) y las altas densidades de corriente crítica (J_C). Características que los hacen susceptibles de ser utilizados en sistemas magnéticos, líneas de transmisión de energía y en la microelectrónica. Sin embargo, debido a su alta fragilidad, se ha investigado intensamente su obtención como películas depositadas sobre metales, o fibras dentro de cintas metálicas, etc. En estas formas J_C varía en presencia de campos magnéticos externos y la temperatura. Comportamiento relacionado con la intensidad de los enlaces intergranulares y el fijamiento de flujos magnéticos en los granos. Entonces, aumentando la intensidad de los enlaces y con mayor fijamiento de los flujos, la densidad de corriente aumenta. Entre las fases superconductoras que pueden ser utilizadas en las aplicaciones mencionadas esta la fase $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Tl-1223), ya que su línea de irreversibilidad esta desplazada hacia altas temperaturas, alta conectividad intergranular y $T_C \sim 120\text{K}$. En esta fase, se ha mejorado la interconectividad granular en películas crecidas cuasiepitaxialmente sobre sustratos policristalinos texturizados como la plata; las longitudes de los parámetros de red de la plata y de la base en la fase son cercanos, 4.082 Å y 3.847 Å respectivamente.

El objetivo de este trabajo se enfoca a la preparación y estudio, por diferentes procesos, de sustratos de plata y la obtención de la fase superconductora Tl-1223. La fase se sintetiza en dos pasos; el depósito de películas precursoras por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico y la difusión de talio en horno de dos zonas. En los sustratos se busca la orientación parcial hacia los planos (200) y (220). Y con ello obtener orientada la fase superconductora.

La preparación de los sustratos se realizó por tres procesos; recocidos de laminillas de plata (Mca. Goodfellow), rolados y recocidos de lingotes de plata (Mca. Peñoles S.A.) y tribopulido

con recocidos de laminillas de plata. Las pruebas realizadas con los tres procedimientos indican resultados parciales. En las laminillas Goodfellow con recocidos a temperatura de 400°C por una hora, los patrones de difracción de rayos X (DRX), muestran para el plano (200) la señal más intensa. Mejores resultados se obtienen en los otros procesos. Con el segundo proceso, reducciones del 91% y recocidos a 700°C durante una hora, indican una textura parcialmente cúbica, con una señal muy intensa en el plano (200) y reducciones del 88% y recocidos a 600°C por una hora para el plano (220). Los substratos tribopulidos de 4 a 8 horas con un recocido a 700°C por una hora se obtuvo un pico muy intenso en la posición del plano (200). Y si el recocido se realiza a 750°C, el pico más intenso se obtuvo para el plano (220).

En el depósito de películas precursoras se establecieron las condiciones siguientes: la mezcla de 150ml (Dfm)+0.15g(Acac-Cu)+0.27g(Acac-Ca)+1.50g(Acac-Ba) para la solución del rocío, máxima potencia del nebulizador usado (0.9MHz), 0.4cm de distancia boquilla-substrato, intensidad de flujo de aire de 98ml/min y tiempos variables. Las composiciones químicas obtenidas por espectroscopia de energía dispersada (EDS) resultaron cercanas a: 28% at de Ba, 28% at. de Ca y 44% at. de Cu ($\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$).

La difusión del talio se llevó a cabo dentro de un tubo semicerrado de alúmina, como cámara reactiva, colocado dentro del horno de dos zonas, con un flujo continuo de oxígeno y por diferentes tiempos. La fuente de talio (una pastilla de 0.1g de Tl_2O_3) a una temperatura de 750°C produce vapor de Tl_2O que fluye hasta la segunda zona a 25cm, donde la película precursora es calentada a 850°C. El proceso se llevó a cabo de dos formas; la introducción lenta de la cámara reactiva desde fuera del horno hasta las zonas de proceso y el calentamiento dentro del horno de la cámara reactiva desde la temperatura ambiente. La síntesis de la fase obtenida depende del tipo de substrato y el tiempo de proceso. Para a fase sintetizada, los patrones de DRX solo mostraron intensidades en los planos (001), (002), (003), etc., lo que indica que los granos tienen un crecimiento con su parámetro de red c orientado perpendicularmente a la superficie del substrato. Las micrografías, obtenidas por microscopia electrónica de barrido (SEM), muestran granos en forma de placas de varias micras de diámetro. En las películas con las mejores características de la fase Tl-1223 los valores de T_C variaron desde cerca de 80 hasta 100K. En general los valores más altos de T_C e I_C se obtuvieron para las películas crecidas sobre substratos de orientación (220).

Preparation of polycrystalline substrates for the $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ superconductor phase deposit

Abstract

In 1986 J. G. Bernodz and K. A. Muller found materials whose superconducting transition temperature up of the 30K (high critical temperature superconductor), with it this field had a great impulse and it was opened new branch in solid state. Soon after the different cuprates systems were obtained. The cuprates superconductors are suitable to power applications such as magnetic energy storage, electrical power transmission and electronic devices because their critical transition temperature higher than 77K (nitrogen boil temperature) and their high critical current density (J_C). These materials however are in general mechanically fragile and therefore their synthesis special care. For this, many techniques have been developed to obtain films deposited on polycrystalline substrates such as metals or fibers like inside metals tapes and others. In these forms, in presence of external magnetic field and temperature variations affect J_C drastically. That is related with the grain links intensity and flux pinning. In order to obtain high values of J_C is necessary a well-connected microstructure and free from weak links. Among the cuprates superconductors suitable for the applications mentioned up the $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Tl-1223) phase film is the best candidates because to its strong link and irreversibility curve that indicate good magnetic flux pinning and $T_C \sim 120\text{K}$. In order to improve this behavior the film is cuasiepitaxially grown on to texturized substrates of silver tapes. Already that the silver and phase lattice parameters are nearest, 4.082 and 3.847Å respectively.

The objective of this work is focused to the preparation and study, for different processes, of silver substrates and the obtaining of the Tl-1223 superconductor phase. The phase synthesis is performed in two steps; first a precursor film is deposit by the ultrasonic spray pyrolysis technique and in a second step thallium is thermally diffused in to the film inside of a two zones furnace. In the substrates the partial orientation is looked for toward the planes (200) and (220). With it is also wanted to obtain partially texturized superconducting phase.

The substrates preparation is improved for three processes; annealing of silver thin sheets (Goodfellow), rolled and annealing of silver ingots (Peñoles, S.A.) and tribomechanical polishing and annealing of silver thin sheets. The realized tests with the three procedures for

the generation of the preferential orientation indicate partial results. The diffraction X ray patterns (DRX) for the Goodfellow sheets annealed to a temperature at 400°C by one hour shows for the plane (200) the most intense signal. Better results were obtained with the rolled/annealing process to leave silver ingots. Reductions of 91% and annealing at 700°C during one hour indicate a partially cubic texture, with a very intense signal in the plane (200). In the case of reductions of 88% and annealing at 600°C by one hour it has more intensity for the plane (220). The tribomechanical polishing substrates by 4 at 8 hours and annealing at 700°C by one hour a very intense pick it was obtained in the position of the plane (200). And if the annealing is performed at 750°C, the more intense pick was obtained for the plane (220).

The precursor film deposit is performed under following conditions: the mixture of 150ml (Dfm)+0.15g(Acac-Cu)+0.27g(Acac-Ca)+1.50g(Acac-Ba) for the spray solution, maximum intensity of commercial nebulizer (0.9 MHz), 0.4cm of distance mouthpiece-substrate, intensity of air flow of 98 ml/min and variable times. The chemical composition obtained by energy dispersion spectroscopy (EDS) was in average 28%at.Ba, 28%at.Ca, 44% at.Cu ($\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$).

The diffusion of thallium is performed in semi-closed alumina tube, reactive camera like, placed in two zones furnace using in continuous flow of oxygen by different times. The thallium sources (0.1g pellet of Tl_2O_3) was placed in first zone at 750°C to produce Tl_2O vapor phase which was carried to the second zone, about 25cm down stream where the precursor film was heated at 850°C. The processes was carried out in two ways; the slow introduction of the reactive camera from outside to the furnace temperature zones and the heating inside the furnace of the reactive camera from the ambient temperature until the final ones. The results indicate that the synthesis of the phase depends on the substrates type and processes time. Although, the bidirectional orientation of the synthesized phase was not characterized, the DRX patterns showed intensities in the planes (001), (002), (003), etc., what indicates that the grains have a growth with its lattice parameter c-axis oriented perpendicular to the substrate surface. The scanning electron microscopy images show plate like grains formations of several microns in diameter. In the films with better characteristics of the Tl-1223 phase the T_C varied in the range of 80 to 100K. In general the T_C and I_C more high values were obtained for the grown films on orientation substrate (220).

Capítulo 1

Introducción.

Con el descubrimiento del material superconductor $(\text{La,Ba})_2\text{CuO}_4$ con temperatura de transición crítica cercana a 35 K, J. G. Bednorz y K. A. Muller [Ref. 1], se inicio la época de los superconductores de alta temperatura crítica (SAT), que revolucionaron la física del estado sólido. A partir de entonces nuevos materiales SAT fueron sintetizados con temperatura crítica (T_C) cada vez más altas. Así, entre 1986 y 1994 se obtuvieron la mayoría de los compuestos superconductores del tipo cupratos, como; el $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-8}$ [Ref. 2], posiblemente el más estudiado, con T_C de 90 K, la familia del Tl con T_C entre 95 y 127 K [Ref. 3], la familia del Bi que presentan T_c entre 80 y 120K [Ref. 4], hasta el $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ que a grandes presiones tiene una T_c de 155 K, la más alta registrada.

Estos materiales generaron grandes expectativas tecnológicas debidas entre otras características; a que sus temperaturas críticas de transición superconductoras son superiores a la de ebullición del nitrógeno líquido (77 K), sus diferentes formas de síntesis y preparación, y las altas densidades de corriente. Características que los hacen susceptibles de ser utilizados en sistemas magnéticos, líneas de transmisión de energía y en la microelectrónica [Ref. 5]. Sin embargo, debido a sus propiedades mecánicas de alta fragilidad y dureza, se han investigado intensamente su obtención como películas depositadas sobre metales, o fibras dentro de cintas metálicas, etc., formas que al combinar sus propiedades mecánicas con la de los metales, tratando de preservar sus propiedades superconductoras, se pueden fabricar alambres conductores. Además, en estas investigaciones y desarrollos se han considerado sus características microestructurales, la disminución de la densidad de corriente por efecto de la presencia de campos magnéticos y la inestabilidad química y estructural de algunas fases.

Ya que los materiales SAT de los sistemas YBCO, BiSCCO y TlBCCO (que han sido intensamente estudiados [Ref. 6]), son superconductores del tipo II, se presenta una región de penetración de campos magnéticos externos, que afectan sus propiedades superconductoras, en particular la densidad de corriente crítica J_C .

De las propiedades que influyen fuertemente sobre los valores de J_C , está su variación con la temperatura de transición en presencia de campo magnético externo, la cual se representa con

la curva de irreversibilidad del SAT. Este comportamiento se relaciona con los enlaces intergranulares (links) y el fijamiento de flujos magnéticos (flux pinning). Se ha observado que en SAT con grosores grandes se tienen enlaces intergranulares débiles (weak links), ocasionado por la desorientación entre las fronteras de grano.

Sí el material superconductor es muy delgado, como en películas, las líneas de campo magnético lo atraviesan y generan vórtices de supercorrientes. Es más, las líneas se ordenan como flujos tubulares. Éstos flujos a temperaturas muy por abajo de T_C se ordenan en forma regular y a temperaturas cercanas a T_C se mueven, esto es; termofluyen. El movimiento de los flujos actúa disminuyendo la corriente que se genere en el superconductor y por ende J_C . Por ello, para mantener altas las corrientes se hace necesario encontrar formas de fijar estos flujos magnéticos. Se ha observado en monocristales de SAT, que adicionalmente a su tipo o familia, defectos microestructurales como; dislocaciones, vacancias, impurezas y segundas fases mejoran el anclaje de los vórtices.

En SAT policristalinos en presencia de campos magnéticos se obtienen J_C altas si el enlace intergranular es más fuerte, lo cual se logra reduciendo el ángulo de desorientación de los granos a través de promover texturas bidireccionales en el SAT [Refs. 7, 8]. En el caso de películas depositadas en sustratos metálicos o fibras inmersas en metales, para la obtención de la fase superconductora con textura bidireccional se emplean técnicas de depósito que permitan crecimientos de películas que reproduzcan la textura del sustrato o bien técnicas termomecánicas que la generen. Como sustratos texturizados se han empleado listones de plata, níquel, y otros [Refs. 9, 10]. Las técnicas que se han estado experimentando para la producción de estos materiales en forma de alambres o cintas, están; polvos dentro de tubos (PIT), electrodeposición, electroforesis, rocío pirolítico, capas “buffer” texturizados etc., seguidos de tratamientos térmicos, químicos ó mecánicos. Técnicas, que en principio, se pueden escalar a producción industrial. De éstas, la PIT se ha empleado intensamente, sin embargo, sus resultados no son los esperados, debido principalmente a la obtención de textura muy baja y por lo tanto débiles enlaces intergranulares. En cambio, las técnicas como la electroforesis, electrodeposición y el rocío pirolítico, con sustratos ya biaxialmente texturizados ofrecen grandes perspectivas. En estas técnicas se ha reportado el empleo de diferentes sustancias base para su preparación, como; óxidos, nitratos, sales organo-metálicas, etc., que pueden presentarse en forma de polvos y soluciones, según la técnica de obtención.

Con la finalidad de mejorar la calidad y estabilidad de las fases, tanto en forma de películas o en bulto, se han generado diversos tratamientos químicos y térmicos, como la adición o sustitución catiónica con otro tipo de elementos.

Debido a que su línea de irreversibilidad esta desplazada hacia altas temperaturas y buen fijamiento de flujos magnéticos de los SAT que tienen buenas condiciones para las aplicaciones antes señaladas esta la fase $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$ (Tl-1223) [Ref. 11]. La fase se ha obtenido como película en sustratos policristalinos y en sustratos monocristalinos usando diversas técnicas. Sus propiedades se han mejorado con la sustitución de ciertas cantidades de Pb o Bi por Tl o de Sr por Ba [Ref. 12]. También, se ha mostrado que pequeñas adiciones de Ag y F mejoran la calidad de la película, aumentando cantidad de la fase requerida, la textura del material y desplazando la curva de irreversibilidad a mayores temperaturas [Ref. 13].

Buscando mejorar la interconectividad en la fase Tl-1223 como película, se ha investigado el efecto que sobre sus propiedades eléctricas tienen sustratos texturizados monocristalinos y policristalinos, donde destaca la plata. Lo cual se debe a que las longitudes de los parámetros de red de la plata y el correspondiente a la base en la fase Tl-1223 son cercanos, $4.082 \text{ \AA}$ y $3.847 \text{ \AA}$ del SAT_c respectivamente, condición que induciría al crecimiento con textura bidireccional de la fase superconductora [Ref. 14]. Además, la plata no presenta propiedades superconductoras y no reacciona químicamente con los óxidos de la fase depositada.

Si bien los procesos reportados para la obtención de la textura biaxial completa de la plata no es clara, reportes como el de Hong Li Suo et al. [Ref. 15], indican que a partir de lingotes de plata 99.99% de pureza obtenidos de polvos, con tamaños promedio de grano de $15 \mu\text{m}$, seguido de recocidos y reducciones de área transversal hasta en un 95%, se obtiene una textura dominante tipo $\{100\}<001>$ o cúbica. Es más A. Goyal, et al., patentaron un proceso que permite obtener texturas tipo cúbica de la plata, y otras texturas y de otros materiales, en base a tratamientos de rolado y recocido [Refs. 16, 17], obtienen la textura $\{110\}<110>$, la cual proponen como adecuada para el depósito de la fase. También estudiaron el efecto del oxígeno en la formación de la textura y encuentran que esta mejora con la adición de elementos aleantes como el Hf, Mg, y Pd.

El objetivo de este trabajo se enfoca a la preparación y estudio, por diferentes procesos, de sustratos de plata y el depósito de la fase superconductora Tl-1223. Con los procesos se busca

la orientación parcial de los sustratos o texturización en los planos (200) y (220). Con ello también se quiere obtener orientada la fase superconductora.

En la preparación de los sustratos se probaron los siguientes procesos:

- 1) Recocido de laminillas de plata comercial Goodfellow de 99.9% de pureza.
- 2) Rolado de lingotes: Lamillas de plata obtenidos por etapas de rolado y recocido de lingotes a partir de granalla Peñoles S. A. de C. V. de 99.95% de pureza.
- 3) Tribopulido y recocidos de lamillas de plata Goodfellow con 99.9% de pureza.

La fase se obtiene con el proceso de dos pasos; el depósito de la película precursora formada por óxidos de Ba, Ca y Cu y la *talinación* o incorporación de Tl por difusión en horno de dos zonas. Como técnica de depósito se usa la de Rocío Pirolítico Ultrasónico, con acetilacetatos de Ba, Ca y Cu como materiales fuente. La técnica es relativamente sencilla y escalable industrialmente y los acetilacetatos permiten obtener películas precursoras mas lisas y uniformes.

Para el depósito de películas precursoras y el proceso de difusión de Tl, se realizaron ensayos con el objeto de encontrar las condiciones óptimas de cada proceso.

Las texturas de los sustratos se analizaron por difracción de rayos X (DRX) y se obtuvo por perfilometría el grado de rugosidad. Estudios sobre composición química y morfología se llevaron a cabo en las películas precursoras. En las películas ya talinadas, se comprobó que la fase sintetizada fue la Tl-1223 por su composición química y DRX y se obtuvo la temperatura crítica de transición y la densidad de corriente a 77K. El escrito se dividió con esta introducción en 5 capítulos y las conclusiones.

En el Capítulo 2, se hace un resumen de la génesis de los SAT. Se describen las características cristalinas principales de las fases superconductoras de la familia del Tl y se anotan las propiedades importantes de la fase Tl-1223.

Una introducción a la técnica de depósito y las utilizadas para el estudio de las características de los sustratos, las películas precursoras y superconductoras se hace en el Capítulo 3.

En las primeras secciones del Capítulo 4, se mencionan los procesos utilizados para la obtención de las texturas en los sustratos. Además, se anotan y justifican las condiciones empleadas para el depósito de la película precursora y las de difusión de talio.

Los resultados y su discusión están contenidos en el Capítulo 5.

Finalmente se anotan las conclusiones y referencias.

Capítulo 2

Materiales superconductores de alta temperatura crítica.

En las primeras secciones éste capítulo se describen las características generales de los superconductores de alta T_c tipo cuprato, desde su génesis a las posibles aplicaciones. Las secciones finales se dedican características de las fases superconductoras de la familia del talio.

2. Materiales superconductores de la familia del Tl.

En general, es importante conocer las características de la estructura cristalina de los materiales, para así relacionarla con sus propiedades. En el caso de los superconductores de la familia del Tl, la estructura se ha estudiado en monocristales y policristales. Por otro lado, resulta interesante revisar desde un punto de vista fisicoquímico el camino que se siguió para sintetizar los superconductores de alta temperatura crítica tipo cupratos. Por ello, este capítulo comienza con una breve descripción de la génesis o forma en la cual se descubrieron y sintetizaron los superconductores tipo cuprato y sus principales características estructurales. Las secciones posteriores, se dedican a revisar las características estructurales, propiedades y técnicas de síntesis de los superconductores de la familia del Tl; específicamente de la fase $TlBa_2Ca_2Cu_3O_x$.

2.1 Génesis de los superconductores de alta T_C tipo cupratos.

Las redes cristalinas de superconductores tipo cuprato contienen planos de CuO_2 entre capas de óxidos dieléctricos ó aislantes. Se podría considerar que estos planos sirven como *supercarreteras* para la corriente eléctrica, donde las capas de los materiales aislantes ó dieléctricas actúan como reservorios de carga [Refs. 18, 19].

La obtención de este tipo de materiales se basó en estudios de las características estructurales de superconductores compuestos que contienen óxidos metálicos [Ref. 20]. Las investigaciones muestran que se requiere de traslape entre los orbitales d de los átomos metálicos (M) con los orbitales p del oxígeno (O) para formar estados que conducen a la deslocalización de los electrones en un marco de referencia M-O y que la falta de estequiometría del oxígeno cambie muy poco la estructura del material, dando por resultado que las propiedades de transporte electrónico se modifiquen de manera flexible. Para satisfacer estas condiciones, las cuales

permiten una variación significativa del número de portadores, se requiere que el elemento metálico sea capaz de presentar diferentes estados de coordinación en una misma estructura. Por ello, el óxido de cobre resultó un candidato ideal ya que presenta varias coordinaciones; octaédrica, piramidal, cuadrada, lineal (Fig. 2.1) y el efecto Jahn Teller en la coordinación octaédrica. Así, las investigaciones se centraron en la síntesis de materiales donde los poliedros de máxima coordinación del óxido de cobre se unen para formar cadenas o planos entre capas de otros óxidos y construir un marco de cobre-oxígeno capaz de alta conductividad. Sin embargo, el camino no fue fácil, ya que los óxidos de cobre de valencias +3 y +2, Cu (III) y Cu(II) respectivamente, son inestables a temperaturas altas. Entonces se requirió estabilizarlos con otros elementos como las tierras raras con características particulares, como el lantano (La). Un ejemplo de estos materiales es el LaCuO_3 , el cual se obtiene a muy altas presiones [Ref. 21]

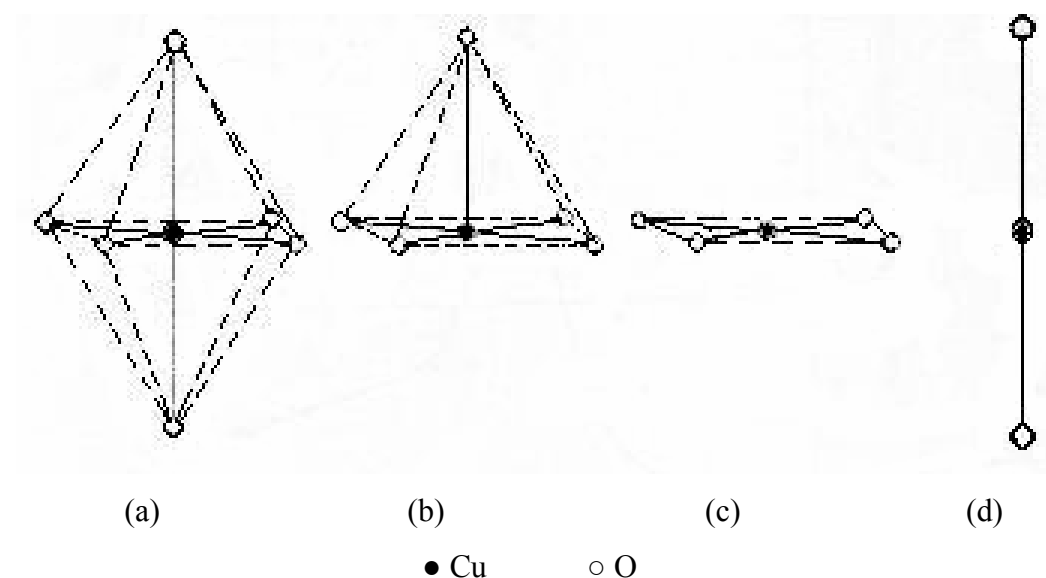


Figura 2.1. Coordinaciones geométricas del Cu-O en los superconductores de alta T_C ; (a) octaédrica, (b) piramidal, (c) cuadrada y (d) lineal.

De esta forma, se pensó en compuestos con iones alcalino térreos y el La en estructuras tipo perovskitas, que con la eliminación de filas de oxígenos, donde se acomodan las pirámides de CuO_5 , proporcionen el marco anisotrópico requerido.

Otra manera de crear las propiedades de transporte anisotrópico de electrones se basa en la posibilidad de intercrecimientos de estructuras tipo sal de roca y perovskitas.

Así, los compuestos con óxidos de cobre cuya estructura corresponde a perovskitas deficientes en oxígeno, o aquellas con intercrecimientos de estructuras tipo sal de roca con perovskitas, presentan propiedades que van desde semiconductoras, metálicas a superconductoras, como en la familia del lantano.

En este camino se obtuvieron los materiales tipo perovskita deficiente en oxígeno llamados superconductores de 90 K de temperatura de transición y con fórmula general $RnBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ (con Rn para tierras raras y el itrio (Y)), en los cuales el cobre tiene coordinación quintuple (pirámide cuadrada) y cuádruple (plano cuadrado). A esta serie pertenece el $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ el primero en ser sintetizado y probablemente el superconductor más estudiado [Ref. 22]. Las investigaciones sobre este material han servido para entender muchas propiedades de los cupratos en general. Y dada su temperatura crítica de transición de 92 K ($T_C = 92$ K), arriba de la temperatura de ebullición del N_2 líquido (77 K), abrió grandes expectativas para diversas aplicaciones [Refs. 23, 24].

La posibilidad de sustituir al itrio en $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ por otros lantánidos trivalentes llevó a experimentar con el bismuto en sistemas de cuatro y cinco elementos, lo que derivó en la síntesis de superconductores de la familia del bismuto a partir de Bi-Sr-Ca-Cu-O [Ref. 25]. En esta familia destaca el $Bi_2Sr_2Ca_2Cu_2O_7$, con T_c cercana 110 K, cuya estructura corresponde a una doble capa de perovskita deficiente en oxígeno $[SrCaCu_2O_5]_\infty$ intercrecida con capas de distorsión triple tipo sal de roca $[Bi_2SrO_3]_\infty$.

Sheng et al. [Ref. 26] sustituyeron talio +3 (Tl(III)) por itrio en el superconductor $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ obteniendo dos fases $TlBaCu_3O_{5.5+x}$ y $TlBa_2Cu_3O_{8+x}$, con 80 K de T_C . Otros autores sintetizaron una mezcla de las fases $Tl_2Ba_2CaCu_2O_8$ y $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ atribuyendo las T_C de 108 K y de 125 K respectivamente, fases que poco después fueron aisladas. Otros autores obtuvieron las fases $TlBa_2CaCu_3O_7$ y $Tl_2Ca_2Ba_2Cu_4O_{12}$. Casi simultáneamente Martin et al. [Ref. 27] y Parkin et al. [Ref. 28] reportaron al superconductor $TlBa_2CaCu_2O_8$ mezclado con otras fases y de T_C cercana a 120 K. Todas estas fases conforman a la familia de superconductores del talio, identificadas como Tl-2212, Tl-2223, etc.

Muchos fueron los cerámicos obtenidos que contienen capas de óxidos de cobre, tantos que genéricamente se les conoce como cupratos, no todos con características superconductoras.

2.2 Estructuras de los superconductores de la familia del Talio.

En los superconductores tipo cuprato base Tl se tienen dos estructuras fundamentales; las formadas con Tl-Ba-Ca-Cu-O (TBCCO) y las que contienen Tl-Sr-Ca-Cu-O (TSCCO). Ambas con perspectivas de aplicación práctica, aunque las TSCCO presentan inestabilidad en forma pura [Refs.29, 30]. Las fases superconductoras de estas familias contienen 1 ó 2 bloques de capas aislantes de Tl-O separando a los planos conductores de Cu-O. A las fases de la familia TBCCO se les identifica mediante la fórmula $Tl_mBa_2Ca_{n-1}Cu_nO_y$, con $m = 1, 2$ y $n = 1, 2, 3, 4, 5$. El índice m representa el número de capas de Tl-O. El 2 en el Ba indica la presencia de dos capas de Ba-O, con estructura tipo sal de roca, entre bloques idénticos de CuO_2 . El índice $n-1$ corresponde al número de capas de Ca-O que separan a los planos adyacentes de CuO_2 en el bloque conductor. Finalmente, n cuenta el número de planos de CuO_2 . En la Fig. 1.2, se muestran las celdas unitarias de algunas fases de la familia TBCCO; Tl-1212, Tl-1223, Tl-2212 y Tl-2223. La Tabla 2.1, contiene los datos sobre las características cristalográficas y las T_C de las fases de los superconductores TBCCO.

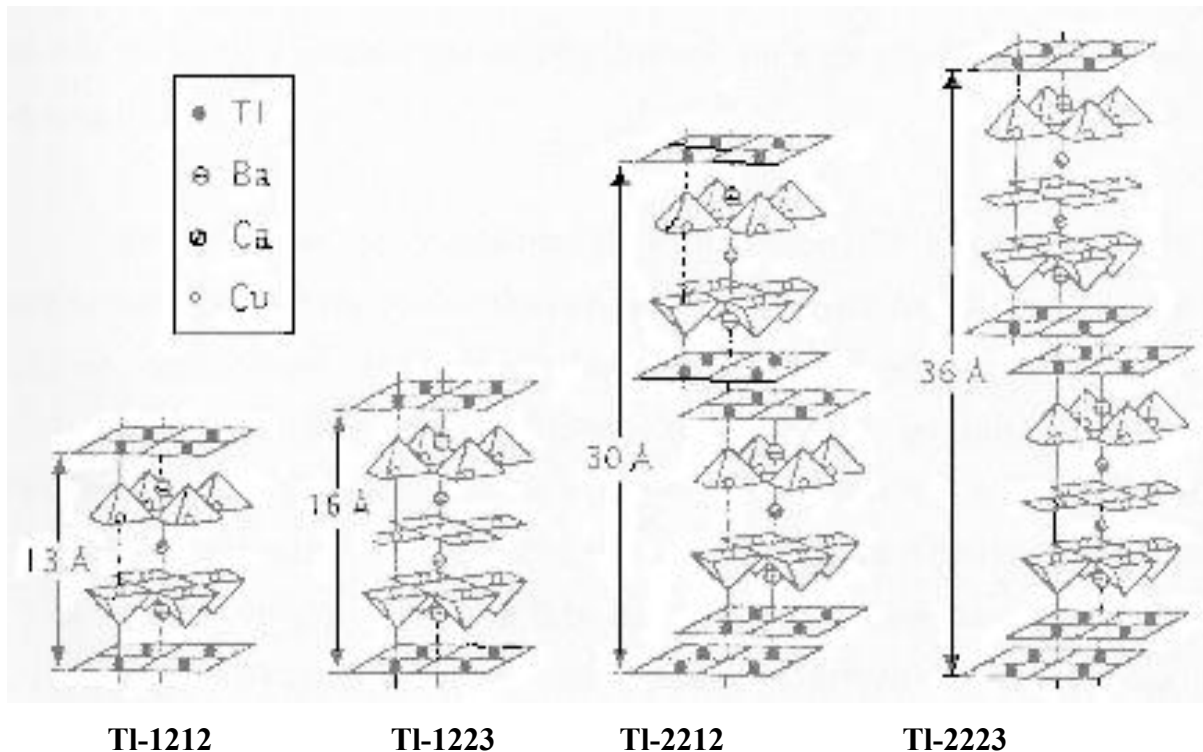


Figura 2.2. Celdas unitarias de los superconductores típicos de la familia del Tl.

De la Fig. 2.2, se observa que para las fases con una sola capa de Tl-O ($m = 1$), las capas de Cu-O se apilan directamente una arriba de la otra, pero en las fases con $m = 2$, cada capa de estructura tipo perovskita es trasladada en los ejes X y Y por $a/2$, duplicando el parámetro de red a lo largo de Z. Es importante mencionar que el acoplamiento magnético entre planos conductores adyacentes depende del grosor de la capa aislante, esto es, del número de capas de Tl-O [Ref. 31]. Con el objetivo de mejorar las características estructurales y propiedades de estos superconductores se han llevado a cabo la implementación de diversas técnicas de obtención, tanto en forma de bulto como en película. Incluso se ha estudiado la substitución catiónica parcial ó total de los elementos base y la agregación simple de otros.

Tabla 2.1. Tipo y parámetros cristalinos de las fases superconductoras Tl-Ba-Ca-Cu-O.

Fase	Detalles de la estructura	T_C (K)
$Tl_2Ba_2CuO_6$	Ortorrónica, $A2aa$. $a = 5.468$ $b = 5.472$, $c = 23.238 \text{ \AA}$ Tetragonal, $I4/mmm$, $a=3.866$, $c = 23.239 \text{ \AA}$	0 - 90
$TlBa_2Cu_3O_5$	Tetragonal, $P4/mmm$, $a = 3.896$, $c = 9.640 \text{ \AA}$	---
$Tl_2Ba_2CaCu_3O_8$	tetragonal, $I4/mmm$, $a = 3.855$, $c = 29.318 \text{ \AA}$	110
$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$	tetragonal, $I4/mmm$, $a = 3.85$, $c = 35.88 \text{ \AA}$	115-130
$Tl_2Ba_2Ca_3Cu_3O_{12}$	tetragonal, $I4/mmm$, $a = 3.854$, $c = 42.07 \text{ \AA}$	104-110
$TlBa_2CaCu_2O_7$	tetragonal, $P4/mmm$, $a = 3.856$ $c = 12.754 \text{ \AA}$	90
$TlBa_2Ca_2Cu_3O_9$	tetragonal, $P4/mmm$, $a = 3.853$, $c = 15.913 \text{ \AA}$	125
$TlBa_2Ca_3Cu_4O_{11}$	tetragonal, $P4/mmm$, $a = 3.85$, $c = 18.73 \text{ \AA}$	~120

En los datos presentados en la Tabla 2.1, que corresponden a muestras obtenidas en bulto, se tiene que a mayor índice n (que llega hasta 3), la T_C decrece. El valor más alto reportado para estos superconductores de T_C es de 125 K de la fase $Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_{10}$ [Ref. 32].

2.3 Técnicas de obtención de las fases superconductoras de la familia TBCCO.

La síntesis de las fases superconductoras en esta familia presenta dos inconvenientes relacionados con el talio, a saber; su alta toxicidad del elemento y gran volatilidad a las temperaturas requeridas en el proceso de obtención de estas fases, por ello se han generado varios métodos de síntesis [Refs. 33, 34].

En general, para la obtención de las fases de un material es importante conocer su diagrama de fases. Aselage *et al.* [Ref. 35], muestran en un diagrama de fases tetraedro-pseudocuaternario las cantidades requeridas de los cuatro componentes básicos TlO-BaO-CaO-CuO para la síntesis de los SAT del Tl (Fig. 2.3a). Del diagrama se deduce el pseudoternario (Fig. 2.3b), que indica las composiciones de las fases de una y dos capas.

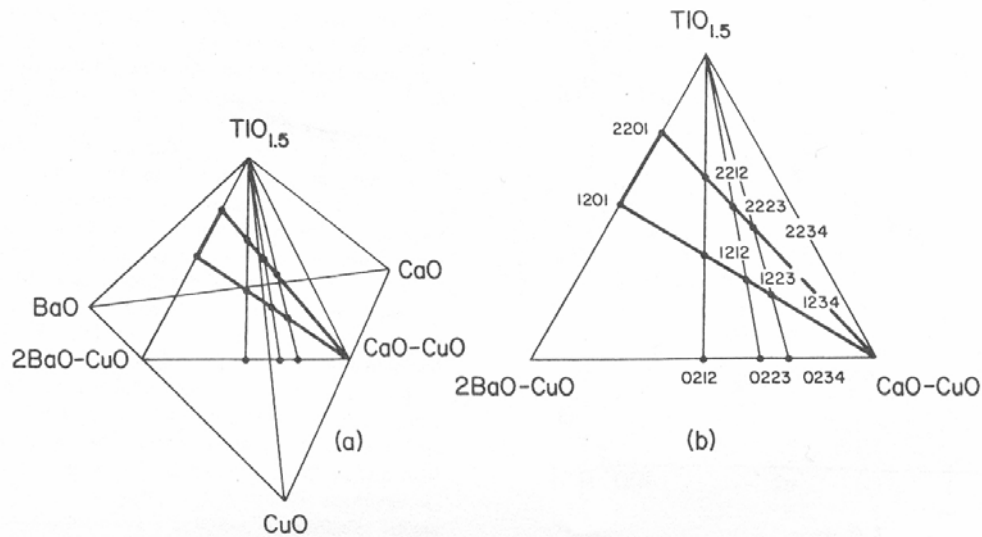


Figura 2.3. Diagramas de fase según la composición y según las cantidades de los compuestos básicos: (a) el sistema pseudocuaternario TlO-BaO-CaO-CuO, (b) el pseudoternario donde se localizan las fases del Tl-Ba-Ca-Cu-O con una y dos capas.

Entre los primeros procesos de obtención de fases superconductoras de la serie Tl, están los llevados a cabo por reacción de estado sólido a partir de óxidos de los elementos base; Tl, Ba, Ca y Cu. En general, en estos procesos, la síntesis de la fase superconductora deseada se realiza en uno o varios pasos de calcinación de los materiales fuente, donde el establecimiento de la composición inicial es fundamental para resolver dos problemas; un fundido incongruente y la

pérdida de Tl por vaporización. Las pérdidas de Tl se asocian a la gran movilidad de este elemento y su reacción con el oxígeno.

Entre los materiales que se han empleado como fuentes en procesos de un solo paso están; con óxidos de Tl_2O_3 , BaO_2 , CaO y CuO en forma de polvos, los cuales son mezclados en diferentes proporciones y después calcinados. Así, por ejemplo, para la proporción de $\text{Tl}/\text{Ca}/\text{Ba}/\text{Cu} = 2:2:2:3$, después de 5 min a 865°C se observaron las fases Tl-2021 y Tl-2122 , con ciertas cantidades de Tl_2O_3 , CaO y CuO . A la misma temperatura y después 30 min se obtuvieron las fases Tl-2122 , Tl-2223 , CaO y CuO . De aquí, que dependiendo del tiempo de calcinación se pueden identificar etapas de síntesis entre las cuales están presentes fases vítreas (glassy). Para la proporción mencionada de la mezcla inicial, se ha observado, según el tiempo de calcinación, la siguiente secuencia en la transformación de fases superconductoras; $2021 \rightarrow 2122 \rightarrow 2223$.

En los primeros reportes de procesos de obtención por varios pasos se han utilizado carbonatos como materiales fuente, debido a su mayor estabilidad química que permite mejor manejo y almacenamiento. Primeramente se calcinan materiales fuente con el fin de obtener nuevos compuestos y después se agregan otros hasta la mezcla con la proporción requerida, la cual se vuelve a calcinar. De la calcinación de una mezcla de BaCO_3 y exceso de CuO , resulta el óxido BaCuO_2 , luego se mezcla con CaO y Tl_2O_3 y se vuelve a calcinar. Entonces para una proporción de $\text{Tl}/\text{Ca}/\text{Ba}/\text{Cu} = 2:2:2:3$, a una temperatura de 865°C y un tiempo de calcinación de 5 min., se obtuvieron las fases 2122 , 2223 y CaO ; después de 20 min las fases presentes son; 2223 , BaCuO_2 , CaO y CuO . Estos resultados indican que al introducir la fuente de Tl después de las primeras calcinaciones se reduce el tiempo de calcinación final y por tanto también disminuye la pérdida por evaporación.

La obtención de fases con una sola capa de TlO , no necesariamente se realiza en forma directa sino que es resultado secuencial de otras fases, por ejemplo; la fase Tl-1122 se obtiene a partir de la Tl-2122 , también la fases Tl-1223 y Tl-1324 se obtienen desde la fase Tl-2223 . Otros resultados indican la posibilidad de obtener este tipo de fases a partir de la calcinación de fases con doble capa TlO . Sin embargo, en estos casos se forman cantidades relativamente grandes de subproductos no superconductores como los óxidos de Ba, Ca y Cu.

La reacción inversa entre óxidos de Ba, Ca, y Cu y vapor de Tl, se ha empleado para la síntesis de tanto en bulto, como en forma de películas. El proceso se realiza en dos etapas; primero se

forman precursores de óxidos de Ba, Ca y Cu y después se sigue con la síntesis del superconductor por la introducción de Tl por difusión desde atmósferas de vapores de TlO_2 .

En el caso de películas, generalmente la síntesis se realiza en dos etapas. En la primera las películas precursoras se pueden obtener por varias técnicas, a saber; erosión catódica (sputtering), evaporación, depósito de vapor químico (CVD), ablación láser (PLD), rocío pirolítico, sol-gel y otros [Ref. 36]. En la difusión del talio (la segunda etapa), dos métodos han sido utilizados intensamente; el del crisol en horno de una zona y el proceso en horno de dos zonas. En el primero, la película precursora junto con la fuente de Tl (una pastilla formada con la mezcla de polvos de $\text{Tl}_v\text{Ba}_w\text{Ca}_x\text{Cu}_y\text{O}_z$), se colocan en un crisol a la temperatura de síntesis de la fase superconductora [Ref. 37]. A temperaturas altas el óxido de Tl sublima de la fuente, y por un proceso de difusión, *talina* a la película precursora a una composición dada. En el segundo método [Ref. 38] la fuente de talio (Tl_2O_3) es colocada en una zona de baja temperatura y la película precursora en una zona de alta temperatura. El vapor de Tl se genera por el calentamiento de Tl_2O_3 , el cual a temperaturas mayores que 700°C se descompone en vapores de $\text{Tl}_2\text{O} + \text{O}_2$ [Ref. 39]. En 1998, un nuevo proceso que combina los anteriores fue reportado por M. P. Siegal y colaboradores [Ref. 40], en este; la película precursora se coloca con polvos de óxido de Tl en la zona de alta temperatura y Tl_2O_3 en la zona de baja temperatura.

En estos procesos, para estabilizar adecuadamente la fase superconductora, es importante controlar la cantidad de vapores de Tl_2O y de O_2 presente a través de su presión parcial $p(\text{Tl}_2\text{O})$ y la correspondiente del oxígeno $p(\text{O}_2)$. En el proceso de *talinación* en horno de una zona ambas presiones son dependientes, por tanto su control es difícil. El proceso en horno de dos zonas permite un control independiente de las presiones mejorando las posibilidades de estabilizar la fase superconductora. Sin embargo, problemas serios se tienen en estos procesos de *talinación* de estos materiales, asociados con la adquisición de homogeneidad en el sistema de cuatro cationes y la volatilidad del óxido de talio en las temperaturas que se requieren para formar las fases superconductoras. La presión de vapor del óxido de talio sobre óxidos de talio condensados crece rápidamente con la temperatura. A altas temperaturas, dependiendo de esta y de la presión parcial de oxígeno, el óxido de talio condensado podría estar en las fases Tl_2O , Tl_4O_3 , Tl_2O_4 o un sólido o solución líquida de estos. Claramente el conocimiento del equilibrio

vapor-sólido en la fuente de talio es importante para el crecimiento y estabilidad de los SAT de la familia de estudio.

Uno de los primeros reportes sobre la síntesis de películas delgadas de óxidos superconductores de la familia del tipo Tl-Ba-Ca-Cu-O, a partir de películas precursoras crecidas por rocío pirolítico seguida de *talinación* en horno de dos zonas fue realizado por J. A. DeLuca y colaboradores [Ref. 41]. Las películas se depositaron sobre sustratos de zirconia estabilizada con itrio (YSZ), donde los mejores resultados se obtuvieron para las temperaturas de las muestras entre 865 y 905°C y de la fuente de talio entre 775-870°C, en el horno de dos zonas, sintetizándose las fase $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+y}$ con trazas de $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+y}$ intensamente orientadas en la dirección del eje C.

Con el objetivo de mejorar la conectividad intergranular y la estabilidad de la fase, se han llevado a cabo substituciones iónicas de ciertas cantidades Tl entre otros por Pb o Bi y el Ba por Sr.

Como parte de los trabajos previos a esta tesis, el grupo de investigación del C. Falcony ha sido el primero en reportar la obtención de la fase Tl-2223 a partir totalmente de acetil-acetonatos (sales organo-metálicas) [Ref. 42].

2.4 La fase Tl-1223 en forma de película.

Ya que la fase Tl-1223 es adecuada para aplicaciones de potencia, la investigación y desarrollo se ha dirigido hacia su obtención en alambres y cintas metálicas. En los procesos y técnicas de obtención de estas formas destacan dos; polvos dentro de tubos de plata [PIT, powder in tube] y crecimiento de películas sobre cintas de plata [Ref. 43]. Las películas se han obtenido según el proceso de una o dos etapas y su depósito se ha realizado con diferentes técnicas; rocío pirolítico, sol-gel, electrodeposición, inmersión, etc.

Entre los primeros reportes de las síntesis, donde la película se obtuvo por rocío pirolítico está el de J. A. De Luca y colaboradores [Ref. 44], quienes sintetizaron películas superconductoras fase Tl-1223 empleando el proceso de preparación de dos etapas, donde la *talinación* se realiza en horno de dos zonas. En la síntesis del material utilizaron películas precursoras obtenidas por rocío pirolítico a partir de nitratos de Ca, Ba, Cu y Ag, en proporción de 2:2:3:0.37 sobre sustratos YSZ. Las temperaturas de *talinación* en el horno de 2 zonas fueron; de 860°C para la precursora y entre 735-750°C de la fuente de talio (Tl_2O_3). Entre las películas obtenidas,

están; $\text{Tl}_{0.85}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_{0.37}$, $\text{Tl}_{1.02}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_{0.37}\text{O}_7$ y $\text{Tl}_{1.35}\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_{0.37}\text{O}_7$. La primera con fase Tl-1223, la segunda con Tl-1223 y Tl-2223 y la última solo la fase Tl-2223, fases con fuerte orientación del eje c hacia la dirección z.

Aselage y colaboradores [Ref. 45], estudiaron la estabilidad termodinámica de la fase y sustitucionales, con objeto de mejorar el proceso de síntesis en horno de dos zonas, encontrando que la fase es estable dentro de una ventana angosta de $p(\text{Tl}_2\text{O})$. Para su trabajo emplearon temperaturas de las muestras entre 870 y 920°C y de la fuente de Tl entre 610 y 810°C. M. Paranthaman y colaboradores [Ref. 46], reportaron el crecimiento de películas $\text{TlBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{9-y}$ sobre sustratos de Ag usando el proceso de dos etapas, con la técnica de rocío pirolítico para el depósito de la película precursora con nitratos de estequiometría $\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{Ag}_{0.37}\text{O}_7$. La *talinación*, se llevó a cabo en horno de dos zonas en el cual las temperaturas estabilizadas para la fuente de talio (Tl_2O_3 en un bote de oro) y la película precursora, fueron 730°C y 860°C, las cuales se mantuvieron por 30min. La $p(\text{Tl}_2\text{O})$ calculada fue de 1.1×10^{-3} atm y 1 atm de $p(\text{O}_2)$. La fase superconductora obtenida presenta un intenso alineamiento del parámetro c en la dirección del eje c.

Con el objetivo de mejorar la conectividad intergranular y la estabilidad de la fase, se han llevado a cabo sustituciones iónicas de ciertas cantidades Tl entre otros por Pb o Bi y el Ba por Sr [Ref. 47]. Incluso la fase se ha obtenido con una sustitución parcial de Tl en Cu en la fase Cu-1234 [Ref. 48]. Con las técnicas de polvos dentro de tubos y evaporación se ha preparado la fase, mejorando ciertas características con la introducción de flúor [Refs. 49, 50].

2.5 Características y propiedades de la fase Tl-1223.

Los requerimientos para que la fase, y de otros materiales superconductores o solo conductores, se pueda utilizar en sistemas de potencia, la microelectrónica y conducción eléctrica, como se recoge de la Fig. 2.4. En estas, las densidades de corriente deben estar entre 10^3 - 10^6 A/cm² en presencia campos magnéticos con intensidad de 0.5-8 Teslas. Por ello, buena parte de los esfuerzos que se han realizado en la obtención de la fase Tl-1223, y otras, se dirigen a que la J_C este en los rangos esperados.

En la Fig. 2.5, se muestra la variación de T_C según el campo magnético, esto es la curva de reversibilidad para varios SAT; valores de temperatura y campo magnético del SAT por debajo de la curva implica comportamiento superconductor, por arriba el material es normal. La fase

Tl-1223 se ubica en altos valores de temperatura, comportamiento útil en estas aplicaciones. La Tabla 2.2, contiene una lista sobre la técnica de obtención de la fase, el sustrato empleado y las T_C y J_C y se comparan los valores obtenidos para T_C .

Buena parte de las propiedades físicas, químicas y mecánicas de la fase Tl-1223 se han obtenido con el material en forma de bulto. Así de los valores más altos para T_C de 128K, en muestra cerámica, fue obtenida por N.M. Handan et al. [Ref. 51], quienes sintetizaron la fase $Tl_{0.5}Pb_{0.5}Sr_{1.6}Ba_{0.4}Ca_2Cu_3O_yF$, donde el fluor estabiliza la fase. En la fase obtenida como película las T_C y J_C varían según el método de depósito, el sustrato y la composición química.

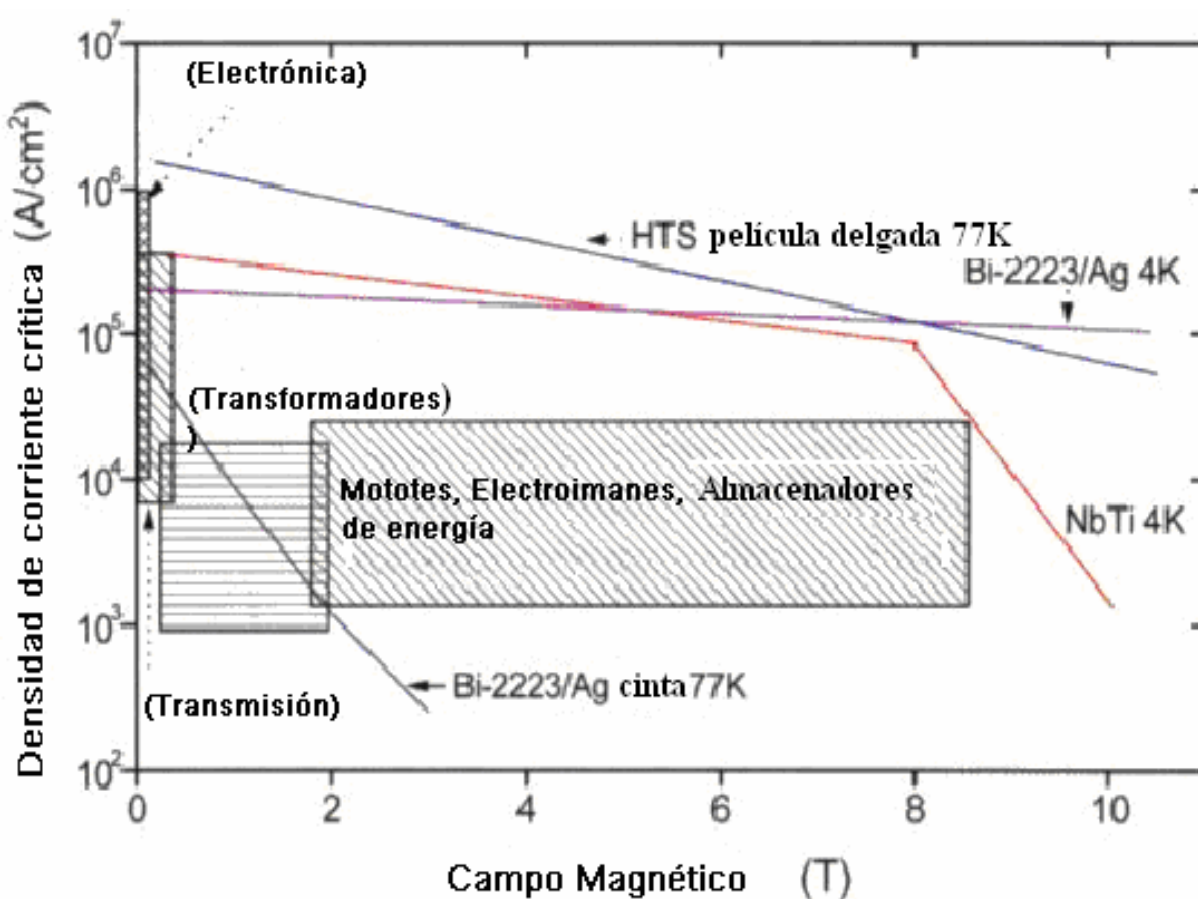


Figura 2.4. Gráfica de la variación de la densidad de corriente como función del campo magnético, en la que se muestran los rangos requeridos para ciertas aplicaciones de los SAT.

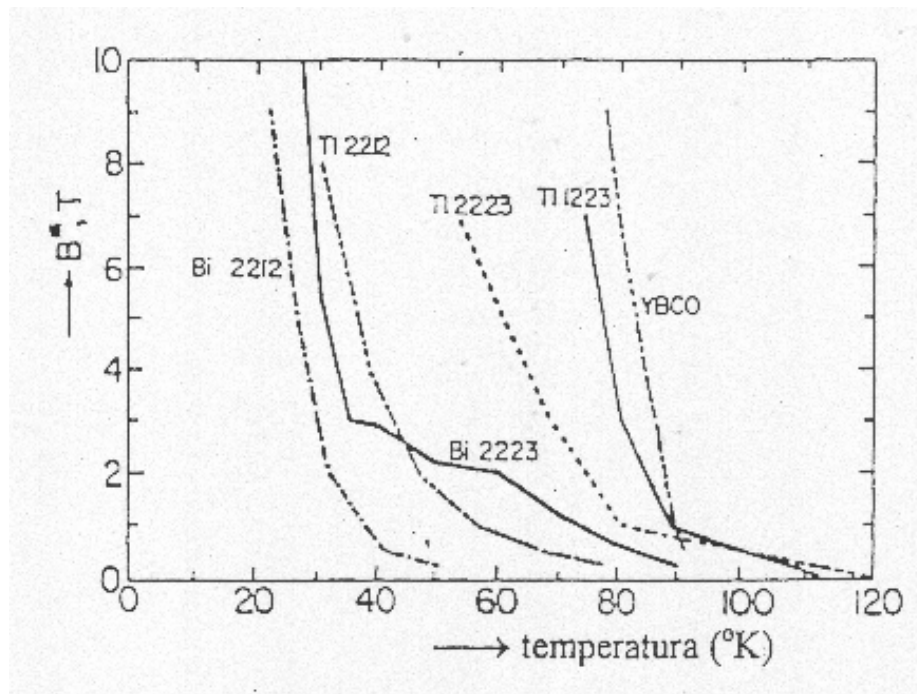


Figura 2.5. Curvas de irreversibilidad de varios SAT. Las curvas para la fase Tl-1223 e YBCO están corridas hacia altas temperaturas.

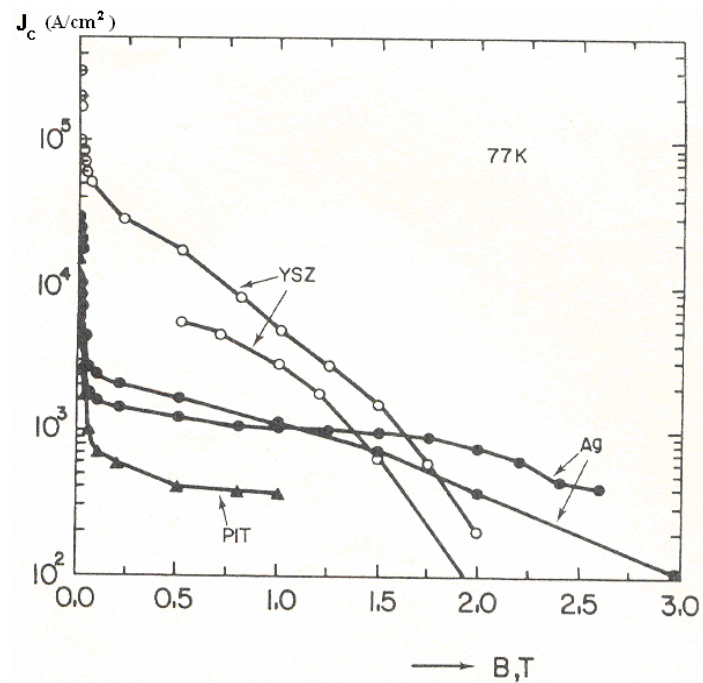


Figura 2.6. Variación de J_c con el campo magnético (B), a 77K, según para los sustrato; YSZ y Ag, y el proceso polvo dentro de tubo (PIT)

Tabla 2.2. Tipo de proceso, sustrato, temperatura y densidad de corriente críticas de reportadas en la síntesis de la fase Tl-1223 obtenida como película.

Fase Tl-1223 (TBCCO)	Método de depósito	Sustrato	J_C (A/cm ²)/ T_c (K)/ H (T)	T_C (K)	Referencia
TBCCO	Rocío Pirolítico	YSZ	10^4 / 77/0	110	52
TBCCO	Rocío pirolítico	YSZ	10^3 / 77/0	117	53
TBCCO	PIT	Ag	0.9×10^4 / 77/0	110	54
TBCCO	MOCVD	LAO	10^4 / 77/ 0 10^5 / 5/ 4.5	104	55
TBiSrBCCO	Electrodepósito	Ag/LAO	1.6×10^5 / 77/0	108	56
(TBi)-(SrB)CCO	Ablación laser	CO ₂ /YSZ	10^5 / 77/0	110	57
TBCCO	Erosión catódica	CeO ₂ /Zafira	0.3×10^3 / 77/0	104	58
(TBi)-(SrB)CCO	Electrodepósito	Ag/LAO	5.5×10^5 / 77/0	110	59
Tl-BCCO	PIT	Ag	2.10×10^4 /--/--	110	60
TBCCO	Rocío pirolítico	LAO	10^4 /77 /0	113	61
T-(BaSr)CCO	Epitaxia de fase amorfa/ erosión catódica	LASAT	0.8×10^6 /77 /--	108	62

La mayoría de los reportes sobre la fase indican valores de T_C por arriba de 100K. De la Tabla 2.2, para J_C se observan los valores más altos en películas depositadas en sustratos monocristalinos. Como se ratifica en la Fig. 2.6, donde se compara las variaciones de J_C en presencia de campo magnético en sustratos de Ag y monocristalinos YSZ y el proceso de cintas obtenidas por polvo dentro de tubos (PIT). Este comportamiento es debido a la mejor cristalinidad y una mayor orientación de los granos que la fase adquiere en los sustratos monocristalinos con orientación específica. Además, la fase mantiene altos valores de J_C en presencia de campos magnéticos aún a altas temperaturas como se muestra en la Fig. 2.7.

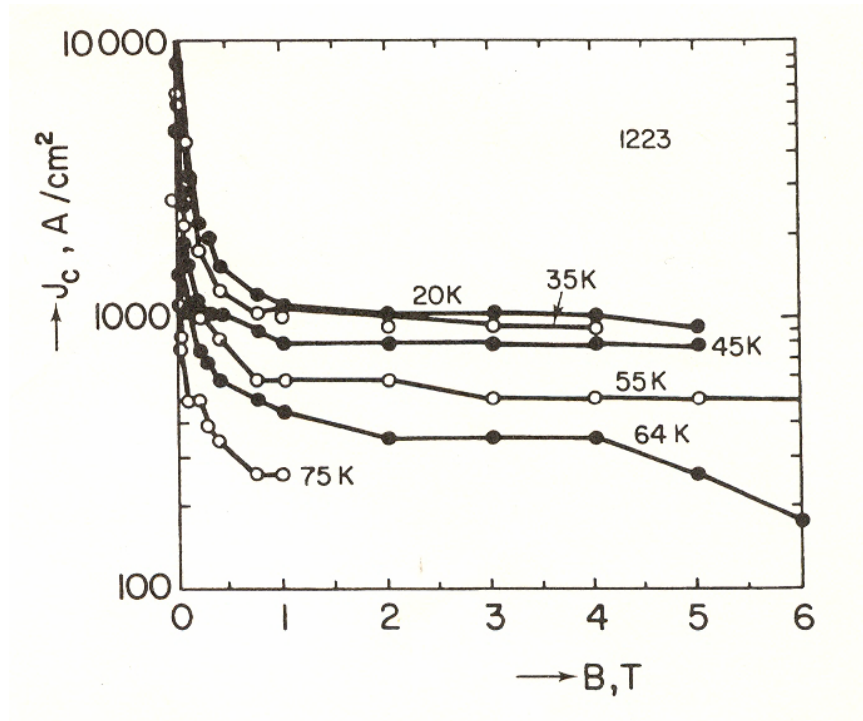


Figura 2.7. Variación de J_c con el campo magnético B de la fase Tl-1223 para diferentes temperaturas.

En la figura la densidad de corriente J_c en presencia de campo magnético es más intensa a temperaturas de más bajas. Este comportamiento se puede relacionar con los desplazamientos por termofluencia de los flujos magnéticos que penetran al superconductor. Los valores de J_c tienden al máximo cuando el campo magnético tiende a cero.

Capítulo 3

Depósito de películas por Rocío Pirolítico Ultrasónico.

Ya que la técnica de obtención de las películas precursoras del superconductor Tl-1223 es el Rocío Pirolítico Ultrasónico, en este capítulo se hace una descripción general de la técnica. Se describe el proceso de descomposición y la pirólisis del rocío. Además, se hace una relación de las técnicas que se emplean para caracterizar desde los materiales fuente, los sustratos y las películas obtenidas. En particular se mencionan técnicas de caracterización microestructural, morfológica y química.

3.1 Definiciones importantes ó preliminares.

Las películas son materiales depositados sobre un sustrato, cuyos espesores pueden ser de decenas de Angstroms ($\text{\AA}$) hasta algunas micras (μm). Estos materiales mejoran las propiedades del sustrato y/o introducen nuevas. Según las propiedades que presentan, sus aplicaciones son muy variadas, entre las cuales están; películas reflejantes, películas dieléctricas, películas anticorrosivas, películas duras y otras.

Para la obtención de películas se han desarrollado diversas técnicas de síntesis y preparación según el estado de agregación y las características de los materiales fuente, el tipo de sustrato, así como los requerimientos para su aplicación, como son; composición química, estructura, morfología, espesor y dimensiones laterales. Algunas técnicas requieren de alta tecnología debido a los sistemas de ultra alto vacío utilizados, como en el depósito epitaxial de haces moleculares (MBE), con el cual se obtienen películas formadas por monocapas ó multicapas con espesores de decenas de $\text{\AA}$, esta técnica permite el estudio de la formación de los superconductores y películas en general a nivel de celdas cristalinas. En otras, como; el depósito de vapor químico (CVD) y el depósito por erosión catódica (Sputtering), utilizan sistemas de vacío más convencionales, en estas técnicas se obtienen películas con buenas características estructurales. Existen otras que utilizan dispositivos relativamente sencillos, que no necesitan de vacío y que de manera directa se pueden escalar para producción industrial intensa, entre las cuales están; depósito por baño químico, electrodeposición, depósito por rocío pirolítico, etc.

3.2 Síntesis y preparación de películas por Rocío Pirolítico.

El depósito de películas por Rocío Pirolítico es una técnica relativamente sencilla, barata y escalable. Se basa en la reacción química sobre un sustrato caliente, y por ello llevada a cabo por pirólisis, de los materiales fuente disueltos en gotas muy finas que forman un rocío. El rocío se puede generar de manera neumática o por vibraciones ultrasónicas. En el caso neumático, el rocío es formado por el paso de un flujo intenso de un gas que conduce la solución hacia un atomizador donde se forma el rocío. Entonces, el rocío es dirigido hacia el sustrato. La generación del rocío por vibraciones ultrasónicas, se obtiene justamente por la vibración a esas frecuencias (del orden de Megahertz) de la capa superficial de la solución, esta vibración arranca gotas pequeñas formando una nube que al arrastrarse hacia el sustrato constituyen el rocío. Las vibraciones son producidas por un cristal piezoeléctrico. Con el objeto de entender las características más importantes de la técnica, y dado que en este trabajo esta es la que utilizada, para la preparación de películas precursora, se hará una descripción más amplia de acuerdo al arreglo experimental utilizado. El sistema ha dado buenos resultados en la síntesis y preparación de películas fluorescentes, dieléctricas y superconductoras [Ref. 63].

En la Fig. 3.1 se tiene ilustrado esquemáticamente el sistema de depósito. La solución, ya con los materiales fuente disueltos, esta contenida en el recipiente (4), el cual esta colocado dentro de la cavidad del nebulizador que contiene agua al nivel requerido (3). Al recipiente están conectados dos ductos; uno de la fuente del gas de arrastre (1) y otro para conducir el rocío hacia la boquilla (6). Con el nebulizador funcionando y formada la nube, el gas de arrastre la lleva hacia la boquilla que rocía al sustrato (7). El sustrato se mantiene a una temperatura constante con una parrilla de calentamiento (8). Todo el sistema se encuentra dentro de una cámara con extracción para evitar acumulación de gases (1). En este sistema, después de obtenida la solución y con el sustrato limpio y en su posición, el depósito se lleva cabo fijando los siguientes parámetros; la intensidad de flujo del gas de arrastre, la intensidad del nebulizador, la distancia entre la boquilla y el sustrato, la temperatura del sustrato y el tiempo.

El tamaño de las gotas en el rocío depende de la viscosidad de la solución, la frecuencia e intensidad de la vibración. La variación de la temperatura cerca y sobre la superficie del sustrato es muy importante en la descomposición y reacción del material contenido en el rocío, ya que determinan la calidad de la película depositada. En la Fig. 3.2, se ilustra

esquemáticamente las posibles procesos que le pueden ocurrir a las gotas cuando se incrementa la temperatura del sustrato. En el proceso A las gotas llegan completas al sustrato, el solvente se evapora y los materiales fuente se descomponen y reaccionan obteniéndose la película.

En el proceso B el solvente se evapora antes de que las gotas lleguen a la superficie del sustrato, los materiales fuente precipitan, se descomponen y reaccionan y forman la película. En el caso C, el solvente se evapora, los materiales fuente se precipitan y la temperatura es tan alta que pueden evaporarse ó sublimarse y el vapor llega al sustrato donde puede reaccionar en forma heterogénea., depositándose el producto como una película delgada. Y finalmente en el proceso D, a la mayor temperatura, las gotas se transforman según el proceso anterior y por último se forma el material como un sólido finamente dividido, el cual llega y se distribuye sobre el sustrato sin constituir una película homogénea.

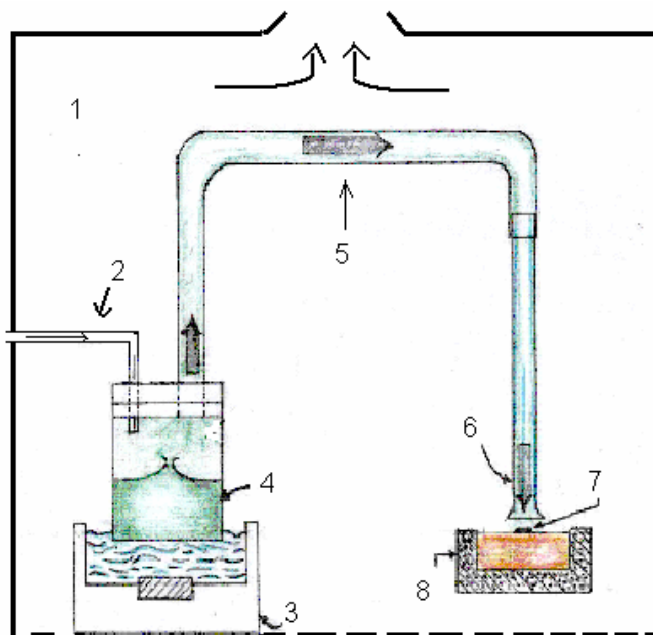


Figura 3.1. Sistema de depósito, el cual consta de; (1) la cámara de extracción, (2) ductos para el gas de arrastre la cámara de extracción, (3) el generador ultrasónico de rocío ó nebulizador, (4) el recipiente de la solución, (5) los ductos de para el arrastre del rocío, (6) la boquilla, (7) el sustrato y (8) la parrilla de calentamiento.

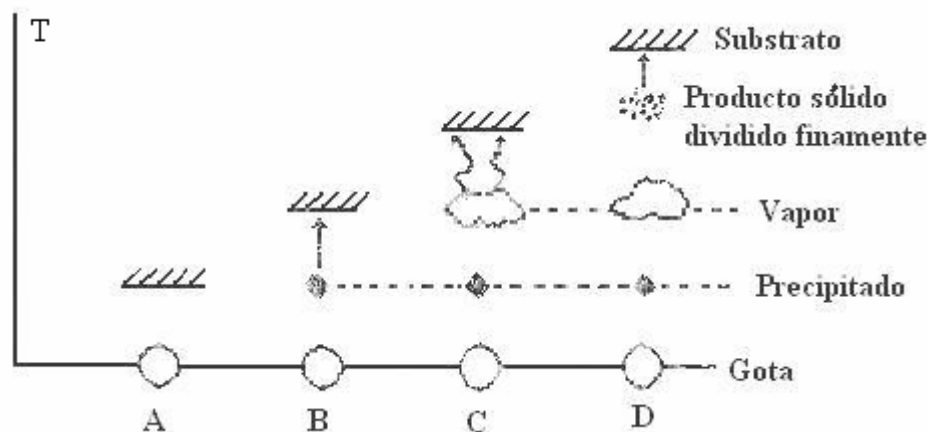


Figura 3.2. Representación esquemática del proceso de depósito con el aumento de la temperatura. En A y B ilustran la reacción de pirólisis sobre la superficie del sustrato. En C se realiza un depósito de vapor químico y D corresponde a un depósito de partículas.

Dados los procesos descritos, solo en A y B corresponde una reacción de Pirólisis en la superficie (algunos autores los reconocen como la pirólisis real [Ref.64]. El proceso C corresponde a un depósito por vapores químicos (CVD). Por ello, para depositar una película homogénea por esta técnica, se deben satisfacer las condiciones necesarias para se lleven a cabo el proceso A, B ó C.

El sistema descrito se ha probado con éxito para la obtención de depósitos con alguna propiedad específica. Las películas obtenidas ya sean dieléctricas, superconductoras, luminiscentes ó protectoras, en diferentes sustratos, están formadas básicamente por óxidos. Entre los sustratos que se han utilizado están; vidrio (Pyrex, Corning, etc.), monocristalinos (Si, MgO, etc.) y metálicos (aceros, Ag, etc.) [Refs. 65-67]. La técnica es ampliamente usada en la industria para recubrimientos de áreas grandes como en placas de vidrio.

3.2.1 Soluciones para el rocío.

En esta técnica, la preparación de soluciones para el rocío y su depósito se deben considerar las siguientes características; los materiales fuente, el solvente, su concentración y las condiciones de depósito. Así, según el material fuente se deben emplear solventes adecuados que permitan

la obtención de soluciones homogéneas con concentraciones relativamente altas. Soluciones con las que sea posible generar el rocío con el nebulizador y de tamaños promedio de gota que fácilmente sean arrastradas por el gas y que formen flujos uniformes. Como ya se ha anotado en párrafos anteriores, un parámetro de depósito importante es la temperatura del sustrato, ésta determina la descomposición y pirólisis del material fuente. Por ello, se requiere conocer de la solución formada las temperaturas de descomposición del solvente y de los materiales fuente y la formación de nuevas fases, lo cual se puede realizar con estudios de análisis térmico [Ref. 68]. Si bien, las condiciones con las que se realizan estos estudios no corresponden a las que se llevan a cabo en la técnica de depósito, el estudio permitiría establecer en forma aproximada las temperatura de descomposición y la formación de nuevas fases, esto es; la cinética de transformación y de ahí proponer la temperatura del sustrato.

Definido el material fuente y el solvente, la preparación de la solución implica la determinación de la molaridad de saturación. En manuales, según el solvente, se pueden consultar los materiales que puede disolver y el punto de saturación, cuando esta información no se conoce, se procede a formar la solución agregando al solvente cantidades crecientes del material fuente, en muchos casos se requiere agitar la mezcla en tiempos variables e inclusive aumentar la temperatura para así obtener la solución.

Es posible obtener películas con características similares con diversos materiales fuente. De los materiales fuente que se han usado están las sales metálicas como los cloruros y nitratos, que en forma de polvos son disueltos en agua o solventes orgánicos. También se han utilizado sales organometálicas como los acetatos y los acetilacetatos, los cuales se disuelven con solventes orgánicos. Algunas de las limitaciones más importantes para depositar las soluciones, y considerando el tipo de película a obtener, son la formación del rocío y que se lleve a cabo la reacción por Pirólisis de los materiales fuente.

3.2.2 Termogravimetría y Análisis Térmico Diferencial.

En los procesos de síntesis y preparación de materiales que implican descomposiciones y/o cambios de fase por efecto de la temperatura, resulta muy útil conocer a cuales temperaturas se realiza o realizan los cambios y su tipo. Los estudios se enmarcan en la técnica general de Análisis Térmico y se dividen en; termogravimetría (TG), análisis térmico diferencial (DTA) y calorimetría de barrido diferencial (DSC).

En el análisis termogravimétrico se registran en forma continua la variación de la masa de una muestra dentro de una atmósfera controlada en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura. La representación gráfica de la variación de la masa o de su porcentaje en función del tiempo o la temperatura se denomina termograma (Fig. 3.3). En general, estos instrumentos constan de; una balanza analítica sensible, un horno, un sistema de purga para gases inertes (o reactivos), y una computadora de control, adquisición y tratamiento de datos, al conjunto se le conoce como termobalanza. En forma común en estos equipos se requieren entre 5 y 20 mg de muestra para llevar a cabo los estudios. El calentamiento se puede variar respecto al tiempo a rapideces muy pequeñas hasta de 200°C/min, y desde temperatura ambiente a 1500°C.

Ya que con esta técnica se registran los cambios de masa que sufre la muestra durante el calentamiento, nos puede dar información sobre las reacciones de descomposición y de oxidación y de procesos como la vaporización, la sublimación y la desorción. Para una mejor identificación de las temperaturas en las que ocurren las reacciones y los procesos, los datos son analizados con ayuda de paquetes de computo, y se obtiene la derivada del termograma en forma gráfica.

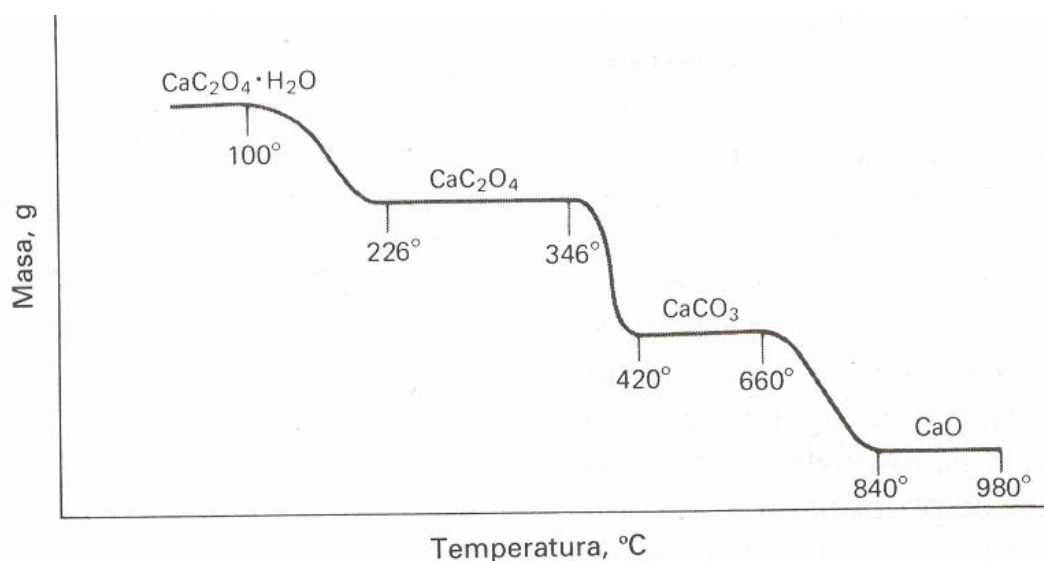


Figura 3.3. Un termograma típico; descomposición del $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

El análisis térmico diferencial es una técnica en la que se mide la diferencia de temperatura entre la muestra a analizar y un material de referencia en función de la temperatura cuando la

muestra y el patrón se someten a un programa de temperatura controlado. Normalmente, el programa implica el calentamiento de la muestra y del material de referencia de tal manera que la temperatura de la muestra T_S aumenta linealmente con el tiempo. Se controla la diferencia de temperatura del material de referencia T_R y de la muestra T_S , esto es; $\Delta T = T_R - T_S$. Los resultados se presentan en una gráfica de ΔT en función de la temperatura o termograma diferencial, como el mostrado en la Fig. 3.4. Este tipo de estudios es una herramienta muy poderosa ya que con ella se pueden determinar las temperaturas en las que ocurren cambios físicos y químicos, exotérmicos y endotérmicos, como procesos de descomposición. Así, picos endotérmicos pueden ser debidos a cambios físicos como; fusión, vaporización, sublimación, absorción, desorción, etc. y exotérmicos como la cristalización, cambios de fase en estado sólido y adsorción. En reacciones químicas endotérmicas como la deshidratación, la reducción y exotérmicas como la oxidación.

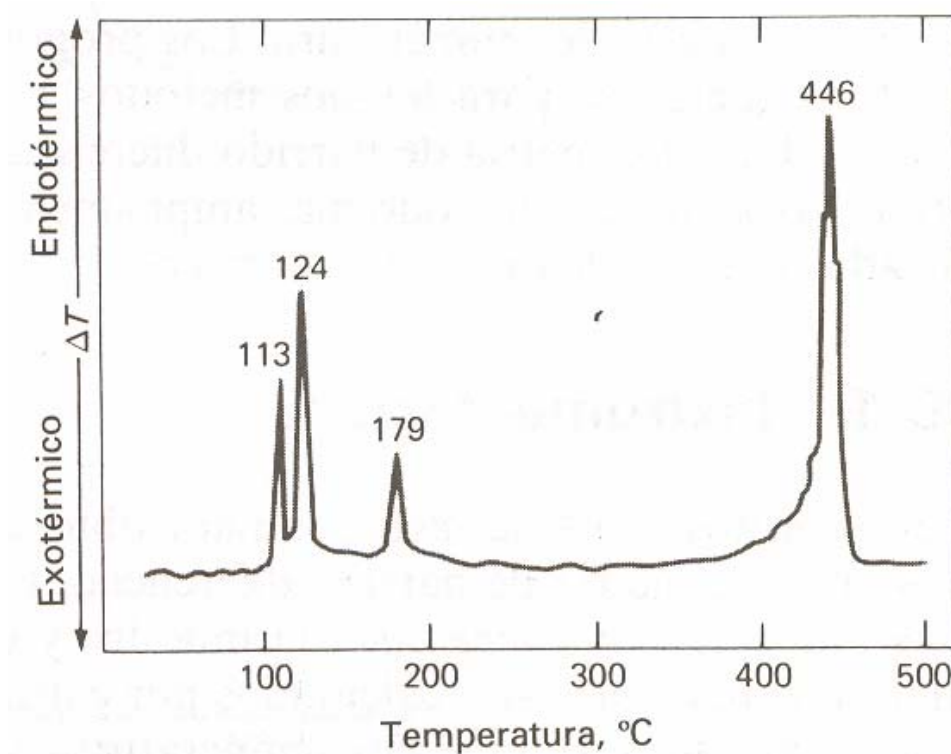


Figura 3.4. Esquema de un termograma diferencial que muestra los cambios alotrópicos del azufre.

3.3 Técnicas de caracterización estructural.

Con el objetivo de optimizar los parámetros de depósito y obtener una película con las características requeridas, es necesario llevar a cabo estudios de tipo estructural y según su aplicación de las propiedades más importantes. En general, la caracterización estructural incluye estudios sobre la morfología superficial, composición química y el tipo de fases presentes.

3.3.1 Morfología.

El estudio de la morfología de una película incluye las siguientes características; la rugosidad superficial, el grosor promedio, la porosidad y las formas y tamaños de las fases presentes. Para la evaluación de estas se pueden emplear diversos equipos y técnicas. Así, para identificar la forma, distribución y tamaño de las fases y el grosor de una película se pueden emplear micrografías de cientos a varios miles de aumentos, las cuales se obtienen con microscopios electrónicos de barrido (MEB) y de fuerza atómica (MFA). La medición de rugosidades y grosores mayores a décimas de micra se puede utilizar la perfilometría.

El MEB [Ref. 69] es un instrumento con el cual se genera y dirige un haz de electrones sobre un área pequeña del material penetrando hasta cierta profundidad. La interacción del haz con la muestra da como resultado diferentes señales, a saber; electrones retrodispersados, secundarios y Auger, rayos X y fotones catodoluminiscentes. La detección y análisis de las señales se lleva a cabo con dispositivos y sistemas específicos acoplados al microscopio (Figs. 2.5 y 2.6).

El haz de electrones, generado con un fuente o cañón constituido de un filamento de tungsteno y ánodo, se enfoca y barre la superficie del material por medio de lentes magnéticas del tipo condensadoras y objetivo, y con bobinas de barrido. Este sistema y la muestra se encuentran a lo largo y al final de una columna cerrada y a cierto vacío (Fig. 3.6). Imágenes en uno ó dos monitores de rayos catódicos (ó fotográficas), con amplificación entre 500 y 75000X, se obtienen al detectar y convertir las intensidad de electrones retrodispersados ó secundarios. La muestra se monta sobre un goniómetro de aluminio que puede inclinarse un cierto ángulo, además de moverse en la direcciones X y Y. Si el material es conductor eléctrico se sujeta directamente al goniómetro con cinta de carbono. Cuando el material es dieléctrico se requiere recubrir la superficie con una película metálica delgada o reducir su espesor y aplicar bajos voltajes.

Debido a la gran profundidad de campo en el MEB, las imágenes obtenidas, además de su nitidez y amplificación, permiten la observación tridimensional de la superficie del material. Características requeridas para la evaluación del tamaño, distribución y forma de las fases presentes en la superficie. El espesor de las películas se podría medir con su observación en posición vertical.

3.3.2 Composición química.

Si bien, la composición química del depósito está determinada por la de la solución de partida, con esta técnica las composiciones no necesariamente son iguales. En general, como resultado se obtienen óxidos de los materiales fuente y en algunos casos óxidos u otros compuestos de los elementos que forman el solvente y/o en combinación al material fuente.

Debido a que el espesor de la película depositada es de algunas micras o menores, entre las técnicas más difundidas para obtener la composición química esta la de microanálisis.

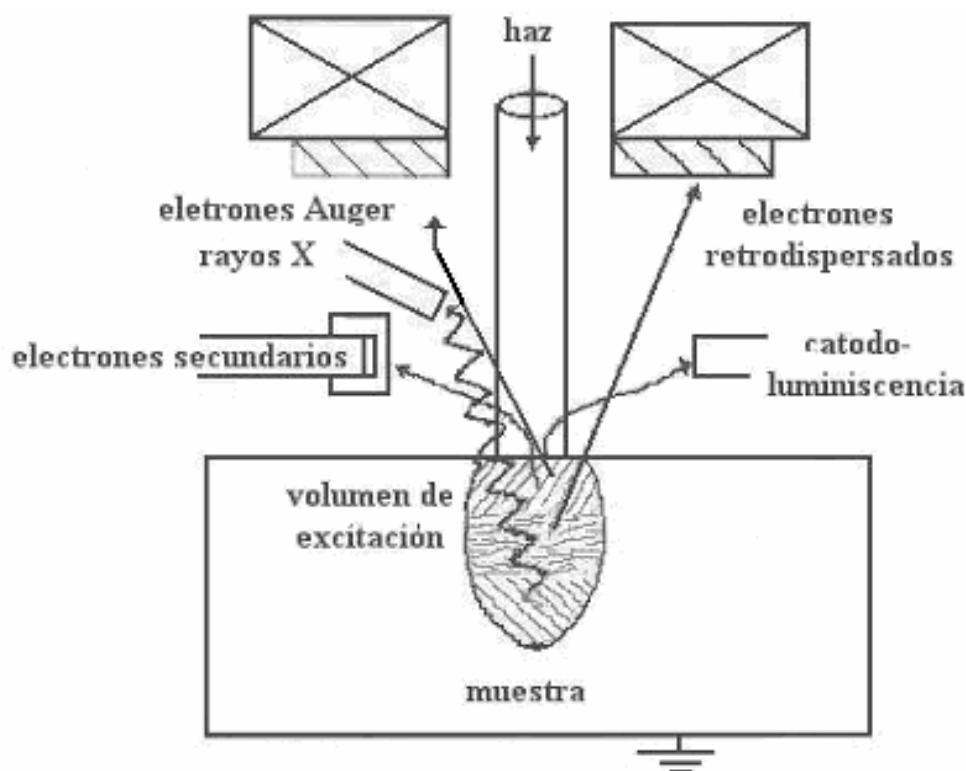


Figura 3.5. Las diferentes señales que resultan de la interacción del haz de electrones en el volumen de interacción de la muestra.

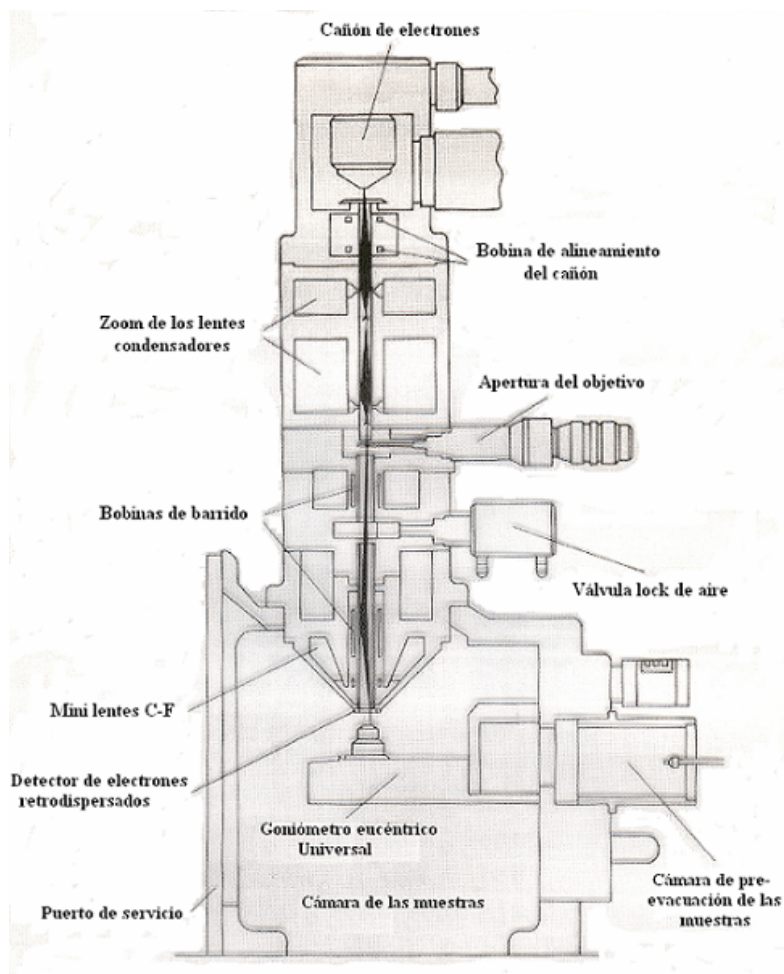


Figura 3.6. Diagrama del sistema de un MEB, Jeol (JSM-840).

Esta técnica se lleva a cabo en el MEB equipado con un espectrómetro capaz de detectar los rayos X emitidos durante la interacción de los haces de electrones con la película (Fig. 3.5). De tal manera que al medir la energía y longitud de onda características de los rayos X se obtiene la composición elemental del material. Los dos tipos básicos de microanálisis por rayos X usados conjuntamente con el MEB son; espectroscopia de energía dispersada (EDS por sus siglas en inglés) y espectroscopia de longitud de onda dispersada (WDS por su acrónimo en inglés).

Como se describió en la sección anterior, los electrones dispersados inelásticamente dentro del volumen de excitación de la muestra depositan cierta cantidad de energía en muchos átomos, excitándolos. Parte de esta energía se recupera como rayos X emitidos por los electrones

excitados al pasar de capas de energía más externas a capas de energía internas. La energía emitida corresponde a la diferencia de los niveles involucrados. En forma descriptiva, del modelo atómico de Bohr, se tiene a K como la capa electrónica más interna, en la cual sus electrones están más ligados al núcleo y por tanto son más energéticos que los de las siguientes capas; L, M y N. Una capa dada es subdividida en niveles α y β , esto es; $K\alpha$, $K\beta$, $L\alpha$, $L\beta$, etc., y estos a su vez se subdividen en $K\alpha_1$, $K\alpha_2$, $K\beta_1$, etc., donde se ubican los niveles de energía de los electrones que conforman cada capa y se satisface el principio de exclusión de Pauli.

En particular, las emisiones detectadas por dispositivos de EDS, son procesadas y convertidas en gráficos de la intensidad respecto a la línea de emisión. La intensidad de la emisión esta asociada a la probabilidad de que ocurra una transición, y la probabilidad se incrementa cuando la distancia entre las capas se reduce. Así, si los rayos X de la emisión $K\alpha$ (ó línea $K\alpha$), que se obtienen de la transición de la capa L a la K, con la más alta rapidez de transición, presentarán el pico más alto que las otras transiciones. La probabilidad asociada a la línea X del nivel $K\beta$ de la transición de la capa M a la K es menor que la correspondiente a los rayos X del nivel $K\alpha$ debido a que la diferencia en energía entre estas capas es mayor que en el caso anterior. Las líneas L provienen de las transiciones entre capas lejanas y la más interna; las líneas $L\alpha$ provienen de la transición entre las capas M a L, y las líneas $L\beta$ provienen de las transiciones de las capas N a L. La capa final de interés para la microscopia electrónica es la M. La línea $M\alpha$ corresponde a la transición de la capa N a la M. En general, a elementos con pesos atómicos altos se asocian con líneas de menor energía.

Una capa será excitada solamente si la energía de enlace de los electrones es superada; esto es, el voltaje de aceleración de los electrones del microscopio debe exceder la energía de enlace del electrón en el átomo. En tablas de rayos X, contenidos actualmente en archivos electrónicos, se tienen registrados las energías mínimas de excitación de cada capa según el elemento ó espectro característico. Además, se ha establecido que esta energía mínima puede rebasarse de 1.5 a 3.0 veces. En los MEB típicamente se llega hasta 30 KeV de voltaje de aceleración y los detectores por EDS detectan típicamente en un rango de 10-20 KeV, con 0.7 KeV el mínimo de energía detectable. En estas condiciones no es posible detectar todas las líneas de excitación y en muchos casos no es posible resolver líneas muy cercanas.

De un compuesto en el cual se tienen identificados los elementos presentes, según sus líneas de emisión e intensidades, se procede a cuantificar sus cantidades en % atómico ó % en peso.

El análisis cuantitativo es posible debido a que la intensidad es proporcional a la concentración del elemento. Actualmente, como parte de los dispositivos de detección se adquieren paquetes de computo que al comparar con Estándares de Referencia Certificados permiten cuantificar las cantidades de los elementos en la película.

3.3.3 Determinación de las fases.

En general, dependiendo del material fuente, las condiciones de depósito y tratamientos posteriores, los óxidos obtenidos pueden presentar diferentes fases, a saber; estructuras amorfas, estructuras policristalinas de una sola fase ó con varias fases e inclusive una mezcla de amorfas y cristalinas. La identificación de las fases cristalinas se realiza en forma sistemática a través de la Difracción de rayos X (DRX) [Ref. 70]. Técnica que se basa en la detección y análisis de los rayos X reflejados, resultado de la interacción de rayos X incidentes con la película. La radiación X corresponde a ondas electromagnéticas cuasi-monocromáticas con longitudes de onda entre 10^{-9} a 10^{-12} m y energías entre 10^3 a 10^5 eV, por lo que la radiación puede penetrar hasta cierta profundidad en el material de estudio.

En el caso de fases cristalinas, la interacción de los rayos X con el material resulta en reflexiones especulares de una parte de la energía de las ondas sobre cada plano de un conjunto específico de planos cristalinos paralelos. Así, los rayos emergentes interferirán constructiva y destructivamente a cierta distancia del material formando un patrón de difracción (zonas de alta intensidad de radiación alternadas con zonas de intensidad nula), siempre que se cumplan ciertas condiciones geométricas. En el caso de materiales amorfos las reflexiones no definen un patrón de difracción. Esta explicación y las condiciones geométricas requeridas en la difracción fue presentada por Bragg en 1913. Entonces, un haz de rayos X incidentes sobre un conjunto de planos paralelos separados una distancia d en cierta red, sufren reflexión de acuerdo a las leyes de la óptica geométrica. Considerando la reflexión entre dos planos sucesivos, en los rayos reflejados se establece una diferencia en la longitud de camino óptico igual a $2d \sin \theta$, donde θ se mide desde el plano, como se muestra en la Fig. 3.7. En estas condiciones, ocurrirá interferencia constructiva de la radiación proveniente de planos sucesivos cuando la diferencia en la longitud de caminos ópticos es un número entero n de longitudes de onda λ , tal que;

$$2d \sin \theta = n \lambda .$$

Esta es la Ley de Bragg. Ley que es consecuencia de la periodicidad de la red y no se refiere al arreglo de átomos en la base asociada con cada punto de red. La composición de la base determina la intensidad relativa de los varios órdenes n de la difracción desde un conjunto dado de planos paralelos. Además, para materiales cristalinos esta ley solo se satisface cuando $\lambda \leq 2d$.

Se han diseñado y construido diversos difractómetros que varían según las características del material a analizar, ya sea en forma de polvos ó como sólidos, y con los cuales, en base a la ley de Bragg, se lleva a cabo la determinación de las estructuras cristalinas de elementos y compuestos, a partir de ello una evaluación cualitativa de la composición química de compuestos, la distribución y tamaño de las fases presentes en materiales policristalinos y la orientación cristalina ó fases. Para ello, en los equipos actuales los resultados se presentan en forma de una gráfica de la intensidad del haz difractado en función del ángulo 2θ , llamado patrón de difracción, como el mostrado en la Fig. 3.8. Cada máximo de intensidad ó pico satisface la Ley de Bragg y por tanto corresponde a la reflexión en planos paralelos específicos. La identificación de los planos se lleva a través de expresiones matemáticas que relacionan el ángulo θ con las características geométricas de la red cristalina del material de estudio. Características que son particulares de cada material, y por ello cada material tiene su propio patrón de difracción.

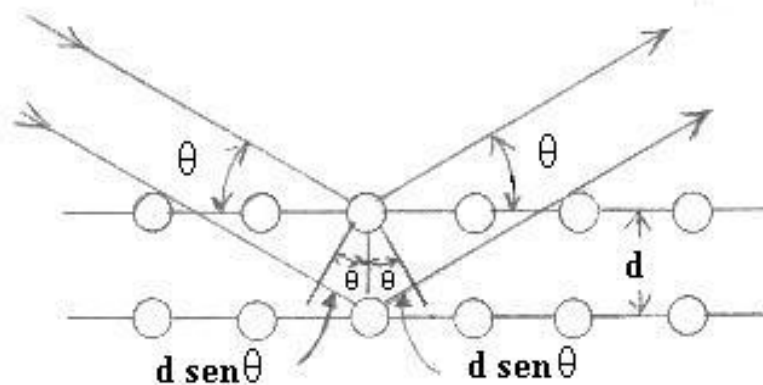


Figura 3.7. Rayos X inciden y se reflejan a un ángulo θ sobre los planos paralelos separados una distancia d , estableciéndose la diferencia de longitud de camino óptico de $2d \text{ sen}\theta$.

En la actualidad se cuenta con archivos de patrones estándar de difracción de prácticamente todos los elementos y compuestos cristalinos que se conocen. Archivos que se guardan electrónicamente y que se emplean en forma sistemática en el análisis de la estructura cristalina de los materiales. Así, cuando se obtiene el patrón de un cierto material, por comparación con los archivos, se determina el tipo de compuesto y su estructura cristalina.

3.3.4 Mediciones de Textura.

Las orientaciones cristalográficas preferentes, o textura, ocurren en prácticamente todos los materiales policristalinos en bulto o como película. En muchos casos la textura puede afectar fuertemente las propiedades del material, particularmente si este se encuentra en forma de película. Algunas de las más importantes maneras en las cuales la textura influye en el comportamiento de los materiales y propiedades incluyen; el enlace entre los granos cristalinos y la morfología y el empleo de la morfología cristalina para crear textura; el efecto de la textura sobre las propiedades tensoriales del bulto y películas cerámicas y metálicas, esto es; constantes piezoeléctricas, coeficientes de elasticidad, etc., y el efecto de la textura sobre las intensidades de los picos de difracción. En primera aproximación, las intensidades relativas en los patrones de barrido de difracción de rayos X de un material comparadas con las obtenidas en muestras con orientaciones al azar (sin textura), se puede emplear como indicio de textura. Así, el pico más intenso que otros y que los del patrón con orientaciones al azar, identifica una orientación cristalográfica preferencial que es normal a los planos de difracción para ese pico. Sin embargo, debido a que se emplea un barrido en un rango reducido para 2θ (típicamente de 0.5°), sobre la superficie de la muestra, no se tiene información sobre la intensidad de la textura. Una técnica que permite una evaluación de la intensidad de la textura es el llamado barrido de ángulo, que corresponde a la desviación angular ω del plano de la muestra desde la posición simétrica en el 2θ del pico más intenso (Fig. 3.8). El barrido ω provee de información sobre un rango angular más amplio que en los patrones de difracción característicos [Ref. 71]. Al patrón de XRD correspondiente al barrido de ángulo ω , se conoce como curva de balanceo (del inglés *rocking curve*), como la mostrada en la Fig. 3.9 y con esta la textura será más intensa cuando el todo el ancho a la mitad del pico (FWHM por su acrónimo en inglés) es pequeño.

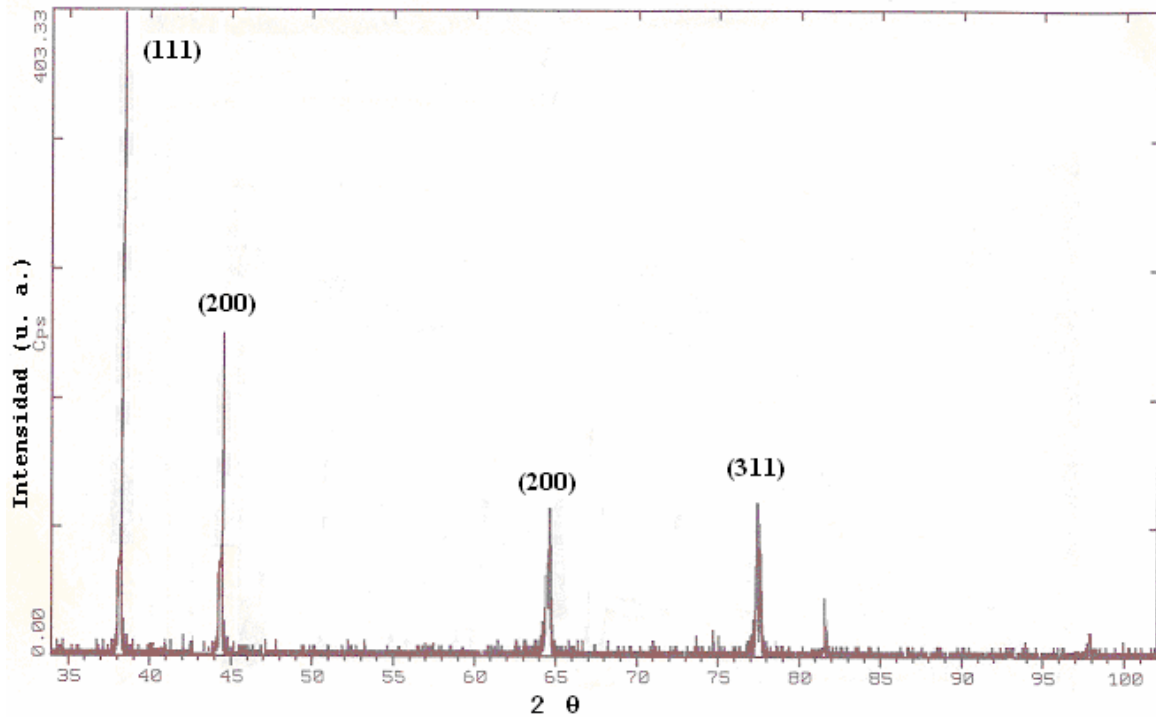


Figura 3.8. Patrón de difracción de Ag correspondiente a la orientación al azar en una muestra de polvos.

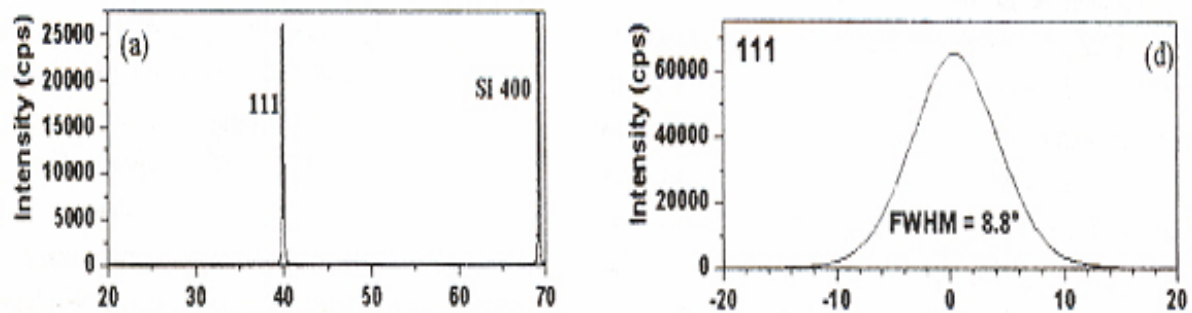


Figura 3.9. La curva de balanceo para el ángulo de barrido ω .

3.4 Substratos.

Ya que las películas mejoran ó cambian ciertas propiedades de los substratos, la influencia que estos tienen sobre las características de la película depositada es fundamental; substratos con impurezas ó sin limpiar no permiten una buena adherencia del depósito. Además, dado que el espesor de los depósitos es de algunas micras, películas bien adheridas adquieren en buena

medida las condiciones superficiales del sustrato; sustratos muy rugosos darán películas rugosas. Si bien, en general, las películas obtenidas están formadas por óxidos; materiales duros y frágiles, cuando se depositan sobre cintas metálicas estas adquieren, en cierta medida, las propiedades mecánicas de las cintas.

Por otro lado, sustratos con grandes espesores o malos conductores de calor disminuyen la temperatura a la cual se realiza el depósito y por tanto podría no realizarse la pirólisis. Es más, en algunos casos se ha observado, y empleado, que la textura superficial del sustrato determina la textura de la película, y en ciertas condiciones se llevaría a cabo un crecimiento cuasi-epitaxial.

Con la técnica de Rocío Pirolítico se ha observado que para un mismo tipo de película se requiere cambiar las condiciones de depósito cuando el sustrato es diferente. En otros, los materiales de depósito fuente pueden reaccionar con el sustrato debido a procesos de difusión, lo que ha llevado a utilizar películas protectoras (ó búfer) entre el sustrato y la película final.

Como parte del proceso de depósito se requiere que los sustratos, así como las películas, sean caracterizados en su estado superficial, evaluando su rugosidad, y en algunos casos su textura. Los sustratos siempre se deben limpiar con procedimientos adecuados para eliminar impurezas. En el caso de sustratos metálicos se requiere pulirlos hasta una condición de mínima rugosidad.

3.5 Mediciones de la rugosidad.

Entre los instrumentos capaces de medir con gran precisión variaciones físicas muy pequeñas de la superficie en materiales están los perfilómetros. Instrumentos que miden el perfil superficial en escalones desde algunas decenas de Å hasta 50 o más micras. Para ello, la muestra se desplaza por debajo de una punta de diamante muy fina. La punta está acoplada mecánicamente al núcleo de un transformador diferencial variable lineal (LVDT, por sus siglas en Inglés). Las variaciones en la superficie causan que la punta se desplace verticalmente. Se producen señales eléctricas correspondientes al movimiento de la punta en tanto que respectivamente la posición del núcleo del LVDT cambia. Una señal analógica proporcional al cambio de posición es producida por el LVDT, la cual es acondicionada por pasos y convertida a un formato digital a través de un convertidor integrado analógico a digital de alta precisión.

Las señales ya digitalizadas son enviadas a un amplificador y a una computadora que mediante paquetes especializados las almacenan y procesan.

Según el perfilómetro los barridos de las muestras se pueden realizar en una ó en dos direcciones, y por tanto el perfil se obtiene en una gráfica de las alturas contra el barrido unidimensional ó bidimensional.

En la Fig. 3.10, se muestra una traza típica del perfil en una dimensión. Las irregularidades de la superficie se pueden considerar como consistentes de tres componentes de diferente periodicidad, a saber; la rugosidad, el ondulamiento y la planaridad (Fig. 3.11a). Según el tipo de sustrato se pueden presentar una dos ó las tres componentes de la variación superficial. En particular si los sustratos son metales policristalinos se presentan las tres. Las irregularidades más pequeñas de la superficie o rugosidad son las variaciones que los perfilómetros son capaces de medir y son su objeto de la evaluación, esta se puede caracterizar numéricamente por la desviación promedio de la traza con respecto a un promedio arbitrario. En la Fig. 3.11b se esquematiza una traza de rugosidad de una longitud L respecto a una línea promedio, con ello se divide la traza en segmentos que contiene una montaña ó un valle, una medida de la desviación promedio se obtiene calcular la desviación cuadrática media o rms (por sus siglas en Inglés), de las distancias de los puntos que forman la traza a la línea promedio o y_i , según la expresión;

$$\text{rms} = \sqrt{(y_1^2 + y_2^2 + y_3^2 + \dots + y_n^2) / n}$$

Una medida estandarizada de la rugosidad es el promedio aritmético (AA en EUA, ASA B 46.1-1962), que se define como la suma de las áreas de montañas y valles (Fig. 6), dividida entre el producto de la longitud L y la magnificación vertical M empleada, esto es;

$$\text{AA} = (a + b + c + d + \dots) / ML.$$

Típicamente, el valor de AA es 10 a 30% menor que el valor rms de la traza. Esta es una medida cuya definición matemática nos es ambigua y que se mide en ciertos perfilómetros por medio de planímetros ó se calcula con programas adecuados.

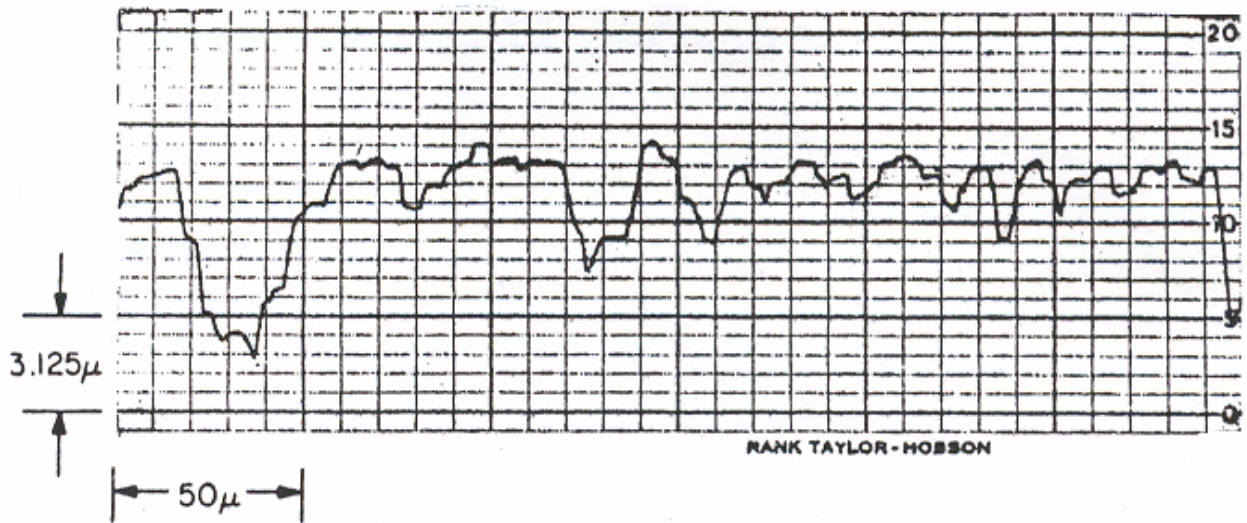


Figura 3.10. Gráfico típico de un perfil de un sustrato policristalino

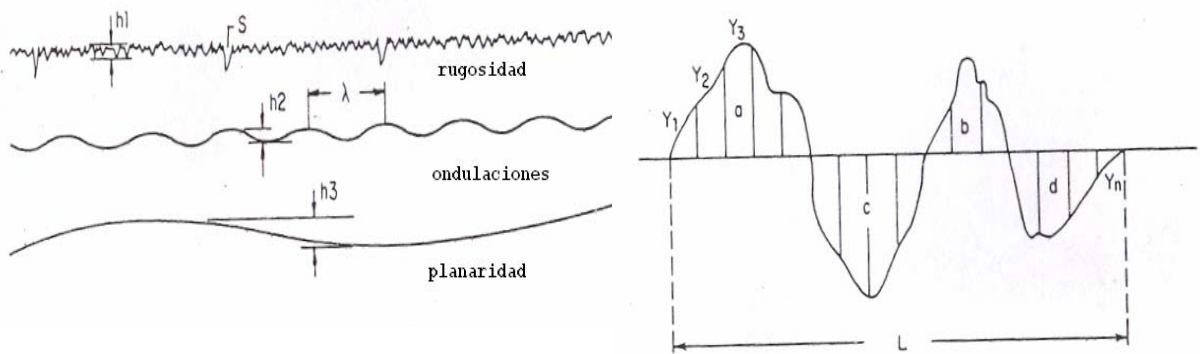


Figura 3.11. a) Componentes de perfil de una superficie; rugosidad, ondulaciones y planaridad. b) Promedio de la rugosidad en una línea base.

Capítulo 4

Preparación de películas superconductoras de la familia del Tl; detalles experimentales.

En este capítulo se exponen los detalles experimentales para la síntesis la fase Tl-1223, y las técnicas de caracterización. Se inicia con la descripción de los métodos de obtención de las texturas de los substratos de Ag. La síntesis de la fase en dos etapas; el depósito de las películas precursoras por Rocío Pirolítico Ultrasónico (RPU) y la difusión de talio en dos zonas. En cada caso se proponen las caracterizaciones correspondientes.

4.1 Preparación de substratos.

Como se ha establecido el objetivo de mejorar las características de conducción eléctrica de la fase Tl-1223 en su comportamiento superconductor, además de sintetizar la fase con las mejores características policristalinas, se requiere obtener películas con orientación biaxial, para ello los substratos de plata también deben de tener una orientación biaxial de tipo cúbico.

Como substratos se utilizaron de 3 tipos: laminillas de plata comercial (Goodfellow de 99.9% de pureza) con tratamiento térmico, laminillas de plata comercial con tratamiento mecánico superficial y recocidos y laminillas de plata obtenidas por rolado desde lingotes con procesos de recocido.

4.1.1 Substratos de plata comercial pulidos y con tratamiento térmico.

Los substratos del primer tipo se obtienen de las laminillas de plata Goodfellow, estas tienen un grosor promedio de 0.25mm y se cortan a 0.50cmx1.00cm. Después de cortados, los substratos se pulen en forma manual sobre una base plana con paño impregnado primero con emulsión de diamante de 0.1 μ m de tamaño de partícula y luego con la emulsión de 0.01 μ m, hasta la condición de alta reflexión especular. Su rugosidad, antes y después del pulido es evaluada por perfilometría con un equipo Veeco, mod. Dektak3. Después del pulido los substratos se recocen a 400°C por una hora. Para evaluar la textura de los substratos tanto la inicial, como después del pulido y del tratamiento térmico, se obtienen los patrones de DRX (Siemens, Mod. 5000), con el cual la intensidad relativa de

los picos, según los planos cristalinos, indican cualitativamente la orientación de los granos superficiales. Una evaluación cualitativa preliminar de la textura en los substratos se realiza con los patrones de DRX obtenidos según la configuración Bragg-Bretano. En estos los picos presentes y su intensidad asociados a los ciertos planos son indicativo de la textura. Para determinar efectivamente la textura se requiere llevar a cabo la obtención de Figuras de Polos ó las curvas de balanceo (rocking curve).

4.1.2 Substratos obtenidos desde lingotes por laminación y tratamientos térmicos

En la búsqueda de una orientación bidireccional en los planos (200) de substratos de plata, utilizados para el crecimiento de películas delgadas de la fase Tl-1223, en la literatura se han propuesto procedimientos de laminación (Fig. 4.1) combinados con tratamientos térmicos. Algunos reportes [Ref.], indican que se requiere que el material a laminar este constituido por una estructura granular homogénea de tamaño de grano pequeño; entre 5 y 15 μm antes de las etapas de laminación. Condición que se ha obtenido en lingotes de plata fabricados por compresión a partir de polvos finos. Alternativamente, se ha intentado obtener esta textura desde lingotes fundidos, con resultados parciales. En ambos procesos, la laminación es una etapa muy importante, se efectúa a pasos hasta reducciones del espesor de un 90%. Estas implican una intensa deformación del material y por ende un gran almacenamiento de energía, la cual es liberada al llevar a cabo tratamientos de recocido. Los recocidos, a temperaturas relativamente altas, generan procesos de recrystalización y crecimiento de grano en orientaciones específicas, esto es; la textura.

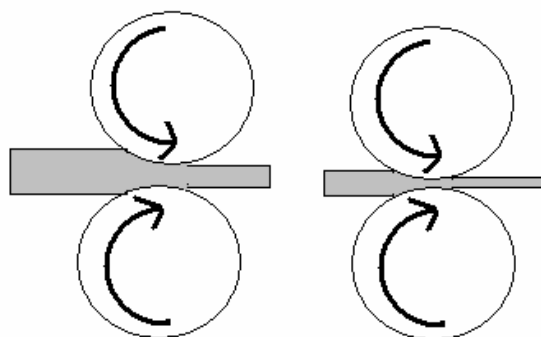


Figura 4.1. Rolado de la plata a pasos; cada paso por los rodillos reduce un 20% el espesor hasta obtener reducciones de hasta el 90%.

Los resultados indican una mayor intensidad de las texturas hacia el interior del volumen del material laminado, ya que al interior desaparece el efecto de la fricción entre los rodillos del laminador y las superficies de las laminillas.

4.1.3 Triboacabado.

La Tribología se encarga del estudio de los procesos de desgaste y fricción entre superficies que se encuentran en contacto. En este campo, se han desarrollado técnicas que permiten la limpieza y el pulido de materiales metálicos duros, cuyas formas son muy diversas y de espesores relativamente grandes. En muchos casos esta manera de pulir es terminal y por ello se conoce como triboacabado.

Un triboacabado se puede llevar cabo de la forma siguiente; la pieza metálica a pulir, se introduce en un tonel grande junto con gran número de piezas pequeñas de material de alta dureza (generalmente cerámicos) y formas geométricas variadas, junto con líquidos abrasivos y/o lubricantes, todo llenando 2/5 del volumen del tonel. El tonel se pone a girar en forma horizontal (Fig. 4.2), según su eje axial, a revoluciones bajas. Con velocidades angulares suficientemente bajas se produce un movimiento tipo avalancha de los materiales duros golpeando repetitivamente a la pieza por pulir. Los golpes deforman y erosionan la superficie de la pieza metálica, limpiando, abrillantando y endureciendo ésta. Dado que la forma de golpear es de baja energía sobre áreas pequeñas, su magnitud y efecto será en buena medida de carácter microestructural, deformando intensamente los granos de la superficie y hasta cierta profundidad. En materiales metálicos duros el efecto más importante es la disminución de la rugosidad.

4.1.4 Tribopulido de las laminillas de plata.

En el caso de las laminillas de plata con el triboacabado se busca generar una alta deformación sobre su superficie, es decir se efectúa un tribopulido. Este se realiza en forma similar a la descrita en la sección anterior.

Como tonel se utiliza una jarra cerámica para pulverizar materiales de 0.5 litros de capacidad. Esta es soportada en forma horizontal sobre un sistema de rodillos que le proporcionan el movimiento giratorio (Fig. 4.2). Las piezas cerámicas están compuestas de óxido de zirconio de alta densidad (Zirco 38C, U.S. Stoneware), con forma de cilindros y

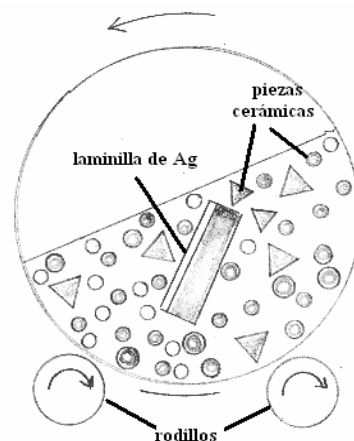


Figura 4.2. Fotografía del equipo de triboacabado y esquema del interior del tonel donde se tiene una laminilla de Ag.

sus bases redondeadas, de aproximadamente 1cm de altura por 1cm de diámetro. La laminilla de plata Goodfellow se sujeta mecánicamente a una placa de acero de 3mm de grosor, de 2cm x 2cm de área. De esta forma, sobre una base dura, solo una superficie es expuesta al pulido.

Para el pulido, se lleno con las piezas de óxido de titanio hasta 2/5 de la jarra del molino, vertiéndose 100 ml de agua destilada con 2ml de abrasivo para oro y plata (Diamantes, PL7703-001). La jarra se puso a girar a una rapidez de 3 rev/s, variándose el tiempo de tratamiento desde 4 y hasta 8hrs.

Ya que información preliminar sobre la textura de los materiales está contenida en su patrón de difracción de rayos X (DRX), para las laminillas antes y después del tribopulido se obtuvieron los patrones correspondientes a las superficies tratadas.

Considerando que después del tribopulido los granos superficiales están deformados, los tratamientos térmicos que se apliquen promoverán procesos de recuperación y recristalización cambiando su orientación. Con el objetivo de observar el efecto sobre las intensidades de los patrones de difracción se recocieron algunas muestras a 700°C por 1hr, 750°C por 30min y a 850°C durante 1hr, temperaturas similares a las empleadas en los procesos de laminación. Para cada caso se obtuvieron los respectivos patrones de difracción.

4.2 Preparación de películas precursoras por Rocío Pirolítico.

En esta sección se describen los detalles experimentales de la preparación de las películas precursoras. Se incluyen las características de; los materiales fuente, las soluciones y el equipo de depósito. Y se proponen las técnicas de estudio de las películas a obtener.

4.2.1 Materiales fuente de película precursora.

Los acetilacetonatos (Aca's) ó 2,4 pentanedionatos, muestran propiedades características de una estructura tipo β -dicetona y se obtienen de la acetona reemplazando un átomo de hidrógeno por un grupo CO-CH_3 . Estos materiales se pueden emplear en la extracción de solvente de iones metálicos, algunos como los de europio y estroncio se usan en resonancia magnética nuclear. En nuestro caso los usamos como fuente de óxidos a través de su descomposición pirolítica. [Refs. 72, 73]

El grupo OH por de la forma dicetona de los Acac's se puede sustituir por muchos metales; Al, Ni, Cu, Ba, Ca, etc., como se indica en la Fig. 4.3, donde:

$\text{R}_1 = \text{R}_2 = \text{CH}_3 = -\text{C}(\text{CH}_3)_3 \text{ (ter-butil)} = \text{CF}_3 \text{ y otros radicales alquílicos.}$

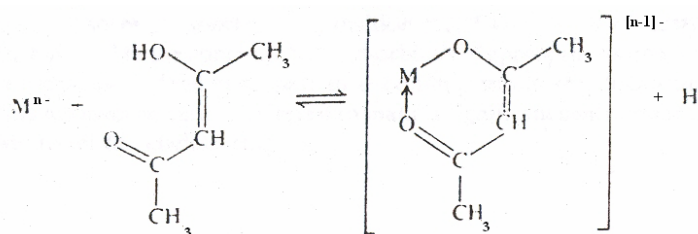
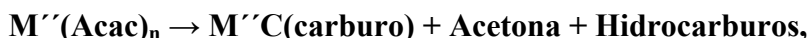


Figura 4.3. Formación de los compuestos acetilacetonatos.

A los Aca's no se les considera como materiales organo-metálicos debido a que el metal no se enlaza directamente con algún átomo de carbono.

La descomposición térmica de los Aca's genera diferentes productos dependiendo del metal y de las condiciones de descomposición. En general su descomposición se puede llevar a cabo en tres formas;





en todos los casos la acetona e hidrocarburos son volátiles y podrían condensarse. Ya que cada producto de descomposición ocurre a temperaturas determinadas, estas se puede identificar con estudios de termogravimetría ó TGA (por sus siglas en inglés) [Ref. 75]. Sin embargo, las temperaturas pueden variar según el proceso utilizado para la descomposición y la forma en la cual se presenta el material fuente.

En este trabajo se utilizan Aca's de Ba, Ca, Cu y Ag (Mca. Merk) como los materiales fuente para preparar las películas precursoras. En la Tabla 4.1 se enlistan las características principales de los Aca's. Y como parte de la caracterización se obtienen los termogramas de cada compuesto por TGA en atmósfera ambiente a una rapidez de calentamiento de 10°/min, usando un equipo ATG DuPont 2100.

Tabla 4.1. Características principales de los Aca's.

Pentanedionato	Fórmula química	Temperatura de fusión (°C)	Peso molecular (g/mol)
Bario	Ba(CH₃COCHCOCH₃)₂H₂O	> 320	353.527
Calcio	Ca(CH₃COCHCOCH₃)₂	>175	238.252
Cobre	Cu(CH₃COCHCOCH₃)₂H₂O	>280	279.718
Plata	Ag(CH₃COCHCOCH₃) 51%	>100	105.560

Con el objeto de obtener una solución que contenga los Aca's, con la composición adecuada para la preparación de la películas precursoras, se realizan pruebas de solubilidad y experimentos de depósito con las proporciones que requieran para obtener una estequiometría cercana Ba:Ca:Cu=2:2:3, esto es;



con la que se espera la síntesis de las fases superconductoras Tl-2212, Tl-2223 o Tl-1223 durante el proceso de difusión del talio.

Como solvente se utiliza N,N-dimetilformamida, ($\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, J. T. Baker, 99.9%, p.e. 153°C), compuesto líquido muy utilizado en la industria y con el cual se han obtenido buenos resultados en películas dieléctricas y luminiscentes preparadas a partir acetilacetatos.

4.2.2 Depósito de películas precursoras.

El depósito de las películas precursoras se realiza con la técnica de rocío pirolítico con un dispositivo similar al descrito en la sección 3.2 ilustrado en la Fig. 3.2. Como gas de arrastre se utilizará aire filtrado proveniente de una compresora de alta capacidad y marca comercial. El flujo del aire es controlado con un flujómetro para aire (Mca. Cole-Parmer, Tipo H), con esfera de acero inoxidable como flotador y válvula de precisión. El nebulizador que se utiliza es un humidificador ultrasónico de tipo comercial (Ultrasonic Humidifier, Mca. Sun-Shine RUH101-HUM002), cuyo piezoeléctrico vibra a una frecuencia máxima de 0.9 MHz. Como parrilla, para un calentamiento más uniforme del sustrato, se emplea un baño de estaño, el cual consta; de una caja de acero inoxidable para contener el estaño en estado líquido y 3 resistencias eléctricas embebidas de 1000 Watts de potencia. La temperatura se varía y mantiene constante con un controlador electrónico, el cual con la información de la temperatura en el baño a través de un termopar de tipo K, envía la señal requerida activando el paso de corriente. Este dispositivo permite variar la temperatura desde 250 a cerca de 700°C .

Preparada la solución esta se vierte en el recipiente de plástico que se encuentra dentro del nebulizador justo encima del piezoeléctrico. Con el sustrato puesto sobre el baño de estaño, se posiciona la boquilla, de 2cm de diámetro, justo arriba del sustrato y a una distancia que puede ser de algunas décimas hasta unos cuantos centímetros.

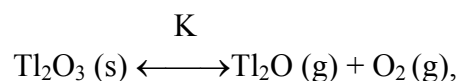
Si bien, la técnica de depósito es fácil de implementar, la calidad morfológica, estructural y química de la película depende de; el tipo de solución, el gas de arrastre, la densidad del rocío, el tipo de flujo del rocío, la temperatura del sustrato y la distancia entre la boquilla y el sustrato. Inclusive se ha observado que también los resultados dependen del tiempo de depósito. Por ello, se llevan a cabo pruebas con diferentes soluciones que permitan fijar los valores de temperatura, flujo, distancia boquilla-sustrato y tiempo y así obtener los resultados esperados.

4.3 Síntesis de las fases superconductoras en horno de dos zonas.

Con las películas precursoras que tengan la composición adecuada, la síntesis de las fases superconductoras se realiza por la difusión de vapor de óxido taloso (Tl_2O), proveniente de la evaporación del material fuente. Este proceso se lleva a cabo dentro de una cámara reactiva semi-cerrada en dos zonas de calentamiento; una para la fuente de talio y la otra para la película. Por ello, se diseñó y construyó un horno horizontal de sección circular con dos zonas de calentamiento, cada zona permite una temperatura constante de aproximadamente 4cm de longitud. En esta sección se describen las características del material fuente, el horno de dos zonas y los experimentos de difusión de talio.

4.3.1 Material fuente de talio.

Como material fuente se utilizan pastillas formadas por polvos de óxido tálico ó Tl_2O_3 (Merk, 99.99% de pureza), cuyo peso molecular es de 456.74 g/mol. A temperaturas por debajo de su temperatura de ebullición 715°C el Tl_2O_3 se descompone en gases de Tl_2O y O_2 , según la siguiente reacción [Ref. 74]:



en la cual la constante de equilibrio K es el producto de las presiones parciales de óxido taloso ó $p(\text{Tl}_2\text{O})$ y oxígeno ó $p(\text{O}_2)$:

$$K = p(\text{Tl}_2\text{O}) p(\text{O}_2).$$

En la síntesis de las fases superconductoras de la familia del talio se requiere conocer y fijar las condiciones de equilibrio sólido-vapor entre la fuente de vapores de talio y las fases en la película precursora, ya que la obtención de una fase particular depende de las presiones parciales del Tl_2O y O_2 . Proceso que es depende de la temperatura.

En base a las consideraciones anteriores se propuso realizar experimentos de difusión bajo diferentes condiciones de temperatura, flujo de O_2 y masa de la fuente de talio. Antes se requirió la calibración del horno de dos zonas.

4.3.2 Horno de dos zonas de calentamiento.

El horno horizontal circular con dos zonas de calentamiento fue diseñado y construido en el Depto. de Física del CINVESTAV-IPN [Ref. 76]. Este consta de 4 secciones de calentamiento independientes (Figs. 4.4a y b), dentro de una caja de aluminio de sección cuadrada con 38cm por lado y longitud de 76.5cm. En el centro tiene una cavidad circular de 2.2plg, en el que se coloca un tubo de cuarzo de sección transversal 2plg y longitud de 100cm, que forma la cavidad circular del horno. Cada sección tiene una resistencia eléctrica embebida en cerámica refractaria (S1, S2, S3 y S4), dispuestas formando un hueco cuadrado. Cada sección es controlada en forma independiente utilizando un termopar tipo K y controladores electrónicos. Las zonas de diferente temperatura se forman con dos secciones de calentamiento; S1-S2 para la primera y S3-S4, las cuales están separadas por una pared de aislante térmico de aproximadamente 5cm de espesor. El cuerpo del horno está revestido con fibra aislante y la caja de aluminio. El horno se diseñó para una temperatura de 1200°C como máximo.

Como cámara reactiva se utiliza un tubo de cuarzo de 1plg de diámetro 120cm de largo en posición concéntrica al horno y dentro del tubo abierto de 2plg (Fig. 4.4). La cámara reactiva esta cerrada por sus extremos con bridas metálicas, éstas cuentan con dos orificios centrales de diámetro 3/8 de plg para entrada y salida de gases, o para la introducción de varillas. Además, una de las bridas tiene otro orificio perpendicular al central.

Con el objetivo de ubicar las zonas de temperatura el horno se calibró, para ello se fijaron las temperaturas de las zonas de calentamiento y dentro de la cavidad reactiva.

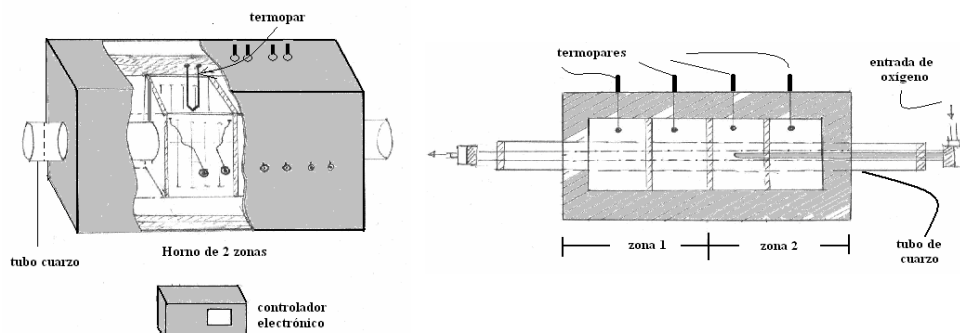


Figura 4.4. Horno de dos zonas; disposición de las zonas de calentamiento y la cámara reactiva.

4. 4 Caracterización eléctrica.

Con el objeto de verificar que las películas con la fase Tl-1223 sean superconductoras se requiere medir la variación de la resistencia eléctrica con respecto a la temperatura e identificar la temperatura de transición (T_C). Para llevar a cabo la medición se emplea el dispositivo ilustrado en la Fig. 4.5. Con este dispositivo la medición se realiza de acuerdo al método de cuatro puntas; las dos puntas de los extremos, que proporcionan una corriente y con las otras dos puntas, las internas, se mide la diferencia de potencial (ΔV).

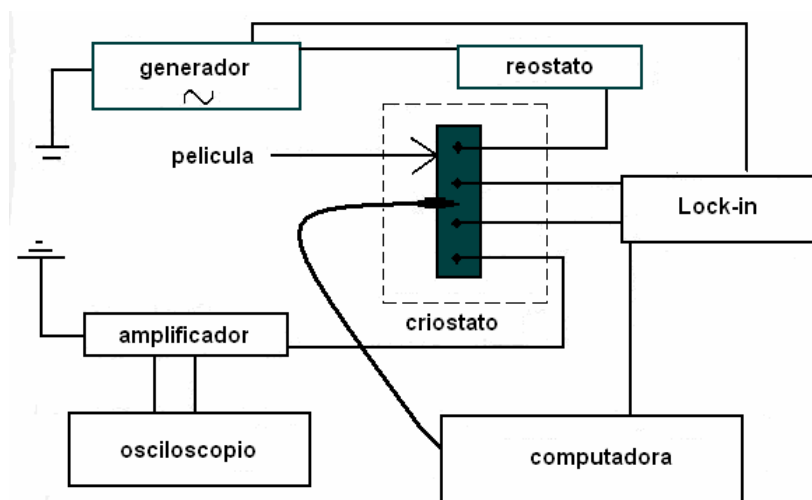


Figura 4.5. Diagrama del dispositivo de medición de T y ΔV .

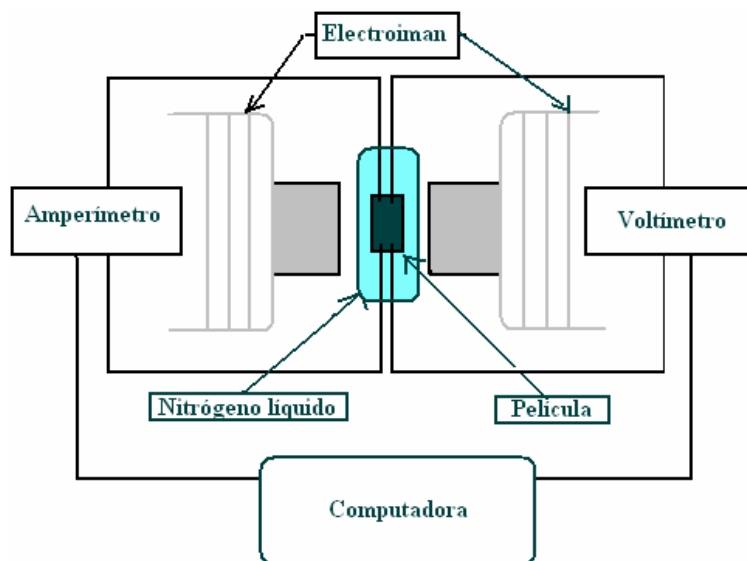


Figura 5.6 Dispositivo experimental para la medición de I , en presencia y ausencia de campo magnético.

Las variaciones de temperaturas; desde la ambiente hasta algunos kelvins, se obtiene con un criostato de He, que se miden con un termopar que esta en contacto con la base de la muestra. La corriente que se emplea es alterna tipo senoidal proporcionada por un generador. Se considera que la variación de ΔV (medida en μV) es proporcional a la resistencia; de manera que cuando tiende a cero, también la resistencia tiende a cero. La información de ΔV y T es guardada en una computadora y analizada por el paquete LabVIEW (Ver. 2.1), obteniéndose la gráfica correspondiente.

Como parte de la caracterización eléctrica de los superconductores, además de medir la temperatura crítica de la transición, se establece el efecto que sobre la corriente eléctrica tiene la presencia de un campo magnético. Para este propósito se utiliza el dispositivo dibujado en la Fig. 4.6. La película, dentro de un recipiente con nitrógeno líquido, se coloca en el centro del campo magnético que es proporcionado por un electroimán de alta potencia. Usando la configuración de 4 puntas, a la muestra se le aplica una diferencia de potencial (ΔV) desde 0 hasta $1\mu V$ y $0.1\mu V$ y se mide la corriente generada (I). Esta medición se realiza a campo magnético 0 y diferente de 0 perpendicular y paralelo a la superficie de la película. Los datos son analizados por una computadora.

Capítulo 5

Resultados y Discusión.

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en las distintas etapas experimentales que se llevaron a cabo en la realización de esta tesis, a saber; preparación y caracterización de sustratos, depósito y caracterización de películas precursoras, calibración del horno de dos zonas y síntesis y caracterización de las películas con fase superconductora. En cada sección además de los resultados se lleva a cabo discusiones.

5.1 Sustratos.

Como parte del proyecto de tesis se requiere que los sustratos de Ag presenten una textura superficial parcialmente bidireccional. En esta, los planos (200) de la estructura granular deben ser paralelos a la superficie de los sustratos y orientados en una misma dirección. Esta condición en los sustratos implicaría una textura bidireccional de los cristales de la fase Tl-1223, crecida como película sobre éstos.

En esta parte se presentan resultados cualitativos sobre las orientaciones parciales obtenidas en sustratos al aplicar los diferentes procesos; laminillas Goodfellow pulidos y con tratamiento térmico, sustratos obtenidos por laminación de lingotes y los obtenidos con tratamiento de tribopulido y recocido a partir de laminillas Goodfellow.

Todos los sustratos son de plata de 99.9% de pureza, de espesores diferentes entre 0.120 y 0.250mm (según el proceso de preparación) y cortados a un área de 1.0cm x 0.5cm.

5.1.1. Sustratos de plata comercial pulidos y con tratamiento térmico.

En este caso se utilizaron los sustratos con el tratamiento térmico de recocido a 400°C por 1 hora y se evaluó cualitativamente la textura a través de los patrones de DRX en barridos continuos ó discretos, según los requerimientos en las intensidades. Los patrones correspondientes a los sustratos pulidos antes del tratamiento térmico indican una textura de laminación del tipo latón, con el pico más intenso que corresponde al plano (220), como se ilustra en la Fig. 4.1. Los patrones obtenidos en barridos continuos indican que para las laminillas de Ag tratadas térmicamente, el pico más intenso corresponde al plano (200), y

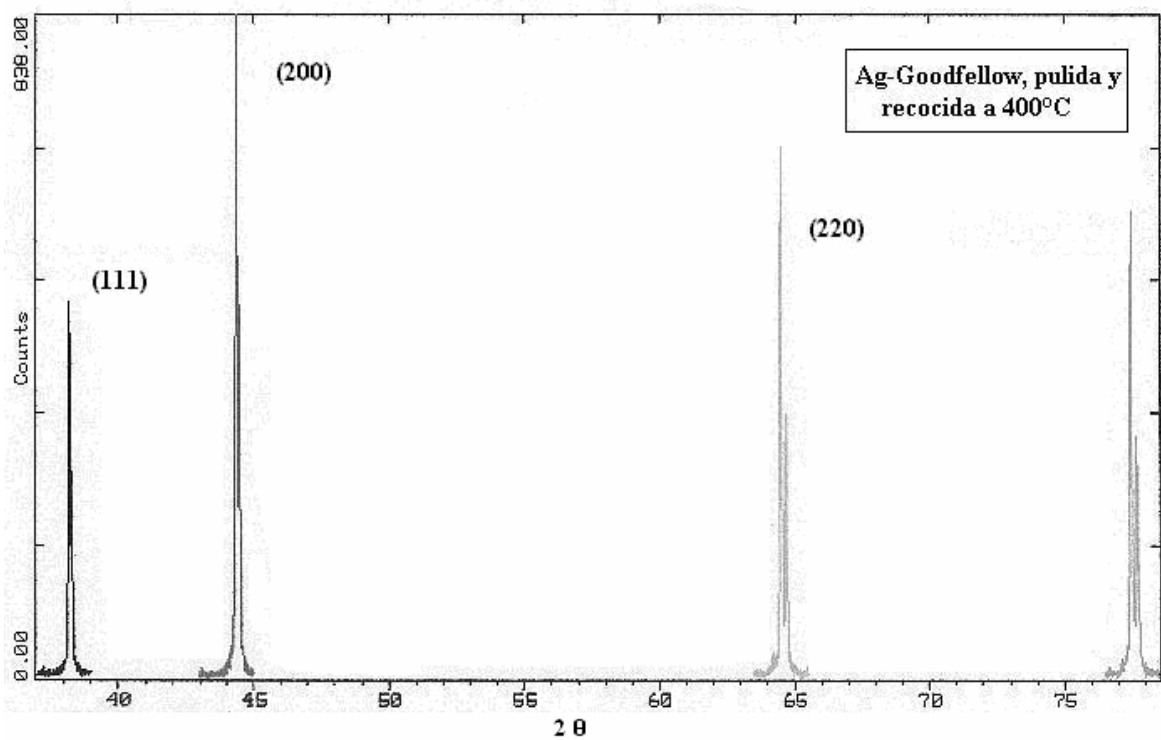
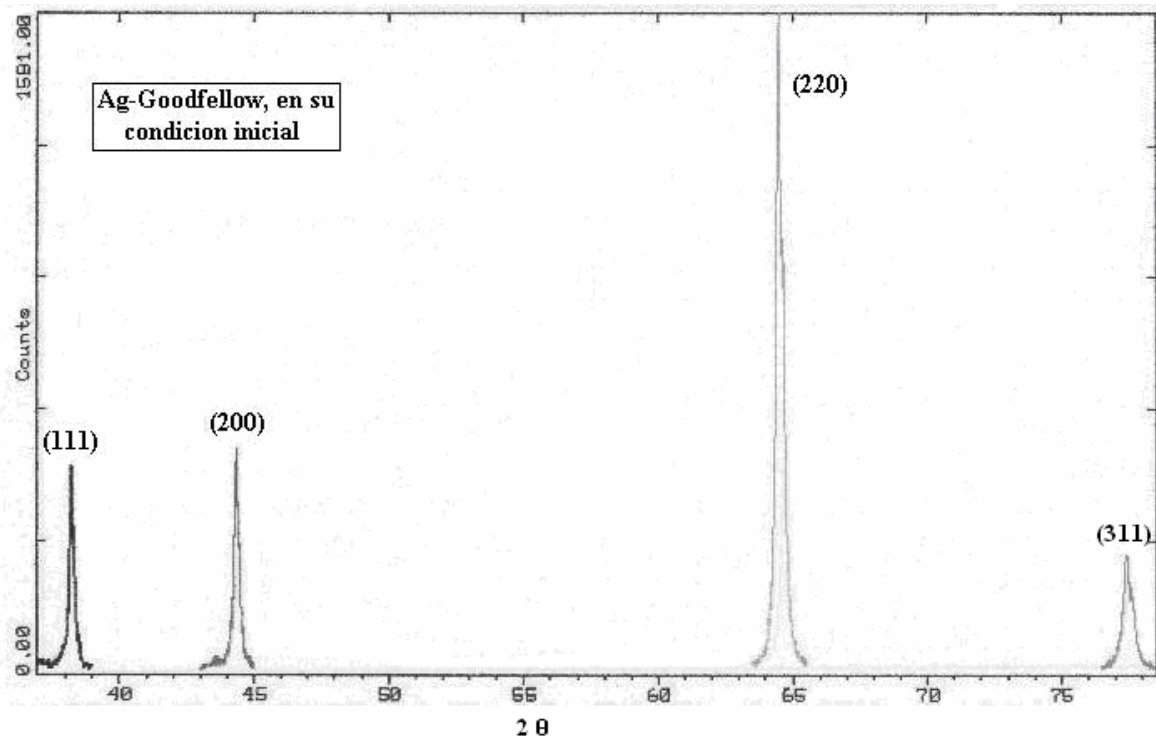


Figura 5.1. Patrones de difracción de substratos de Ag; arriba en su condición inicial, abajo luego del recocido a 400°C por 1 hora.

con intensidades menores se obtuvieron señales para los planos (220), (111) y (311) (Fig. 5.1). Si bien, el recocido de 400°C no resulta da perfectamente la textura requerida, los resultados son significativos, ya que originalmente las laminillas presentan un patrón de difracción en el que el pico correspondiente al plano (220) es mucho más intenso que los correspondientes a los otros planos, lo cual indica una recristalización parcial o un aumento en la tamaño de grano. Ensayos con tratamientos térmicos a otras temperaturas también inducen cambios en la textura, es más dependiendo de la temperatura y tiempo estos cambios son cíclicos.

5.1.2 Resultados sobre la textura en substratos obtenidos por laminación, tribopulido y tratamientos térmicos.

Lingotes de dimensiones $0.06 \times 0.25 \times 1.00 \text{ cm}^3$, fueron obtenidos por fundición, en crisoles de platino, a partir de plata Peñoles de 99.9% de pureza en forma de granalla. Los lingotes se someten a precocidos a 400 y 600°C por 60 min., y luego laminados a pasos por rolado a una temperatura 100°C. Con este proceso se obtuvieron reducciones de 51 hasta un 95%, en éstas condiciones se vuelven a recocer a temperaturas de 500 a 800°C por 60 min. Los substratos son pulidos electroquímicamente, algunos hasta un 50% de su grosor inicial, y cortados a las dimensiones requeridas para el crecimiento de las películas. La textura preferencial de los substratos es indicada por patrones de difracción.

Laminillas obtenidas de lingotes recocidos por 60min. a 400°C, rolados a reducciones del 58% seguido de un recocido a 700°C durante 60min., muestran un patrón de difracción con el pico más intenso para el plano (200), como se observa en los difractogramas de la Fig. 5.2. La intensidad del pico aumenta, y por tanto su orientación granular, para laminillas obtenidas de lingotes recocidos a 600°C, con reducción del espesor al 91% y recocidos a 700°C durante 60 min y con reducciones de hasta 50% por pulido electroquímico.

Para laminillas obtenidas de lingotes recocidos a 500°C por 60min, con reducciones de espesor de hasta un 88%, y con pulido electroquímico. Su difractograma correspondiente (Fig. 5.2) muestra un pico muy intenso correspondiente al plano (220), indicativo de una posible orientación granular de planos (220) paralelos a la superficie.

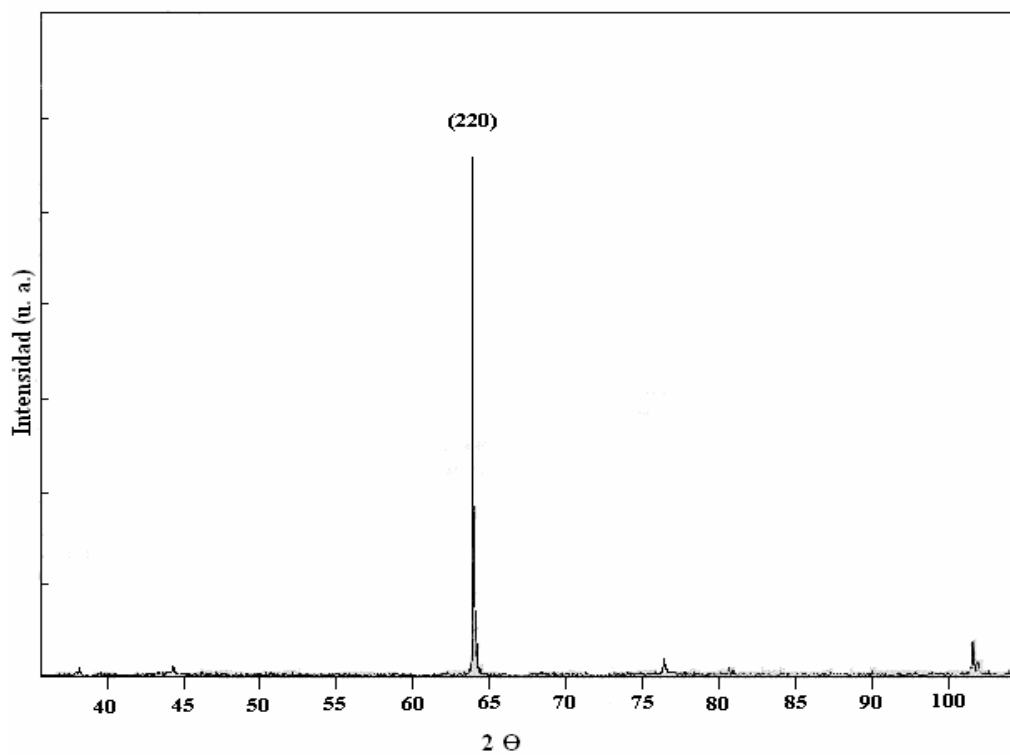
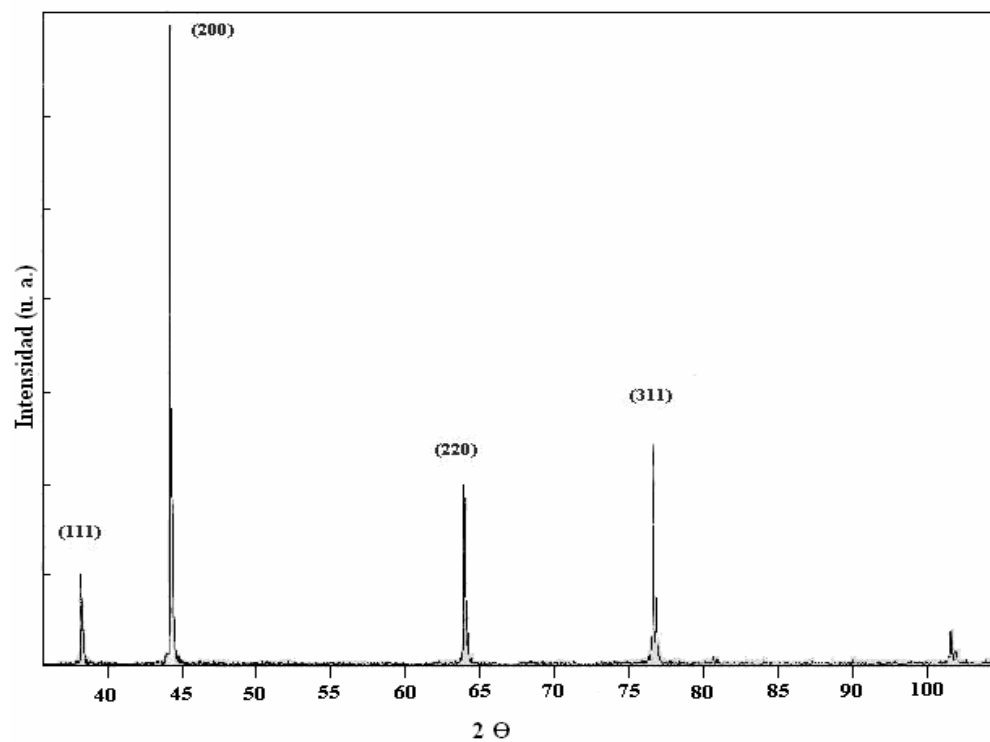


Figura 5.2 Patrones de difracción de sustratos obtenidos por laminación y tratamientos térmicos: arriba una orientación hacia el plano (200) y abajo en el plano (220).

5.1.3 Textura obtenida en sustratos tribopulidos con tratamiento térmico.

Buscando un proceso alternativo para la obtención de la textura objetivo, solo superficialmente, se propone deformar intensamente la superficie de laminillas de plata Goodfellow, y aplicar procesos de recocido. Para ello se emplea el tribopulido como técnica de deformación superficial y tratamientos de recocido a temperaturas entre 700 y 850°C a diferentes tiempos.

A simple vista las zonas que fueron sometidas al tribopulido se notan más delgadas y la superficie es similar a la de una cáscara de naranja. De aquí que los granos superficiales a cierta profundidad están intensamente deformados.

En la Tabla 5.1, se tienen los resultados de los tiempos de tratamiento y las intensidades relativas de la DRX por plano de las laminillas tratadas y las intensidades correspondientes de una superficie sin tribopulido. En el patrón de la laminilla Agt-09 el pico más intenso parece truncado a un 75% por lo que las intensidades relativas de los otros planos deben ser aún más pequeñas que las reportadas, en todo caso deben ser similares a los obtenidos para las otras laminillas.

Tabla 5.1. Intensidades relativas de DRX en sustratos tribopulidos.

Muestra	$t_{\text{trib.}}$ (hr)	Intensidad relativa (%)			
		(111)	(200)	(220)	(311)
Agt-01	4:15	100	35	17	19
Agt-03	4:45	100	37	18	19
Agt-09	7:35	100	50	24	23
Agt-02	7:45	100	29	11	14
Agt-06	7:55	100	36	17	18
Ag	0:00	41	38	100	23

La Fig. 5.3 contiene los patrones de DRX característicos de las laminillas antes del tratamiento y después de 8:00hr de tribopulido. Para las muestras tribopulidas, los picos son anchos y un poco desplazados, indicativo de una severa deformación.

Según el patrón de DRX, para cada uno de los tratamientos de tribopulido, la intensidad del plano (111) es la más alta, con disminuciones entre 62% y 84% en promedio para las intensidades de los otros planos. Resultados que muestran el efecto del tribopulido sobre la microestructura superficial de las láminas de plata.

Comparando los patrones de DRX de las piezas tribopulidas con la que no fue tratada parece como si se hubiera dado un intercambio entre la intensidad asociada al plano (220) con la correspondiente al (111), con una pequeña variación en los otros planos. Por otro lado, los patrones de difracción son similares a los obtenidos cuando las laminillas de plata, sin tratamiento mecánico, se recocen a 400°C por 1hr.

La Tabla 5.2, contiene las intensidades relativas de las laminillas de plata obtenidas de DRX después de los tratamientos de recocido, con los tiempos respectivos de triboacabado. En las Figs. 5.6, 7, 8 y 9 se muestran los patrones respectivos.

Los resultados de DRX después de los tratamientos térmicos indican un cambio en la orientación de los granos superficiales. Es de hacer notar que los recocidos a 700°C por 1hr. muestran la máxima intensidad relativa en el plano (200), en tanto que las otras señales presentan intensidades menores hasta de un 17% de la máxima. En el caso de la muestra Agt-01, el recocido lleva a un máximo de intensidad en el plano (220). El recocido a 850°C por 1hr incrementa las intensidades de los planos (200), (220) y (311).

Tabla 5.2. Intensidades relativas de DRX en substratos tribopulidos con tratamientos térmicos.

Muestra	$t_{\text{trib.}}$ (hr)	$T_{\text{rec.}}$ (°C)	$t_{\text{rec.}}$ (hr)	Intensidades relativas (%)			
				(111)	(200)	(220)	(311)
Agt-02	7:45	700	1	18	100	20	34
Agt-09	7:35	700	1	17	100	23	29
Agt-01	4:15	750	0.5	7	4.5	100	36
Agt-06	7:55	850	1	9	79	94	100

Los resultados de DRX después de los tratamientos térmicos indican un cambio en la orientación de los granos superficiales. Es de hacer notar que los recocidos a 700°C por 1hr tienen la máxima intensidad relativa en el plano (200), en tanto que las otras señales presentan intensidades menores hasta de un 17% de la máxima.

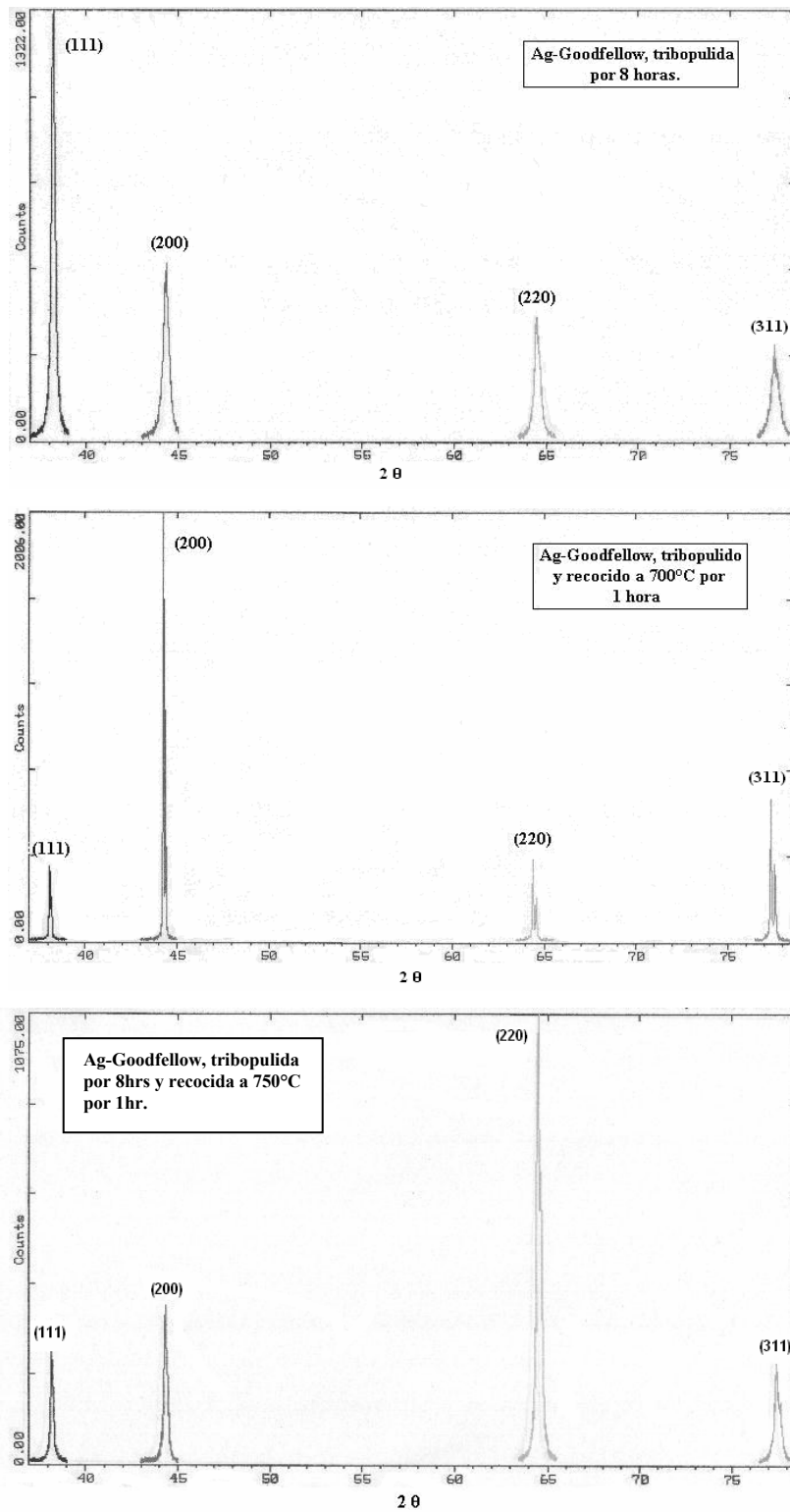


Figura 5.3. Patrones de DRX de los substratos; arriba tribopulido durante 8 horas y abajo después del recocido a 700°C y 750°C durante 1 hora.

En el caso de la muestra Agt-01, el recocido lleva a un máximo de intensidad en el plano (220). El recocido a 850°C por 1hr incrementa las intensidades de los planos (200), (220) y (311).

Como es evidente de los resultados de la Tabla 5.1, el tratamiento mecánico de triboacabado deforma intensamente los granos superficiales de las laminillas de plata. Esta deformación se manifiesta con un cambio en la forma de los granos superficiales y una reducción del espesor de las laminillas.

Comparando los resultados contenidos en las Tablas 5.1 y 5.2, se observa un cambio drástico en las intensidades de DRX de los planos, particularmente en el plano (111). En tanto que en el tribopulido la intensidad en este plano es máxima con los recocidos disminuye. Es probable que durante los tratamientos de recocido, los cambios en los patrones de DRX se deban a procesos de recristalización y crecimiento de grano, debido a las altas temperaturas empleadas; temperaturas superiores a la mitad de la temperatura de fusión de la plata (616.5 K).

El tratamiento combinado de tribopulido por 7:50hr y recocido a 700°C por 1hr permite suponer una orientación de los granos superficiales hacia el plano (200), orientación objetivo en las laminillas de plata empleadas como sustratos para el depósito de la fase Tl-1223 como película.

5.2 Perfilometría de sustratos.

Las mediciones de perfilometría se realizaron con un equipo Mca. Dektak 3, programado para barrer longitudes de 1000μm en un tiempo de 25s, recolectándose 1000 datos. Ya que en las gráficas se presentaban grandes pendientes positivas o negativas (Fig. 3.10), debido a dobleces ó cambios de grosor en las laminillas, el “software” del instrumento modifica el perfil, resultando gráficas que combinan el ondulamiento y la rugosidad. Para cada gráfico el instrumento proporciona los datos promedio aritmético (a) y cuadrático medio (q) de la rugosidad (R) y el ondulamiento (W), las mediciones son expresadas en Å. También se pueden obtener las longitudes máximas de las alturas de las crestas (Δh_c) y valles (Δh_v) medidos desde el origen de la gráfica.

5.2.1 Substratos laminados y tribopulidos.

En la Tabla 5.3, se tienen los datos característicos de perfilometría de los substratos obtenidos por laminación de lingotes de plata Goodfellow (L) y tribopulidos (Tp). Los substratos laminados fueron electroquímicamente pulidos con una solución de agua e hidróxido de amonio. El resultado es una superficie con características de reflexión especular. Con este tipo de pulido también se puede tener un mejor control de la profundidad del ataque, y con ello el espesor del substrato, a través del tiempo de proceso. Los substratos tribopulidos presentan grandes deformaciones en forma de ondulaciones y alta rugosidad, producto del golpeteo de las piezas cerámicas.

Tabla 5.3. Mediciones de mediciones perfilometría de substratos laminados tribopulidos.

Tipo de substrato	$R_a (\text{\AA})$	$R_q (\text{\AA})$	$W_a (\text{\AA})$	$W_q (\text{\AA})$
L	161.64	276.49	5691.51	6838.08
Tp	242.40	403.11	4236.95	5201.32

5.2.2 Substratos de laminillas Goodfellow.

Se llevaron a cabo mediciones de perfilometría de los substratos de plata Goodfellow a los cuales se les aplicaron los siguientes tratamientos:

- A. Substrato sin pulir y sin tratamiento térmico.
- B. Substrato pulido y sin tratamiento térmico.
- C. Substrato pulido y con tratamiento térmico.
- D. Substrato sin pulir y con tratamiento térmico.

El pulido se hizo mecánicamente con una pulidora de plato cubierta con paño, como material de desgaste se emplearon emulsiones de polvo de diamante; primero con $1.0\mu\text{m}$ de tamaño de partícula y finalmente con el de $0.5\mu\text{m}$, hasta la condición de reflexión especular de luz. El tratamiento térmico consistió de un recocido a 400°C por 1 hora dentro de una mufla.

En la Tabla 5.4, se tienen ejemplos de las mediciones de R y W para los diferentes substratos y las longitudes máximas de las alturas de las crestas (Δh_c) y valles (Δh_v)

medidos desde el origen de la gráfica, para los diferentes sustratos. Y en la Tabla 5.5 los respectivos valores promedio.

Tabla 5.4. Ejemplo de mediciones de perfilometría según el sustrato.

Tipo de sustrato	Δh_c (KÅ)	Δh_v (KÅ)	R_a (Å)	R_q (Å)	W_a (Å)	W_q (Å)
A	10	-3.8	135.192	170.386	2393.0	2767.517
B	16	-15	22.608	43.460	305.534	397.104
C	5.6	-1.2	50.004	138.173	463.139	642.402
D	7.4	-5.2	244.827	326.242	530.796	679.007

Tabla 5.5. Mediciones de perfilometría promedio según el sustrato.

Tipo de sustrato	Prom (R_a) (Å)	Prom (R_q) (Å)	Prom (W_a) (Å)	Prom (W_q) (Å)
A	39.001	85.657	506.937	638.65
B	20.426	42.094	679.475	793.795
C	244.827	326.242	530.796	679.007
D	135.192	170.386	2393.0	2767.517

Si bien es cierto, que a simple vista los sustratos pulidos y no pulidos se ven planos, su superficie es irregular, una observación más detenida indica la presencia de grandes ondulaciones y rayas. En general, los perfiles muestran superficies muy irregulares con grandes valles y crestas. Por otro lado, si bien el pulido reduce la rugosidad esta se incrementa con el tratamiento térmico. En todos los casos las ondulaciones son similares en la altura de los valles y crestas pero sus longitudes varían ampliamente.

Es posible que el aumento de la rugosidad con el tratamiento térmico se deba un pulido térmico, es decir un ataque térmico que erosiona la superficie. O bien, este aumento se debe a procesos microestructurales como; crecimiento de granos orientados preferencialmente, recuperación e incluso recristalización. Resultados que están relacionados con las propiedades mecánicas de la plata; dureza baja, altas ductilidad y maleabilidad, y las dimensiones de los sustratos. Conviene siempre pulir los sustratos para el depósito.

Comparando los datos obtenidos para los sustratos laminados con pulido electroquímico con los pulidos mecánicamente, los primeros tienen valores varias veces más altos, esto se debe al mayor desgaste con este proceso que con solo el pulido mecánico.

5.3 Películas precursoras.

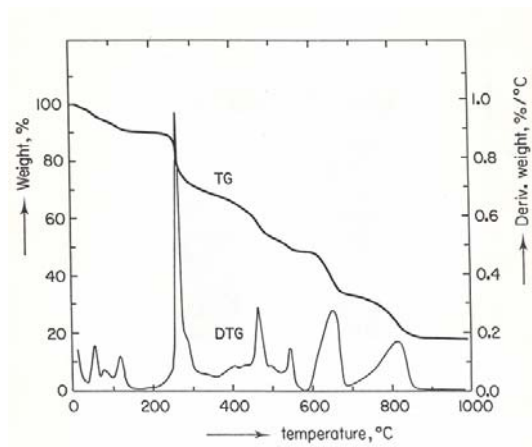
Entre las condiciones de depósito se requiere establecer la temperatura a la cual se realiza la pirólisis del rocío, según la secuencia; evaporación del solvente, la descomposición de los materiales fuente y finalmente la formación de los óxidos. El rango de temperaturas de descomposición ensayadas se obtuvo de los análisis termogravimétricos obtenidos para los materiales fuente. Luego se prepararon las soluciones para el depósito.

5.3.1 Análisis termogravimétricos de los materiales fuente.

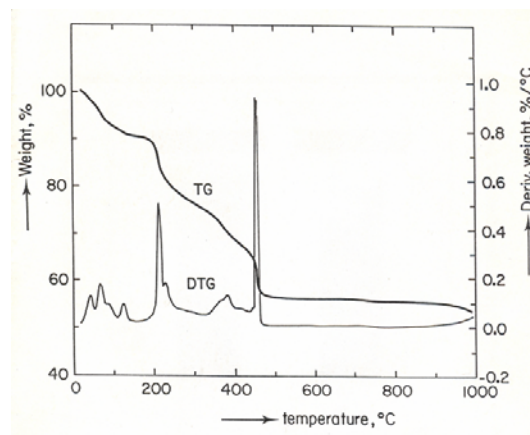
En las Figs. 5.4, se presentan las gráficas de termogravimetría de los acetilacetatos de Ba, Ca y Cu (acetilacetato o Acac.). Los estudios se realizaron al medio ambiente con la termobalanza (DTG-60, Shimadzu), para 5mg de los materiales, a una rapidez de calentamiento de 10°C por minuto. El gráfico 5.4a, corresponde al Acac. Ba, la secuencia de descomposición se realiza en varios pasos y es total aproximadamente a 480°C. El termograma 5.4b, se obtuvo para el Acac. de Ca, en éste caso la descomposición es compleja, también se realiza en varios pasos, inicia un poco arriba de los 200°C y termina en 450°C. Como se observa del gráfico 5.4c, la descomposición completa del acac. de Cu se realiza prácticamente a la temperatura de 250°C, a diferencia de los acac. de Ba y Ca. En la Fig. 5.5, se muestra el termograma de la mezcla de los acacs. en las cantidades de:

0.15g (acac. de Cu)+0.27g (acac. de Ca)+1.50g (acac. de Ba).

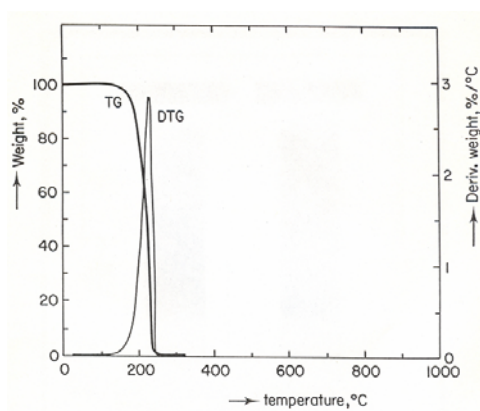
Ya con los Acas. mezclados, la descomposición es compleja; refleja en parte las secuencias de descomposición de los 3 materiales fuente y se realiza en forma completa a temperaturas mayores a 800°C. Comparando este termograma con los correspondientes a los Acas. individuales, se observa que el primer pico de la curva DTG a 200°C, debe corresponder a la temperatura de descomposición del acac. de Cu, a partir de la cual se observa la descomposición de los Acas. de Ba y Ca en forma continua. En este gráfico no es posible ubicar las respectivas temperaturas de descomposición total de los Acac. de Ba y Cu.



a)



b)



c)

Figura 5.4. Gráficas de termogravimetría y su derivada de los Acac's. de Ba (a), Ca (b) y Cu (c). La descomposición completa se obtiene a las temperaturas donde la derivada es máxima.

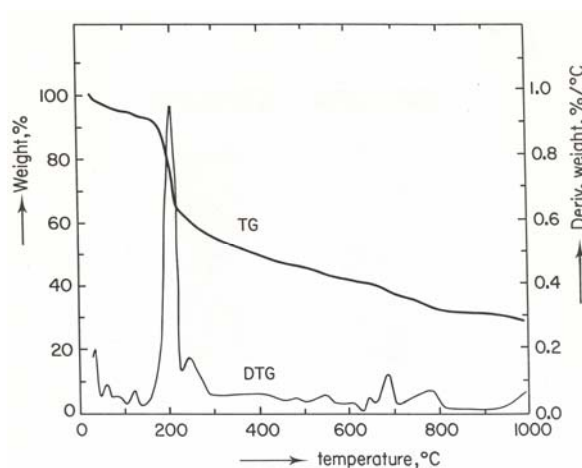


Figura 5.5. Curva de termogravimetría de la mezcla de Acacs., la descomposición completa se obtiene un poco arriba de los 800°C.

Este resultado indica que si el proceso de descomposición de la mezcla se realiza a mayores temperaturas que 800°C, al menos esta debería ser la temperatura del substrato para el depósito. Sin embargo, en el baño de estaño la temperatura más alta es cercana a 700°C. En este trabajo los depósitos se realizan a temperaturas entre 550 y 650°C, por lo que no se espera una descomposición completa de la mezcla, pero los resultados son aceptables.

5.3.2 Preparación de soluciones y condiciones de depósito.

Según el proceso de síntesis para las fases superconductoras del talio, como primera etapa se requiere obtención de películas precursoras con estequiometría;



El depósito de las precursoras se realizó por rocío pirolítico ultrasónico, con soluciones resultado de combinar N,N dimetilformamida (Dmf) y acetilacetatos (Aca's.) de Ba, Ca y Cu, sin y con adiciones de Ag. Ya que la fase requerida se obtiene a partir de una adecuada composición de la película precursora, se propuso como su composición esperada de:

28.6 % at. de Ba – 28.6 %at. de Ca – 42.8% at. de Cu,

para ello se probaron varias molaridades en la solución de partida y se obtuvieron sus composiciones químicas por EDS resultados que se encuentran en la Tabla 5.6, películas que se depositaron sobre substratos Goodfellow pulidos y recocidos a 400°C por 1 hora. Las pruebas con las distintas soluciones se llevaron a cabo ya que el cálculo directo de las cantidades químicas requeridas no da resultados cercanos a la composición química final. Seguramente, esta dificultad se asocia al tipo de técnica de depósito y los materiales fuente utilizados. A partir de las pruebas de talinación se propuso cambiar la composición esperada por;

26.0 % at. de Ba – 26.0%at. de Ca – 48.0% at. de Cu,

lo que llevó a nuevas depósitos con otras soluciones, como se reporta en la Tabla 4.7.

Estas películas se obtuvieron para las siguientes condiciones de depósito;

Temperatura del baño de Sn = 550°C

Flujo de aire = 98.4 ml/min

Distancia boquilla-substrato= 0.4cm

Tiempo de depósito de 40 a 80 min.

Con estas condiciones de depósito se han llevado a cabo casi todos los depósitos de la películas precursoras, lo que se ha variado es la concentración de la solución y el tiempo de depósito. Es importante señalar que las composiciones químicas varían más para el Cu y el Ba, que en el Ca, de tal manera que se deben ajustar las cantidades de Ba y Cu en forma simultánea. La variación de la composición no cambia ostensiblemente con los tiempos de depósito, como se ilustra en la Tabla 5.7.

Estos resultados indican que para obtener la composición esperada de; 28.6%at. Ba-28.6%at. Ca- 42.8%at. Cu, depositadas en cualquier tipo de sustrato la solución adecuada es,

150ml (Dfm)+0.15g(Cu)+0.27g(Ca)+1.50g(Ba),

con la cual se llevaron a cabo los depósitos de la Tabla 5.7.

Para la composición esperada de; 26%at.Ba-26%at.Ca-48.0%at.Cu, ha utilizar será,

150ml (Dmf)+0.16g(Cu)+0.25g(Ca)+1.43g(Ba).

Tabla 5.6. Composición química de las películas precursoras según la solución de partida y el tipo de sustrato.

Película	Solución de depósito	Molaridad	Comp. Quím. (%At)		
			Ba	Ca	Cu
Ac-407 Gf	150ml (Dfm)+0.15g(Cu)+0.27g(Ca) +1.50g(Ba)	0.039	29.0	28.3	42.7
Ac-408 Gf	150ml(Dmf)+0.145g(Cu)+0.243g(Ca) +1.45g(Ba)	0.038	25.1	32.5	42.4
Ac-410 Gf	150ml(Dmf)+0.135g(Cu)+0.243g(Ca) +1.35g(Ba)	0.036	31.2	30.8	38.0
Ac-416 Gf.	150ml (Dmf)+0.12g(Cu)+0.21g(Ca) +1.19g(Ba)	0.031	25.3	31.1	43.5
Ac-639 Gf.	150ml (Dmf)+0.15g(Cu)+0.25g(Ca) +1.45g(Ba)	0.038	28.3	25.4	46.2
A-640 Gf.	150ml (Dmf)+0.16g(Cu)+0.25g(Ca) +1.43g(Ba)	0.037	25.1	26.4	48.5
Composición química esperada			28.6	28.6	42.8

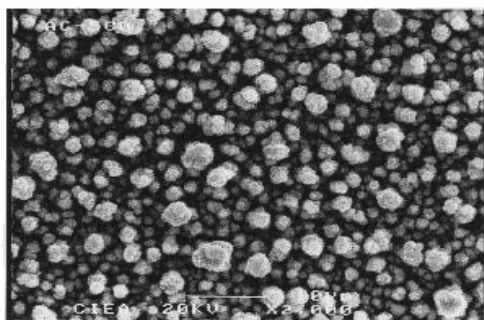
Tabla 5.7. Composición química de películas precursoras según el sustrato y el tiempo de depósito.

Película	Tipo de sustrato	tiempo de depósito (min)	Composición química (%at.)		
			Ba	Ca	Cu
Ac-459	Gf.	40	27.7	28.3	43.9
Ac-474	Gf.	60	21.4	28.6	49.8
Ac-481	GF.	50	26.2	32.7	41.2
Ac-464	Ro-200	40	21.7	27.1	39.6
Ac-499	Ro-200	60	25.5	30.0	44.5
Ac-495	Ro-200	80	28.3	27.8	43.9
Ac-470	Ro-220	40	21.4	28.4	50.1
Ac-490	Ro-220	60	22.6	30.9	46.5
Ac-498	Ro-220	80	28.0	31.1	40.7
Composición esperada			28.6	28.6	42.8

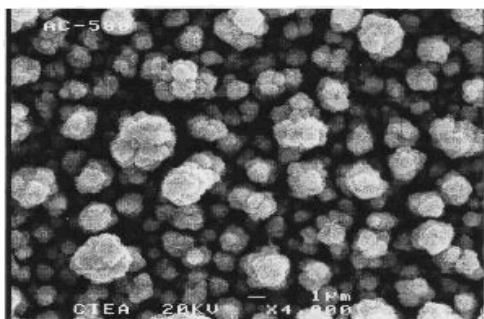
Debido a la cantidad de compuestos diferentes que se utilizan en la preparación de las soluciones, es de la mayor importancia obtenerlas en iguales condiciones, sin embargo los resultados muestran cierta variación en la composición final, en pocos casos se ha obtenido la misma composición. En la Fig. 5.6 se tienen micrografías de las películas precursoras a 2000 y 4000X. Comparando estas micrografías con las composiciones químicas se puede mostrar una morfología similar en películas de composición similar. En general, se ha observado que películas con la composición química esperada su morfología a 2000X presenta zonas claras (en forma de algodones blancos), uniformemente distribuidos sobre un fondo oscuro. Si la película tiene un exceso en Ba ó Ca, su micrografía a 2000X contiene las zonas blancas muy grandes.

5.4 Difusión del talio ó síntesis de la fase Tl-1223.

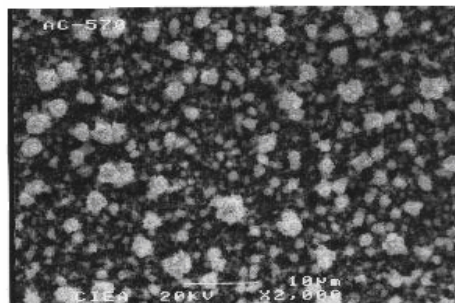
Como segunda etapa para la síntesis de las fases superconductoras se debe difundir talio. Esto se realizó dentro de un horno de dos zonas de temperatura, diseñado y construido como parte del trabajo (Fig. 4.4). Después de caracterizar el horno y ubicar las dos zonas, se llevaron a cabo las pruebas correspondientes, en las cuales la temperatura de la fuente se fijo a 750°C y la de la película precursora de 850°C, en las zonas previstas. Además de variar los tiempos de proceso, éste se realizó de dos formas.



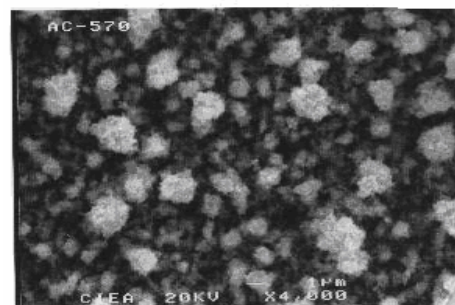
Comp. quim.: 2000X
27.5%at(Ba)-28.3%at(Ca)-44.3%at(Cu)



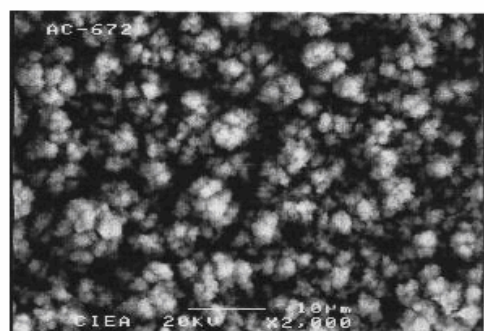
a) 4000X



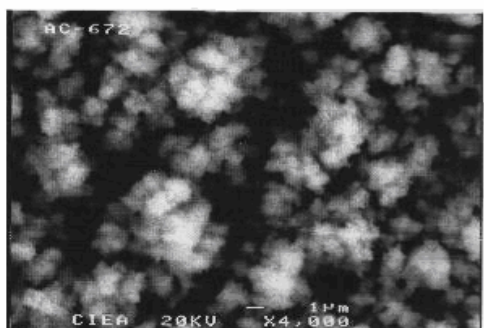
Comp. quim.: 2000X
26.2%at(Ba)-24.4%at(Ca)-49.2%at(Cu)



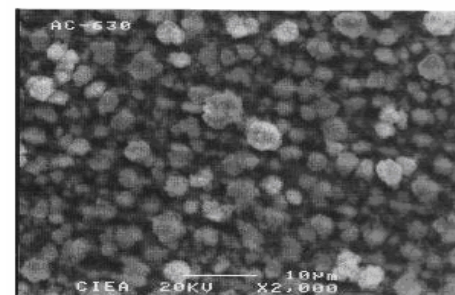
b) 4000X



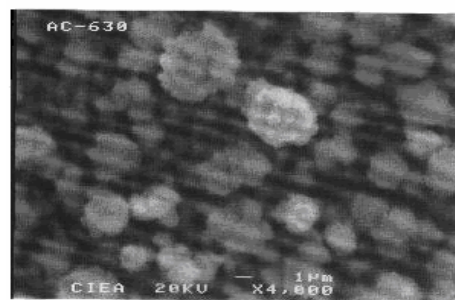
Comp. quim.: 2000X
33.4%at(Ba)-26.4%at(Ca)-43.8%at(Cu)



d) 4000X



Comp. quim.: 2000X
24.4%at(Ba)-35.6%at(Ca)-40.0%at(Cu)



c) 4000X

Figura 5.6. Microestructuras de películas precursoras.

En ambos procesos una vez cumplido el tiempo el horno se apaga y la película es sacada con el horno frío.

5.4.1 Calibración del horno de 2 zonas.

Una vez construido el horno se requiere calibrarlo y así ubicar las zonas de trabajo. Para ello se hicieron varias pruebas con diferentes temperaturas programadas para las cuatro zonas; S1, S2, S3 y S4. En las Fig. 5.5, se muestran dos curvas de calibración; la 4a) corresponde a las condiciones para $T_1=850^{\circ}\text{C}$ y $T_2=750^{\circ}\text{C}$, en la cual $S_1=740^{\circ}\text{C}$, $S_2=736^{\circ}\text{C}$, $S_3=842^{\circ}\text{C}$ y $S_4=845^{\circ}\text{C}$. En la Fig. 5b) se muestra la curva calibración para $T_1=850^{\circ}\text{C}$ y $T_2=775^{\circ}\text{C}$, con $S_1=770^{\circ}\text{C}$, $S_2=765^{\circ}\text{C}$, $S_3=842^{\circ}\text{C}$ y $S_4=845^{\circ}\text{C}$. Las zonas son planas de 4 cm de ancho y la distancia promedio entre los puntos centrales fue de 25cm, con T_1 y T_2 a 48cm y 23cm respectivamente de uno de los bordes del horno, ancho y distancias adecuadas para el proceso de difusión de talio.

5.4.2 Difusión de talio en el horno de dos zonas.

El proceso se realiza de dos maneras; calentamiento continuo de la cámara reactiva desde la temperatura ambiente a las temperaturas de proceso y la introducción de la cámara reactiva con el horno en las temperaturas de proceso.

5.4.2.1 Calentamiento continuo.

La cámara reactiva para la difusión del talio consta de; un tubo de 0.9cm de diámetro interno y longitud de 30cm de alúmina de alta pureza, cerrado por un extremo, colocado dentro de otro tubo de cuarzo de 2.0plg de diámetro interno, por el cual circula un flujo constante de O_2 (Fig. 3.4). Los tubos se introducen en el horno de dos zonas. La primera zona a 850°C para la película precursora y 750°C para la fuente. Una pastilla de entre 0.1g de Tl_2O_3 se emplea como fuente de talio. Los tubos se introducen en el horno de dos zonas. Las temperaturas son alcanzadas, desde la ambiente, ya con la fuente de Tl y la película precursora en la cámara reactiva. Justo al momento en que se alcanzan estas temperaturas se cuentan 60, 70 u 80min de *talinación*. Cumplidos estos se apaga el horno y retira la película al enfriarse completamente.

Curva de calibración del horno II

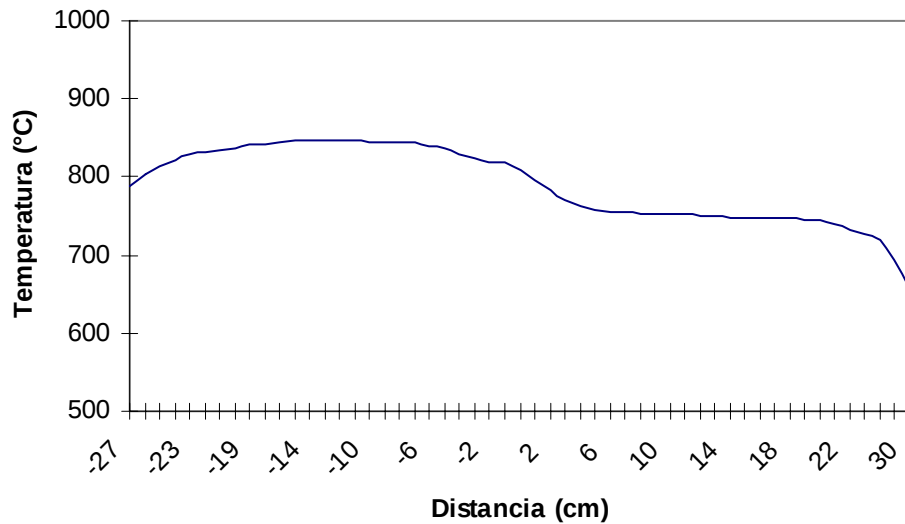


Figura 5.7. Curva de calibración para las zonas de temperatura de 750°C y 850°C arriba y 775°C y 850°C la curva de abajo.

En la caracterización estructural de las películas se llevan a cabo estudios de composición química por EDS, microestructural por MEB y de fases cristalinas por difracción de rayos X, comparándose resultados.

Micrografías a 2000 y 4000X de películas se muestran en la Fig. 5.8. En estas se observan granos cristalinos en forma de placas y de tamaños de varias micras. En casi todas sobre los granos se ven fases muy claras, ricas en Ba y Ca, materiales que no fue totalmente sintetizados y cuya cantidad varía dependiendo de la película precursora y el tiempo de proceso. Los granos cristalinos se observan planos y de acuerdo a su patrón de difracción se concluye que están altamente orientados con su eje C perpendicular a la superficie del sustrato, como se ilustra en la Fig. 5.9.

En la Tabla 5.8, se muestran datos sobre la composición química y la intensidad cualitativa de las fases TI-1223 obtenida por DRX, en las películas *talinadas* bajo este proceso. En estas películas el tiempo de proceso fue de 70min y se realizó en películas depositadas en sustratos diferentes; Goodfellow pulidos y recocidos (Gf.), obtenidos por laminación con textura parcial en el plano (200) ó Ro-200 y laminados con orientación preferencial (220) ó

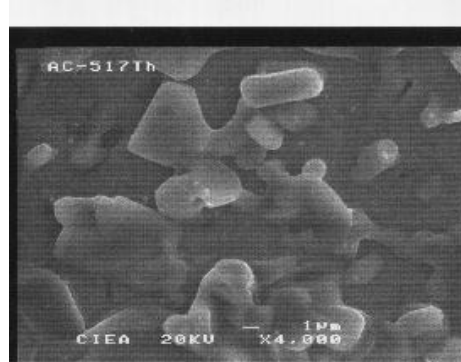
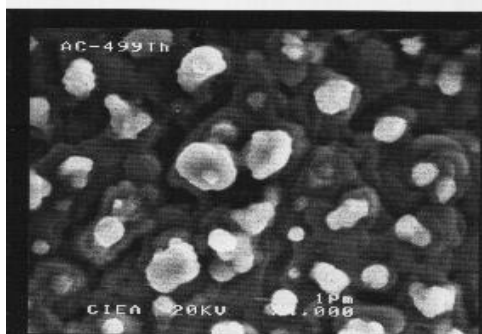
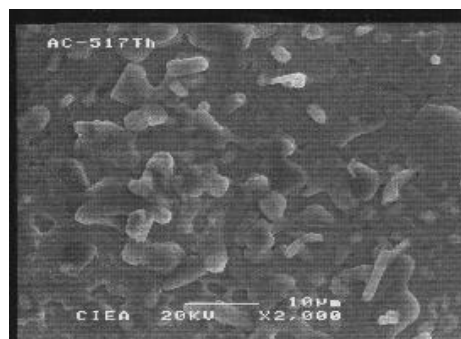
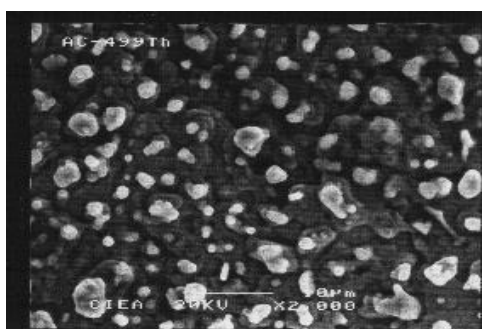
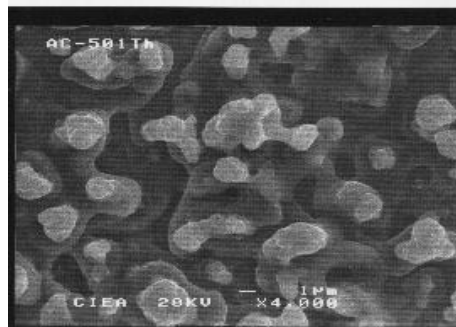
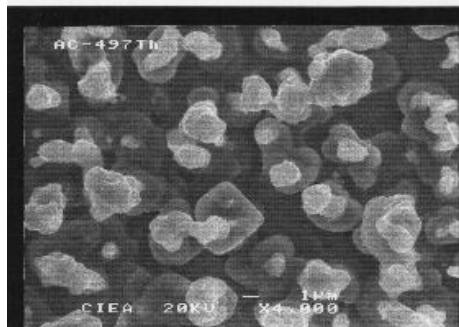
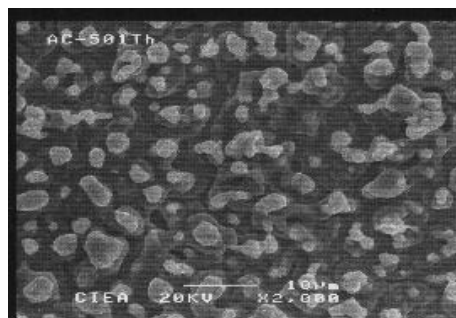
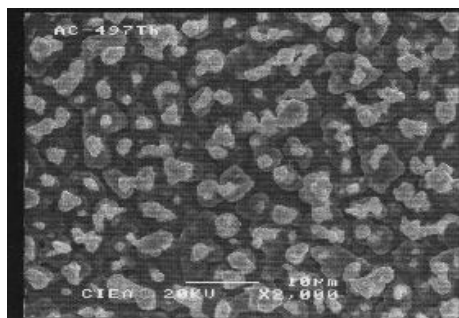


Figura 5.8. Micrografías a 2000 y 4000X de las películas Ac-497, 501, 499 y 517.

Ro-220. En la Tabla 5.9 se anotaron los resultados de la composición química de películas depositadas en los diferentes sustratos y según el tiempo de proceso. En esta tabla en la última columna se hace una evaluación cualitativa de la intensidad de los primeros picos que marca la presencia de la fase TI-1223.

Tabla 5.8. Composición química y la intensidad de fase de películas *talinadas* en calentamiento continuo según el tipo de sustrato.

Película	Sustrato	Comp. quím. (%at)				Int. de la fase TI-1223
		Tl	Ba	Ca	Cu	
Ac-474	Gf.	13.2	18.9	28.7	39.3	intenso
Ac-481	GF.	16.2	23.8	30.1	29.6	débil
Ac-464	Ro-200	12.1	21.8	27.2	39.1	intenso
Ac-488	Ro-200	9.3	28.5	25.5	36.7	medio
Ac-494	Ro-200	13.6	19.4	22.0	37.2	débil
Ac-499	Ro-200	12.1	20.8	33.2	33.9	intenso
Ac-470	Ro-220	14.7	17.6	28.2	39.5	intenso
Ac-490	Ro-220	7.4	23.1	27.6	41.9	débil
Ac-493	Ro-220	6.8	19.5	30.1	43.7	débil
Ac-498	Ro-220	10.8	23.0	30.0	36.3	intenso
TI-1223		12.5	25.0	25.0	37.5	

Tabla 5.9. Composición química e intensidad de fase de películas *talinadas* en calentamiento continuo en función del tiempo de proceso y sustrato.

Película	Sustrato	tiempo de tal.(min)	Comp. quím. (%at)				Int. de la fase TI-1223
			Tl	Ba	Ca	Cu	
Ac-500	Ro-200	60	10.3	19.9	26.8	42.8	intenso
Ac-470	Ro-220	60	14.7	17.6	28.2	39.5	intenso
Ac- 481	Gf.	60	16.2	23.8	30.1	29.6	trazas
Ac-497	Ro-200	70	11.6	24.4	30.7	33.4	débil
Ac-516	Ro-220	70	15.2	21.3	28.8	34.7	intenso
Ac-626	Gf	70	14.4	19.2	32.9	33.5	débil
Ac-499	Ro-200	80	12.1	20.8	33.2	33.9	intenso
Ac-498	Ro-220	80	10.8	23.0	30.0	36.3	intenso
Ac-617	Gf.	80	18.6	21.1	28.7	31.6	medio
TI-1223			12.5	25.0	25.0	37.5	

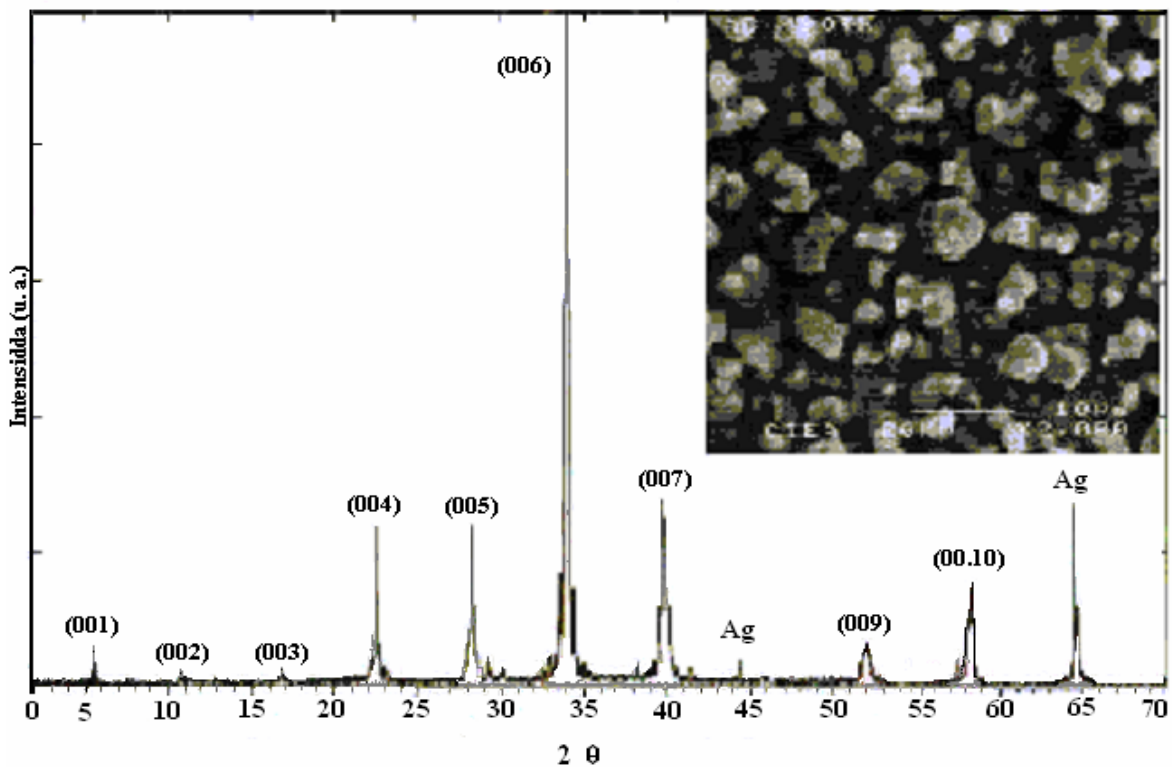
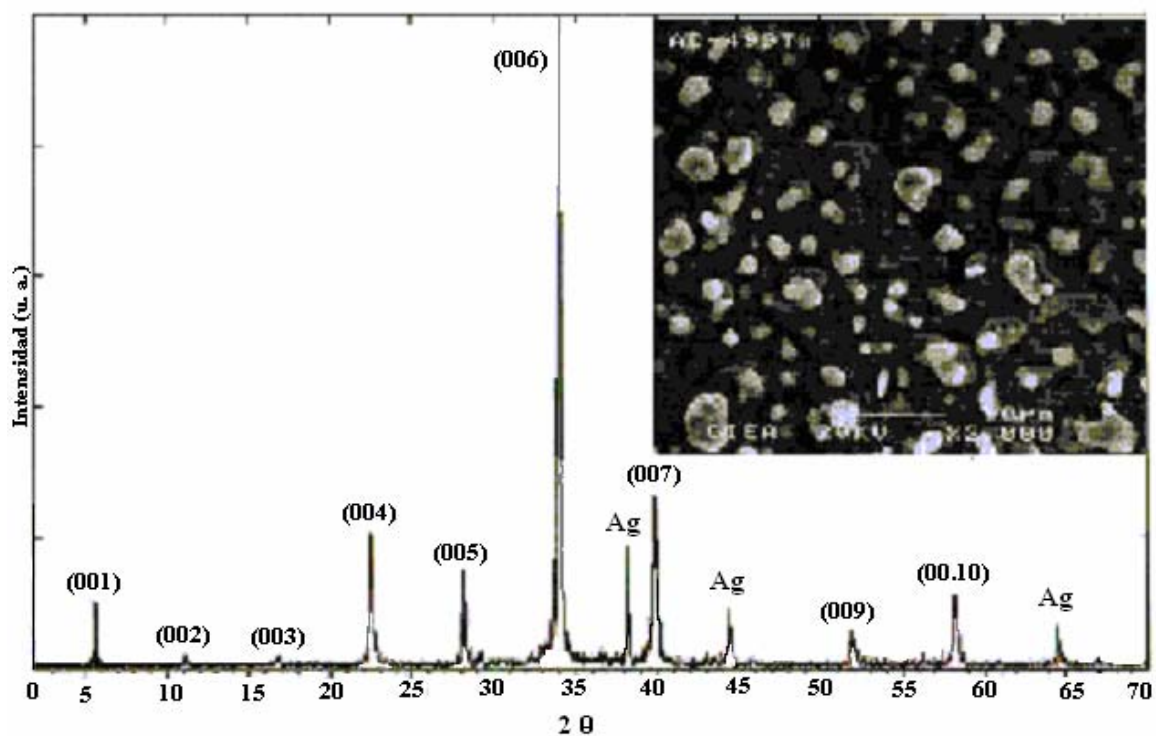


Figura 5.9. Micrografías y patrones de DRX, para dos películas cuya fase presente es la Tl-1223, donde los picos corresponden a los planos (001), (002), (003),..., lo cual indica la orientación de la fase hacia el plano (00i).

Comparando los resultados de la Tabla 5.9, no se muestran diferencias significativas en las intensidades de DRX ni en la composiciones químicas, esto es no es notable algún efecto del tipo de sustrato. Los resultados de la Tabla 5.9, indican que a mayor tiempo de proceso mejora la cristalinidad de la fase.

5.4.2.2 Introducción a las temperaturas de proceso.

En este caso, el horno se programa para que en dos horas llegue a las temperaturas de 850°C en la primera zona y 750°C para la segunda. Ya con el horno a las temperaturas requeridas, la cámara reactiva, conteniendo la película y la fuente de talio, se introduce lentamente hasta las posiciones de las zonas de temperaturas de proceso, introducción que se realiza en 30min. Una vez en posición, se mantuvieron las películas de 80 a 120min en las temperaturas programadas. En general, los resultados indican una mejora de la señal de DRX cuando aumenta el tiempo del proceso, según se muestra en la Tabla 5.10.

Tabla 5.10. Composición química e intensidad de la fase de películas *talizadas* según el proceso a 30min de introducción.

Película	Substrato	tiempo de Tal.(min)	Comp. quím. (%at)				Intensidad de la fase Tl-1223
			Tl	Ba	Ca	Cu	
Ac-586	Ro-200	80	24.3	19.9	24.0	31.8	baja
Ac-584	Ro-200	90	14.7	17.6	28.2	39.5	baja
Ac- 576	Ro-200	120	9.7	24.7	30.5	34.4	media
Ac-581	Ro-220	80	18.9	17.9	27.2	35.9	trazas
Ac-587	Ro-220	90	15.3	23.1	27.0	34.4	medio
Ac-570	Ro-220	120	11.0	28.1	23.8	37.0	medio
Tl-1223			12.5	25.0	25.0	37.5	

Los rasgos microestructurales de las fases sintetizadas con este procedimiento no varían respecto de las obtenidas con el procedimiento anterior, sin embargo disminuye la cantidad de material no transformado.

Los resultados en ambas formas para llegar a las temperaturas de proceso, muestran en general un mejor desarrollo de la fase en sustratos del tipo Ro-220, luego el Gf. y finalmente del tipo Ro-200, como se resumen en la Fig. 5.10.

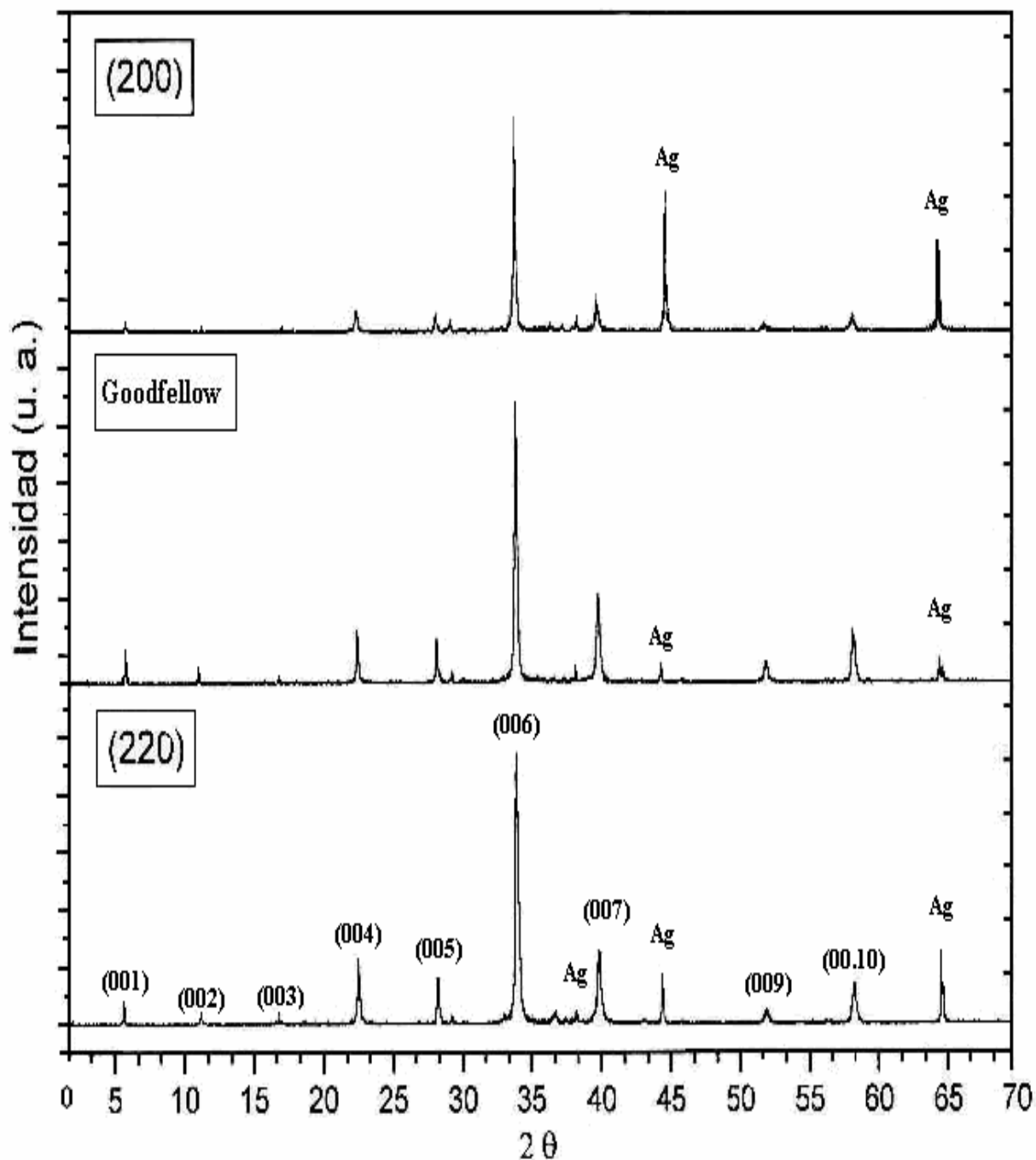


Figura 5.10. Patrones de difracción para las películas; Ac-474(Gf), Ac-492(200) y Ac-483(220).

5.5 Mediciones de T_C e I_C .

En las secciones anteriores se ha desarrollado la metodología necesaria para sintetizar la fase superconductora Tl-1223, sin embargo, no todas las películas se les ha podido medir la temperatura de transición T_C y por lo tanto tampoco se pudo evaluar I_C . En la Tabla 5.12, se

tienen los datos sobre la T_C e I_C de algunas películas. La temperatura crítica se marcó justamente en el punto donde se presenta la mínima resistencia, como se muestra en la Fig. 5.11.

La imposibilidad de medir la T_C e I_C en algunas de las películas obtenidas esta relacionada con el contacto intergranular en la película; en la microestructura se observan espacios entre

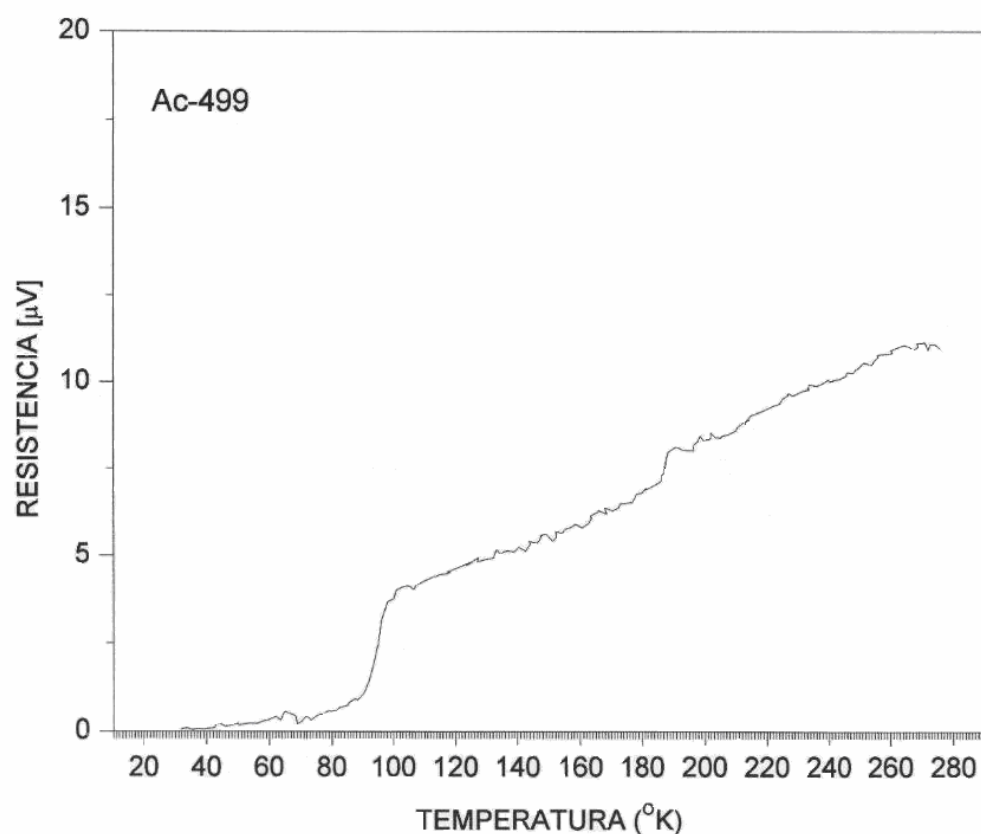


Figura 5.11. Gráfica de la variación de la resistencia con la temperatura, la caída se inicia en 100 K y es prácticamente cero en 70K.

los granos cristalinos y seguramente se tienen regiones donde no hay fase superconductora. Así, en algunas películas que presentan las características requeridas; alta intensidad de la fase (DRX) y buena composición química (EDS), no presentan T_C e I_C .

Los resultados en la Tabla 5.11, indican el tipo de sustrato empleado, el campo magnético máximo paralelo al plano y perpendicular al sustrato y las correspondientes corrientes críticas a los criterios de $1\mu V$ y $0.1\mu V$.

Tabla 5.11. T_C e I_C de películas superconductoras.

Pel.	tipo de sustrato	T_C (K)	$B_{\text{perp.}}$ (T)	$B_{\text{paral.}}$ (T)	$I_{1\mu V}$ (Amp)	$I_{0.1\mu V}$ (Amp)
Ac-372	Gf.	97	0	0	0.36	1.0
			0.23	0	0.56	0.1
			0	0.23	0.65	0.25
Ac-474	Gf.	80	0	0	0.65	0.15
Ac-488	Ro-200	80	0	0	0.8	0.1
Ac-495	Ro-200	100	0	0	0.47	0.06
			0.23	0	0.75	0.15
Ac-498	Ro-220	100	0	0	2.1	0.5
			0.4	0	1.1	0.22
			0	0.4	1.33	0.3
Ac-499	Ro-200	80	0	0	0.8	0.15
Ac-500	Ro-220	98	0	0	0.47	0.1
			0.23	0	0.42	0.06
			0	0.23	0.46	0.06

Es notable que los mejores valores los presenta la película Ac-498, que fue depositada en un sustrato Ro-220, sustratos cuya patrón de DRX muestra un pico muy intenso en el plano (220), lo cual indicaría una orientación en esa dirección.

Conclusiones

El trabajo realizado en esta Tesis, tanto de la investigación bibliográfica como de las pruebas experimentales, me ha permitido tener una visión más clara de las características, propiedades y técnicas de obtención de los superconductores de alta temperatura crítica tipo cupratos en general y en particular de los de la familia del talio y más específicamente de la fase $TlBa_2Ca_2Cu_3O_x$. Además, la aplicación de las diferentes técnicas de caracterización en las diferentes etapas experimentales, me permitió un conocimiento más cercano sobre su aplicación y limitaciones.

Ya que el objetivo principal de este trabajo radicó en la preparación de sustratos policristalinos de plata para obtener la fase $TlBa_2Ca_2Cu_3O_x$ en forma de película con una orientación preferencial, buena parte del trabajo experimental se centró en la aplicación de diferentes técnicas para generar orientaciones preferenciales en la plata. Así como la realización de pruebas para establecer las mejores condiciones para la obtención de la fase según el proceso de 2 etapas; depósito de películas precursoras por la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico y difusión de talio en horno de dos zonas.

La hipótesis para la generación de la orientación en la plata radica en la posibilidad de crecimiento cuasi-epitaxial de la fase. En base a la cercanía de las longitudes de los parámetros de red de la fase de $4.082 \text{ \AA}$ para la base y los granos cristalinos de la plata en la orientación (200) de $3.847 \text{ \AA}$, se espera que la fase depositada adquiriera la orientación del sustrato.

En las pruebas realizadas con los tres procedimientos para la generación de la orientación preferencial se obtuvieron resultados parciales.

El patrón de difracción obtenido para las laminillas Goodfellow con los tratamientos térmicos de recocido a una temperatura de 400°C por una hora presentan el pico más alto para el plano (200), sin embargo las señales en los otros planos no son despreciables, como se ilustra en la Fig. 5.1. Recocidos a otras temperaturas también modifican el patrón de difracción de las laminillas, obteniéndose señales más altas en planos diferentes al (200). Este comportamiento debe ser estudiado con mayor atención.

Resultados más alentadores se obtuvieron con los procesos de rolado y tratamientos térmicos a partir lingotes de plata. En este caso, con reducciones del 91% y recocidos a 700°C durante una hora, indican una textura parcialmente cúbica, con una señal muy intensa en el plano (200), y

con una reseducción del 88% y recocido a 600°C por una hora para el plano (220), como se desprende de los patrones de difracción de la Fig. 5.2.

Como proceso alternativo para la generación de la orientación preferencial hacia el plano (200) se propuso el tratamiento mecánico de tribopulido seguido del tratamiento térmico de recocido. Resultados alentadores se obtuvieron para el tribopulido de 4 a 8 horas con un recocido a 700°C por una hora. En este caso se obtuvo un pico muy intenso en la posición del plano (200) como se muestra en la Fig. 5.3. Y si el recocido se realiza a 750°C, el pico más intenso se obtuvo para el plano (220) (Fig. 5.3). Sin embargo las mediciones de perfilometría indican una alta rugosidad de acuerdo a la Tabla 5.3. Valores que influyen en el depósito y síntesis de la fase superconductoras y otro tipo de películas.

Si bien es cierto que la técnica de depósito de Rocío Pirolítico Ultrasonico es una técnica de bajo costo y escalable industrialmente, su implementación es relativamente sencilla dado el número de variables que se deben de controlar. Además, en el depósito de las películas precursoras, la técnica involucra la pirolisis simultánea de 3 compuestos diferentes, cada uno con su temperatura de descomposición. Del Termograma para la mezcla de la Fig. 5.5, a temperaturas menores que 800°C no se espera la descomposición completa de los compuestos. Esta temperatura no es posible alcanzarla con el baño de estaño usado el dispositivo de depósito cuya temperatura máxima es menor a 700°C. Por ello, el depósito de las películas precursoras debe llevarse a cabo con gran cuidado y aún así no se obtienen los mismos resultados. Como se muestra en la Tabla 5.8, para iguales condiciones de depósito se obtienen variaciones en la composición. De las Tablas 5.7 y 5.8 y Fig. 5.6, se concluye que la composición química y morfología de las películas no depende del tipo de sustrato, ni del tiempo de depósito. Condiciones adecuadas para el depósito parten de la solución; 150ml (Dfm) + 0.15g (Acac-Cu) + 0.27g (Acac-Ca) + 1.50g (Acac-Ba), con temperatura de depósito de 550°C.

Ya caracterizado el horno de dos zonas, se llevó a cabo la difusión de talio en la película precursora y se sintetizó la fase $TlBa_2Ca_2Cu_3O_x$, (Figs. 5.9 y 5.10). La intensidad en los patrones de DRX de la fase sintetizada depende de la cantidad de talio difundida, según se desprende de las Tablas 5.9 y 5.10. Además, el proceso de difusión de talio no depende del método usado para llevar a la película precursora y fuente de talio a las temperaturas de proceso. Los resultados indican que las temperaturas de la película y la fuente de talio deben

ser 850 y 750°C respectivamente, para el horno y cámara reactiva. La síntesis de la fase obtenida depende del tiempo de proceso, a mayor tiempo la película disminuye su espesor y su cristalinidad aumenta. Sin embargo, para mayores tiempos de proceso se requieren mayores grosores en las películas precursoras. Los patrones de difracción de la Fig. 5.10, indican que la síntesis de la fase sintetizada depende del tipo de sustrato. Si bien, no se caracterizó la orientación bidireccional de la fase sintetizada, los patrones de difracción solo mostraron intensidades en los planos (001), (002), (003), etc., lo que indica que los granos tienen un crecimiento con su parámetro de red c está orientado perpendicularmente a la superficie del sustrato. Además, los granos obtenidos son como placas cuyos tamaños son de algunas micras y hasta de 10 micras (Fig. 5.8). Adicionalmente, se observó que a temperaturas mayores ó menores a 850°C en la película, se obtienen fases que no corresponden a la fase esperada.

Aunque los resultados de la caracterización estructural de las películas obtenidas en las condiciones arriba descritas indican la obtención de la fase $TlBa_2Ca_2Cu_3O_x$, se requiere obtener la temperatura crítica de transición. Para ello se utilizó el sistema del diagrama de la Fig. 4.5. La prueba se realizó en todas las películas con la fase, pero no en todas se pudo obtener su T_C (Tabla 5.12). Este comportamiento se debe a la falta de conectividad entre los granos, sobre todo en las películas con menor espesor. Los valores de T_C variaron desde cerca de 80 hasta 100K. En general los valores más altos se obtuvieron para las películas crecidas sobre sustratos de orientación (220).

Con el propósito de completar la caracterización eléctrica se realizaron las mediciones de corriente en presencia de campo magnético, algunos valores se registran en la Tabla 5.12. De la tabla se observa cierta dependencia de la corriente con el tipo de sustrato, obteniéndose los valores más altos para las películas depositadas en sustratos con orientación granular hacia el plano (220).

REFERENCIAS.

1. J. G. Bednorz and K. A. Muller, Z. Phys., B64, 189 (1986)
2. M. K. Wu et al., Phys. Rev. Lett., 58, (1987) 908
3. Z.Z. Cheng and A. M. Hermann, Nature, 332 (1988) 55.
4. H. Maeda, et al., J. Jpn. J. Appl. Phys. Lett. 27 (1988) L209.
5. Alan M. Wolsky, Robert F. Giese and Edward J. Daniels; Scientific American, February (1989) 45
6. W. Y. Liang, J. Condens. Matter. 10 (1998) 11365-11384.
7. A. Goyal, D. P. Norton, J. D. Budai, M. Paranthamann, E. D. Specht, D. M. Kroeger, D. K. Christen, Quing Ite, B. Saffian, F. A. List, D.F. Lee, P. M. Martin, C. E. Klabunde, E. Hatfield, V. K. Sikka. Appl. Phys. Lett. 69 (1996) 1755
8. Desgardin, I. Monot and B. Raveau, Supercond. Sci. Technol. 12, 28 (1999) 299
9. M. Okada, J. Sato, K. Higashiyama, Y. Yaegashi, M. Nagano, H. Kumakura and T. Dogano, Superlattices microstructures, 2, Supp. A (1997) 106
10. G. Desgarin, I. Monot and B. Raveau, Supercond. Sci. Technol. 121 (1999) 12115
11. Edit. by A. Hermann and J. V Yakhmi, *Thallium-base high-temperature superconductors*, Marcel Dekker, New York, (1994) pp. 119
12. T. L. Aselage, E. L. Venturini, J. A. Voigt, D. J. Miller, J. Mater. Res., 11,7 (1996) 1636
13. Richard J. McNeely, J. A. Belot, J. L. Schinder, M. P. Chudzik, C. R. Kanneff, X. F. Zhang, D. J. Miller and Tobin J. Marks, Journal of Superconductivity, 11, 1 (1998) 133
14. M. Paranthaman, et al., J. Mater. Res., 12, 3 (1997) 619
15. HongLi Suo, Jean-Yves Genoud, Giles Tricône, Eric Walter, Michael Schind, Reynal Passerini, Francois Clétons, Meilin Zhou and René Flükner, Supercond. Technol. 12 (1999) 624
16. Goyal A., Buandai J. D., Kroeger D. M., Norton, D. P., Specht E. D., Christen D. K., 5, 739,086 Patent, USA (1998)].
17. T. A Gladstone, et al. [T. A Gladstone, J. C. Moore, B. M. Henry, S. Speller, C. J. Salter, A. J. Wilkinson and C. R. M. Grovenor, Supercond. Sci. Technol. 13 (2000) 1399
18. S.S.P. Parkin, V.Y. Lee, A.I. Nazzari, R. Savoy, T.C. Huang, G. Gorman and R. Beyers, Phys. Rev. B38 (1988) 6531
19. S. Fiks and J. L., Sarrao, *The new generation high-temperature superconductors*, Ann. Rev. Mater., 27 (1997) pp. 35
20. B. Raveau, C. Michel, M. Hervieu and D. Groult, *Crystal Chemistry of High- T_C Superconducting Copper oxides*, Springer-Verlag, Berlin, Germany, 1991.
21. C. Michel, B. Raveau, Rev. Chim. Miner., 21, 407 (1984).
22. M.K. Wu, et al., Phys. Rev. Lett., 58, 908 (1987).
23. M.R. Michel, Cyrot and Davor Pavura, *Introduction to superconductivity and High- T_C materials*, World Scientific 1991.
24. Alan M. Wolsky, Robert F. Giese and Edward J. Daniels, Scientific American, February (1989) 45
25. H. Maeda, et al., Jpn. J. Appl. Phys., 27, L209, L548 (1988)
26. Z.Z. Sheng, A.M. Hermann, Nature 332, 55 (1988).
27. C. Martin, et al., C. R. Acad. Sci. 307, Ser. II, 27 (1988)
28. S. Parkin, et al., Phys. Rev. Lett. B36 6531 (1988).
29. A. P. Bramley, J. D. O'Connor, C. R. M. Grovenor, Supercond. Sci. Technol., 12 (1999).
30. M. Jergel, A. Conde-Gallardo, C. Falcony, V. Strbik, Supercond. Sci. Technol., 9 (1999).
31. R. Sugise and H. Ihara, Jap. J. Appl. Phys. 28 (1989) 334

32. Ryoji Sugise and Hideo Ihara, Jpn. J. Appl. Phys., 28 (1989) 334
33. Edit. by A. Hermann and J. V Yakhmi, *Thallium-base high-temperature superconductors*, Marcel Dekker, New York, (1994) pp. 119-270
34. J. E. Tkaczyk, J. A. Deluca, P. L. Karas, *Aparatos for fabrication of superconductors*, USA Pat. Num. 5,863,336, Jan. (1999)
35. Aselage T L, Voigt J A and Keefer K D, J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990) 33-45.
36. M. Leskelä, J.K. Truman, C.H. Mueller and P.H. Holloway, J. Vac. Sc. Technol. A, 7 (1989) 3147
37. M. Jergel, F. Hanic, G. Plesch, V. Strnik, J. Lidia, C. Falcony-Guajardo and G. Contreras-Puente, Supercond. Sc. Technol. 7 (1994) 931
38. J. A. de Luca, et al., *Thallium-calcium-barium-copper-oxide superconductor with silver an method*, United States Patent, Number: 5489573, Feb. (1996)
39. M. P. Siegal, et al, J. Mater. Res. Vol.12, No. 11, (1997) 2825
40. M. P. Siegal, et al., J. Mater. Res., Vol. 13, No. 12, (1998) 3349
41. J.A. DeLuca, et al., J. Mater. Res., 6, 7(1991)
42. C. Falcony G., M. Gergel, A. Morales, M. García, R.T. Hernández, A. de Ita, J.G. Cabañas, J. Palacios G. and R. Martínez, IEEE Transactions on Applied Superconductivity, Vol. 9, No. 2, (1999) 1791
43. M Jergel, A Conde-Gallardo, C. Falcony-Guajardo and V Stribik, Supercond. Sci. Technol. 9 (1996) 427
44. J. A. De Luca, et al., Physica C, 205 (1993) 21-31.
45. T.L. Aselage, et al., J. Mater. Res., 11,7 (1996) 1635
46. M. Paranthaman, et al., J. Mater. Res., 12, 3 (1997) 619
47. Z X Cheng, X L Wang, S Keshavarzi, M J Qin, T M Silver, H K Liu, H Kimura and S X Dou, Supercond. Sc. Technol. 17 (2004) 696
48. Nawazish A Khan, Yoshiyasu Sekita and Hideo Ihara, Supercond. Sci. Technol. 15 (2002) 613
49. E Bellingeri, R E Gladyshevski, F Marti, M Dhallé and R Flükiger, Supercond. Sci, Technol. 11 (1998) 810
50. S. Phok, Ph. Galez, J. L. Jorda, D. De-Barros, C. Villard, F. Weiss, Crystal Eng. 5 (2002) 401
51. N.M. handan, Kh. A. Ziq, A.S. Al-Harhi, J. Shirokoff, J. of Supercond., 11, 1, (1998) 93
52. A. Mogro-Campero, P.J. Bedmarczyk, J.E. Thaczyk, J.A. Peluca, Physica C, 247 (1995)
53. J.E. Tkaczyk, K.W. Liu, B.A. Jones, B.J. Bednarczyk, J.A. Peluca., IEEE, Trans. On Appl. Supercono., 5, 2 (1995) 2029
54. A. Goyal, M. Paranthaman, D.K. Christen, D.M. Specht, J.E. Tkaczyk, P. Holder, IEEE Trans. On Appl. Supercond., 5,2 (1995) 1405
55. R.J. McNeely, J.A. Belot, J.L. Kannevert, X.F. Zheng, P.F. Miller, J. Marks, Journal of Super. 11,1 (1998) 170
56. R.N. Bhattacharya, R.D.Blauger, Z.F. Ren, W. Li, J.H. Wang, M. Paranthaman, D.F. Verebelyi, D.R. Christan, Physica C, 304 (1998) 55
57. Z.F. Ren, J.Y. Leo, L.P. Guo, J.H. Wang, J.D. Bundai, D.K. Christen, A. Goyal, M. Paranthaman, E.D. Specht, J.R. Thomson, Journal of Supercond., 11,1 (1998) 159
58. A. Sundarean, J.C. Nie, M. Iría, A. Crisan, S. Fujiwara, H. Asada, P. Badica, Y. Yshihura, H. Kito and H. Ihara. J. of Supercond., 12, 2 (1998) 292
59. R. N. Bhattacharya, B. Bumerjee, J. G. Wu, M. Padmanalhan, Y.T. Wang, J. Chen, Z.F. Ren, .M. Heran and R. D. Blugher, Supercono. Sci. Technol., 15 (2002) 1288

60. D.Y. Jeong, S.N. Baek, H. K. Kim, B. J. Kim, E. Y. Lee, Y.C. Kim, *Physica C*, 377 (2002) 445
61. S. Phok, Ph. Galez, J.F. Jorda, D. De-Barros, C. Villard, F. Weiss, *Cristal Eng.*, 5 (2002) 401
62. A. Sundaresan, H. Asada, H. Kito, A Iyo, M. Kilsunoki, S. Ohshima, *Supercond. Sci. Technol*, 17 (2004) 350
63. Torvo T. Kodas and Mark J. Hampden-Smith, "*Aerosol Processing of Materials*", Wiley-VCH. New York, USA (1999).
64. M. Jergel, *Supercond. Sci. Technol.* 8 (1995) 67
65. Graciela B. Blanchet and. C.R. Fincher Jr., *Supercond. Sci. Technol.*, 4 (1991) 1143-1154.
66. O. Stryckmans, T. Segate, P.H. Duvineaud, *Thin Solid Film*, 283 (1996) 17
67. M. Jergel, A. Conde-Gallardo, M. García, C. Falcony, M. Jergel, *Thin Solid Film* 305 (1997) 69
68. D. A. Skoog y J. J. Lary, *Análisis Instrumental*, Mcgraw-Hill, Madrid (1994) 662-670.
69. J.J. Goldstein, "*Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*", Plenum Press, New York (1994) 149-166.
70. D.B. Cullity, "*Elements of X-Diffractions*", Addison-Wesley Publishing Co., New York (1967) 297-320
71. M. D. Vaudin, *J. Res. Natl. Stand. Technol*, 106 (2001) 1063
72. C.I.M.A. Spee and A. Mackor, "*Science an technology of film superconductors metal-organics for CVD of HT_CC*", New York (1996) 281-297
73. B. N. Chapman and J.C. Anderson, "*Science and technology of surface coating. Deposition of metal. carbide and oxide films by thermal decomposition of metal acetylacetonates*", Academic Press, New York, USA (1974) 159-174
74. W.L. Holstein, "Thermodynamics of volatilización of Tl₂O, from Tl₂O, Tl₄O₃ and Tl₂O₃" *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 4224
75. F. Jasím, I. Hamid, "*Thermo analysis and catalytic study of transition metals acetylacetonates*", *Therm. Acta*, 93 (1985) 65-82
76. A. Morales, J.L. Rosas, C. Falcony, R. Martínez, M. García, R.T. Hernández, *Sup. y Vacío*, V-9 (1999) 154