

PELÍCULAS GRUESAS SUPERCONDUCTORAS DE YBCO PARA CONDUCTORES RECUBIERTOS

P. Garcés¹ y A. Mariño²

¹ Departamento de Química. U. Nacional

² Departamento de Física. U. Nacional

Resumen

Películas gruesas superconductoras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) han sido producidas mediante el método de Fundido-Templado-Recocido (FTR), sobre sustratos de MgO (100), para la fabricación posterior de cintas superconductoras de alta temperatura crítica. Las películas presentaron temperaturas críticas (T_c) de $\sim 89\text{K}$ y densidades de corriente crítica (J_c) $> 10^3 \text{ A/cm}^2$ a 77K en ausencia de campo magnético aplicado. La difracción de rayos X (DRX) mostró básicamente la estructura correspondiente al YBCO (123) sin una orientación preferencial y la microscopía electrónica de barrido (SEM) presentó muestras granulares, con tamaños de grano dependientes del tratamiento térmico.

Palabras claves: películas gruesas superconductoras, cintas superconductoras, conductores recubiertos, YBCO, Fundido-Templado-Recocido (FTR).

Abstract

YBCO superconducting thick films for coated conductors have been produced on MgO (100) substrates using a Melt-Quench -Annealing method (MQA). The superconducting transition was around 89K , and critical current densities $> 10^3 \text{ A/cm}^2$ were achieved at 77K , and non-applied magnetic field. The films displayed the YBCO (123) structure without a noticeable texture as determined by X-ray diffraction. On the other hand scanning electron microscopy (SEM) showed granular samples with grain sizes dependent of heat treatments.

Keywords: Superconducting thick films, Coated conductors, YBCO, Melt-Quench-Annealing method (MQA)

1. Introducción

El primer sistema superconductor con temperatura crítica superior a la del nitrógeno líquido fue el YBCO [1], razón por la cual se hizo muy atractivo tecnológicamente, siendo identificado como uno de los candidatos más promisorios para aplicaciones en ingeniería eléctrica [2]. Operado a temperatura del nitrógeno líquido (77 K) en presencia de campos magnéticos, no sufre degradación significativa de la corriente superconductora, posee bajos factores de pérdidas a.c., etc. Estas características sin embargo, son también extremadamente sensibles al proceso de fabricación, el cual debe ser cuidadoso para que permita producir un material con alta textura y alta capacidad de transportar corriente, etc. [3].

Un considerable esfuerzo es requerido para formar películas delgadas o gruesas de óxidos para aplicaciones electrónicas, magnéticas, ópticas, etc. Las técnicas de deposición física (PVD) como: ablación láser, “molecular beam epitaxy” (MBE), sputtering, evaporación, etc., conducen a la obtención de películas delgadas de alta calidad con excelentes propiedades ya que se pueden controlar espesores, rugosidad, cristalinidad, etc., sin embargo, las tasas de deposición obtenidas con estos métodos son generalmente pequeñas ($\sim 0.1 \text{ nms}^{-1}$), lo que unido al hecho de que estas técnicas físicas generalmente usan vacío, redundan en un aumento considerable en las dificultades para la fabricación de las películas. Por el contrario los métodos químicos como “Chemical Vapor Deposition” (CVD), “Metalorganic Vapor Deposition” (MOD), “Metalorganic Chemical Vapor Deposition” (MOCVD), Spray Pyrolysis y otros como Fundición-Templado-Recocido (FTR) y “Powder in Tube” (PIT), son usados con mayor frecuencia, por argumentos de economía y relativa sencillez, en la producción de películas gruesas [4].

La generación de cintas superconductoras de alta T_c [5] producidas a partir por ejemplo de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ usa capas gruesas de unos cuantos μm ; las cuales pueden ser depositadas no sólo sobre

sustratos monocristalinos como MgO, SrTiO₃, sino también sobre metales flexibles como Ni puro o con diferentes aleaciones de W y Cr. Para fabricar estos materiales se utilizan arquitecturas complejas de películas con la utilización de capas buffer con el objeto de proteger el metal de la oxidación, evitar interdifusión nociva entre el metal y el superconductor y transferir la textura del metal a la capa superconductoras [4]. Las películas de YBCO depositadas sobre sustratos de Ni con aleaciones han presentado densidades de corriente crítica (J_c) a 77K y sin campo magnético ~ 1.2 MA/cm², mientras que sobre sustratos de Ni puro las densidades de corriente crítica son menores de 0.7 MA/cm² [6].

La técnica de superconductores recubiertos (Coated conductors) ha demostrado también que es muy útil para preparar cintas superconductoras de alta temperatura crítica y longitudes relativamente largas (10-100 m), con valores muy atractivos de densidad de corriente crítica J_c (> 1 MA/cm²). El desafío hoy en día continúa siendo el encontrar la técnica apropiada para producir cintas aún con mejores características, básicamente en lo que a la máxima capacidad de transportar corriente se refiere, que permitan sus aplicaciones a gran escala entre las cuales se destacan los limitadores de corriente, magnetos, generadores, transformadores, etc. [7].

En este trabajo se reportan resultados de la fabricación de películas gruesas de YBCO obtenidas por el método FTR sobre sustratos de MgO (100). Se estudia el efecto sobre las propiedades superconductoras de los diferentes tratamientos térmicos empleados para su producción y se correlacionan con sus características estructurales y morfológicas.

2. Experimental

Se preparó material superconductor precursor mediante reacción de estado sólido a partir de los óxidos Y₂O₃, CuO y BaO de alta pureza, según la reacción:



Los polvos mezclados se calentaron a 900°C durante 16 horas haciendo una molienda intermedia. Posteriormente se mezclaron nuevamente y se sometieron a un tratamiento térmico de calentamiento a 900°C durante 4 horas y luego en flujo de oxígeno se disminuyó la temperatura hasta 500°C en donde se mantuvo por 16 horas; finalmente se enfriaron libremente hasta temperatura ambiente.

Se prepararon películas gruesas de YBCO a partir del material superconductor precursor, el cual se mezcló inicialmente con acetona y después se depositó a temperatura ambiente sobre sustratos de óxido de magnesio MgO (100). Este material en forma de películas gruesas, fue sometido posteriormente a diferentes tratamientos térmicos, como se registra en la tabla 1.

PELICULAS	SINTERIZADO	"QUENCHING"	RECOCIDO
M1	950 °C/1h	NO	500 °C/0.5h/O ₂
M2	950 °C/0.1h	SI	500 °C/2.5h/O ₂
M3	950 °C/0.1h	NO	500 °C/2.5h/O ₂

TABLA 1. Tratamientos térmicos para las diferentes películas gruesas.

3. Resultados y discusión

El material precursor producido se caracterizó estructural y eléctricamente por difracción de rayos X y medidas de resistencia eléctrica en función de la temperatura. Se obtuvieron los espectros característicos del YBCO (123), con temperaturas críticas alrededor de 90K y anchos de transición del orden de 3.5K.

En la figura 1 (a) se presentan las curvas de resistencia normalizada en función de la temperatura ($R / R(300K)$ vs T) de las películas M1, M2 y M3 determinadas por el método resistivo de cuatro puntas y sometidas a los diferentes tratamientos térmicos mostrados en la tabla 1. Todas las muestras analizadas presentaron transición al estado superconductor. Las muestras M1 y M2 presentaron un comportamiento semiconductor en el estado normal en un rango amplio de temperaturas entre 95K y 250K. La muestra M3, preparada en condiciones similares a M2 excepto que no se

enfrió rápidamente (quenching), presentó por el contrario un comportamiento metálico en todo el rango de temperaturas medido. La

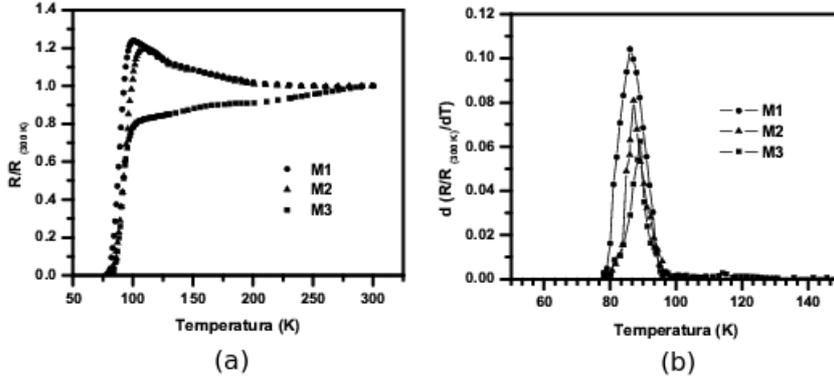


FIGURA 1. a) Resistencia normalizada en función de la temperatura ($R/R_{(300\text{ K})}$ vs T) de las películas M1, M2 y M3. b) Derivadas correspondientes de la resistencia respecto de la temperatura (dR/dT).

T_c se determinó en cada caso a partir del máximo de la derivada de la curva R vs T y el ancho de la transición (ΔT), como el ancho a la mitad de la altura del pico de la derivada (Figura 1b).

Como se reporta en la tabla 2, la temperatura crítica es menor para las muestras M1 y M2 respecto a M3, lo que puede estar relacionado con un menor contenido de oxígeno. Por otra parte el ancho de transición también aumenta para las muestras M1 y M2 respecto a M3. Es ampliamente conocido que las deficiencias de oxígeno ocasionan una disminución de T_c debido a que disminuye la concentración de portadores de carga tipo p (tabla 2). Por otra parte también a la menor cantidad de oxígeno ha sido atribuida una mayor formación de impurezas que conducen a incrementos en los anchos de transición y en la resistencia residual [8,9,10].

MUESTRA	$T_c \pm 0.1\text{ K}$	$\Delta T\text{ (K)} \pm 0.2\text{ K}$	$R/R_{(300\text{ K})} \pm 0.05$
M 1	85.8	10.1	1.20
M 2	87.0	6.3	1.10
M 3	89.2	4.5	0.70

TABLA 2. Características de las muestras de YBCO con diferentes tratamientos térmicos.

La corriente crítica (I_c) se determinó a partir de mediciones de corriente-voltaje por el método resistivo. Para cada muestra a una temperatura determinada constante se realizó un barrido de corriente de -100 mA hasta 100 mA. El valor de I_c se obtuvo utilizando el criterio de $10\mu V$.

Al comparar la corriente crítica normalizada (I_c / I_{\min}) de las muestras M2 y M3, es claro que la muestra M2 con deficiencias de oxígeno presenta una disminución muy notoria de la corriente, con respecto a la muestra M3 (figura 2). La disminución de I_c en la muestra M2 concuerda con el deterioro de sus propiedades eléctricas como se observa en la tabla 1. Las muestras M2 y M3 con espesores del

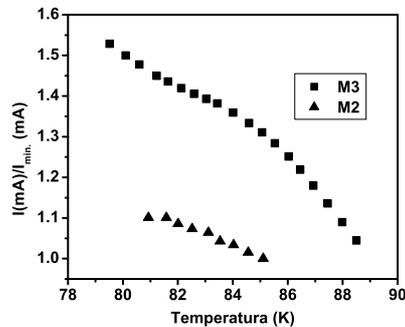


FIGURA 2. Corriente crítica normalizada en función de la temperatura ($I(mA)/I_{\min}(mA)$ vs T) para las muestras M2 y M3.

orden de $2 \mu m$, determinados por microscopía electrónica, presentaron valores de densidad de corriente crítica J_c que están entre $1.80 \times 10^2 (\pm 0.05 \times 10^2) A/cm^2$ y $1.60 \times 10^3 A/cm^2 (\pm 0.05 \times 10^3)$ respectivamente. En la figura 3 se observa la morfología obtenida por SEM de la superficie de las muestras M1, M2 y M3.

Las muestras M1 y M2 presentan en general un tamaño de grano promedio del orden de $3 \mu m$ y mayor porosidad, en comparación con la muestra M3 donde se observan principalmente aglomerados de mayor tamaño del orden de $15 \mu m$ y menor porosidad. Esto último y el mayor contenido de oxígeno serían los factores claves responsables del aumento de la corriente crítica en esta muestra. Utilizando

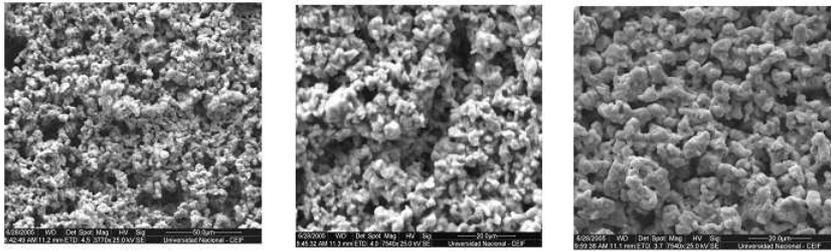


FIGURA 3. Micrografías SEM de las películas M1, M2 y M3.

el programa PCW versión 2.4 se generó el espectro teórico del sistema superconductor $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (Figura 4), y con respecto a éste se compararon los espectros experimentales obtenidos para M1, M2 y M3. En todos los patrones de difracción se observan las reflexio-

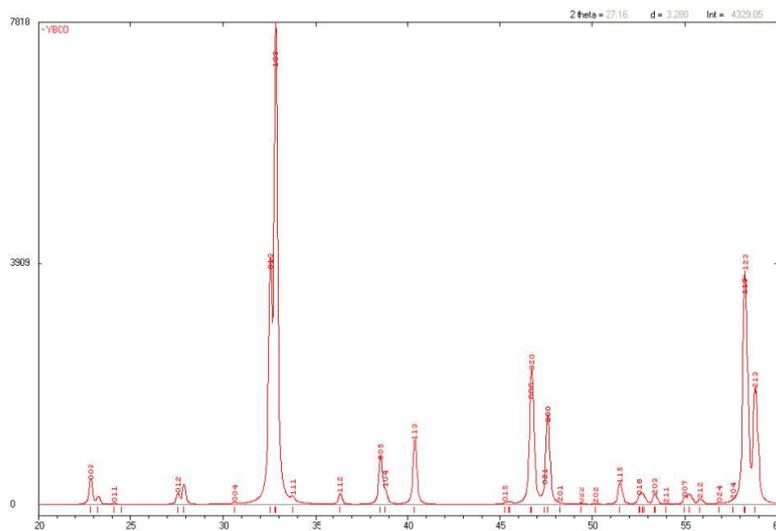


FIGURA 4. Difractograma de Rayos X obtenido por simulación con el PCW 2.4 para el compuesto YBCO-123.

nes características del YBCO (123) sin una orientación preferencial y sin presencia significativa de impurezas típicas tales como: Ba_2CuO_3 , BaCuO_2 , $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ e Y_2BaO_4 (Figura 5). La relación de intensidades de dos de los picos característicos del YBCO, el 103 y el 123, es mayor en las muestras M1 y M2 que en la muestra M3, lo cual puede relacionarse también con el mayor contenido de oxígeno

de la muestra M3 [5, 8, 9,11].

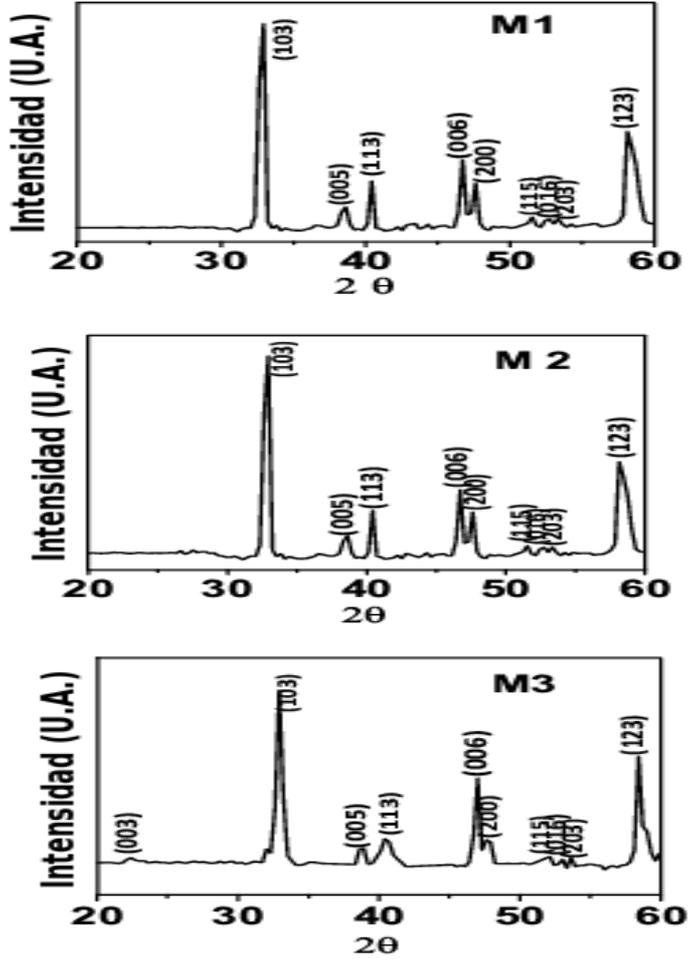


FIGURA 5. Difractogramas de Rayos X obtenidos con las películas M1, M2 y M3.

4. Conclusiones

1. Se sintetizó material precursor superconductor YBCO (123) por reacción de estado sólido y a partir de este se fabricaron películas gruesas $\sim 2 \mu\text{m}$ de YBCO con diferentes tratamientos térmicos sobre sustratos de MgO.

2. Las muestras analizadas presentaron transición al estado superconductor. La muestra con mayor tiempo de oxigenación (M3) presentó un comportamiento metálico en el estado normal y mayor T_c ($\sim 89\text{K}$). Las otras muestras con menor tiempo de oxigenación y con enfriamiento rápido “quenching”, M1 y M2 respectivamente, presentaron un comportamiento semiconductor en el estado normal y temperaturas de transición $< 89\text{K}$.
3. Las deficiencias de oxígeno en las muestras M1 y M2, serían las principales causas de la disminución de T_c , del mayor ancho de la transición y la resistencia residual más alta.
4. Las películas gruesas obtenidas no presentaron una alta orientación a lo largo de la dirección del eje c .
5. La mayor corriente crítica (J_c) $> 10^3 \text{ A/cm}^2$ a 77K en ausencia de campo magnético aplicado, se obtuvo con la muestra M3, lo que puede atribuirse tanto al mayor contenido de oxígeno como al mayor tamaño de los aglomerados de granos ($15 \mu\text{m}$) y a su naturaleza más homogénea (menos porosidad). La densidad de corriente crítica aunque menor a las obtenidas por otros métodos de deposición más complejos (10^4 – 10^6 A/cm^2), pudo sin embargo mejorarse con diferentes tratamientos térmicos.

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. Vergnieres, P. Odier, F. Weiss, C-E. Bruzek, J.-M. Saugrain. *Journal of the European Ceramic Society*. 25 2951–2954. (2005).
- [3] M. Jergel. Synthesis of High T_c Superconducting Films by Deposition from an Aerosol. *Supercond. Sci. Technol.* **8** 67–78. (1995).

-
- [4] P. Odier, Z. Supardi, D. De-Barros, L. Vergniers, J. Ramírez–Castellanos, M. Vallet–Regi, C. Villard and F. Weiss. *Supercon. Sci. Technol.* **17** 1303-1310. (2004).
- [5] A.P. Malozemoff, D.T. Verebelyi, S. Fleshler, D. Aized and D. Yu. *Physica C.* **386** 424–430. (2003).
- [6] A.R. Armstrong and W. I. F. David. *Chemistry in Britain.* 727–729. (1994).
- [7] R.J. Cava, *Scientific American.* 42. (1990).
- [8] R. P. Cogollo, A. C. Mariño and H. M. Sánchez. Transport Properties of YBCO Superconducting at Different Oxygen Concentration. *IEEE.* **13** 2789–2791. (2003).
- [9] M. Pérez. Efectos de la sustitución de Cu^{2+} por Ag^+ y de las deficiencias de oxígeno en las propiedades del YBCO. Tesis de grado. Universidad Nacional de Colombia. (2004).
- [10] L. G. Tejua and J.L. Fierro. Properties and applications of perovskite-type oxides. Ed. Marcel Dekker ed. C 3-4, 47 -91. (1993).
- [11] J. Ye and K. Nakamura. *Physical Review B.* **48** 7554. (1993).