

Influencia del sustrato en la electrodeposición de materiales superconductores de alta temperatura

M^a S. MARTÍN GONZÁLEZ, J. GARCÍA JACA, E. MORÁN, M. Á. ALARIO FRANCO

Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, 28040 Madrid (España)

Se ha estudiado el comportamiento térmico de diversos sustratos con el fin de ser utilizados en la preparación de películas de superconductores de alta temperatura mediante electrodeposición. Las aleaciones AISI 304 y AISI 310, tras un tratamiento térmico a 900 °C en aire durante 24 h presentan corrosión intergranular debido a la precipitación de carburos a lo largo de las fronteras de grano del material. Esto provoca que la superficie no sea lo suficientemente homogénea para que la película depositada tenga una adherencia adecuada. En el caso de la aleación INCONEL 601, cuando se oxida a 900 °C, el óxido de cromo, Cr₂O₃, formado sobre su superficie aporta impurezas a la película electrodepositada y esa reacción impide una buena adherencia sustrato-película. Los estudios realizados sobre sustratos de cobre metal muestran que tras la corrosión seca se forma una gruesa capa de óxido de cobre que impide una buena conectividad entre granos, lo que evitaría el paso de corriente a través de la película. El material que presenta un mejor comportamiento frente a la deposición de los cationes y su posterior oxidación ha sido la plata.

Palabras Clave: electrodeposición, sustrato, superconductividad, materiales superconductores.

Substrate influence on the electrodeposition of high temperature superconductors

The behaviour of several metals and alloys as substrates for high temperature superconducting films obtained via electrodeposition techniques has been studied. After a thermal treatment at 900 °C in air, AISI 304 and AISI 310 alloys showed intergrain corrosion due to carbide precipitation along the grain boundary. As a consequence, the surface of these alloys presented a poor quality for the adherence of the electrodeposited film. In the case of an INCONEL 601 alloy, when oxidised in air at 900 °C, the chromium oxide formed over the surface furnishes impurities to the electrodeposited thick film. In principle, in the case of a copper substrate, the copper oxide formed on the surface after the thermal treatment (Cu-O) prevents the connectivity between grains and, as result, prevents the connectivity through the film. In the last substrate studied, silver, we have found the best results.

Key words: substrate, electrodeposition, superconductivity, superconductor materials.

1. INTRODUCCIÓN

En la síntesis electroquímica se pueden utilizar todo tipo de electrodos de trabajo con características metálicas, semiconductoras o parcialmente metálicas. Generalmente, el sustrato posee una naturaleza química distinta al de la película que se deposita por lo que se debe considerar qué ocurre en la interfase sustrato-material depositado. En la elección del sustrato para la electrodeposición de metales y su posterior tratamiento térmico se ha de tener en cuenta: a) el proceso al que va a ser sometido (deposición de los metales sobre su superficie y el posterior tratamiento térmico en atmósfera de aire), b) su reactividad con el depósito y c) morfología de su superficie (rugosidad, policristalinidad, impurezas, adherencia sustrato-depósito, etc.) (1). Se han seleccionado sustratos metálicos frente a otros tipos de materiales por dos razones principales: su maleabilidad (característica de la que carecen los superconductores de alta temperatura y que es muy importante de cara a algunas aplicaciones tecnológicas) y su conductividad eléctrica, lo que supone un paso de corriente alternativo en el caso en que en el curso de la operación del eventual dispositivo superconductor se perdiese la superconductividad de la película. Los sustratos incluidos en este estudio se pueden agrupar en dos conjuntos: 1) las aleaciones AISI 304, AISI 310 e

INCONEL 601, que presentan distinta resistencia al choque térmico y a la corrosión seca. 2) metales puros cobre y plata.

El AISI 304, aleación en base hierro, lleva elementos aleantes como el Cr y el Si con radio inferior al hierro. Estos cationes elevan la temperatura a la que se va a formar la wüstita ampliando, así, el intervalo de temperaturas para el empleo, con cierta garantía, de esta aleación como sustrato en la electrodeposición (2). En el caso del AISI 310 presenta una mayor concentración de níquel y de cromo (ver tabla 1), que en la aleación anterior. Esto se traduce, para el primero de los elementos, en un aumento de su resistencia al choque térmico, porque estabiliza la estructura cúbica centrada en las caras de éstas aleaciones (3) y un incremento de la resistencia a la temperatura (4), para el segundo. Después se estudia el INCONEL 601, que es una aleación en base níquel, presentara una mayor resistencia a elevadas temperaturas y, por tanto, a la oxidación seca. Además, la presencia de aluminio (ver tabla I), a priori, mejorará la resistencia a la oxidación con respecto al INCONEL 600.(5)

El cobre metal se estudia porque es parte constituyente de buena parte de los superconductores de alta temperatura y la plata, aunque de coste elevado, se ha demostrado que es inerte frente a superconductores tipo YBa₂Cu₃O_{7-x} (6), dado que se difunde por las fronteras de grano formando coágulos y, más

aun, el dopaje de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ con plata incrementa la densidad de corriente crítica del superconductor (7). Además, es un material muy maleable cuando se utiliza en forma de lámina.

En la bibliografía se pueden encontrar trabajos en los que se ha realizado la electrodeposición catódica de superconductores de alta temperatura sobre diversos sustratos como por ejemplo: $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ sobre Ag (8,9), Cu [10], Ni (8), MgO/Ag (11), $SrTiO_3/Ag$ ó $SrTiO_3/Al$ (8,12), ZrO_2/Ag (11), etc.; $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8-x}$ sobre Ag (13,14) y Cu (13); Tl-Sr-Ca-Cu-O sobre Ag (15) y sobre $SrTiO_3/Ag$ (11); y más recientemente $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ sobre Ag (16).

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

2.1. Aleaciones

Se sometieron a estudio tres tipos de aleaciones, dos en base hierro, AISI 304 y AISI 310, y una en base níquel, INCONEL 601.

2.1.1 AISI 304

La primera aleación que se estudió fue el *acero inoxidable (18 Cr, 8 Ni) AISI 304* (según las tablas ASTM). Se trata de un acero austenítico de bajo coste que ofrece un adecuado comportamiento frente a la corrosión seca, una buena ductilidad y resistencia a temperaturas de $-200^\circ C$ (17).

La composición de este material según las tablas internacionales se puede ver en la Tabla I. Los datos obtenidos por microanálisis para esta aleación fueron: 76% Fe, 18% Cr y 6% Ni. El análisis de éste material por difracción de rayos-X puso de manifiesto la presencia de Fe_2O_3 y de Fe_7C_3 tras el tratamiento térmico a $900^\circ C$ durante 24 horas.

Cuando se aplica un enfriamiento rápido a la muestra desde $900^\circ C$, se observa a simple vista que el choque térmico hace que estos óxidos se desprendan rápidamente de la placa de acero. Para constatar esto, se realizó un estudio de la superficie por microscopía electrónica de barrido (MEB).

En la figura 1 se puede observar la superficie después de un tratamiento térmico a $900^\circ C$ durante 24 horas (se realiza este tratamiento térmico porque va a ser el que se efectúe para obtener los óxidos superconductores). Se aprecia cómo parte de los óxidos o carburos formados no permanecen adheridos a la superficie desprendiéndose en capas.

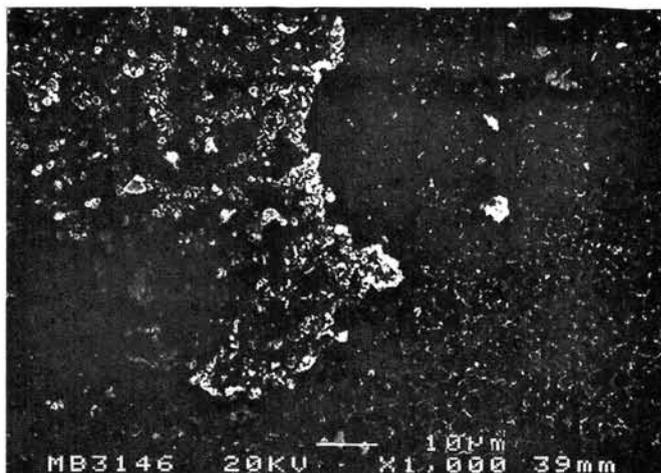


Fig. 1. Micrografía de la superficie de una placa de AISI 304 oxidada a $900^\circ C$ durante 24 horas en aire.

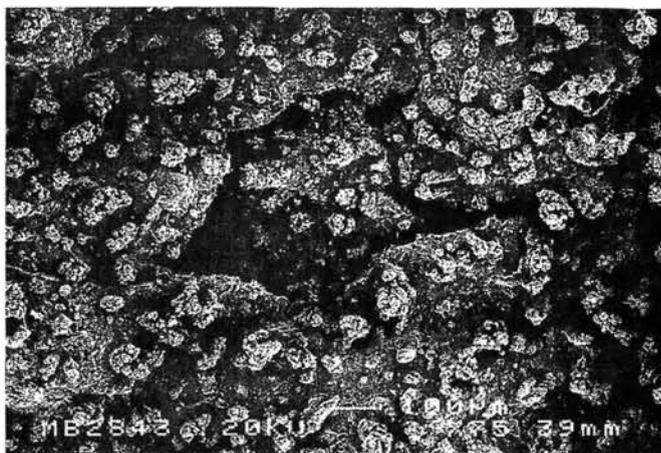


Fig. 2. Micrografía de una película electrodepositada de Y:Ba:Cu:O sobre AISI 304, tras un tratamiento térmico a $900^\circ C$ durante 24 horas en aire.

Este hecho la hace poco interesante desde el punto de vista de su utilización como electrodo de trabajo en la preparación de los óxidos metálicos, porque no presenta una superficie a la que el superconductor pueda adherirse bien para obtener una película con buen recubrimiento. No obstante, para confirmar esta deducción, se depositó una película de Y:Ba:Cu:O, mediante una cronamperometría de 30 min a $-3.5 V$ (vs. Ag/AgCl) de los nitratos $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Ba(NO_3)_2$ y $Y(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ en sus concentraciones estequiométricas en disolución ($Y=20$ mM, $Ba=40$ mM y $Cu=60$ mM) y, una vez obtenido el precursor, el electrodo fue sometido a un tratamiento térmico a $900^\circ C$ (necesario para obtener el óxido superconductor). El resultado fue estudiado por MEB, figura 2, observándose, que hay numerosas grietas sobre la superficie y que la

TABLA I
TABLA-RESUMEN DE LOS METALES Y ALEACIONES INCLUIDOS EN ESTE ESTUDIO

Substrato ASTM	Composición (%)	Oxidación seca	Productos de oxidación	¿Quedan adheridos?	Impurezas detectadas por rayos-X tras la deposición.
AISI 304	C=0.2, Si=0.6, Mn=0.8, Cr=17, Ni=7, Fe=74.4	Si	Fe_2O_3 y Fe_7C_3	No	Y_2BaCuO_5 y CuO
AISI 310	C=0.2, Si=1.5, P=0.045, S=0.03, Cr=25, Ni=20, Fe=53.225	Si	NiC	No	---
INCONEL 601	Ni=58, Cr=18, Fe=16, Al=6, Si=1	Si	Cr_2O_3	Si	Y_2BaCuO_5 , BaCrO ₄ y CuO
Cobre	Cu	Si	CuO	Si	Y_2BaCuO_5 y CuO
Plata	Ag	No	No observados	---	---

película se desprende con suma facilidad. Además, se observa que los granos de la fase Y:Ba:Cu:O aparecen como aglomerados inconexos. El estudio del depósito por rayos-X reveló que esta aleación favorece la formación de las fases Y_2BaCuO_5 y CuO.

2.1.2. AISI 310

Teniendo en cuenta estos resultados se buscó una aleación que mejorase la resistencia al choque térmico y que no se oxidase tan fácilmente. Por eso se estudió un *AISI 310* cuya composición según las tablas internacionales se recoge en la tabla I y según el análisis por EDS es Fe=63%, Cr=25%, Ni=12% para el material utilizado en nuestro estudio.

En la figura 3 se aprecia que el carburo de níquel que se forma sobre su superficie también se desprende, aunque en menor medida que en el caso del *AISI 304*. Por lo tanto, tampoco proporciona una superficie homogénea para la formación de superconductores.

2.1.3. INCONEL 601

Tras estos resultados se decidió probar con una aleación en base níquel seleccionándose un *INCONEL 601*. El análisis por EDS determina la siguiente composición para nuestro material: Ni 58%, Cr 18%, Fe 16%, Al 6% y Si 1%.

Tras el estudio realizado por microscopía de barrido, se observa (figura 4) que la superficie de ésta aleación sometida a un tratamiento térmico a 900°C durante 24 horas en atmósfera de aire se comporta mejor que las *AISI 304* y *AISI 310* frente a la oxidación seca, aunque también se degrada. Dado que los óxidos no se desprenden, la superficie resultante es conveniente desde el punto de vista de la homogeneidad y la adherencia del material para electrodepositar los cationes, el estudio por difracción de rayos-X antes y después de la oxidación (figura 5) revela la presencia de Cr_2O_3 tras el tratamiento térmico. Se produce este óxido en lugar de NiO, que es el elemento prioritario en este tipo de aleaciones, porque la proporción de cromo es alta. Con estos datos se procede a la deposición de los cationes en las condiciones anteriormente expuestas para el *AISI 304*. Cuando las películas son extraídas del horno, se observa que las películas están parcialmente desprendidas. Mediante difracción de rayos-X se detectaron gran variedad de fases presentes en el depósito: $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, Y_2BaCuO_5 , $BaCrO_4$ y CuO. Por microscopía óptica (figura 6) se observa que las películas se exfolian con facilidad dando un pobre recubrimiento. Las mezclas de fases se hace evidente por los distintos colores que éstas presentan y que permite deducir que la fase Y_2BaCuO_5 (de color verde) predomina en el envés de la película y la fase $BaCrO_4$, de color naranja, en la superficie de contacto película-substrato. Por tanto, se concluye que esta aleación no es apta para el proceso de electrodeposición y posterior tratamiento térmico ya que favorece la formación de impurezas del tipo Y_2BaCuO_5 , $BaCrO_4$ y CuO y genera películas de bajo recubrimiento dada la facilidad con que son exfoliables. Además, la presencia de cromo puede provocar una sustitución parcial, en el superconductor, de cobre por cromo que disminuye la T_c (18).

Dado el pobre recubrimiento que aportan estas aleaciones y

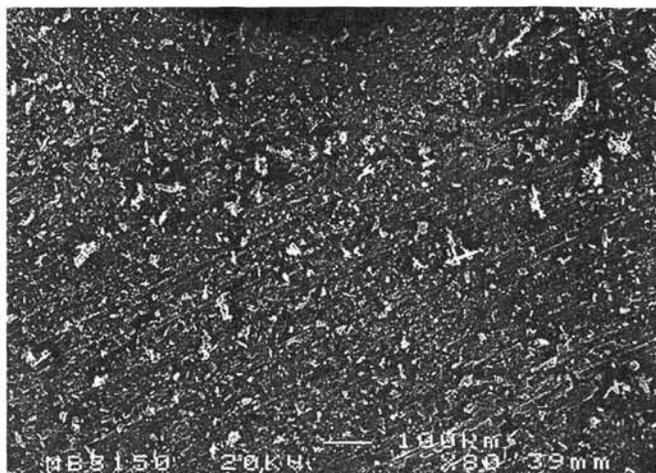


Fig. 3. Visión general de la superficie de una placa de *AISI 310* un el tratamiento térmico de 900 °C durante 24 horas en aire.

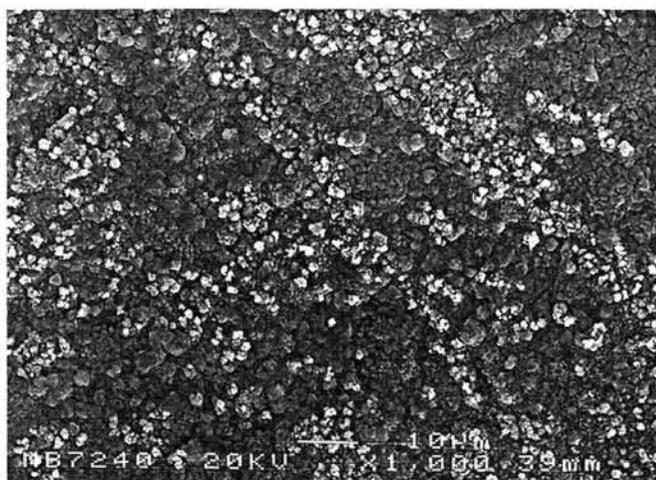


Fig. 4. Micrografía de la superficie de una placa de *INCONEL 601* tras el tratamiento térmico habitual.

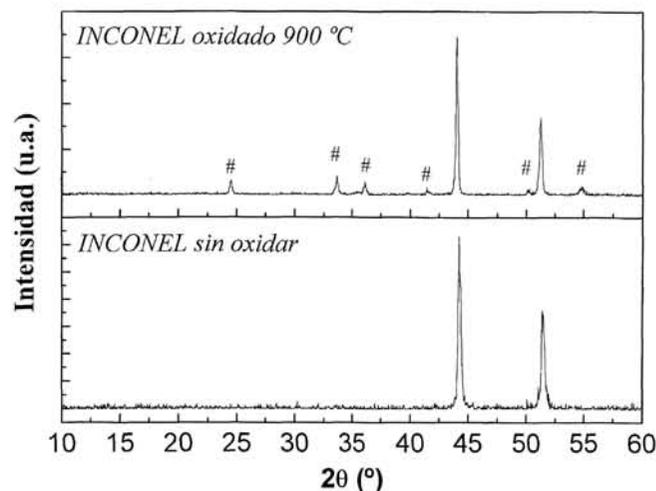
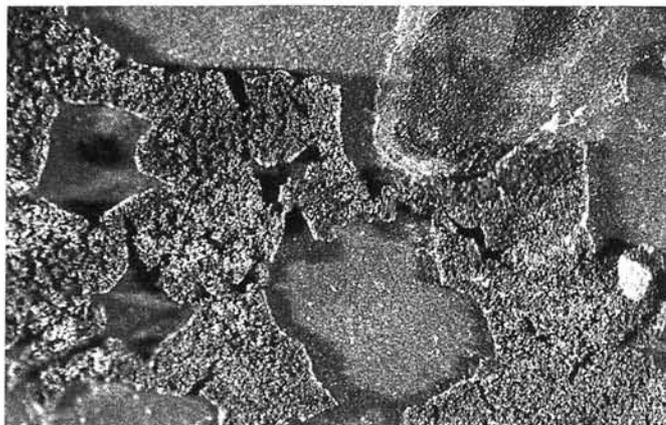


Fig. 5. Difractograma de una placa de *INCONEL 601* sin oxidar y oxidada a 900 °C durante 24 horas en aire. Donde "#" Cr_2O_3 .



x12

Fig. 6. Micrografía óptica de la superficie de una película de Y:Ba:Cu:O sobre un electrodo de INCONEL 601 tratado a 900 °C durante 24 h. en aire.

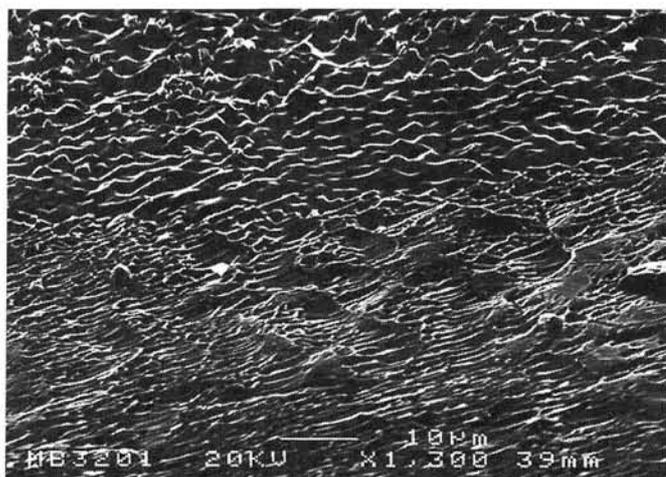


Fig. 7. Placa de cobre después de ser oxidada a 900 °C durante 24 h. en aire.

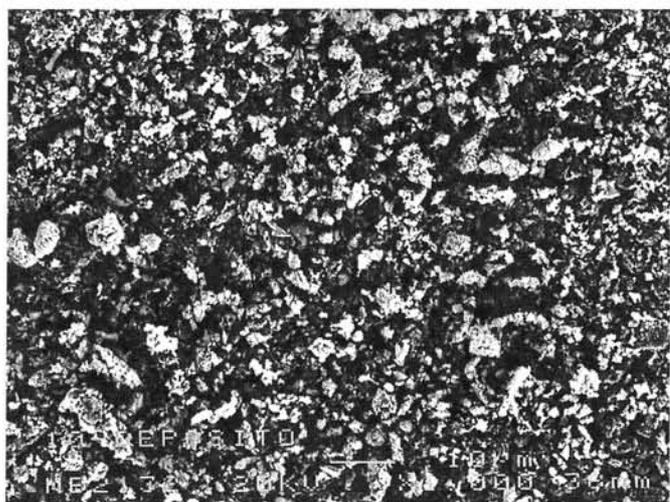


Fig. 8. Película de Y:Ba:Cu:O sobre un electrodo de cobre, después del tratamiento térmico.

que favorecen la formación de fases del tipo Y_2BaCuO_5 y CuO , se procedió al estudio de metales puros tipo cobre y plata que no aportasen impurezas al depósito.

2.2. Metales

2.2.1. COBRE

En primer lugar, se analizó el cobre en forma de lámina gruesa (~1mm de espesor). El cobre metal reacciona a elevadas temperaturas en atmósfera de aire para formar una capa de óxido, Cu_2O , sobre la superficie, tal y como se puede observar en el difractograma de rayos-X.

En la figura 7 se observa la superficie de la lámina de cobre tras el tratamiento térmico, pudiéndose comprobar que el óxido no se desprende. Cabe destacar que, a alta temperatura, predomina la conducción iónica, causa por la cual se puede producir una contaminación de la red de Cu-O por los cationes de la película y una difusión a nuestra película del catión Cu^+ , lo que puede generar un exceso de cobre en ella. Este fenómeno no va a provocar una pérdida de superconductividad como en el caso anterior. Además, si tenemos en cuenta que el óxido de cobre es uno de los reactivos de partida para la síntesis de superconductores por el método cerámico, su presencia no debe suponer, a priori, un impedimento para su utilización como electrodo de trabajo. En consecuencia, se procedió a depositar una película de Y:Ba:Cu:O en las mismas condiciones y concentraciones con las que se realizó la síntesis en el AISI 304. El resultado obtenido se recoge en la figura 8, donde se puede apreciar que, tras el tratamiento oxidativo, la película: a) no presenta una apariencia homogénea debido a la presencia de mezclas de fases, tal y como indicaron los datos de EDS ($YBa_2Cu_3O_{7-x}$, Y_2BaCuO_5 y CuO) y b) un aspecto grumoso y la carencia de conectividad entre granos. Esto justificaría algunos resultados plasmados en la bibliografía, donde se observa el efecto Meissner, pero no la superconductividad a lo largo de las películas (19).

Además, se ha observado que, como en los casos de las aleaciones, el cobre favorece la formación de impurezas del tipo Y_2BaCuO_5 y CuO .

2.2.2. PLATA

Por último, el electrodo que presentó un mejor comportamiento frente a la oxidación seca fue la plata. Los diversos ensayos realizados demostraron su idoneidad para su utilización como electrodo de trabajo:

i) en primer lugar, el análisis por rayos-X reveló que no sufre reacciones de descomposición o de oxidación en los tratamientos a altas temperaturas,

ii) en segundo lugar, el estudio por microscopía electrónica de barrido (figura 9, superficie tratada a 900° C durante 24 h.) pone de manifiesto una reorganización de la superficie de la placa y la formación de microdominios y fronteras de grano debidos a que la probeta es policristalina; pero no la formación de óxidos y

iii) la deposición de Y:Ba:Cu en las condiciones de síntesis ya mencionadas proporciona una película homogénea y con un buen recubrimiento (figura 10), cuyo grosor se estima en 50 μm . Además, presenta una mayor adherencia al sustrato que

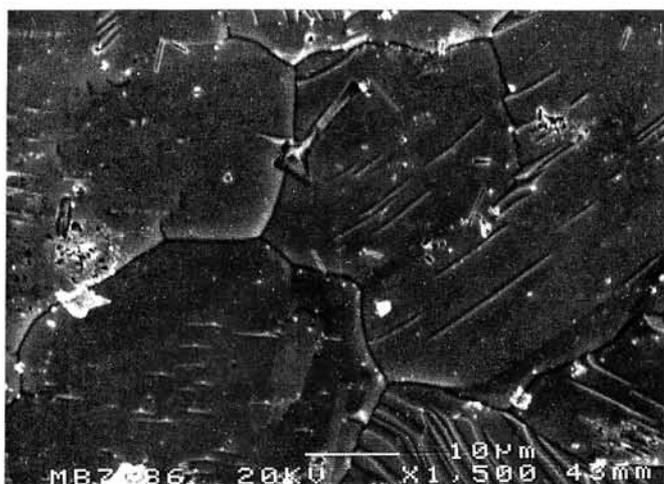


Fig. 9. Micrografía de la superficie de una placa de plata tras el tratamiento oxidativo.

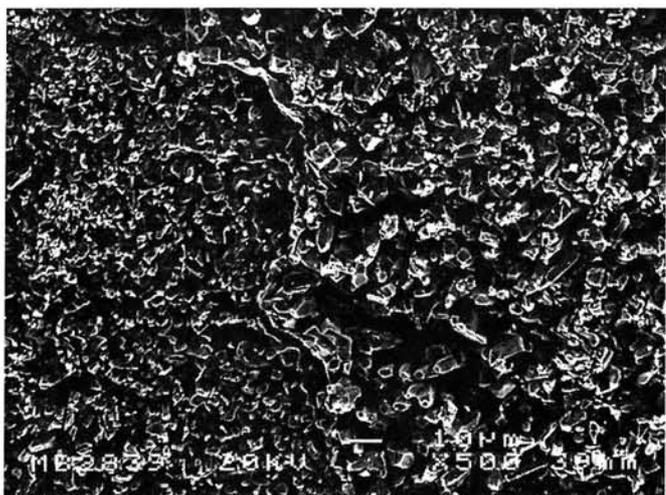


Fig. 10. Superficie de una placa de plata sobre la que se ha depositado Y:Ba:Cu:O tras el tratamiento oxidativo a 900 °C durante 24 h. en aire.

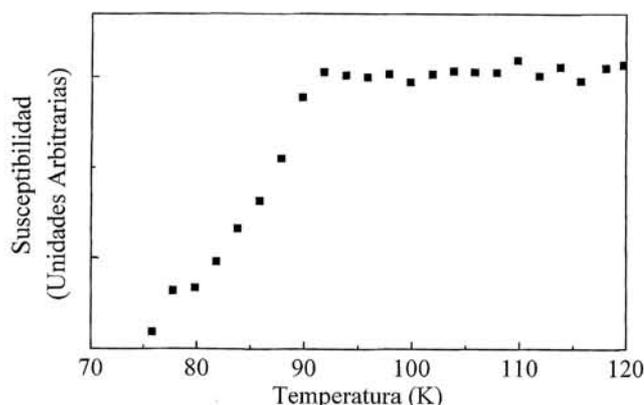


Fig. 11. Susceptibilidad magnética para película de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ sobre plata obtenida por electrodeposición.

en el caso de las aleaciones, lo que proporciona una mayor resistencia a la exfoliación.

En la tabla I se resumen los resultados más destacados obtenidos tras este estudio, para los distintos sustratos.

Las propiedades superconductoras se estudiaron en un SQUID Quantum Design MPMS XL, las medidas se han realizado en modo AC a 125 Hz con un campo magnético de 1 G. En la figura 11 se observa que las películas de $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ / Ag presentan una temperatura de transición superconductoras de 92 K. Estos resultados concuerdan con los reflejados en la literatura [8,9].

BIBLIOGRAFÍA

1. J.M. Phillips, "Substrate selection for high-temperature superconducting thin films" *J. Appl. Phys.*; **79**; 1829-1848, (1996).
2. J.M. West, "Basic Corrosion and Oxidation"; Ellis Horwood Limited; London; (1985).
3. F.N. Mazandarany and G.Y. Lai, "Corrosion behaviour of selected structural materials in a simulated steam-cycle high-temperature gas-cooled reactor helium environment", *Nucl. Technol.*; **43**; 349-352, (1979).
4. G. Wranglen. "Corrosion and Protection of Metals"; Chapman and Hall; New York; (1985).
5. Huntington Alloys, Inc.: "Inconel Alloy 601"; booklet; (1969).
6. J. Mizuguchi, M. Suzuki, H. Yamato and M. Matsumura, "Characterization of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ layers prepared by electrophoretic deposition" *J. Electrochem. Soc.*; **138**, 2942-2946, (1991)
7. Y.H. Kao, Y.D. Yao, L.Y. Jang, F. Xu, A. Krol, L.W. Song, C.J. Sher, A. Darovsky, J.C. Phillips, J.J. Simmins and R.L. Snyder, " Effects of silver doping in the high- T_c superconductor system yttrium copper oxide" *J. Appl. Phys.*, **67**, 353-355, (1990)
8. R. N. Bhattacharya, R. Noufi, L. L. Roybal, and R. K. Ahrenkiel, "YBaCuO superconductor thin films via an electrodeposition process", *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1643-1645, (1991).
9. S. Ondoño-Castillo, N. Casañ-Pastor, "Deposition of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ over metallic substrates by electrophoresis of suspensions in isobutylmethylketone. Influence of electric field, thermal and mechanical treatments", *Physica C*, **268**, 317-333, (1996).
10. P. Slezak and A. Wiecekowski, "Aqueous electrochemical synthesis of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ superconductors", *J. Electrochem. Soc.*, **138**, 1038-1040, (1991).
11. R. N. Bhattacharya, P. A. Parilla, R. Noufi, P. Arendt and N. Elliott, "YBaCuO and TlBaCaCuO superconductor thin films via an electrodeposition process", *J. Electrochem. Soc.*, **139**, 67-69, (1992).
12. R. N. Bhattacharya, P. A. Parilla and R. D. Blaugher, "Processing of thick-films electrodeposited thallium oxide superconductors", *Physica C*; **211**; 475-485, (1993).
13. M. Maxfield, H. Eckhardt, Z. Iqbal, F. Reidinger and R. H. Baughman, "Bi-Sr-Ca-Cu-O and Pb-Bi-Sr-Ca-Cu-O superconductor films via an electrodeposition process", *Appl. Phys. Lett.*, **54**, 1932-1933, (1989).
14. M.S. Martín-González, J. García-Jaca, E. Morán, M.Á. Alario-Franco, "Síntesis de películas de fases del sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O mediante electrodeposición", *Bol. Soc. Esp. Cer. y Vidrio*, **37** [2-3] 209-212 (1998).
15. R. N. Bhattacharya and M. Paranthaman, "Alternating-current electrodeposition (metafuse) process for forming thallium-oxide superconductors", *Physica C*, **251**, 105-109, (1995).
16. M.S. Martín-González, J. García-Jaca, E. Morán, M.Á. Alario-Franco, "Synthesis of $BaBiO_3$ and $Ba_{1-x}K_xBiO_3$ films via an electrodeposition process", *Physica C*, **297**, 185-191 (1998).
17. L.L. Shreir, "Corrosion"; George Newnes; London; (1963).
18. G. Xiao, F.H. Streitz, A. Gavrin, Y.W. Du and C.L. Chien, "Effect of transition-metal elements on the superconductivity of Y-Ba-Cu-O", *Phys. Rev. B*, **35**, 8782-8784, (1987).
19. S. Ondoño-Castillo, A. Fuentes, F. Pérez, P. Gómez-Romero and N. Casañ-Pastor, "Superconducting $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ coatings by simultaneous electrodeposition of Y, Ba and Cu in the presence of cyanide", *Chem. Mater.*, **7**, 771-779, (1995).