

CONVOCATORIA DE PREMIOS Y AYUDAS A LA INVESTIGACIÓN

**FUNDACIÓN DOMINGO MARTÍNEZ**

CURSO 1999-2000

Tema 4.5

Ultrapurificación química de gases utilizando óxidos metálicos

*MEMORIA FINAL*

Presentada por:

**Dr Jose Santiso y Dra Gemma Garcia**

*Laboratorio de Crecimiento Cristalino  
Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (CSIC)  
Campus UAB. 08193 Bellaterra Barcelona*

**Barcelona, 19 de febrero de 2001**

# Índice

1. Introducción	2
2. Objetivos y programa	2
3. Estado del arte y selección de los materiales	3
4. Método experimental	
4.1. Obtención de capas delgadas mediante PLD	4
4.2. Medidas in-situ de resistencia eléctrica	5
5. Resultados	
5.1. Caracterización estructural y morfológica	7
5.2. Caracterización física	10
6. Conclusiones y Perspectivas	14
7. Referencias bibliográficas	15

# Ultra-purificación química de gases utilizando óxidos metálicos

## 1. Introducción

Los gases de gran pureza son uno de los elementos más utilizados, en diversos campos de la industria y la tecnología. Por estas razones, los requisitos de pureza y control aumentan día a día en función del desarrollo y la demanda industrial. La necesidad de una alta pureza en la producción así como de una gran precisión y sensibilidad en su control constituyen dos problemas que se están intentando resolver mediante enfoques completamente nuevos.

Además de las aplicaciones en purificación de gases muy específicos como por ejemplo los gases raros, el silano y el amonio cabe destacar que el fenómeno de captación de gases por estos materiales se puede utilizar en campos como el ultra alto vacío, por ejemplo en cámaras de depósito y aceleradores de partículas [3], para almacenaje de gases como hidrogeno y sus isótopos [4].

## 2. Objetivos y programa

### Objetivo 1.

En un primer estadio se realizara un estudio bibliográfico sobre la posibilidad de usar materiales óxidos de estructura perovskita como captadores o “non-evaporable getters” (NEG) que permitan captar uno o más gases de la atmósferas que les rodea.

### Objetivo 2.

Obtención de las condiciones de depósito ideales de estos materiales en forma de capa delgada mediante la técnica PLD. Así mismo se realizará la caracterización estructural y morfológica.

### Objetivo 3.

En este hito se procederá a la caracterización electroquímica, que nos permitirá determinar la bondad de estos materiales como captadores de gases. Así mismo se determinará para cada material las condiciones idóneas para la obtención de un rendimiento máximo en función del gas captado es decir la temperatura y la velocidad de activación así como la capacidad de captación y la reversibilidad del proceso.

## Cronograma

	1 <sup>er</sup> trimestre	2 <sup>o</sup> trimestre	3 <sup>er</sup> trimestre	4 <sup>o</sup> trimestre
Hito 1				
Hito 2				
Memoria intermedia				
Hito 3				
Memoria final				

### 3. Estado del arte y selección de los materiales

En general los captadores de gases o “getters” se clasifican en dos categorías los evaporables y los no evaporables. En la mayoría de aplicaciones tecnológicas en la que se busca un sistema limpio se utilizaran los “getters” no evaporables o NEG (non Evaporables Getters). En esta última década, los “getters”[1] y en especial los NEG han experimentado una continua innovación tanto en los materiales utilizados como en las configuraciones. Eso ha sido especialmente consecuencia de la gran y novedosa diversificación de las aplicaciones de estos materiales. Esto último ha llevado a necesitar y encontrar “getters” específicos para cada caso, abriendo un abanico de posibilidades fuera de los “getters” más convencionales del tipo aleaciones de metales del grupo IV, como por ejemplo: Zr-V-Fe, Zr-Fe Zr-Ni Zr-Al.

En este estudio sugerimos el uso de óxidos conductores mixtos, iónicos y electrónicos, (MIEC: Mixed Ion Electron Conductor) como materiales captadores de gases, especialmente de oxígeno. Las propiedades de estos materiales son amplias y destacamos[2]:

- ☞ algunos, presentan una alta conductividad iónica así como electrónica. (la conductividad iónica se debe a la presencia de vacantes de oxígeno en la estructura cristalina, por lo tanto el fenómeno de conducción iónica es selectivo y se produce únicamente con los iones de oxígeno).
- ☞ alta actividad catalítica frente a la reducción de oxígeno y la re-oxidación.
- ☞ estabilidad química y térmica dentro de un amplio rango de temperaturas y presiones parciales de oxígeno.

Por lo tanto sugerimos aprovechar la capacidad catalítica y conductora de estos óxidos que ya ha sido aprovechada para aplicaciones como: electrodo en SOFC, electrolito en membranas separadores de oxígeno o SOFC basadas en la diferencia de presión parcial de oxígeno (pressure driving force membranes), sensores de oxígeno; como materiales captadores para la extracción de gases, purificación de gases y aplicaciones del vacío.

De entre los materiales MIEC, el más estudiado y utilizado es posiblemente el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO) por sus propiedades de superconductividad a alta temperatura ( $T_c=90\text{K}$ ). Estudios realizados a alta temperatura demuestran que este material es capaz de captar no sólo oxígeno, sino otros gases, ya sea por adsorción superficial o por solubilidad en su estructura. Así se ha demostrado que absorbe nitrógeno, argón, hidrógeno y óxido de nitrógeno. La solubilidad de estos gases depende de la estequiometría de oxígeno y mantiene la estructura perovskita original. Por ejemplo, a  $300^\circ\text{C}$ , se pueden disolver 3 mol% de NO dentro del YBCO y desorberse reversiblemente simplemente aumentando la temperatura a  $500^\circ\text{C}$ . La cantidad de NO absorbido aumenta con el valor  $\delta$  [2,3].

#### *Difusión del oxígeno en el YBCO: Antecedentes*

Como ya hemos citado anteriormente el YBCO es uno de los MIEC más estudiado, tanto por sus propiedades a baja como a alta temperatura. En el caso de las propiedades de difusión del YBCO, y debido posiblemente a la gran influencia de diversos factores (como el coeficiente de difusión, la micro-estructura o la historia térmica del material), existe una gran disparidad de resultados y valores [4]. Los valores de difusión química varían varios órdenes de magnitud de un autor a otro, existiendo también un gran

desacuerdo sobre los mecanismos de difusión implicados. Algunos autores asignan la reacción de disociación del oxígeno molecular en la superficie como la etapa limitante del proceso global de transporte a través de una membrana, mientras otros no observan dicho fenómeno. Donde están todos de acuerdo es en que la difusión del oxígeno esta dominada por la difusión en los planos *a-b* del material,  $10^6$  veces superior a la difusión a lo largo de la dirección *c*. Se observa también en general un gran diferencia entre la adsorción de oxígeno “in-diffusion” y la desorción del oxígeno “out-diffusion”. Michaely et al [5] consideran que la velocidad de la “out-diffusion” depende básicamente del espesor de la capa, fenómeno asociado a un mecanismo de difusión de masa (“bulk diffusion mechanism”). Así mismo, observa que la “in-diffusion” es independiente de dicho parámetro implicando en este caso un mecanismo de difusión superficie/frontera de grano. Este mismo autor observa un mayor rendimiento de la “out diffusion” con la contaminación en vapor de agua, confirmando la importancia del estado de la superficie.

En general [1], se confirma la gran capacidad de difusión y transporte de gases de forma específica y rápida que presentan los materiales MIEC, Estas propiedades se están utilizando actualmente en aplicaciones del tipo catalizador de la reacción de oxigenación de hidrocarburos para convertirlos en  $\text{CO}_2$ , así como en sensores gracias a la medida de la resistividad eléctrica en función de las especies adsorbidas en la superficie [6].

## 4. Experimental

En este proyecto, nos centraremos en el estudio de óxidos MIEC de estructura perovskita como el  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (YBCO) y/o el  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (NdBCO) en forma de película delgada obtenidos mediante la técnica de deposición por láser pulsado (PLD) también conocida como ablación láser.

Por otro lado, otro de los puntos clave de este proyecto es la obtención de estos materiales en forma de capa delgada. Con ello se pretende obtener un material captador sobre cualquier geometría, en un pequeño volumen o superficie de cualquier dispositivo miniaturizado, así como la posibilidad de obtener un sistema multicapa en el cual cada capa cumpla una función diferente ya sea de captación (combinación de materiales con diferente selectividad), difusión, catálisis, barrera de gases y/o elementos, etc.

Así mismo la obtención de estos materiales en capa delgada permite pensar en la posibilidad de integrarlos directamente en el diseño y fabricación de sistemas o dispositivos de capa delgada en la presente industria microelectrónica.

La estimación de la absorción/adsorción de gases se realizará básicamente mediante medidas de la variación de la resistencia eléctrica de estos materiales en función de la atmósfera y de la temperatura.

### 4.1. Obtención de capas delgadas mediante la técnica PLD

La técnica de ablación por láser pulsado o PLD consiste en la evaporación de un blanco cerámico, de la misma composición del material a depositar, mediante un pulso de luz láser de alta energía. La elevada energía del láser en la superficie del blanco arranca y ioniza el material, generando un plasma de alta energía dirigido perpendicularmente a la superficie del blanco. El material arrancado se condensa en la

superficie de un sustrato, situado a pocos centímetros del blanco y calentado a alta temperatura, formando una película cristalina densa.

En la figura 1 se muestra un esquema del montaje PLD que se utilizará. El láser disponible en el ICMA B es un láser de estado sólido de Nd:YAG (*Q*-switched) con un doblador de frecuencia para trabajar en la longitud de onda del visible, 533 nm, de una duración de pulso de 9 nsec, y que puede trabajar hasta energías de 200 mJ /pulso a frecuencias de hasta 10Hz.

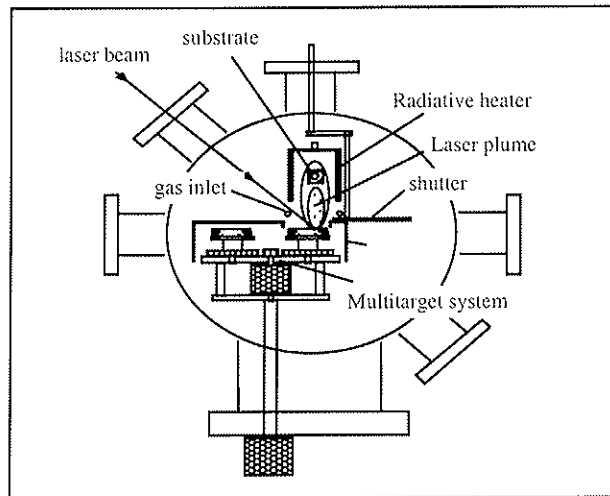


Fig 1: esquema del equipo PLD de depósito de óxidos

Para la obtención de depósitos mediante esta técnica se fabricaron blancos (o “targets”) de los materiales a depositar con la estequiometría deseada, utilizando las técnicas convencionales de sinterización a altas temperaturas de cerámicas policristalinas. Una de las características de la técnica PLD es la transferencia casi perfecta de la composición del blanco de partida a las películas depositadas. Una vez obtenidos los blancos de YBCO y NdBCO se realizaron las pruebas de depósito para encontrar las condiciones y parámetros ideales para obtener capas homogéneas en espesor, composición y microestructura. Las capas se obtuvieron sobre sustratos de YSZ y de SrTiO<sub>3</sub>. Las condiciones finales utilizadas para la obtención de las capas se resumen en la siguiente tabla:

$T_{dep} = 600-800\text{ }^{\circ}\text{C}$	densidad de energía de 1- 10 J/cm <sup>2</sup>
$P(\text{O}_2) = 0.1-0.3\text{ mbar}$	distancia (blanco-sustrato) = 40-50cm
Energía: 80-100 mJ/pulso	

#### 4.2. Dispositivo experimental para las medidas *in-situ* de la resistividad eléctrica de las películas

La figura 2 muestra el dispositivo experimental utilizado para la medida de la variación de la resistencia eléctrica de las películas sometidas a diferentes condiciones de temperatura y presión parcial de gases. Las dimensiones de las muestras analizadas son de una superficie aproximada de 5 x 5 mm<sup>2</sup>. La muestra es adherida mediante

pintura de plata a un portamuestras de alúmina. En la superficie de la muestra se pintaron cuatro contactos mediante pintura de plata, a los que se adhirieron sendos hilos de Pt (0.1 mm diámetro). De este modo se pueden realizar medidas eléctricas a cuatro

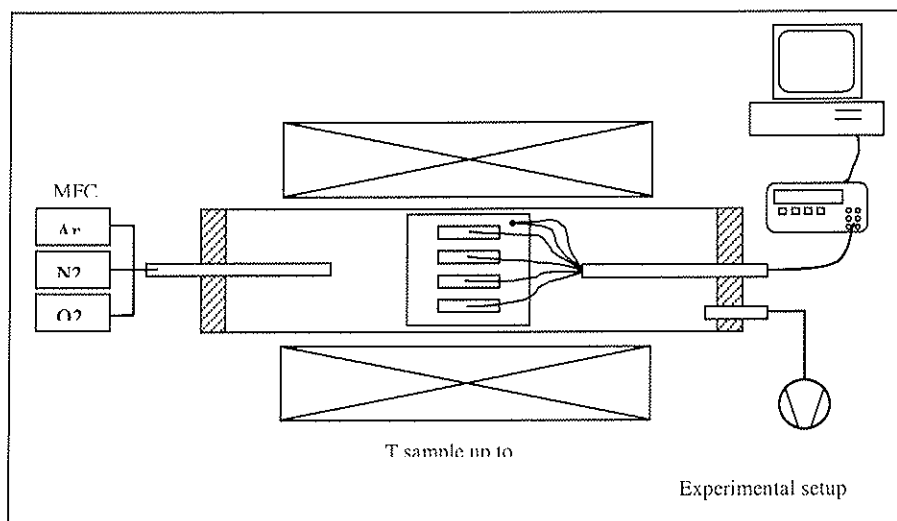


Fig. 2. Esquema del dispositivo experimental para la medida de Resistencia in-situ

puntas para extraer las variaciones de resistencia únicamente debidas a los cambios en la muestra. La geometría más adecuada de los contactos corresponde a dos contactos de corriente exteriores largos y paralelos ( $2 \times 0.1$  mm) que garantizan una distribución de líneas de corriente casi paralela en su parte central. Precisamente en esa zona se sitúan los contactos de tensión de longitud más corta ( $1 \times 0.1$  mm). Los valores de la corriente eléctrica utilizada varían entre  $100 \mu\text{A}$  y  $10 \text{ mA}$  dependiendo de la resistencia del material cuyas variaciones son de varios órdenes de magnitud. El portamuestras se introduce en el interior de un tubo de cuarzo cerrado en sus extremos y es calentado en el interior de un horno tubular en su parte central de mayor homogeneidad de temperatura (temperatura máxima  $900^\circ\text{C}$ , variaciones  $T < 0.5^\circ\text{C}$ ). El control de la temperatura se realiza mediante un termopar (Chromel-Alumel; tipo K) en contacto con la parte inferior del sustrato, junto a un controlador Eurotherm 818P. El dispositivo permite realizar un vacío primario en el interior del tubo hasta  $10^{-3}$  mbar mediante una bomba rotativa de dos etapas. Diferentes tipos de gases ( $\text{O}_2$ , Ar,  $\text{N}_2$ ) pueden ser introducidos de modo independiente en la cámara y sus flujos controlados mediante controladores de flujo másico (MFC-Tylan) en el rango 1-1000 sccm (standard  $\text{cm}^3/\text{min}$ ).

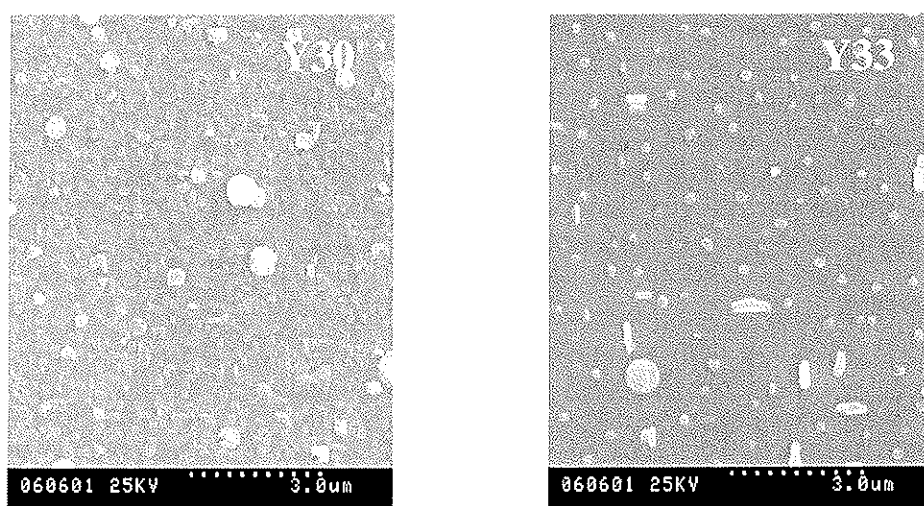
Las medidas de resistencia eléctrica ( $R$ ), temperatura ( $T$ ) y presión ( $P$ ) se adquirieron simultáneamente mediante un voltímetro multicanal Agilent 34970A (adquirido gracias a la presente ayuda) y controlado con un PC. La velocidad de rastreo está limitada por el multicanal a unos 10Hz, pero para la mayoría de los experimentos realizados fue suficiente adquirir conjuntos de datos ( $R, T, P$ ) cada 20-30 segundos. Se estudiaron películas de diferentes materiales obtenidas mediante PLD (como se describió en el apartado anterior).

## 5. Resultados

### 5.1. Caracterización estructural y morfológica

Las capas obtenidas fueron caracterizadas mediante las técnicas clásicas de difracción de rayos-X y microscopía electrónica de barrido.

La figura 3 muestra la morfología de la superficie de las películas de YBCO observada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM). Las películas están constituidas principalmente por una matriz plana del material YBCO, salpicadas de precipitados en superficie de tamaño micrométrico. Entre los precipitados pueden distinguirse varios tipos. Unos son de forma poco definida, corresponden normalmente a CuO, y son característicos de los depósitos de YBCO obtenidos por diferentes técnicas. Otros se observan en superficie como pequeños bastones de forma rectangular, y corresponden a dominios de orientación a perpendicular a la superficie del sustrato. Y existen otros de forma claramente redondeada que son característicos de los depósitos obtenidos por ablación láser, los llamados “*droplets*” (o gotas), y que proceden del impacto sobre las películas de partículas semi-líquidas procedentes del blanco, que se forman en su superficie durante el proceso de ablación. La presencia de este último tipo de partículas es la mayor desventaja que presenta la utilización de esta técnica de depósito, aunque existen diferentes vías para reducir o incluso evitar su formación.

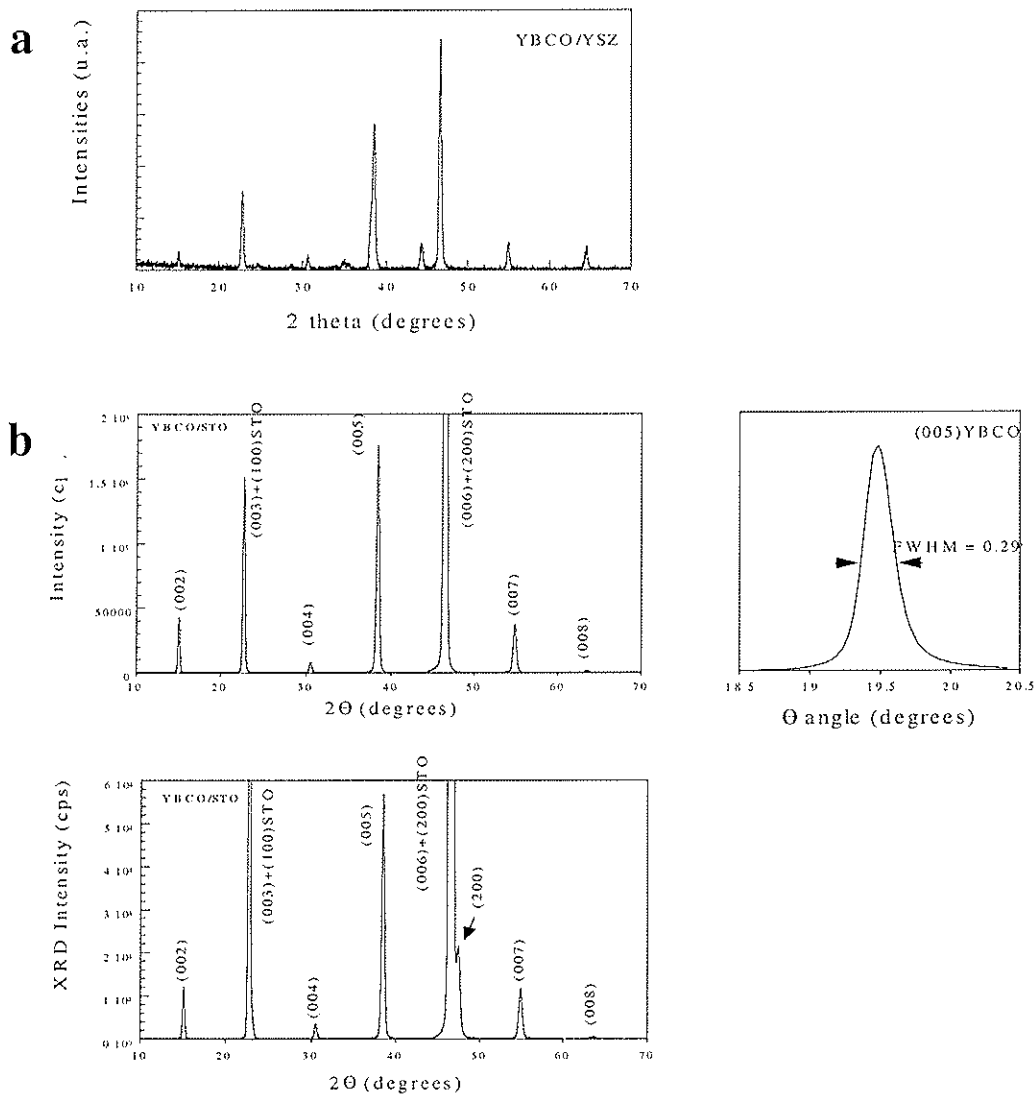


**Fig.3:** morfología de la superficie de las películas de YBCO observada mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

La figura siguiente (fig.4) muestra un espectro de difracción de: **a)** YBCO sobre YSZ, **b)** y **c)** YBCO sobre SrTiO<sub>3</sub>. El material YBCO presenta una estructura perovskita, con una celda ortorrómbica con parámetros de red  $a=3.82$ ,  $b= 3.89$ ,  $c= 11.68$  Å. Los espectros de difracción sobre YBCO y NdbcO presentan mayoritariamente reflexiones del tipo (00 $l$ ) lo que indica una orientación preferencial de las películas con el eje  $c$  perpendicular a la superficie del sustrato. No se observa, mediante difracción de rayos-X, la presencia de precipitados de óxido de cobre, óxido de itrio, o carbonatos de bario que podrían interferir en las propiedades de la capa. Las curvas “*rocking*” de las reflexiones (00 $l$ ) presentan anchuras entorno a 0.3° lo que indica un alto grado de orientación de los dominios cristalinos en la dirección perpendicular al sustrato. En



determinadas condiciones de preparación (baja temperatura de sustrato) se observa una tendencia a la formación de dominios de orientación  $a$  perpendicular a la superficie del sustrato, como es el caso de la muestra **c**, donde aparecen reflexiones del tipo  $(h00)$  en los espectros de difracción.



**Fig.4.** Espectros de difracción de las capas de YBCO obtenidas sobre sustrato de YSZ y STO.

Mediante la utilización de un difractómetro de rayos-X dotado de un goniómetro de texturas es posible analizar la orientación tridimensional del conjunto de la película, a través de la exploración de reflexiones asimétricas. La figura 5 muestra un  $\phi$ -scan (= rotación en el plano de la muestra) de la reflexión  $(104)$  de una de las películas, que muestra una clara simetría cuatro. Este resultado refleja un alto grado de orientación de los planos  $a$ - $b$  del material respecto a las direcciones principales del sustrato, es decir, una orientación epitaxial de la estructura del YBCO sobre  $\text{SrTiO}_3$  cubo-sobre-cubo. Este crecimiento es posible en el caso de la utilización de sustratos de  $\text{SrTiO}_3$  ya que existe un buen ajuste de los parámetros de red de los planos correspondientes a esta

orientación entre película y sustrato ( $a=3.91\text{\AA}$  para  $\text{SrTiO}_3(100)$ , y  $a=3.81, b=3.84\text{\AA}$  para  $\text{YBCO}(001)$ ; desajuste  $<1\%$ ). Lo mismo sucede con las películas de  $\text{NdBCO}$  depositadas sobre este sustrato.

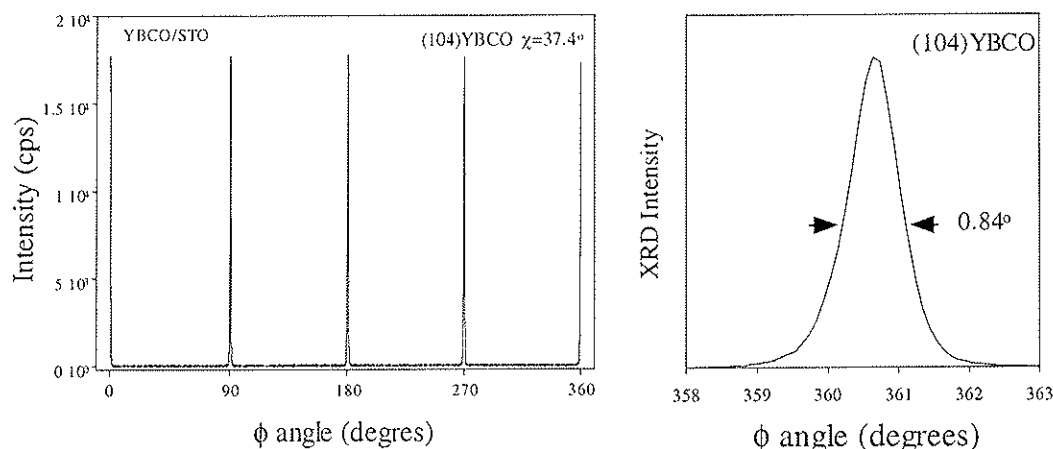


Fig.5.  $\phi$ -scan de la reflexión (104) de una de las películas de YBCO.

Igualmente, se ha observado un crecimiento epitaxial en los depósitos sobre YSZ (Circona estabilizada con Ytria, de estructura, con parámetro de red  $5.16\text{\AA}$ ) a pesar del menor ajuste de las redes (desajuste  $5\%$ ).

A partir de la posición angular de las reflexiones ( $00l$ ) en un espectro de difracción estándar es posible medir de un modo muy preciso la longitud del parámetro  $c$  del material. Puesto que es conocido que en los materiales YBCO e  $\text{NdBCO}$  existe una relación directa entre el parámetro  $c$  de la estructura y su estequiometría de oxígeno, la comparación directa de los valores de  $c$  medidos en diferentes condiciones nos permite extraer conclusiones acerca de su grado de oxidación promedio. La tabla siguiente refleja los valores obtenidos en diferentes condiciones de depósito:

muestra	capa/sustrato	$T_{\text{dep.}} (\text{°C})$	$P(\text{O}_2)$ (mbar)	parámetro $c$ ( $\text{\AA}$ )
Y25	YBCO/YSZ	675	0.2	11.717
Y26	YBCO/YSZ	675	0.2	
Y30	YBCO/STO	675	0.25	11.699
Y33	YBCO/STO	675	0.3	11.713
N19	NdBCO/STO	675	0.2	11.506
N20	NdBCO/STO	675	0.1	11.523
	$\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ,			11.67
	$\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x, x=7$			11.65

Como se observa en la tabla anterior, los parámetros  $c$  medidos en las películas difieren en cierta medida de los valores que corresponden a la estructura de los compuestos estequiométricos con el máximo contenido de oxígeno  $x=7$ . Esto hizo suponer que en las condiciones de depósito las películas no alcanzaron el máximo grado de oxidación, por lo que, algunas de las muestras fueron sometidas a un proceso adicional de oxidación (de hasta 10h a  $T=400\text{°C}$  en 1 atm de oxígeno puro). En el caso del YBCO se

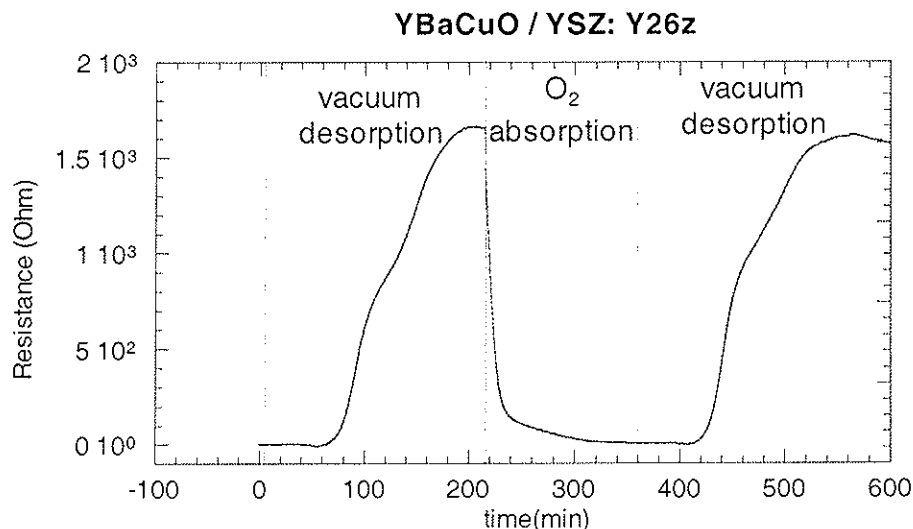
observa una pequeña reducción del parámetro  $c$  hacia el valor teórico esperado, que indica una ligera oxidación de la película, mientras que no se observa variación alguna en el caso del NdBCO.

La diferencia entre los parámetros de red de nuestras películas respecto a los valores de YBCO y NdBCO con  $x=7$ , una vez alcanzado el valor de saturación en la composición de oxígeno en los tratamientos térmicos posteriores, indican una posible variación en la composición catiónica de las películas respecto a la del blanco utilizado. Bien existe una desviación en la composición promedio respecto a la relación estequiométrica 1:2:3, o bien, existe cierto grado de desorden de los cationes manteniendo una composición promedio 1:2:3. En el caso del YBCO, la primera suposición conduciría a la formación de fases secundarias que serían observables mediante difracción o SEM. Esto no ha sido observado de manera reproducible, por lo que es muy posible que en nuestras condiciones de depósito se produzca cierto desorden catiónico en las posiciones Y-Ba, y en mayor medida en las posiciones de Nd-Ba, dada la solución sólida Nd/Ba que se produce en condiciones de equilibrio en este sistema particular. Dicho desorden induciría defectos estructurales muy locales, difícilmente observables mediante difracción de rayos X, pero que provocaría variaciones del valor de  $c$  promedio, y especialmente en las propiedades físicas del material (lo que explicaría los valores reducidos de la  $T_c$  de la transición al estado superconductor medidos en estas películas)

## 5.2. Caracterización física: Resistencia eléctrica de las películas

### *Reversibilidad del proceso*

En un proceso industrial típico, las películas deben ser sometidas a diferentes ciclos de absorción-desorción en condiciones isotermas. Para simular este proceso, las muestras a temperatura constante, son sometidas a cambios rápidos de atmósfera. Como ejemplo, las variaciones en la resistencia que se muestran en la figura 6, donde una



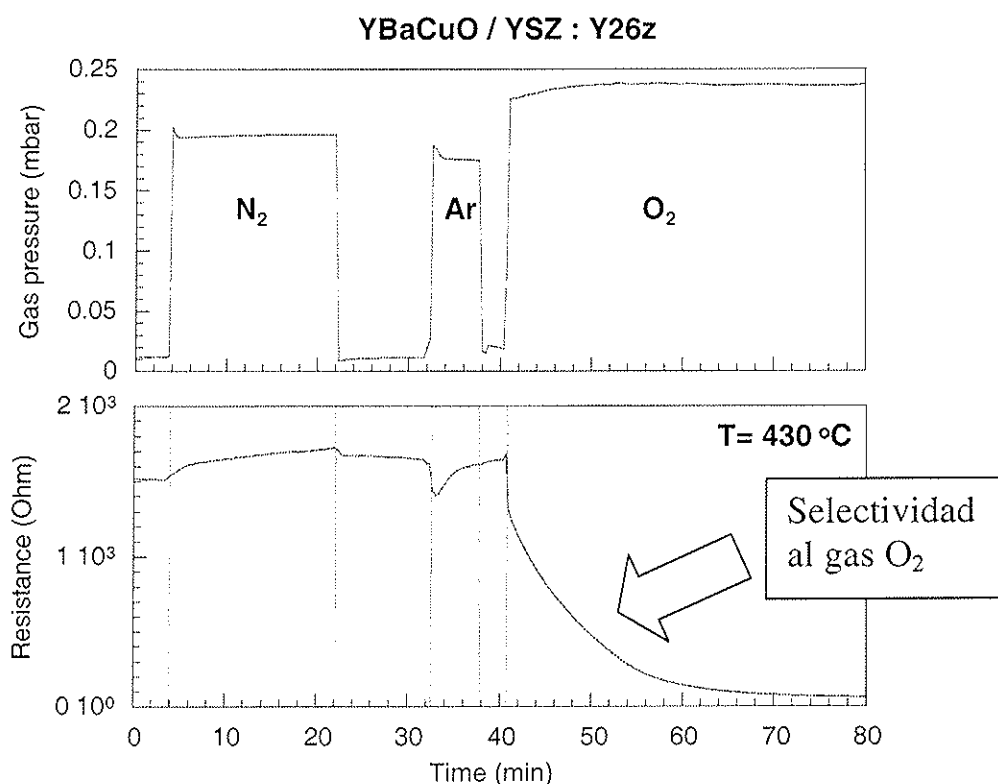
**Fig. 6.** Medida de los cambios en la resistencia eléctrica de una película de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{YSZ}$  sometida a ciclos de adsorción-desorción de Oxígeno a temperatura constante  $T=430^\circ\text{C}$ . Los ciclos corresponden alternativamente a vacío ( $P=1.2 \cdot 10^{-2}$  mbar) y flujo de  $50\text{sccm O}_2$  ( $P=2.3 \cdot 10^{-1}$  mbar)

película de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{YSZ}$  a  $T=430^\circ\text{C}$  es alternativamente sometida a una presión mínima de vacío  $1.2 \cdot 10^{-2}$  mbar (sin flujo de gas) seguido de la introducción un flujo de

50sccm de oxígeno puro ( $2.3 \cdot 10^{-1}$  mbar). Las variaciones de más de dos órdenes de magnitud (de unos pocos ohms a  $10^3 \Omega$ ) en la resistencia de las películas una vez alcanzado el estado estacionario corresponden a cambios en el contenido de oxígeno global de la película. A pesar de estos cambios extremos, se observa una clara reversibilidad del proceso, alcanzándose los mismos valores de resistencia ciclo tras ciclo, al menos en las medidas realizadas a  $T < 600^\circ\text{C}$ . Únicamente en las medidas realizadas a  $T > 600^\circ\text{C}$ , y en condiciones reductoras, se observa la aparición de procesos irreversibles, que pueden ser debidos a descomposición del material por inestabilidades en la estructura perovskita a bajas presiones parciales de oxígeno. La reversibilidad del proceso permite los análisis comparativos de los resultados obtenidos para una única muestra sometida a tratamientos de desorción-adsorción sucesivos.

### Selectividad en el tipo de gas

Otra de las características esenciales para que la utilización de este tipo de materiales sea competitiva frente a los materiales comúnmente utilizados para purificación de gases en procesos industriales, es que el proceso de adsorción-desorción tenga una cierta selectividad frente al tipo de gas captado por el material. Con el propósito de estudiar esta posibilidad se realizaron experimentos de ciclado en condiciones isotermas con flujos de diferentes gases:  $\text{N}_2$ , Ar y  $\text{O}_2$ . La figura 7 muestra los resultados obtenidos a  $340^\circ\text{C}$  para la misma muestra de la figura 6 (YBCO/YSZ) donde se observa claramente una importante disminución en la resistencia de la película



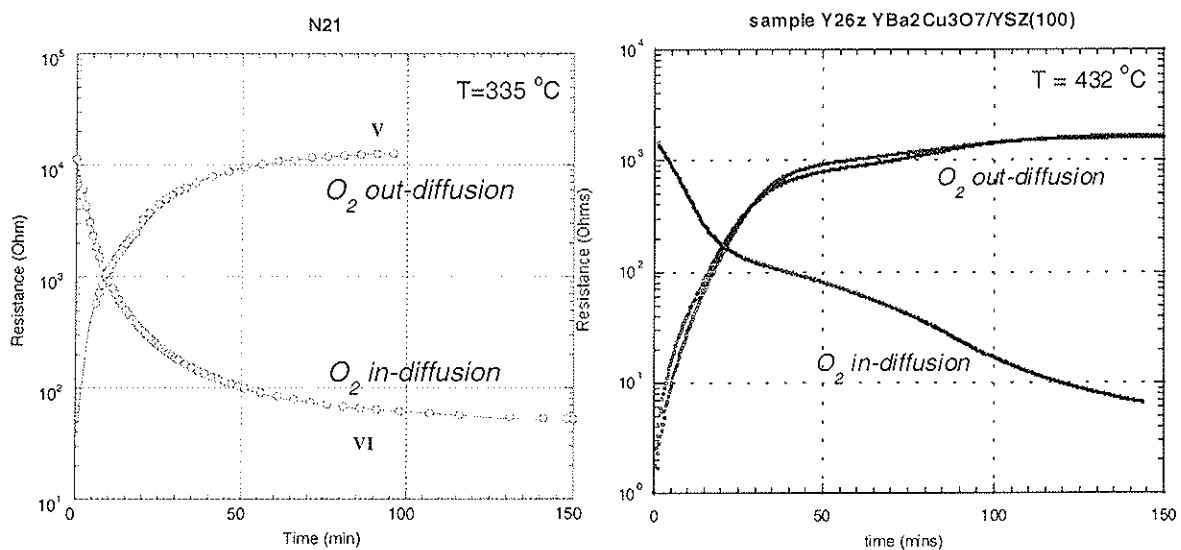
**Fig. 7.** Medida de los cambios en la resistencia eléctrica de una película de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{YSZ}$  sometida a 50sccm de diferentes gases  $\text{N}_2$ , Ar y  $\text{O}_2$  a temperatura constante  $T=430^\circ\text{C}$ .

(correspondiente a la incorporación de oxígeno), mientras que no se obtienen

variaciones considerables tras la exposición de la misma muestra a flujos equivalentes de gas Ar y  $N_2$  puros. El ligero incremento de la resistencia observada en presencia de un flujo de  $N_2$  gas es posiblemente debido a la reducción en la presión parcial de oxígeno por desplazamiento de oxígeno respecto del vacío residual, que se recupera al eliminar el flujo de  $N_2$ . En cuanto a la transitoria disminución de la resistencia observada con la presencia de un flujo de gas Ar, no hay hasta el momento una explicación clara del fenómeno. En conjunto las películas muestran una clara selectividad del proceso de adsorción-desorción para oxígeno gas.

### Cinética del proceso

El modo en el que se producen los cambios de resistencia en el tiempo está relacionado con la cinética de los procesos de adsorción y desorción, en los que deben tenerse en cuenta diferentes subprocesos: adsorción de oxígeno en la superficie, disociación de oxígeno molecular, difusión volúmica de iones oxígeno (básicamente a través de vacantes), recombinación en la superficie y desorción de oxígeno molecular. Además de los cambios en la resistencia de la película debidos puramente a la dependencia intrínseca de la resistividad frente a la estequiometría de oxígeno en la mayoría de las perovskitas analizadas, deben añadirse las corrientes inducidas por la generación de cargas en el proceso de disociación y recombinación en la superficie. El análisis detallado de los procesos que tienen lugar en este tipo de materiales es altamente complejo. En este estudio se ha considerado el proceso global para el estudio comparativo de los resultados obtenidos en nuestra películas. En primera aproximación, puede decirse que la dependencia de la resistividad con la composición de oxígeno de los compuestos estudiados es prácticamente exponencial. Así, la representación logarítmica de la cinética de las variaciones de la resistencia, como se muestran en la figura 7 para dos muestras diferentes, se aproxima a las variaciones reales en la composición promedio del contenido de oxígeno en las películas.



**Fig. 8.** Representación logarítmica de las variaciones en la resistencia eléctrica de dos películas a)  $NdBa_2Cu_3O_7/SrTiO_3$  y b) de  $YBa_2Cu_3O_7/YSZ$  correspondiente a los procesos de incorporación y desorción de Oxígeno.

Podemos distinguir dos tipos de muestra. Uno de ellos, como el que se muestra en la Fig.8a., observado en la mayoría de las muestras, en el que tanto los procesos de adsorción como de desorción presentan una simple dependencia exponencial del  $\log(R)$  frente al tiempo, y para los cuales puede extraerse un tiempo de relajación  $\tau$  asociado al proceso, según

$$\frac{\partial}{\partial t} [\ln(R/R_{sat})] \propto \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp\left(-\frac{(2n+1)^2}{\tau} t\right)$$

donde  $\tau$  puede escribirse como

$$\tau = \left(\frac{D\pi^2}{4l^2}\right)^{-1}$$

siendo  $D$  factor de difusión que depende de la temperatura del proceso siguiendo una ley de activación:

$$\log(D) \propto \exp(-E_{act}/kT)$$

siendo  $E_{act}$  la energía de activación global de dicho proceso.

El segundo tipo de proceso, observado típicamente en películas de YBCO sobre sustratos de YSZ como el que se muestra en la Fig.8b, presenta una clara asimetría de los procesos de incorporación y exodifusión de oxígeno. Además, la forma escalonada de la dependencia temporal sugiere que dichos procesos están constituidos por diferentes etapas. Para comparar ambos tipos de muestras se analizó únicamente la dependencia temporal en el momento inicial del proceso, extrayendo así los correspondientes valores de la difusión  $D$  (dependiente del tiempo transcurrido en el proceso). La Fig.9 muestra una representación de Arrhenius del factor de difusión  $D$  del proceso de oxidación frente a la temperatura, para dos muestras extremas. En las películas de YBCO/SrTiO<sub>3</sub> los factores de difusión  $D$  presentan valores mínimos entre  $10^{-13}$  -  $10^{-14}$  cm<sup>2</sup>/sec, que corresponden a los valores intrínsecos observados en la literatura para difusión de oxígeno a lo largo de la dirección  $c$  del material YBCO. Este valor indica la gran calidad cristalina de estas muestras, que presentan un crecimiento epitaxial con una mínima presencia de defectos que favorezcan el proceso de difusión. Estos valores pueden ser considerados en nuestro caso como un límite inferior para los factores de difusión. En este caso se ha podido extraer una energía de activación de  $E_{act}=1.6\text{eV}$ . Puesto que la calidad cristalina de las películas está directamente relacionada con el ajuste de parámetros de red entre película y sustrato, sería lógico esperar un deterioro de la calidad cristalina sobre los sustratos de YSZ, que presenta un mayor desajuste frente a los sustratos de SrTiO<sub>3</sub>. La aparición de defectos contribuye notablemente a la difusión de oxígeno y de ahí los valores de la difusión de oxígeno entorno a  $10^{-12}$  cm<sup>2</sup>/sec, entre uno a dos órdenes de magnitud superiores a los obtenidos sobre sustratos de SrTiO<sub>3</sub>. Para estas muestras es posible extraer una energía de activación a partir de los valores de la difusión en el momento inicial del proceso,  $E_{act}=0.83\text{eV}$ . Este valor corresponde a la mitad del obtenido sobre SrTiO<sub>3</sub>, lo que indica que la difusión se realiza mediante un proceso energéticamente más favorable, donde posiblemente interviene la difusión a lo largo de los planos  $a$ - $b$  del material, y a través de defectos extendidos como fronteras de grano.

Desde el punto de vista de la aplicación tecnológica que se persigue en este estudio, queda claramente demostrado que la velocidad del proceso de adsorción-desorción de oxígeno a bajas temperaturas se incrementa con la granularidad de las

muestras. Para ello es necesario obtener películas altamente policristalinas. Una vía adecuada para demostrar este punto consistiría en estudiar depósitos sobre sustratos policristalinos de  $\text{SrTiO}_3$ , o YSZ.

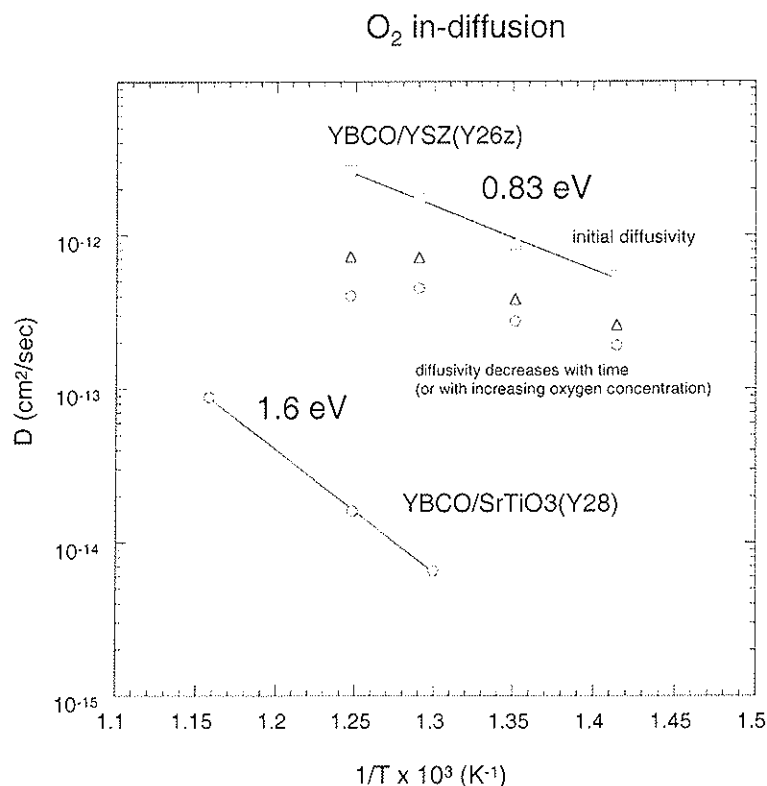


Fig.9. Representación de Arrhenius de la difusividad  $D$  de oxígeno durante el proceso de oxidación frente a la temperatura para dos muestras extremas YBCO/SrTiO<sub>3</sub> y YBCO/YSZ.

## 6. Conclusiones y Perspectivas

En este estudio se ha demostrado, a partir de medidas *in-situ* de la resistividad de las películas obtenidas mediante PLD, que diferentes óxidos de Cu mixtos del tipo perovskita (como  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ,  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ) presentan una importante difusividad de oxígeno en determinadas condiciones.

Esto les hace útiles para su aplicación como dispositivos de adsorción-desorción selectiva de oxígeno, pudiendo trabajar de forma ciclada en el bombeo selectivo de oxígeno (para la purificación gradual de gases). Aunque finalizado este estudio preliminar, cabe destacar que sería necesario cuantificar la capacidad real de captación de oxígeno para establecer una comparativa con los materiales utilizados en la actualidad como “getters” de oxígeno. Para la explotación tecnológica de las propiedades físicas que presentan estos materiales sería necesario el estudio de las características de estos materiales con medidas directas en las condiciones reales de un proceso industrial. Este tipo de estudio requeriría una inversión económica importante y será objeto de futuros proyectos.

## 7. Referencias

- [1] I. Riess, *Electrochemistry of Mixed Ionic-Electronic Conductors*, Chapter 7, The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry, 1997 by CRC Press, Inc.
- [2] JD.Jorgensen, K.Kitazawa, J.M.Tarascon, M.S.Thompson and J.B. Torrance, Eds., *High Temperature Superconductors: Relationships between Properties, Structure and Solid State Chemistry*, MRS Symp.Proc., **Vol 156**, Materials Research Society , Pittsburgh, 1989
- [3] K. Tabata, *J. Mater. Sci.Lett*, **7** (1988) 147
- [4] M.D. Vazquez-Navarro, A.Kursumovic and J.Evetts, *Supercond. Sci.Technol*:**12** (1999)1117
- [5] A. Michaelis, E.A.Irene, O.Auciello and A.R.Krauss, *Journal of Applied Physics* **83** [12] (1998) 7736
- [6] B. Ferrario, *Vacuum*, **47-4** (1996) 363-370