

PREPARACIÓN DE PELÍCULAS GRUESAS SUPERCONDUCTORAS DE YBCO DEPOSITADAS SOBRE SUSTRATOS MONOCRISTALINO MgO (100) Y METÁLICO Ni%5W POR EL MÉTODO DIP- COATING

PREPARATION OF YBCO SUPERCONDUCTING THICK FILMS ON SINGLE CRYSTAL MgO (100) AND METALLIC Ni%5W SUBSTRATES BY THE DIP-COATING METHOD

PAULA GARCÉS

Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Química, paug76@gmail.com

ALVARO MARIÑO

Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Física, amarinoca@unal.edu.co

Recibido para revisar julio 8 de 2008, aceptado febrero 6 de 2009, versión final marzo 5 de 2009

RESUMEN: Películas gruesas superconductoras de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) $\geq 1\mu\text{m}$ de espesor fueron depositadas sobre sustratos monocristalinos MgO (100) y sustratos metálicos Ni%5W usando el método Dip-Coating y sometidas posteriormente a tratamientos térmicos en un proceso de Fundido – Recocido (Melt-Annealing). Las temperaturas críticas (T_c) de éstas películas estuvieron alrededor de 89K y las densidades de corriente crítica (J_c) del orden de $2 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ a 77 K. Todas las muestras presentaron un carácter granular y estructura cristalina correspondientes al YBCO (123) como se determinó por microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de Rayos-x (DRX) respectivamente.

PALABRAS CLAVE: Películas gruesas superconductoras de YBCO, método Dip-Coating, Fundido-Recocido.

ABSTRACT: Superconducting thick films of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO) ($\geq 1\mu\text{m}$ thick) were deposited on single crystal MgO (100) and Ni%5W metallic substrates using the Dip-Coating method and thereafter heat treated by a Melt – Annealing process. Critical temperatures (T_c) of the films were approximately 89K and the critical current densities (J_c) around $2 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$ at 77 K. All the samples displayed a granular morphology and a crystalline structure which correspond with that of the polycrystalline YBCO (123) as determined by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (DRX) respectively.

KEYWORDS: YBCO superconducting thick films, Dip-Coating method, Melt-Annealing.

1. INTRODUCCIÓN

Desde el descubrimiento de los superconductores de alta temperatura crítica en 1986, el compuesto superconductor YBCO ha sido el más estudiado de manera teórica y experimental con el fin de esclarecer tanto los mecanismos responsables de la superconductividad como las posibles

aplicaciones tecnológicas de estos cupratos a grande y pequeña escala [1,2]. En relación a las aplicaciones a gran escala, en los últimos tiempos se han hecho muchos esfuerzos en el desarrollo de nuevos métodos que permitan su fabricación en forma de cintas y cables superconductores para el transporte de grandes

corrientes (Mega-Amperios) y su utilización en: producción de grandes campos magnéticos (≥ 15 T). La fabricación de conductores recubiertos a base de YBCO con alta capacidad de transportar corriente (J_c), están alcanzando un alto potencial de aplicación en el sector eléctrico en limitadores de corriente, motores eléctricos, cables y transformadores superconductores; estos conductores recubiertos a base de YBCO se espera que puedan llegar a remplazar los conductores de cobre convencionales en aplicaciones de potencia con las obvias ventajas en términos de eficiencia y reducción de precios [3-5].

En general y dependiendo del estudio o aplicación particular de los superconductores de alta temperatura crítica, estos pueden prepararse como monocristales, material policristalino en "bulk" y en forma de películas delgadas o gruesas. Para la producción de estas últimas existen técnicas de deposición física como ablación láser, pulverización catódica, evaporación, etc, que permiten producir películas delgadas de alta calidad con excelentes propiedades. Estos métodos sin embargo se caracterizan por las pequeñas velocidades de deposición ($\sim 6 - 60$ nm/min) y la necesidad de vacío, aumentando entonces la complejidad de su fabricación. Por otra parte los métodos químicos como MOCVD (Metal organic chemical vapor deposition), MOD (Metal organic deposition), rocío pirolítico, FTR (Fundido-Templado-Recocido), Dip-Coating y PIT (Powder in tube) son frecuentemente más económicos y menos complejos, lo que los hace más atractivos para fabricar estos materiales, especialmente en forma de películas gruesas, y se han convertido últimamente en un método conveniente y económico para el procesamiento de estos materiales a escala industrial. [6-10]

En este trabajo hemos producido películas gruesas superconductoras de YBCO utilizando métodos relativamente sencillos como el Dip-Coating y el Fundido-Recocido y hemos estudiado los efectos de las temperaturas y los tiempos de fundido del material sobre la textura, tamaños de grano y superficie morfológica de las películas así como su influencia final en las propiedades superconductoras especialmente en

lo relacionado con la capacidad de transportar corriente.

2. EXPERIMENTAL

El material precursor superconductor YBCO ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$) fue preparado por reacción de estado sólido a partir de óxidos de alta pureza, mezclados de manera estequiométrica.

Las películas fueron depositadas a partir del material precursor superconductor sobre sustratos monocristalinos MgO (100) y metálicos $\text{CeO}_2/\text{Ni}\%5\text{W}$ por Dip-Coating, con espesores $\geq 1\mu\text{m}$ y tratadas posteriormente térmicamente por el método de fundido-recocido haciendo variaciones de temperatura y tiempos de fundido entre 900 y 950 °C por 0.5h y 1h respectivamente (tabla 1). Finalmente las películas fueron recubiertas por sputtering con una capa de Au-Pd del orden de 50 nm.

Las muestras fueron caracterizadas eléctricamente por métodos resistivos y estructuralmente por microscopía electrónica de barrido (SEM) y difracción de rayos X (DRX).

Tabla 1. Tratamientos térmicos para las películas depositadas sobre sustratos monocristalino y metálico

Table 1. Heat treatments for films deposited on single crystal and metallic substrates

Películas	Temperatura de fundido (°C)	Tiempo de fundido (h)
M1/MgO	950	1
M2/MgO	900	0.5
M3/Ni%5W	900	0.5

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En la figura 1(a) se presentan las curvas de resistencia normalizada en función de la temperatura ($R/R_{(300)}$ Vs T) determinadas por el método resistivo de cuatro puntas. Las muestras presentaron comportamiento metálico en todo el intervalo de temperaturas y transición al estado superconductor. Las T_c 's se determinaron a partir del máximo de la derivada de la curva dR/dT Vs T y los anchos de transición (ΔT)

como el ancho a la mitad de la altura del pico de esta derivada. Las temperaturas críticas de estas muestras son ligeramente menores (entre 1 y 2 K) a las reportadas para $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, con $\delta < 0,1$. [11]

Como se reporta en la tabla 2 las muestras M1 y M2 depositadas sobre sustrato monocristalino presentan diferencias en las temperaturas críticas siendo la mayor T_c la correspondiente a la muestra M2 ($T_c \sim 90\text{K}$) lo que se puede atribuir a una mayor cantidad de oxígeno presente en esta muestra [11-14]. Adicionalmente la muestra presenta el ancho de transición y la resistencia residual más bajos lo que se correlaciona bien con su mayor T_c .

La muestra M3 con tratamiento térmico igual a M2, depositada sobre sustrato metálico presenta una T_c ligeramente más baja ($\sim 89\text{K}$), concordante con el ancho de transición y la resistencia residual mayores. Este resultado se puede atribuir a la incorporación de menor cantidad de oxígeno, como se corrobora más adelante mediante difracción de rayos X, donde se obtiene un parámetro de red mayor ($c = 11.66 (\pm 0.01)$) (Tabla 2).

Tabla 2. Características eléctricas para las muestras depositadas sobre sustratos monocristalino y metálico. (Estas características corresponden a las reportadas en la literatura para el YBCO policristalino)

Table 2. Electrical characteristics for the samples deposited on single crystal and metallic substrates. (These characteristics correspond to those reported in the literature for polycrystalline YBCO)

Películas	T_c (K) ± 0.1	ΔT (K) ± 0.2	$R/R_{(300K)} \pm 0.05$	J_c (A/cm ²) $\pm 0.05 \times 10^4$	c (± 0.01)
M1/MgO	88.5	2.1	0.50	1.81×10^4	11.67
M2/MgO	89.9	2.0	0.07	2.10×10^4	11.65
M3/Ni%5W	88.7	4.2	0.70	1.91×10^4	11.66

Como se observa en la figura 1(b) (Densidad de corriente crítica J_c Vs T) la muestra M2 presenta también un leve incremento en la capacidad de transportar corriente (J_c) respecto a M1 y M3, lo que se correlaciona bien con sus mejores propiedades eléctricas y superconductoras. (Tabla2).

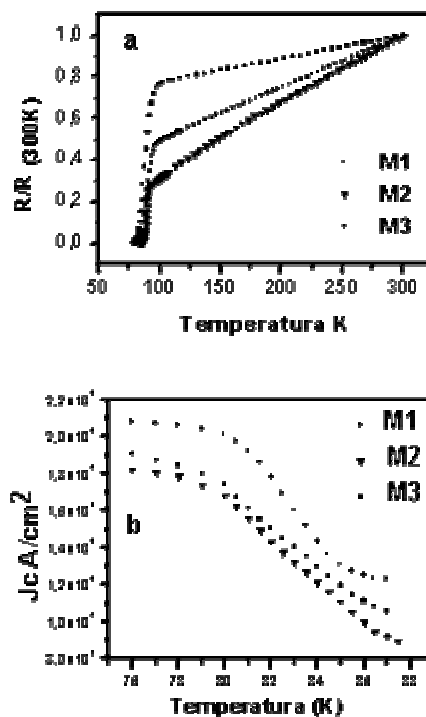
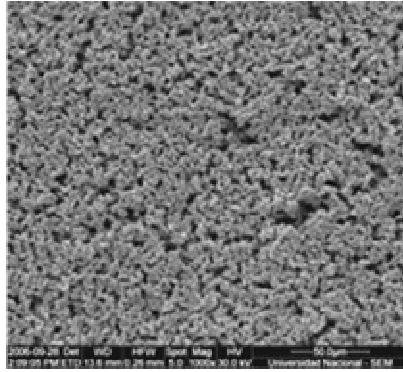


Figura 1. (a) Resistencia normalizada en función de la temperatura ($R/R_{(300\text{K})}$ vs T) de las películas gruesas sobre sustratos monocristalino y metálico **(b)** Densidad de corriente crítica en función de la temperatura, correspondientes a las películas gruesas depositadas sobre sustratos monocristalino y metálico

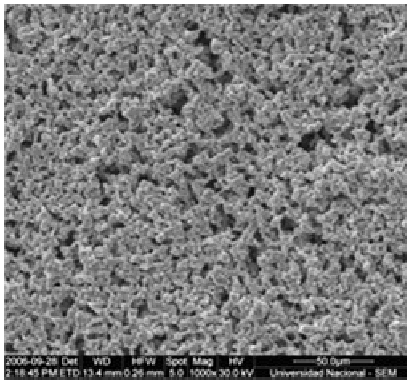
Figure 1. (a) Normalized resistance as a function of temperature ($R / R_{(300\text{K})}$ vs T) of thick films on single crystal and metallic substrates. **(b)** Critical current density as a function of temperature for thick films deposited on single crystal and metallic substrates

En la figura 2 se observa la morfología obtenida por SEM de la superficie de las películas depositadas sobre sustratos monocristalino y metálico. Las muestras M1/MgO y M3/Ni%5W presentan tamaños de grano del orden de $8 \mu\text{m}$, mientras que la muestra M2/MgO posee tamaños de grano del orden de un 12% mayores ($\sim 9 \mu\text{m}$) y menor porosidad, lo que podría tener relación también con la mayor capacidad de transportar corriente de esta muestra. Es conocido que un aumento en el tamaño de grano conduce a una disminución de las fronteras de grano y por consiguiente menores pérdidas en la corriente que se transporta entre granos superconductores; adicionalmente la reducción del número de

poros, los cuales actuarían como un aislante entre granos superconductores, conduce a una disminución en las pérdidas de la corriente transportada a través del material. [13].



(a)



(b)

Figura 2. SEM de las muestras depositadas sobre (a) sustratos monocristalino (M2) y (b) metálico (M3)

Figure 2. SEM of samples deposited on (a) single crystal (M2) and (b) metallic substrates (M3)

Los patrones de difracción de rayos X presentan las reflexiones características del YBCO (123) superconductor sin presencia significativa de impurezas como: Ba_2CuO_3 , $BaCuO_2$, $Y_2Cu_2O_5$ e Y_2BaO_4 (Figura 3).

Por otra parte, la relación de intensidades de los picos $00l/hkl$, aumenta en la muestra M2, indicativo de una orientación preferencial más marcada. Además como se mencionó anteriormente, la muestra M2 presenta el parámetro de red c más pequeño (± 11.65), lo que corresponde a un mayor contenido de oxígeno. [11-14]

A partir de los difractogramas de rayos-X y usando el programa DRXWIN versión 2.2 se determinaron los parámetros de red del YBCO (123) sin impurezas significativas, de acuerdo con las fichas JCPDS. (Tabla 2)

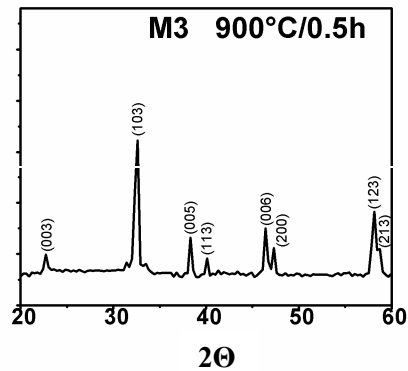
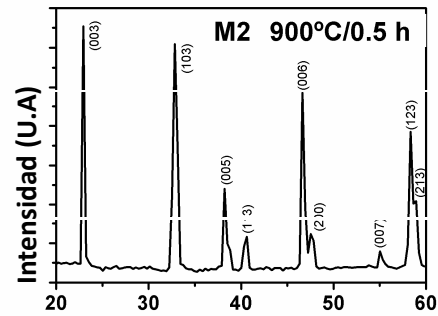
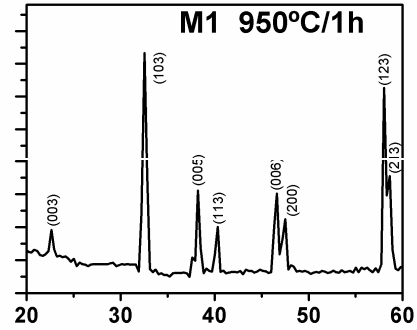


Figura 3. DRX de las muestras depositadas sobre sustratos monocristalino y metálico

Figure 3. XRD of samples deposited on single crystal and metallic substrates

4. CONCLUSIONES

1. Se preparó material precursor superconductor YBCO (123) por reacción de estado sólido y a partir de este se fabricaron películas gruesas $\geq 1 \mu\text{m}$ de YBCO por el método Dip-Coating sobre sustratos de MgO (100) y Ni%5W utilizando diferentes tratamientos térmicos.

2. Todas las muestras analizadas presentaron transición al estado superconductor con temperaturas críticas (T_c) $\sim 89\text{K}$ y comportamiento metálico en todo el intervalo de temperaturas.

3. El mayor valor de densidad de corriente crítica ($\sim 2 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$) se observó para la muestra M2 depositada sobre un sustrato monocristalino de MgO, lo cual puede ser atribuido primordialmente tanto al mayor contenido de oxígeno, así como al mayor tamaño de grano, a su naturaleza más homogénea (menos poros) y a un crecimiento orientado más significativo. Las diferencias con las películas depositadas sobre sustratos metálicos flexibles no son sin embargo muy marcadas lo que permite prever que con una mejor oxigenación podrían obtenerse resultados similares a los alcanzados sobre sustratos monocristalinos de MgO. Por otra parte es de resaltar que a pesar de la sencillez del método de deposición, los valores de densidad de corriente crítica medidos son significativos y un esfuerzo en la dirección de lograr un material más denso podría llevar a densidades de corriente cercanas a las obtenidas con métodos más complejos.

REFERENCIAS

[1] JERGEL, M. "Synthesis of high- T_c superconducting films by deposition from an aerosol". Supercon. Sci. Technol, Vol. 8. Febrero, pp. 67-78. 1995.

[2] GARCÉS, P., MARIÑO, A and SÁNCHEZ, H. "YBCO superconducting tapes by melt-annealing method on metallic Ni%5W substrates". Microelectronics Journal. Available online 25 March 2008.

[3] SUPARDI, Z., DELABOUGLISE, G., PEROZ, C., SIN, A., VILLARD, C., ODIER, P., AND F. WEISS. "Epitaxial thick film of YBCO by high temperature spray pyrolysis for coated conductors". Physica C, Vol. 386. Diciembre, pp. 296-299. 2003.

[4] VERGNIÈRES, L., DONET, S., JIMÉNEZ, C., ODIER, P., WEISS, F., BRUZEK, C-E. AND SAUGRAIN, J-M. "MOCVD and spray pyrolysis for coated conductor synthesis". IEEE, Vol. 15. Junio, pp. 2759-2762. 2005.

[5] MATSUSHITA, T., KIUCHI, M., KIMURA, K., TAKAYAMA, S., YAMADA, Y., SHIOHARA, Y., FUJIKAMI, K., HAYASHI, K., SATO, K. "Critical current properties in high-temperature superconducting wires and tapes". Physica C, Vol. 463-465. Junio, pp. 686-691. 2007.

[6] ODIER, P., ZUPARDI, Z., DE - BARROS, D., VERGNIÈRES, L., RAMIRÉZ - CASTELLANOS, J., VALLET - REGI, M., VILLARD, C. AND WEISS F. "Spray pyrolysis for high T_c superconductors films". Supercon. Sci. Technol, Vol. 17. Agosto, pp. 1303-1310. 2004.

[7] GILIOLI, E., BALDINI, M., BINDI, M., BISSOLI, F., PATTINI, F., RAMPINO, S., GINOCCHIO, S., GAUZZI, A., ROCCA, M., ZANNELLA, S. "Co-evaporated YBCO/doped-CeO₂/Ni-W coated conductors oxygen improved using a supersonic nozzle". Physica C, Vol. 463-465. Febrero, pp. 609-614. 2007.

[8] LEVIN, G AND BARNES, PAUL N. "The normal zone YBa₂Cu₃O_{6+x}-coated conductors". Supercon. Sci. Technol, Vol. 20. Septiembre, pp. 1101-1107. 2007.

[9] VERGNIÈRES, L. Synthèse de films supraconducteurs par pyrolyse d'aérosol de nitrates: Dépôt d' YBa₂Cu₃O_{7-δ} sur monocristaux et rubans métalliques [Tesis Doctoral]. Francia, 2005.

- [10] MALOZEMOFF, A. P., VEREBELYI, D.T., FLESHLER, D., AIZED, D., YU, D. "HTS Wire: status and prospects". *Physica C*, Vol. 386. Abril, pp. 424-430. 2003.
- [11] COGOLLO, R.P., MARIÑO, A.C., AND SÁNCHEZ, H.M. "Transport properties of YBCO superconducting films at different oxygen concentration". *IEEE*, Vol. 13. Junio, pp. 2789-2791. 2003.
- [12] CASTRO, H. Dynamics of magnetic field penetration in high temperature superconductors [Tesis Doctoral]. Suiza. 1995.
- [13] MÜLLER, K. A. , BEDNORZ, J.G., TAKASHIGE, M. "Flux trapping and superconductive glass state in $\text{La}_2\text{CuO}_{4-y}\text{Ba}$ ". *Phys. Rev. Lett*, Vol. 58. Marzo, pp. 1143-1146. 1987.
- [14] MORGENSTERN, I. MÜLLER, K. A. , BEDNORZ, J.G. "Glass behavior of high- T_c superconductors". *Physica C*, Vol. 153. Junio, pp. 59-62. 1988.