

Síntesis de películas de fases del sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O mediante electrodeposición

M. S. MARTÍN-GONZÁLEZ, J. GARCÍA-JACA, E. MORÁN Y M. A. ALARIO-FRANCO

Departamento de Química Inorgánica. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid. 28040 Madrid

Se han preparado fases del sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O tales como SrCuO_2 , Sr_2CuO_3 , $\text{Ca}_7\text{Bi}_{10}\text{O}_{22}$, $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$, Bi_2CuO_4 y el superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ mediante electrodeposición de los cationes constituyentes. El proceso de preparación implica, en primer lugar, la deposición de los cationes constituyentes del óxido mixto mediante una cronoamperometría sobre un electrodo de Ag. Posteriormente, el depósito se somete a un tratamiento térmico oxidativo a temperaturas del orden de 800 °C sobre el propio substrato de plata. En el artículo se analiza la relación existente entre la concentración de los cationes en el electrolito y su proporción en el depósito. La fase superconductora $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ se obtuvo con una orientación preferencial en el plano (001) y con temperaturas críticas de hasta 95 K.

Palabras Clave: Electrodeposición, superconductividad, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$.

Synthesis of phases of the system Bi-Sr-Ca-Cu-O thick films by electrodeposition

Different phases of the Bi-Sr-Ca-Cu-O system have been prepared by an electrodeposition process: SrCuO_2 , Sr_2CuO_3 , $\text{Ca}_7\text{Bi}_{10}\text{O}_{22}$, $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$, Bi_2CuO_4 and the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ superconductor. The synthesis procedure consists on two steps. First, the deposition of the metallic constituents of the mixed oxide on the silver substrate (working electrode) from the optimized electrolytic bath by means of a chronoamperometry. Afterwards, the obtained deposit is oxidized in air at 800 °C for 12 h. This paper details the study of the dependence between the ratio of the cations in the deposit and in the electrolytic bath. The films of the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ superconductor are oriented along the c-axis and showed T_c values up to 95 K.

Key words: Electrodeposition, superconductivity, $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$.

1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día nadie duda de las grandes posibilidades tecnológicas que ofrece la utilización de los superconductores de alta temperatura como constituyentes de diversos equipos para la generación y transmisión de la energía eléctrica. Durante la última década, se ha producido un vital avance en la investigación de estos sorprendentes materiales que permite un mayor acercamiento a las aplicaciones industriales. Sin embargo, estos materiales presentan importantes inconvenientes en su aplicación industrial. Entre estas cabe destacar la falta de maleabilidad (dado que son óxidos mixtos) y la complejidad de su síntesis. Estos inconvenientes pueden ser solventados de una forma parcial mediante la utilización de técnicas electroquímicas. La síntesis mediante electrodeposición de superconductores de las familias Y-Ba-Cu-O y Tl-Ba-Ca-Cu-O ha demostrado su enorme potencial en la fabricación de hilos y/o películas superconductoras ⁽¹⁾, siendo los sistemas más estudiados. Por su parte, es escasa la atención que se ha prestado a las fases de la familia Bi-Sr-Ca-Cu-O ⁽²⁾.

Existen diversas técnicas de electrodeposición que varían en función del material que se quiera depositar y de los tiempos de reacción. En la electrodeposición catódica, los cationes constituyentes del óxido mixto son depositados conjuntamente sobre el electrodo. Para conseguirlo se utilizan habitual-

mente potenciales del orden de -4 V vs ENH y tiempos de 15-30 minutos ⁽³⁾. En la electrodeposición se pueden utilizar diversos electrodos metálicos (constituídos por Ti, Ag, Pt,...; en forma de hilo, planos, cilíndricos, ...) y substratos (SrTiO_3 , ...) partiendo de disoluciones que contengan los cationes del superconductor ^(4, 5). Los materiales así sintetizados constituyen una activa mezcla de los metales del óxido superconductor a escala atómica. En un segundo paso, se lleva a cabo la formación del óxido mediante un tratamiento térmico de los electrodos sobre los que se encuentra depositada la película en las condiciones de atmósfera, temperatura y tiempo de reacción óptimas.

La proporción de los metales en la película final está determinada por: a) el potencial de reducción de cada catión en el electrolito, b) su concentración en disolución, c) polarización causada por la diferencia en los potenciales de depósito, d) la velocidad de transferencia de masa al electrodo y e) diversos efectos relacionados con la superficie del electrodo, la energía y solvatación de los iones, variables cinéticas, ... etc, entre otros. De forma general, se puede prever el efecto de cada una de las variables pero es muy difícil estimar la magnitud de tales efectos cuando varían dos más condiciones simultáneamente.

En este trabajo se establece la relación entre la concentración de los cationes en el electrolito y en el depósito con el fin de

preparar óxidos del sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O. Asimismo, se detallan las características morfológicas de las películas de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ y sus propiedades superconductoras.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Debido a la gran variedad de efectos que influyen en la composición final del depósito, se estudiaron solamente parte de ellos, fijándose el resto. Entre los parámetros estudiados para la deposición de óxidos de la familia Bi-Sr-Ca-Cu-O está la elección del soporte de las películas. Estudios realizados por nuestro grupo demuestran que las láminas de plata son los electrodos de trabajo más adecuados para la formación y posterior tratamiento térmico de este tipo de depósitos (6). Con el fin de reducir el número de variables estudiadas en el sistema, se fijaron diversas condiciones. El potencial de reducción utilizado (-3.5 V vs. Ag/AgCl) fue seleccionado para que se produjese la deposición conjunta de todos los cationes presentes en el electrolito. Otro factor fijado fue el disolvente utilizado en el baño electrolítico, dimetilsulfóxido (DMSO). Su elección se basó en su baja presión de vapor, su viscosidad moderada, su elevada constante dieléctrica, su amplia ventana de estabilidad y su facilidad para coordinar cationes.

Todos los reactivos utilizados tenían una pureza superior al 99% (ALDRICH o FLUKA) y fueron utilizados sin una purificación posterior. El óxido $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ se sintetizó partiendo de un electrolito que contenía los cationes Bi^{3+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} y Cu^{2+} en las concentraciones 20 mM $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 20 mM $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 13 mM $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y 15 mM $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ en DMSO. La deposición se realizó mediante una cronoamperometría pulsada que alternaba un pulso de 30 s a -3.5 V (vs. Ag/AgCl) y otro de 10 s a circuito abierto durante 60 ciclos. Los depósitos obtenidos se secaron a 40 °C en estufa durante 24 h y, posteriormente, se sometieron a un único tratamiento térmico oxidativo a 800 °C durante 12 h con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 200 °C/h. Todos los experimentos fueron repetidos por quintuplicado. Una vez comprobada la idéntica composición de los cinco electrodos, por difracción de rayos-X, se destinaron diferentes electrodos a las distintas técnicas aplicadas.

Con el fin de comparar las curvas de susceptibilidad magnética de las películas del superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ preparadas por el método descrito anteriormente con las curvas características de muestras preparadas por el método cerámico, se mezclaron en un mortero de ágata 466.0 mg (1 mmol) de Bi_2O_3 , 295.2 mg (2 mmol) de SrCO_3 , 100.0 mg (1 mmol) de CaCO_3 y 159.1 mg (2 mmol) de CuO . Posteriormente, la mezcla se trató a 800 °C durante 36 h con tres moliendas intermedias. La muestra sintetizada fue caracterizada por difracción de rayos-X detectándose la fase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ como la única presente.

El dispositivo experimental utilizado para el control del proceso de electrodeposición fue un potencióstato/galvanostato VersaStat (modelo 253) conectado a un ordenador PC. La electrodeposición se realizó en una célula convencional de tres electrodos suspendidos verticalmente: trabajo (Ag), contraelectrodo (Pt) y referencia (Ag/AgCl). Los electrodos de trabajo utilizados tenían unas dimensiones 5 x 10 x 0.025 mm. La caracterización de las películas mediante difracción de rayos-X se realizó utilizando un equipo Siemens D-5000. Las micrografías y los microanálisis de las películas se obtuvieron con un equipo JEOL-JSM 6400. Las curvas de susceptibilidad magnética se

obtuvieron en un susceptómetro LakeShore 7225 operando en modo AC a 125 Hz con un campo magnético de 0.1 G.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Optimización de las concentraciones

Una de las variables que más influencia tiene en la composición del depósito es la concentración de los cationes en el electrolito. Debido a los diferentes potenciales de reducción que presentan los metales constituyentes de los óxidos sintetizados, su velocidad de deposición es distinta lo que se traduce en diferentes concentraciones sobre el electrodo y en el electrolito. Por este motivo, se hace necesario la optimización de las concentraciones de los metales en el electrolito.

Inicialmente, el estudio se realizó sobre pares de cationes pertenecientes al sistema Bi-Sr-Ca-Cu para, posteriormente, utilizarlo como base en la preparación de los superconductores. Los cuatro grupos de cationes estudiados fueron Cu:Bi, Sr:Bi, Ca:Bi y Sr:Cu. La concentración de uno de los cationes se mantiene constante en todos los experimentos de su grupo mientras que la del otro se varía. La concentración se mantuvo constante para el bismuto en los ensayos de Cu:Bi, Sr:Bi y Ca:Bi y para el cobre en el de Sr:Cu. El método seleccionado para la deposición de los cationes fue una cronoamperometría a potencial constante a -3.5 V durante 30 minutos. Dado que el potencial es suficientemente negativo, todos los componentes son codepositados simultáneamente. La proporción de los metales en el depósito fue determinada mediante microanálisis tras un tratamiento térmico oxidativo de la película a 700 °C durante 24 horas. En todos los casos se prepararon cinco películas en las mismas condiciones experimentales, con el fin de determinar la reproducibilidad de los resultados y el error experimental. En la Figura 1 se muestran las gráficas de las relaciones determinadas en este estudio.

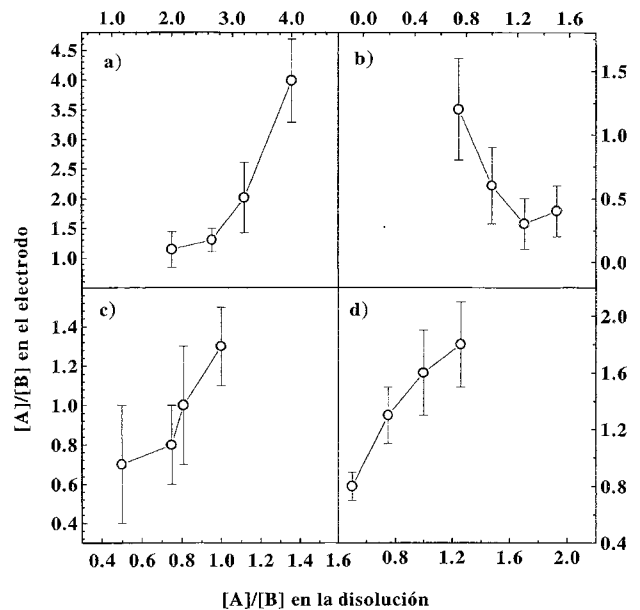


Fig. 1. Relación entre las concentraciones relativas de los iones en disolución y su proporción relativa en el depósito tras un proceso de electrodeposición a -3.5 V vs. Ag/AgCl para diversos pares de cationes del sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O: a) Sr:Cu, b) Ca:Bi, c) Sr:Bi y d) Cu:Bi.

Como se puede observar en la Figura 1, generalmente un aumento de la concentración relativa de un catión en disolución aumenta su concentración relativa en el electrodo. Así, para obtener una relación 1:1 en los depósitos del par Cu:Bi es necesaria una proporción 5:3 en disolución. De forma análoga, una relación 1:1 del par Sr:Bi en la película se puede obtener partiendo de una concentración relativa 5:4 en disolución. La mayor diferencia entre ambas magnitudes la presenta el par Sr:Cu en la que se detecta en el electrodo una concentración de estroncio aproximadamente 2.5 veces inferior a la de la disolución.

El par Ca:Bi presenta una tendencia opuesta a la general: un aumento de la concentración de calcio en la disolución provoca una disminución de su proporción en el electrodo. En principio, este comportamiento puede tener dos explicaciones: a) el calcio tiene una reacción secundaria en disolución y b) se forma un compuesto intermetálico de baja conductividad y gran resistencia que disminuye el potencial real por debajo del potencial de deposición del calcio. La primera es menos probable dado que las constantes de complejación DMSO:Ca son del mismo que las de DMSO:Sr y, por lo tanto, su comportamiento debería ser el mismo. La segunda explicación supone la formación de un compuesto intermetálico Ca-Bi de baja conductividad de tal manera que, una vez alcanzado cierto grosor de la película, el sobrepotencial (η) producido debe ser suficientemente grande como para disminuir notablemente el potencial real, $E_{\text{real}} = -3.5 - \eta$ V, por debajo del potencial de reducción del calcio provocando que, desde ese instante, solo se deposite bismuto. En consecuencia, una mayor concentración de calcio implica que el compuesto intermetálico se forme antes y, por lo tanto, más tiempo está depositándose solo bismuto.

Todas las películas obtenidas tras la deposición son de color negro y amorfas y, tras el tratamiento térmico oxidativo, dan lugar a un recubrimiento del óxido mixto correspondiente, aunque son habituales las mezclas de fases. En la Figura 2 se pueden observar los difractogramas característicos de las películas preparadas con los distintos pares de cationes estudiados. En las películas de Sr:Cu las fases obtenidas son SrCuO_2 , Sr_2CuO_3 y CuO ; en las de Ca:Bi $\text{Ca}_7\text{Bi}_{10}\text{O}_{22}$, CaO y Bi_2O_3 ; Sr:Bi $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$, SrO y Bi_2O_3 y en Cu:Bi Bi_2CuO_4 y CuO , dependiendo su cantidad relativa de la composición del baño electrolítico utilizado.

Toda esta información fue utilizada como base para la deposición de los cationes Bi:Sr:Ca:Cu en proporciones 2:2:1:2 utilizando dos técnicas electroquímicas: cronoamperometría normal y pulsada. Las concentraciones óptimas de los cationes en disolución se precisaron mediante un proceso de prueba-error para ambas técnicas. Los mejores resultados se lograron con una cronoamperometría pulsada y son los mencionados en la Parte Experimental.

3.2. Caracterización y morfología de las películas superconductoras

El tratamiento térmico de depósitos sobre sustratos de plata que contenían Bi:Sr:Ca:Cu en una relación 2:2:1:2 a 800 °C durante 12 h en aire condujo a la formación de la fase $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$. Los electrodos se recubrieron en un 70%, aproximadamente, con una película de 5 μm de grosor. En las micrografías de las películas obtenidas también se observa la formación de partículas laminares con la tendencia a alinearse paralelamente al sustrato de plata (Figura 3a). Estas partícu-

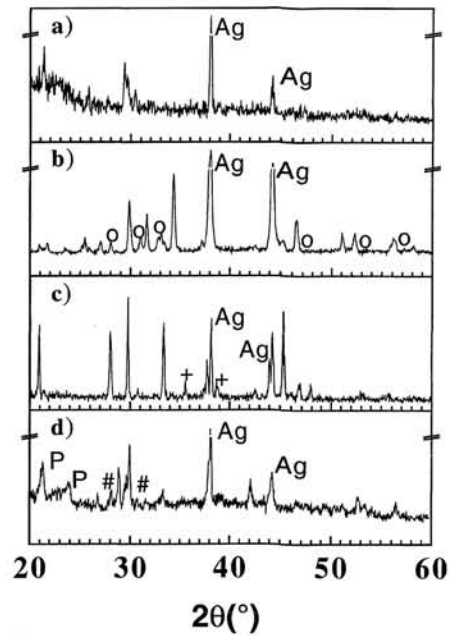


Fig. 2. Difractogramas de películas de óxidos mixtos obtenidas mediante electrodeposición de los cationes constituyentes: a) $\text{Ca}_7\text{Bi}_{10}\text{O}_{22}$, b) SrCuO_2 y Sr_2CuO_3 (O), c) Bi_2CuO_4 y d) $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$. Los máximos de difracción del sustrato y el portamuestras vienen indicado como Ag y P, respectivamente. Las impurezas señaladas son: "+" para CuO y "#" para $\beta\text{-Bi}_2\text{O}_3$.

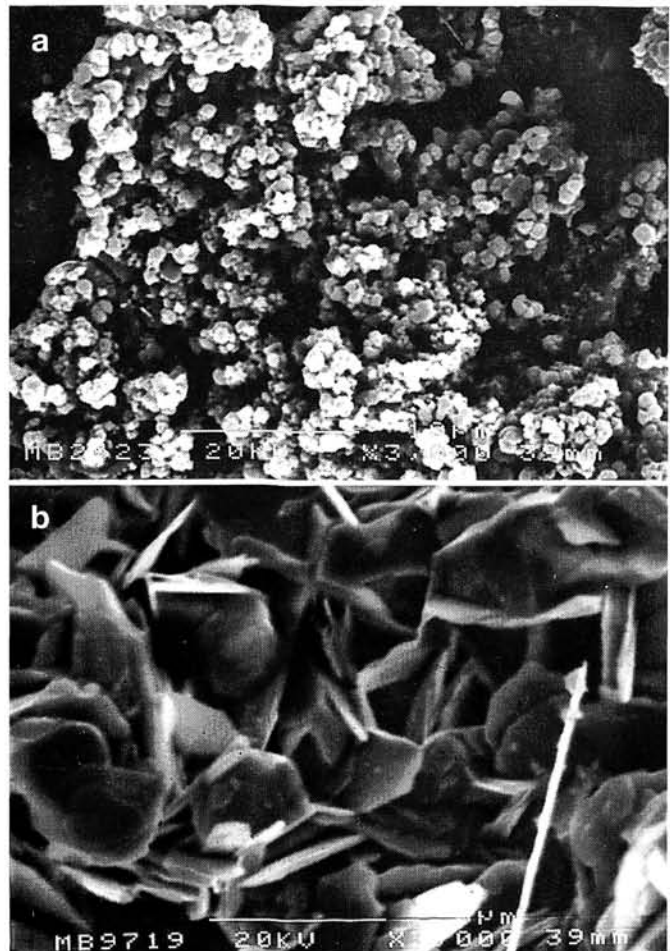


Fig. 3. Micrografías de dos películas de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ obtenidas mediante electrodeposición a) sin tratamiento del precursor con presión y b) con presión.

las orientadas tienen un tamaño que oscila entre 1 y 2 μm . Esta orientación se produce a lo largo del eje c, como se puede deducir de la intensidad relativa de las reflexiones (00l) observadas en los difractogramas obtenidos.

Se pueden mejorar las características de orientación de las películas realizando modificaciones en la vía de síntesis. La más interesante es la utilización de presiones moderadas tras la preparación del depósito. El proceso de electrodeposición se realiza en las mismas condiciones de síntesis. Posteriormente, se somete al depósito a una presión de 7 Kbar durante 5 minutos. El tratamiento térmico oxidativo para las películas así tratadas es el especificado anteriormente para películas sin presión: 800 °C durante 12 h en aire. Como se puede observar en la Figura 3b, el tratamiento con presión favorece la formación de partículas de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ de un tamaño mayor y con una mayor orientación en la película. Esta técnica ha sido utilizada con éxito por otros autores en la preparación de películas de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ (7).

Las medidas de susceptibilidad magnética mostraron temperaturas críticas de hasta 95 K en las películas de la fase superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ (Figura 4). Este valor supone un incremento en la T_c de las películas obtenidas por electrodeposición cuando se comparan con las muestras sintetizadas por el método cerámico tradicional, partiendo de los óxidos y/o carbonatos de los metales constituyentes, sin ningún tratamiento posterior (Figura 5).

4. CONCLUSIONES

Es posible preparar películas de los óxidos mixtos del sistema Bi-Sr-Ca-Cu-O mediante electrodeposición de los elementos constituyentes del óxido y su posterior oxidación a 800 °C en aire. La composición de los baños electrolíticos debe ser ajustada para la preparación de cada óxido mixto. Utilizando esta metodología se han preparado los óxidos SrCuO_2 , Sr_2CuO_3 , $\text{Ca}_7\text{Bi}_{10}\text{O}_{22}$, $\text{Sr}_2\text{Bi}_2\text{O}_5$, Bi_2CuO_4 y el superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ con diversos grados de pureza. El método de síntesis suave utilizado permite la preparación de las películas del superconductor $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ con una orientación preferencial en la dirección (001). Estas películas tienen comportamiento superconductor a temperaturas superiores a las muestras preparadas de este óxido por el método cerámico tradicional. Además, cabe destacar que la orientación de las películas se mejoró notablemente con un tratamiento a presión del precursor previo al proceso de oxidación. ♦

BIBLIOGRAFÍA

1. J. T. McDevitt, "Electrochemistry of high- T_c Superconductors" en "Electroanalytical Chemistry: A Series of Advances vol 19", Marcel Dekker, New York, 1996.
2. M. Maxfield, H. Eckhardt, Z. Iqbal, F. Reidinger y 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).
3. R. N. Bhattacharya, P.A. Parilla, A. Mason, L.L. Roybal, R.K. Ahrenkiel, R. Noufi, R.P. Hellmer, J.F. Kwak and D.S. Ginley. "TlBaCaCuO and YBaCuO Superconductor Thin Films via an Electrodeposition Process". *J. Mater. Res.*, 6, 1389-1392 (1991).

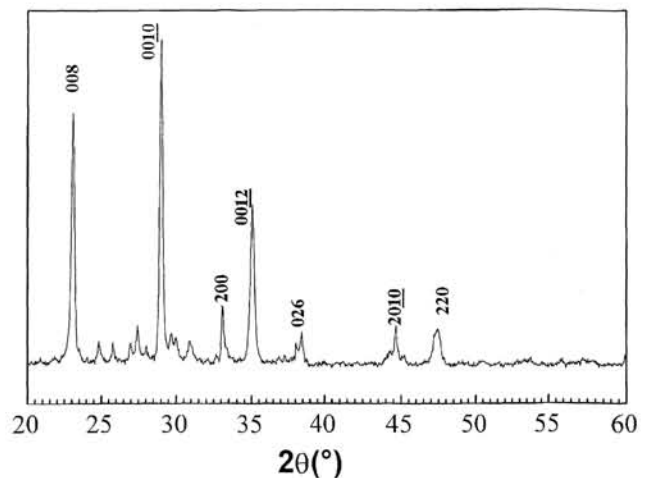


Fig. 4. Difractograma de rayos-X de una película de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ obtenida mediante electrodeposición.

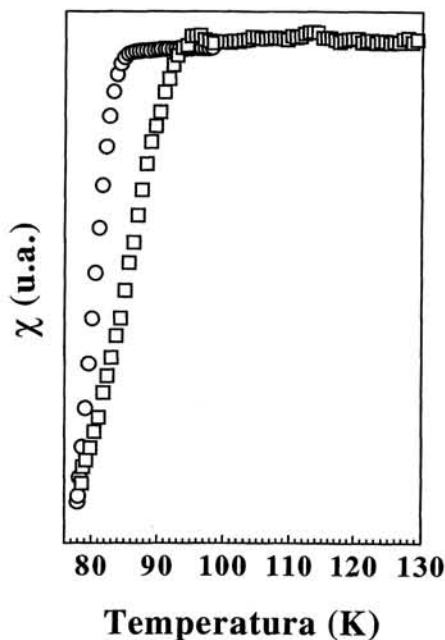


Fig. 5. Susceptibilidad magnética para (cuadrado) película de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ obtenida por electrodeposición y (círculo) muestra de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ preparada por el método cerámico.

4. S. Venigalla, P. Bendale and J.H. Adair. "Low Temperature Electrochemical Synthesis and Dielectric Characterization of Barium Titanate Films Using Nonalkali Electrolytes". *J. Electrochem. Soc.*, 142, 2101-2109 (1995).
5. R.N. Bhattacharya, P.A. Parilla y R.D. Blaugher. "Processing of Thick-Film Electrodeposited Thallium Oxide Superconductors". *Physica C*, 211, 475-485 (1993).
6. M. Martín-Gonzalez, J. García-Jaca, E. Morán y M.A. Alario-Franco. "Influencia del sustrato en la electrodeposición de películas de materiales superconductores" *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, 37 [2-3] 200-204 (1998).
7. S. Ondoño-Castillo y N. Casañ-Pastor. "Thermal and mechanical effects on the properties of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.5}$ deposits obtained by electrodeposition of precursors in presence of cyanide". *Physica C*, 276, 251-258 (1997).