

CONDUCTORES RECUBIERTOS

P. Garcés¹

¹Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia.

Resumen

Desde los años 60 superconductores de Ni-Ti y Ni₃Sn con temperaturas de transición de 9K y 18K respectivamente han sido los materiales elegidos para aplicaciones superconductoras. Los prospectos para el futuro cambiaron drásticamente con el descubrimiento de los superconductores de alta temperatura crítica (HTS), los cuales presentan temperaturas de transición por encima del punto de ebullición del nitrógeno líquido (77K). Estos materiales son tenidos en cuenta hoy en día tanto para aplicaciones de potencia eléctrica y magnética como en la microelectrónica. Al primer caso corresponde la fabricación de cables para transmisión de potencia, motores, generadores, limitadores de corriente, transformadores, etc., y la tecnología a pequeña escala relacionada con la fabricación de SQUID superconductores. No obstante, la fabricación de conductores útiles a partir de estos cupratos de capas presentan problemas relacionados básicamente con: pureza química y estructural, estabilidad, estequiometría y ligaduras débiles (weak links), que limitan la capacidad de transportar corriente. A pesar de estas dificultades una primera generación de superconductores a base de (Bi,Pb)SrCaCuO empaquetados en tubos de plata, (solucionando el problema de fragilidad inherente de estos materiales), fueron comercializados. Es conocido ahora que alambres conductores con cualidades superconductoras apropiadas para ser utilizados en presencia de campos magnéticos fuertes y a altas temperaturas por encima del nitrógeno líquido, deben ser producidos usando materiales del tipo (RE)BaCuO (RE=tierras raras), denominados alambres superconductores de segunda generación o conductores recubiertos. Las técnicas de deposición química (CVD)

de películas gruesas, aparecen como las más indicadas para tal efecto, por lo que el estudio de diversas técnicas de deposición química que permitan crecer películas superconductoras y capas buffer con la textura adecuada para producir conductores recubiertos con una alineación adecuada y con alta capacidad de transportar corriente ($\sim 1 \text{ MA/cm}^2$) están hoy en día en auge.

Palabras Clave: Conductores recubiertos, YBCO, BSCCO, Corriente crítica (J_c), Capas Buffer, CVD.

Abstract

Since the 1960s, Nb–Ti, exhibiting a superconducting transition temperature T_c of 9K, and Nb₃Sn, with a T_c of 18K have been the materials of choice for superconducting applications. The prospects for the future changed dramatically with the discovery of ceramic high temperature superconductors exhibiting T_c values well above the boiling temperature of liquid nitrogen (77K). These materials are now widely considered for large power applications, electronics and magnets as in microelectronics. The first case corresponding power transmission wires, motors, generators, fault current limiters, transformers, etc. and technology related small scale manufacturing SQUID superconductors. Nevertheless, the fabrication of useful conductors out of these layered cuprates encountered some problems such as chemical and structural purity, stability, oxygen stoichiometric and weak links limiting current carrying capacity. However, despite these difficulties a first generation of silver sheathed composites based on (Bi,Pb)SrCaCuO (solving the problem of inherent fragility of these materials) has already been commercialized. It is now a widespread view that superconducting wires with high performance under strong magnetic fields and at elevated temperatures above liquid nitrogen, will need to be realized using the (RE)BaCuO (RE=rare earth) materials. Chemical deposition techniques (CVD) of thick films, appear as the most suitable for this purpose, so the study of various chemical deposition techniques that allow to grow superconducting films and buffer

layers with the right texture to produce a coated conductor
Proper alignment and high current carrying capacity (~ 1
MA/cm²) are now booming.

Keywords: Coated conductors, YBCO, BSCCO, Critical Current, buffer layers, CVD.

1. Introducción

A partir del descubrimiento de los superconductores de alta temperatura crítica (HTS) se han realizado numerosos trabajos de investigación que apuntan a encontrar aplicaciones prácticas de estos nuevos materiales. Las aplicaciones se dan tanto a gran escala con la producción de campos magnéticos grandes y a pequeña escala como dispositivos electrónicos (SQUID). Una de las propiedades más interesantes desde el punto de vista de las aplicaciones de los superconductores, es la capacidad de transportar corriente a bajas temperaturas, por lo que es una de las razones para que su estudio y entendimiento hayan sido llamativos para numerosos científicos e industriales.

Desde la década de los 70 existen cables superconductores que han estado disponibles en el mercado, pero su gran limitación es el enfriamiento con He por los costos. Hace algunos años fueron descubiertas las cintas a base de $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10+\delta}$ (BSCCO), las cuales gracias a su enfriamiento con N (l) permitieron ampliar considerablemente el campo de las aplicaciones; sin embargo, algunas dificultades (costos, comportamiento deficiente bajo campo magnético), limitan las perspectivas futuras de esta clase de cintas. En consecuencia, desde hace algunos años, la investigación se ha concentrado en la segunda generación de cintas a base de YBCO, también llamadas conductores recubiertos.

Los conductores recubiertos a base de YBCO muestran enorme potencial, ya que este material tiene propiedades muy interesantes tales como: alta densidad de transportar corriente a la temperatura de nitrógeno líquido (77K), pequeña reducción de esta propiedad en presencia de campo magnético, bajo factor de pérdidas AC y su

producción puede ser escalada a la producción de largas longitudes a bajo costo.

La tecnología de conductores recubiertos ha demostrado la facilidad de producir largas longitudes (10–100 m) con atractivos valores de J_c ($> 1 \text{ MA/cm}^2$). Muchos caminos son considerados para la producción de estos materiales; los métodos físicos como: ablación láser, sputtering, MBE, evaporación, los cuales permiten fabricar materiales de alta calidad (control de espesores, rugosidad, cristalinidad, etc.). Pero esos métodos tienen tasas de deposición normalmente pequeñas (0.1 nm/s), además estas técnicas generalmente usan vacío, el cual complica la producción sobre todo de largas longitudes. Los métodos químicos como: Deposición de vapor químico, MOCVD (Metal Organic Chemical Vapor Deposition), MOD (Metal Organic Deposition), spray pirolisis, Sol-Gel, Pechini, entre otros, permiten también producir conductores recubiertos con alta capacidad de transportar corriente; además generalmente no utilizan vacío, lo cual simplifica los procesos de fabricación y minimiza los costos, convirtiéndolos en una alternativa llamativa frente a los métodos físicos [1]–[4].

El propósito principal en la investigación de superconductividad aplicada es maximizar la corriente crítica superconductora. Mientras mucha atención ha sido enfocada en la tecnología de cables a base de YBCO, hoy en día es cada vez más evidente que altas densidades de corriente crítica (J_c), pueden ser alcanzadas en conductores recubiertos a base de YBCO ($>200 \text{ A/cm}$ a 77K) [1, 4]. Las altas densidades de corriente crítica son probablemente atribuidas a un mejoramiento en el tipo y distribución de los centros de anclaje, la epitaxia y el fuerte acoplamiento en el eje-c. Algunos estudios han mostrado que el contenido de oxígeno y la concentración de huecos son parámetros importantes para lograr altas J_c en cupratos superconductores de alta temperatura crítica (HTS) [2]–[5].

Aplicaciones con los HTS como líneas de transmisión, magnetos y motores, con alta J_c con campo magnético aplicado son un criterio importante para la determinación del diseño del sistema. Recientemente muchos investigadores han encontrado diversos métodos para la incorporación de defectos en las películas de YBCO. Esos defectos ayudan a minimizar la reducción de J_c bajo campos

magnéticos aplicados. Existen muchos métodos efectivos para la inmovilización de vórtices, entre los cuales están: recubrimiento del sustrato con capas buffer como Y_2O_3 o CeO_2 , adición de impurezas como Y_2BaCuO_5 o $BaZrO_3$ y dopaje con tierras raras [1]–[4].

2. Algunos Avances

Cables superconductores de alta temperatura de segunda generación (2G) se basan en la tecnología de conductores recubiertos. Estos cables siguen a los de primera generación (1G) los cuales se basan en una arquitectura de cables multifilamentarios dentro de una funda de plata. Durante los últimos años, un progreso rápido ha sido realizado en el desarrollo de cables 2G, los cuales están desplazando a los de 1G. La densidad de corriente crítica de esos cables excede a los de 1G y las propiedades mecánicas son también superiores [6].

La tendencia actual de los conductores recubiertos ha motivado e incrementado la necesidad de nuevas rutas de síntesis por medio de las cuales se han logrado depositar películas de YBCO epitaxiales sobre sustratos con una deposición previa de capa buffer. Se ha demostrado que el método sol-gel libre de fluoruros permite producir películas de alta calidad exhibiendo una capacidad de transportar corriente entre $3\text{--}5\text{ MA/cm}^2$ sin aplicación de campo y a 77 K . Algunas de las ventajas de este método libre de fluoruros son: no hay producción de HF (Ácido fluorhídrico) durante el proceso y la microestructura de las películas es más uniforme y densa que la lograda por el método basado en fluoruros [7]. Conductores recubiertos de YBCO son muy promisorios por sus aplicaciones en cables superconductores, motores, transformadores, limitadores de corriente y generadores [15][16]. Entre muchos de los métodos desarrollados para la producción de conductores recubiertos, el proceso de deposición metalorgánica (MOD) ha sido muy efectiva en cuanto al costo, por lo que se ha aplicado en la producción industrial de este tipo de materiales. A pesar del gran éxito con el método TFA-MOD, existen problemas en cuanto a la producción de conductores recubiertos con altas corrientes críticas, ya que se necesitan largos tratamientos térmicos para la descomposición de componentes

orgánicos, lo que en muchas ocasiones genera la formación de grietas macroscópicas en las películas gruesas. Para superar esos problemas soluciones precursoras libres de fluoruros han sido investigadas logrando resultados exitosos.

Otro de los métodos usados para la producción de este tipo de materiales es la deposición de soluciones acuosas libres de fluoruros. La deposición asistida de polímero (PAD) libre de fluoruros se usó para producir películas de 50 nm con densidades de corriente crítica (J_c) superiores a $3\text{MA}/\text{cm}^2$ y películas de 400 nm con J_c mayor a $1\text{MA}/\text{cm}^2$. Medidas eléctricas indicaron que las películas tenían valores de T_c cercanos a 90K. El tiempo total del tratamiento térmico para producir las películas de alta calidad fue menos de 4 horas. Las modificaciones en la solución precursora así como alcohol polivinílico (PVA) e hidroxietil celulosa (HEC) fueron usados para incrementar los espesores de las películas depositadas independientemente de la concentración del catión en la solución. Los agentes quelantes usados polietilenglicol (PEG) y sacarosa incrementaron la solubilidad del ion bario. La cristalización del nitrato durante la deposición se controló con un secado rápido, haciendo los recubrimientos con las soluciones calientes a 80°C [8].

El proceso de deposición asistida de polímero (PAD) ha direccionado diversos problemas y se pueden producir películas de YBCO con $J_c > 1\text{MA}/\text{cm}^2$. El método PAD es un proceso flexible para la producción de recubrimientos con óxidos complejos. Jia y colaboradores reportaron el crecimiento de películas epitaxiales por PAD en 2004 [8]. Apertrii produjo películas de 250 nm de espesor usando un proceso no acuoso PAD y los valores de $1\text{MA}/\text{cm}^2$ a 77K fueron reportados [9].

En los últimos 10 años la percepción sobre las fronteras de grano en conductores recubiertos de YBCO ha cambiado mucho. Ahora no constituyen un problema para ser eliminado, hacen parte inevitable del material. Este cambio ha surgido como consecuencia de nuevas técnicas de manufactura con las cuales es posible obtener un excelente alineamiento de granos, reduciendo la propagación de las malas orientaciones en las fronteras de grano. Al mismo tiempo hay evidencia que indica que la variación de las propiedades de fronteras de grano con desfases de ángulos son más complejas que

un simple decrecimiento exponencial en la corriente crítica [10].

La relación del rendimiento de la corriente crítica en conductores recubiertos de YBCO, fabricados por Metal Organic Deposition (MOD) con el tamaño de grano, mostró que la J_c es inversamente proporcional al tamaño de grano (5–40 μm). Análisis de curvas de histéresis magnética y microscopía electrónica de barrido revelaron que J_c se reduce en conductores recubiertos con tamaño de grano grande debido a la acumulación de precipitados de fases secundarias dentro de los granos cerca a la periferia y en las fronteras de grano. El tamaño de grano es uno de los factores importantes en la determinación de J_c en conductores recubiertos de YBCO hechos por el proceso MOD [11].

Medidas de corriente crítica sobre películas delgadas de YBCO e $\text{Y}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ producidas por sol-gel y deposición de láser pulsado, presentaron altas corrientes críticas a bajas temperaturas, siendo mayor para la muestra dopada con calcio (10^7 MA/cm²) [12].

Muchas aplicaciones prácticas requieren conductores recubiertos relativamente gruesos (1-2 μm) para transportar alta corriente crítica. Sin embargo cuando los espesores aumentan la J_c decrece. La fabricación de películas gruesas usando múltiples recubrimientos sobre LaAlO_3 utilizando el método de trifluoroacetatos Metal Organic deposition (TFA-MOD), permite obtener películas sin grietas o poros lo cual se observó por TEM y la mayoría de los granos se orientaron a lo largo del eje-c. las películas con cinco deposiciones presentaron $J_c > 1.6$ MA/cm² (77K) con 1 μm de espesor, las de 3 deposiciones 1.8 MA/cm² y la de una deposición 3.5 MA/cm², lo cual demuestra que la capacidad de transportar corriente es inversamente proporcional al espesor de las películas [13].

3. Tipos de Cables Superconductores

Desde el descubrimiento de los cupratos superconductores en 1986, las investigaciones en el campo de la ciencia de materiales han conducido también a que muchas aplicaciones industriales de la superconductividad sean tenidas en cuenta. Los cables superconductores actualmente disponibles en el mercado son esencialmente fabricados

a partir de materiales superconductores de baja temperatura crítica (SLT), las ventajas y desventajas de estos respecto a los cables superconductores fabricados con materiales de alta temperatura crítica (HTS) se resumen en la tabla 1. La primera generación de cables HTS para aplicaciones prácticas fue el proceso de deformación denominado “powder in tube” (OPIT), el cual consiste básicamente en un compuesto multifilamentario de (BiPb), en una matriz de óxido de plata o de plata (Ag). Aunque las propiedades mecánicas de estos materiales son razonablemente buenas para aplicaciones en ingeniería y se han logrado densidades de corriente crítica $J_c > 10^3 \text{ A/cm}^2$ a 77K, aun existen puntos débiles que necesitan mayor estudio como es el caso del transporte de corrientes en presencia de campos magnéticos externos a bajas temperaturas. En el último tiempo las investigaciones se han enfocado en el desarrollo de la segunda generación de cables conocidos como conductores recubiertos (coated conductors), las razones para el desarrollo de esta segunda generación de cables son múltiples, por ejemplo con una densidad de corriente crítica de 1 MA/cm^2 , en una capa de YBCO de $1 \mu\text{m}$ de espesor pueden transportarse 100A de corriente a 77K. Esta característica muy cercana a los requerimientos comerciales para cables superconductores, han motivado adicionalmente el estudio de otras posibilidades que permitan incrementar la capacidad de transportar corriente [2].

4. ¿Cómo puede incrementarse J_c ?

El problema de la línea de irreversibilidad en materiales de alta T_c ha sido un obstáculo serio para el desarrollo de cintas y cables para muchos tipos de aplicaciones superconductoras. Enormes esfuerzos se han hecho para superarlo. Los mejoramientos que han sido alcanzados son muy impresionantes.

En comparación con las densidades de corriente crítica obtenidas en las primeras etapas de la investigación en materiales de alta T_c , esos esfuerzos sistemáticos han conducido a incrementar la densidad de corriente crítica por muchos órdenes de magnitud como se comenta en diferentes referencias bibliográficas entre las cuales están: Muralidhar y Murakami [15]. Las siguientes referencias son resulta-

Superconductores convencionales-Refrigerante He líquido (4.2 K)				
MATERIAL	T _c (K)	μ ₀ H(T)	J _c (mA/cm ²)	Características en forma de cable
Metales				
Al	1.2	μ ₀ H _{c1} = 0,01 T		
Hg	4.2	μ ₀ H _{c1} = 0,04 T	Débil	No tienen aplicaciones en forma de cable
Nb	9.3	μ ₀ H _{c2} = 9.5 T		
Aleaciones metálicas				Muy buenas propiedades mecánicas. Producción de cables multifilamentarios (Nb-Ti esencialmente)
Nb-Ti	9	μ ₀ H _{c2} = 12 T	5 × 10 ⁵ , 5 T	
Nb-Zr	11	μ ₀ H _{c1} = 9.5 T		
Estructura A15				Producción restringida de cables multifilamentarios de Nb ₃ Sn.
Nb ₃ Sn	18.3	μ ₀ H _{c2} = 23 T		
Nb ₃ Ge	23	μ ₀ H _{c2} = 35 T	5 × 10 ⁶ , 5 T	
Nb ₃ Al	18.9	μ ₀ H _{c2} = 30 T		
Cables superconductores de alta temperatura crítica-Refrigerante N ₂ líquido (77 K)				
Oxidos				Cerámicas frágiles.
YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ}	92	μ ₀ H _{irr77K} = 6 T	> 10 ⁶	
Bi ₂ Sr ₂ Ca ₂ Cu ₃ O _{10-x}	110	μ ₀ H _{irr77K} = 0.1 T μ ₀ H _{irr4.2K} = 10 T	5 × 10 ⁴ 3 × 10 ⁵	Capas delgadas: fabricación de conductores recubiertos.
Ti ₂ Ca ₂ Ba ₂ Cu ₃ O ₁₀	125		> 10 ⁶	Método Powder in Tube (PIT): fabricación de cables multifilamentarios.
Hg ₂ Ca ₂ Ba ₂ Cu ₃ O _{8-x}	134		> 10 ⁶	

TABLA 1. Propiedades de superconductores convencionales (LTS) y de alta temperatura crítica (HTS)

dos donde las mejoras en J_c de diferentes cupratos superconductores han sido substanciales. Krusin-Elbaum y colaboradores [16], Fosheim y colaboradores [17], V. Moshchalkov y colaboradores [18], Kes y colaboradores sobre NbSe₂ [19].

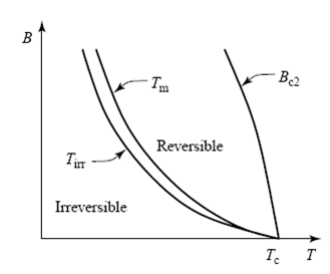


FIGURA 1. Esquema de la línea de irreversibilidad T_{irr} y la línea de fundido T_m

5. Dopados

Los cupratos superconductores, debido a su estructura de tipo perovskita forman planos Cu-O₂ responsables de la superconductividad en los HTS; esto debido a que las funciones orbitales 3d del cobre y 2p del oxígeno se hibridizan dando lugar a bandas de carácter bidimensional lo que se traduce en una gran anisotropía con respecto al eje c. (la resistividad en la dirección c es mucho mayor que en el plano a-b). Por otro lado los HTS son metálicos paramagnéticos a temperatura superiores a la temperatura crítica y superconductores para temperaturas inferiores a T_c. Adicionalmente sus sistemas de referencia son semiconductores antiferromagnéticos lo que indicaría que hay una relación entre las causas de antiferromagnetismo y la transición metal-aislante, lo cual se debe a una correlación electrónica cerca de la energía de Fermi. Hay un desdoblamiento de la banda híbrida Cu-3d-O-2p en dos bandas llenas (d y p) y una d desocupada ocasionando un comportamiento aislante. Haciendo dopajes p o n, se puede obtener un compuesto metálico a T > T_c y superconductor a T < T_c [20, 21].

Las propiedades de un material superconductor se afectan por oxidación o reducción de los planos Cu-O₂, los cuales corresponden a la introducción de huecos ó electrones en las bandas de valencia o de conducción de los sólidos, las que se pueden producir por vacancias de algunos iones o dopado químico).

Gran número de publicaciones se han realizado acerca de dopados en los HTS. En el YBCO la sustitución es más compleja que en cupratos de Bi, debido a que en el primero hay dos posibles formas de sustitución: en los planos Cu-O₂ o en las cadenas Cu-O, los cuales producen efectos diferentes en las propiedades superconductoras dependiendo del sitio donde se realice la sustitución. La sustitución en las cadenas modifica el número de huecos y por tanto la transferencia de carga entre celdas, por otro lado la sustitución en los planos suprime notoriamente la superconductividad ya que se reduce drásticamente el contenido de oxígeno. [22] [23]

Con el fin de estudiar el efecto de iones dopantes en las propiedades superconductoras de los HTS, se han realizado varios estudios de sustituciones de Cu²⁺ por otros iones puesto que como se men-

cionó anteriormente el enlace Cu–O juega un papel importante en la superconductividad.

En general se ha concluido que la sustitución en cadenas con iones que no afecten el contenido de oxígeno causan un efecto no muy marcado en la Tc, siempre y cuando estos iones no sean magnéticos; mientras que la sustitución del Cu²⁺ en los planos si causa pérdida de las propiedades superconductoras independientemente de si el ión que lo sustituye es magnético o no. Por otra parte el dopado aporta información sobre la concentración de portadores de carga y mecanismos de conducción.

Por ejemplo el estudio del dopado de Cu²⁺ por Au metálico en YBCO ha mostrado que el Au se incorpora como Au³⁺, sustituyendo al Cu²⁺ en las cadenas con un dopaje óptimo de aproximadamente 10 % en peso [24].

La sustitución de Cu²⁺ por Zn²⁺ revela sustitución preferencial en los planos ocasionando disminución drástica en Tc. Sustituciones por Al³⁺ ocasionan un incremento en los parámetros de red y cambio en la estructura de ortorrómbica a tetragonal lo que hace que disminuya el contenido de oxígeno y por lo tanto Tc. Por XPS se determinó que la sustitución de Al³⁺ se da en las cadenas para concentraciones menores a 0.5 %, para valores mayores, la sustitución se da en los planos. Resultados similares se obtienen para el caso de la sustitución por Fe³⁺.

Otros estudios se han realizado con metales nobles por ejemplo Ag⁺ y Au³⁺, ya que estos no cambian los estados de oxidación del Cu²⁺ y O²⁻ como si lo hacen otros metales de transición.

Con respecto al dopado con Ag⁺ se han reportado diferentes resultados, entre los cuales se conoce que la adición de Ag⁺ causa un mejoramiento en diferentes propiedades con respecto al YBCO y BSSCO sin dopar. Algunos autores reportan un incremento en la densidad de corriente crítica (Jc) actuando Ag⁺ como un atrapador de flujo, reducción de la resistividad en el estado normal, incremento en la conductividad térmica y un mejoramiento en las propiedades mecánicas. También se reportan concentraciones óptimas del 1 % en peso, ya que a mayores concentraciones hay precipitados de Ag metálica (>5 % en peso), debido a que la solubilidad de esta no es total. Por análisis de DRX se muestra que la adición de pequeñas

cantidades de Ag^+ mejora la alineación de granos, también se reporta presencia de CuO en la superficie para concentraciones de $\text{Ag} > 10\%$ en peso debido a que la reacción no es completa. En la mayoría de los casos no hay cambio significativo en T_c .

6. Centros de anclaje

Un centro de anclaje es un defecto en la red cristalina que crea un pozo de potencial en el que quedan atrapados los tubos de flujo. La fuerza de Lorentz queda contrarrestada por la fuerza de anclaje y la corriente crítica será aquella que produzca una fuerza sobre los vórtices igual a la del anclaje.

Actualmente se usan dos técnicas para producir centros de anclaje:

- a. Precipitados normales: se consiguen introduciendo en el material superconductor partículas de material normal. Los vórtices tienden a pasar por ellos puesto que al ser material normal no se requiere el apantallamiento del que pasa por el material superconductor.
- b. Defectos de la red cristalina: cuando hay un defecto en la red, el material deja de ser superconductor y los vórtices se alinean con ellos por la razón expuesta anteriormente [28].

Estudios reportan que además de mejorarse las propiedades eléctricas, se mejoran las propiedades mecánicas ya que la plata a altas concentraciones se incorpora en las regiones intergranulares reduciendo la resistencia de contacto entre granos cristalinos.

Sin embargo otros resultados presentan diferencias puesto que se reporta por ejemplo que la adición de Ag^+ no tiene cambios significativos en J_c . Diferentes autores encontraron que la sustitución por Ag^+ se da hasta un 3% y que para valores mayores hasta un 30% hay segregación en las fronteras de los granos y a mayores concentraciones hay formación de “clusters” [25, 26, 27].

7. Técnicas de manufactura de conductores recubiertos

La arquitectura básica de un superconductor recubierto puede ser descrita como compuesta por un sustrato flexible con espesores $\leq 0.1\text{mm}$, cubiertos por una capa (Buffer) delgada de 10 a 100nm y una capa de material superconductor de unas pocas micras. Futuras aplicaciones tecnológicas requieren entre otras de una capa protectora final y de sustratos resistentes a diversos ciclos térmicos. Adicionalmente deben tenerse en cuenta las características de estas multicapas en lo concerniente a la capacidad de transportar corriente, la cual incrementará notablemente en la medida en que la fracción de material no superconductor presente en la capa superconductor sea lo más bajo posible. Es de conocimiento común que la buena orientación de las películas, la minimización de fronteras de grano y la prevención de interdifusión son algunos de los más importantes parámetros que influyen en una alta densidad de corriente crítica. Figura 2..

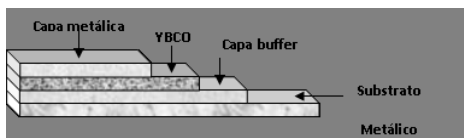


FIGURA 2. Arquitectura típica de una cinta superconductora

En los primeros desarrollos, muchos de los esfuerzos estuvieron dirigidos a los métodos de producción de películas delgadas sobre sustratos dieléctricos monocristalinos, utilizando técnicas de deposición físicas (PVD) tales como ablación láser, sputtering y evaporación. Las películas obtenidas no fueron sin embargo apropiadas para su utilización en bobinas, imanes y líneas de transmisión. Recientemente los esfuerzos se han dirigido hacia la fabricación de estas sobre sustratos metálicos flexibles también hacia la implementación de técnicas de deposición químicas (CVD), por su relativa sencillez y economía (tabla 2).

En general el desarrollo de conductores recubiertos puede resumirse en los siguientes pasos:

- Preparación de sustratos adecuados.

Métodos físicos (muestras cortas)			
	Ic (A/cm)	Ventajas	Desventajas
Ablación láser (YBCO + capas buffer)	410	Corriente crítica. Poca pérdida de material. Velocidad de deposición.	Vacío. Costo del equipo.
Evaporación térmica (YBCO + capas buffer)	310	Corriente crítica.	Vacío. Costo del equipo. Difícil producción a gran escala Costo de la materia prima
Métodos químicos (muestras cortas)			
MOD (YBCO + capas buffer)	210	Velocidad de deposición. Superficie de deposición. Presión atmosférica.	Películas demasiado delgadas. Costo y estabilidad de los precursores. Temperatura de cristalización elevada.
MOCVD (YBCO + capas buffer)	210	Velocidad de deposición. Superficie de deposición.	Costo y estabilidad de los precursores. Temperatura de deposición elevada. Vacío. Pérdida de materiales.
Spray pyrolysis (YBCO)	14 sobre monocristal	Velocidad de deposición. Superficie de deposición. Presión atmosférica. Precursores (estables, económicos, disponibles en cantidad industrial)	Temperatura de deposición muy elevada Pérdida de material. Corriente crítica.

TABLA 2. Métodos PVD y CVD para la preparación de materiales superconductores

- Deposición de capas Buffer.
- Deposición del material HTS.
- Optimización de tratamientos térmicos.
- Deposición de capas protectoras finales.

[2, 17, 29, 30, 32].

8. Conclusiones

La fabricación de conductores útiles a partir de cupratos superconductores presentan problemas relacionados básicamente con: pureza química y estructural, estabilidad, estequiometría y ligaduras débiles (weak links), que limitan la capacidad de transportar corriente. A pesar de estas dificultades una primera generación de superconductores a base de (Bi,Pb)SrCaCuO empaquetados en tubos de plata, (solucionando el problema de fragilidad inherente de estos materiales), fueron comercializados. Es conocido ahora que alambres conductores con cualidades superconductoras apropiadas para ser utilizados en presencia de campos magnéticos fuertes y a altas

temperaturas por encima del nitrógeno líquido, deben ser producidos usando materiales del tipo (RE)BaCuO (RE=tierras raras), denominados alambres superconductores de segunda generación o conductores recubiertos. Las técnicas de deposición química (CVD) de películas gruesas, aparecen como las más indicadas para tal efecto, por lo que el estudio de diversas técnicas de deposición química que permitan crecer películas superconductoras y capas buffer con la textura adecuada para producir conductores recubiertos con una alineación buena y con alta capacidad de transportar corriente ($\sim 1 \text{ MA/cm}^2$) están hoy en día en auge [33].

De acuerdo a la fabricación de estos materiales, existen técnicas de deposición física como ablación láser, pulverización, evaporación, que permiten producir películas delgadas de alta calidad con excelentes propiedades. Los materiales producidos así, carecen sin embargo de la flexibilidad requerida, especialmente cuando se trata de óxidos complejos necesarios para aplicaciones. Las velocidades de deposición son generalmente pequeñas 6–60 nm/min, estas técnicas físicas generalmente usan vacío, el cual por consiguiente aumenta la complejidad de su fabricación. Por lo tanto los métodos químicos como MOCVD, MOD, rocío pirolítico así como los métodos FTR, PIT y Pechini son frecuentemente más económicos y menos complejos, lo que los hace más atractivos para fabricar estos materiales [34].

El YBCO ha sido identificado como uno de los candidatos más promisorios. Los vórtices en los conductores recubiertos basados en YBCO pueden anclarse fuertemente de tal manera que en presencia de campos magnéticos externos, mantiene su alta capacidad de transportar corriente. Adicionalmente sus propiedades magnéticas bajo campo magnético, a 77K son mucho mejores que las del BSCCO, entre otras características importantes como: la flexibilidad mecánica, los bajos factores de pérdidas AC permiten que su producción pueda ser escalada a largas longitudes con bajo costo [35].

Referencias

- [1] Z. Supardi, G. Delabouglise, C. Peroz, A. Sin, C. Villard, P. Odier y F. Weiss. *Physica C*. **386** 296–299. (2003).

-
- [2] L. Vargnières. Synthèse de films supraconducteurs par pyrolyse d'aérosol de nitrates: Dépôt d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ sur monocristaux et rubans métalliques. Tesis Doctoral. (2005).
- [3] P. Odier, Z. Supardi, D. De-Barros, L. Vergnières, J. Ramirez-Castellanos, M. Vallet-Regi, C. Villard and F. Weiss. *Supercond. Sci. Technol.* **17** 1303–1310. (2004).
- [4] T. C. Shields, J. S. Abell, T. W. Button, R. A. Chakalov, R.I. Chakalova, C. Cai, W. Haessler, J. Eickemeyer, B. de Boer. *Physica C.* **372–376** 747–750. (2002).
- [5] Ch. Poole And A. Farach. Superconductivity. Academic Press. (1995).
- [6] A. P. Malozemoff, S. Fleshler, M. Rupich, C. Thieme, X. Li, W. Zhang, A. Otto, J. Maguire, D. Folts, J. Yuan, H-P. Kraemer, W. Schmidt, M. Wohlfart and H-W. Neumueller. *Supercond. Sci. Technol.* **21** 7pp. (2008).
- [7] Haibo Yao, Bing Zhao, Kai Shi, Zhenghe Han, Yongli. Xu, Donglw. Shi Shixin Wang, L. M. Wang, Christophe Pperoz, Catherine Villard. *Physica C.* **392–396** 941–945 (2003).
- [8] K. Tsukada, I. Yamaguchi, M. Sohma, W. Kondo, K. Kamiya, T. Kumagai, T. Manabe. *Physica C.* **15** 2617. (2005).
- [9] C. Apetrri, H. Schlorb, M. Falter, I. Lampe, L. Schultz, D. Holzapfel. *IEEE. Trans. Appl. Supercond.* **15** 2642. (2005).
- [10] J. H. Durrell and N. A. Rutter. *Supercond. Sci. Technol.* **22** 1–18 [2009].
- [11] V. F. Solovyov, Q. Li, H. Wiesmann, P. Oleynikov and Y. Zhu. *Supercond. Sci. Technol.* **21** 5pp. (2008).
- [12] A. Semwall, N. M. Strickland, A. Bubendorfer, S. H. Naqib, S. Kuan Goh and G. V. M. Williams. *Supercond. Sci. Technol.* **17** s506–s510. (2004).

-
- [13] S. Ghalsasi, Y. X. Zhou, J. Chen, B. Lv and K. Salama. *Supercond. Sci. Technol.* **21** 8pp. (2008).
- [14] Y. Kim, C. J. Kim, B. H. Jun, T. H. Sung, Y. H. Han, S. C. Han and K. No. *Supercond. Sci. Technol.* **22** 7pp. (2009).
- [15] K. A. Müller, M. Takashige, and J. G. Bednorz. *Physical Review Letters*, **58**:1143, (1987).
- [16] Y. Yeshurun and A. P. Malozemoff. *Phys. Rev. Lett.*, 60:2202, 1988. Ellen D. Tuset. PhD thesis, Norwegian University of Science and Technology, (1997).
- [17] K. Fossheim. and A. Subdo. Superconductivity Physics and Applications. The Norwegian University of Science and Technology. Trondheim, Norway. (2004).
- [18] Ellen D. Tuset. PhD thesis, Norwegian University of Science and Technology, (1997)
- [19] Y. R. Patta, D. E. Wesolowski, M. J. Cima. *Physica C.* **469** 129–134. (2009).
- [20] R. M. Hazen Investigación y ciencia. **143** 46–54. (1988).
- [21] D. J. Bishop, P.L. Gammel, D. A. Huse, and C.A. Murray. *Science*, **253**, 165-172 (1992).
- [22] H. Martínez. Trabajo de especialización en Física. Universidad Nacional de Colombia. Departamento de Física. (1998).
- [23] M. Sánchez. Trabajo de Grado en Química. Universidad Nacional de Colombia. Departamento de Química. 2000.
- [24] Y. Nakamura, N. Matsudada And Y. Shiina. *Solid State Communications.* 81 923. (1992).
- [25] M. Creplak, G. Xiao, C. Chien, J. Stalick And J. Rhyne. *Appl. Phys. Lett.* 57 934. (1990).
- [26] M. Ruckman and A. Hepp. *J. Appl, Phys.* 70 5713. (1991).

-
- [27] R. Mucillo and F.C. Fonseca. *Physica C*. **267** 1–2 87–92. (1996).
- [28] D. Shi. High-temperature superconducting materials science and engineering. University of Cincinnati, USA. (1995).
- [29] B. F. Cole, G. C. Liang, N. Newman, K. Char, G. Zaharchuk, J. S. Martens. *Appl. Phys. Lett.* **61** 1727–1729. (1992).
- [30] G. M. Shin, K. P. Ko, K. J. Song, S. H. Moon, S. I. Yoo. *Physica C*. **468** 1567–1570. (2008).
- [31] M. G. Karkut, M. Slaski, L. K. Heill, L. T. Sagdahl, and K. Fossheim. *Physica C*, 215:19, (1993).
- [32] Jianming Zeng, Jie Lian, Luming Wang, Penchu Chou and Alex Ignatiev. *Physica C*. **5** 127–132. (2004).
- [33] D. Dimos, P. Chaudhari, J. Mannhart. *Physical Review B*, **41** 4038–4049, (1990).
- [34] M. Jergel. *Supercond. Sci. Technol.* **8** 67–78. (1995).
- [35] Molozamoff et al. ICMC, June (2002).