

# Superconduttori ad alta $T_c$ : materiali, processi e applicazioni di potenza



## Parte I

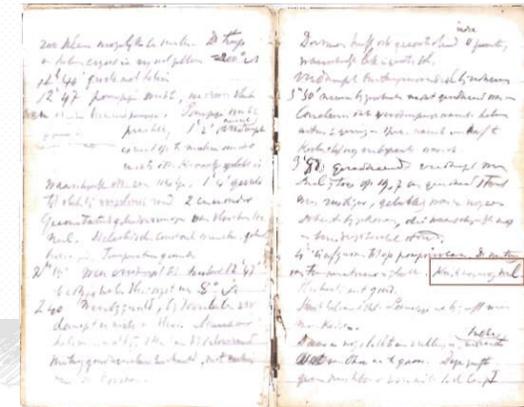
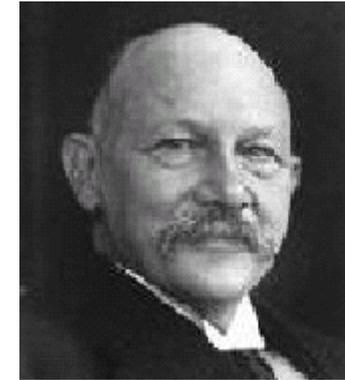
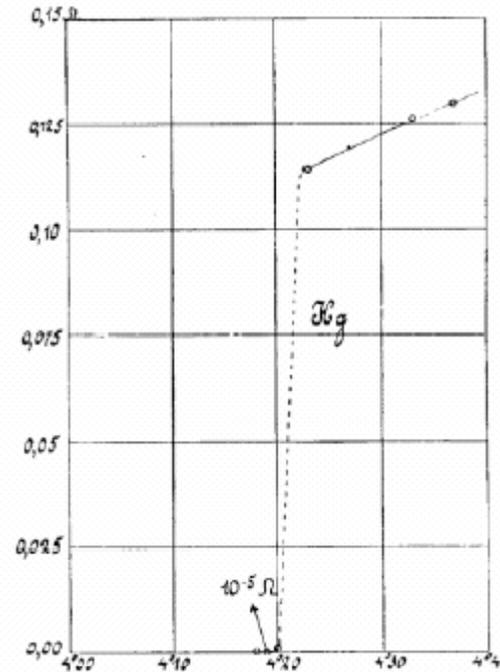
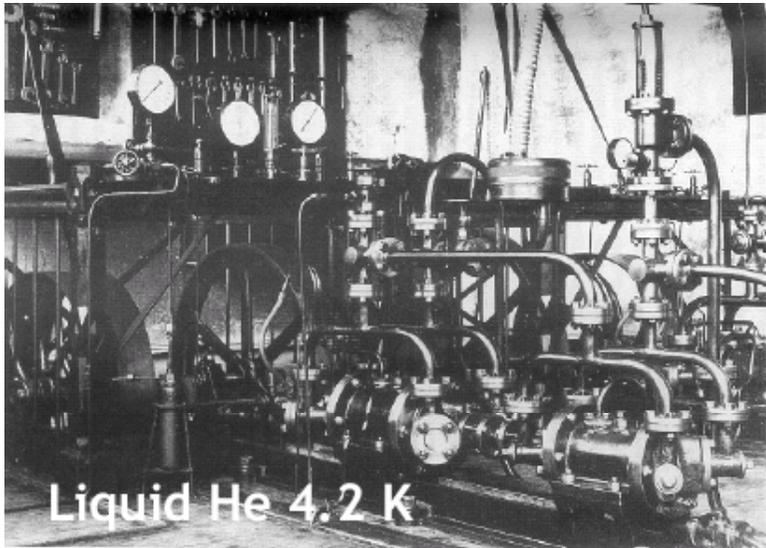
**Andrea Augieri, ENEA**

**Università Roma Tre – 14 Dicembre 2012**

# 1911 HEIKE KAMERLING ONNES (Leiden)



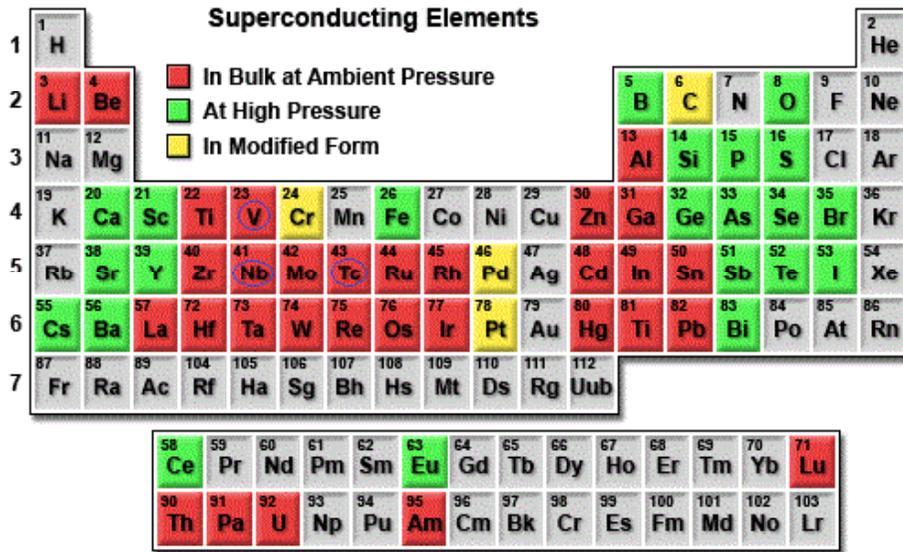
NOBEL PRIZE 1913



Thus the mercury at 4.2°K has entered a new state, which, owing to its particular electrical properties, can be called the state of superconductivity. It is very important to the study of the properties of this state that tin and

H.K. Onnes, Nobel Lecture, December 11, 1913

# Superconducting elements and metallic alloys



Tutti gli elementi sono Tipo I (fanno eccezione V, Nb, Tc)  $\kappa = \frac{\lambda}{\xi} < 1/\sqrt{2}$

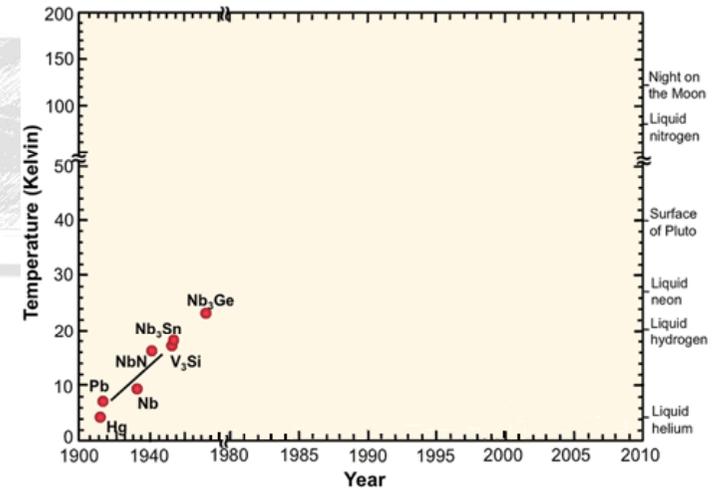
Elemento con  $T_c$  più alta

Nome	$T_c(K)$	$\lambda(nm)$	$\xi(nm)$	$B_{c2}(T)$	$\kappa$
Nb	~9.3	39	38	0.4	1.02

Leghe più importanti: Nb alloys

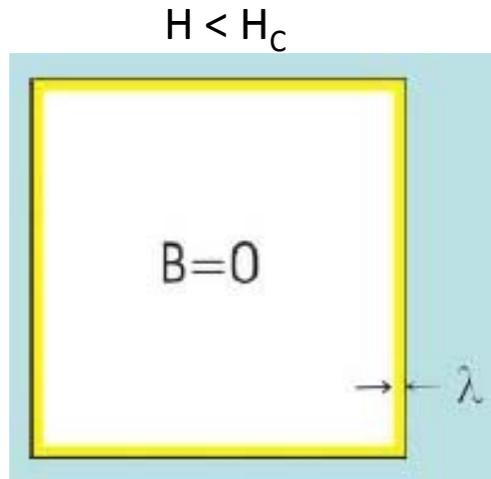
Nome	$T_c(K)$	$\lambda(nm)$	$\xi(nm)$	$B_{c2}(T)$	$\kappa$
NbTi	~10	60	40	15.0	1.5

Nome	$T_c(K)$	$\lambda(nm)$	$\xi(nm)$	$B_{c2}(T)$	$\kappa$
Nb <sub>3</sub> Sn	18	80	3	24.5	27

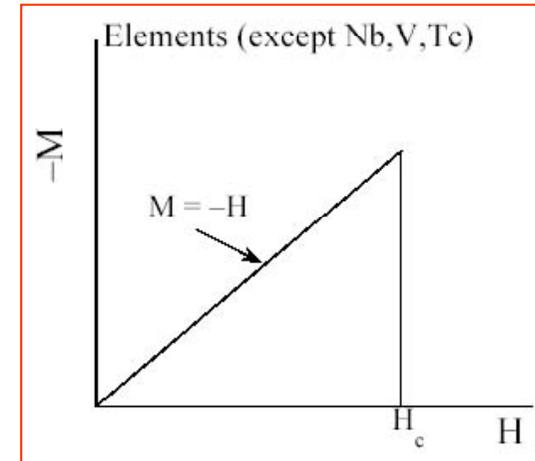
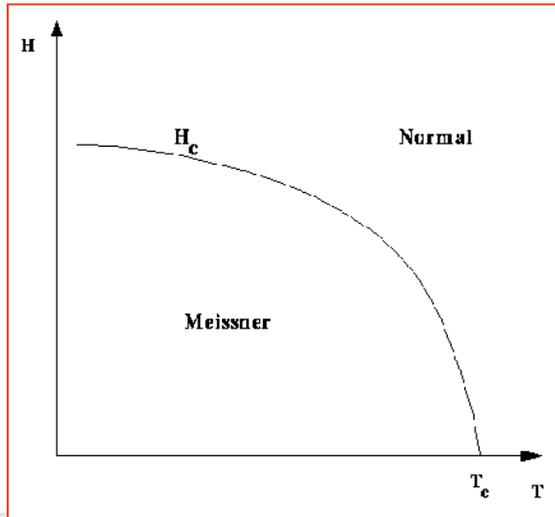


Tutti i composti metallici sono Tipo II  $\kappa = \frac{\lambda}{\xi} > 1/\sqrt{2}$

# TYPE I Superconductors



$\lambda$  = Lunghezza di penetrazione

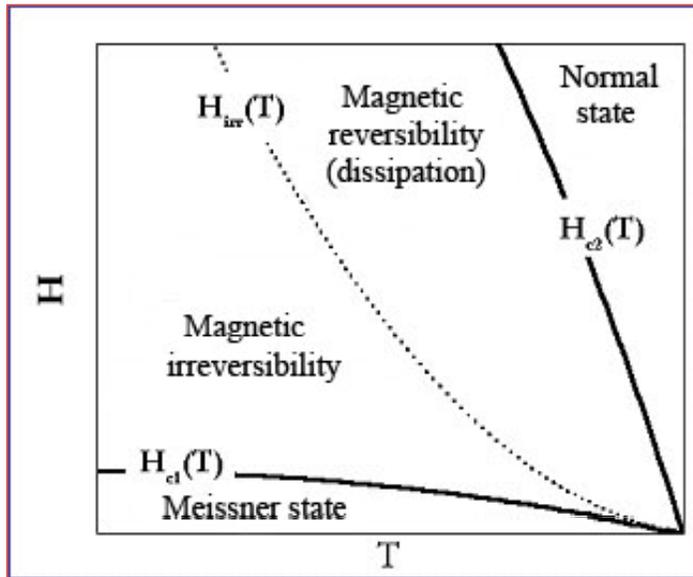


## Effetto Meissner-Ochsenfeld

$H_c$  campo magnetico critico termodinamico  $H_c(T) = H_{c0} \left[ 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right]$

$\epsilon_0$  - Energia di condensazione  $\epsilon_0 = \frac{H_{c0}^2}{2\mu_0}$

# TYPE II Superconductors



Ci sono due campi caratteristici (nessuno dei due coincide con  $H_c$ , campo critico termodinamico)

$$H < H_{c1} = \frac{\Phi_0}{4\pi\lambda} \kappa$$

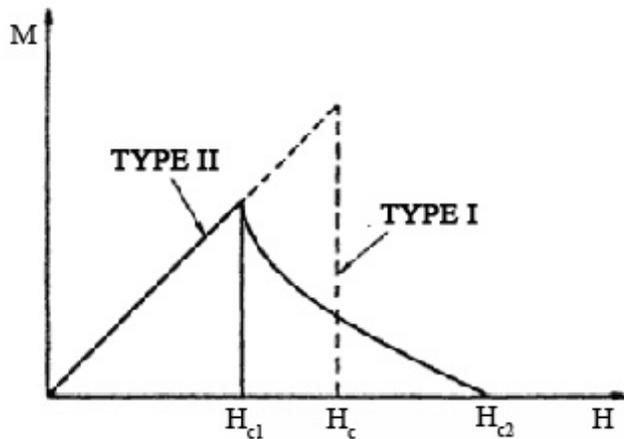
Stato Meissner-Ochsenfeld

$$H_{c1} < H < H_{c2}$$

Penetrazione parziale del campo magnetico

$$H > H_{c2} = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2}$$

Transizione allo stato normale



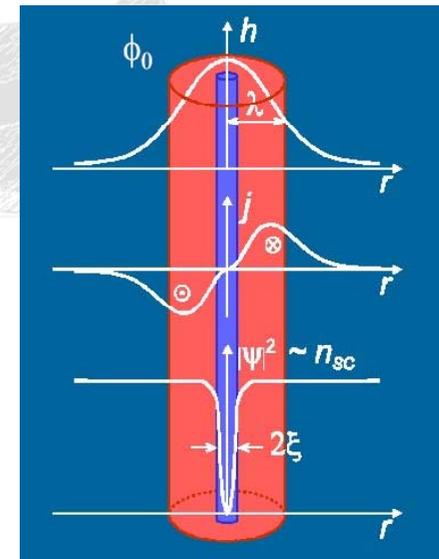
Stato misto

Flussone

$$\Phi_0 = 2 \cdot 10^{-7} \text{ G cm}^2$$

$$J_c \ll J_{dp}$$

Linea di irreversibilità  
Pinning



## Tipo I

Tutti gli elementi tranne Nb,Tc,V

$$H_c \approx 10 - 100 \text{ mT}$$

$$J_c \approx 10^{-4} J_c (\text{Tipo II})$$

Non sono utilizzabili per  
applicazioni di potenza

## Tipo II

Composti LTS e Nb + HTS

$$H_{c1} \approx 1 - 10 \text{ mT}$$

$$H_{c2} \approx 100 \text{ T}$$

$$J_c \approx 10^{10} - 10^{11} \text{ A m}^{-2}$$

Si possono impiegare per  
applicazioni che richiedono  
elevate correnti e possono  
operare ad alti campi ( $< H_{c2}$ )

# LA TEORIA BCS (1957)



La superconduttività negli elementi e nelle leghe metalliche è spiegata da una teoria ab-initio



John Bardeen

Leon Cooper

Robert Schrieffer

## 1957 BCS Theory (University of Illinois)



NOBEL PRIZE 1972

PHYSICAL REVIEW

VOLUME 108, NUMBER 5

DECEMBER 1, 1957

### Theory of Superconductivity\*

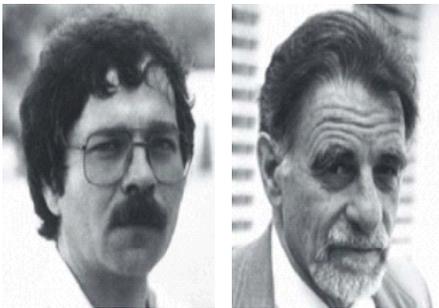
J. BARDEEN, L. N. COOPER,† AND J. R. SCHRIEFFER‡  
*Department of Physics, University of Illinois, Urbana, Illinois*  
(Received July 8, 1957)

A theory of superconductivity is presented, based on the fact that the interaction between electrons resulting from virtual one-to-one correspondence with those of the normal phase is obtained by specifying occupation of certain Bloch states and by

# HTS - High Temperature Superconductors



La teoria BCS prevede un limite superiore per i valori di  $T_c$  fissato a 30 K



G. Bednorz A. Müller

Z. Phys. B - Condensed Matter 64, 189-193 (1986)

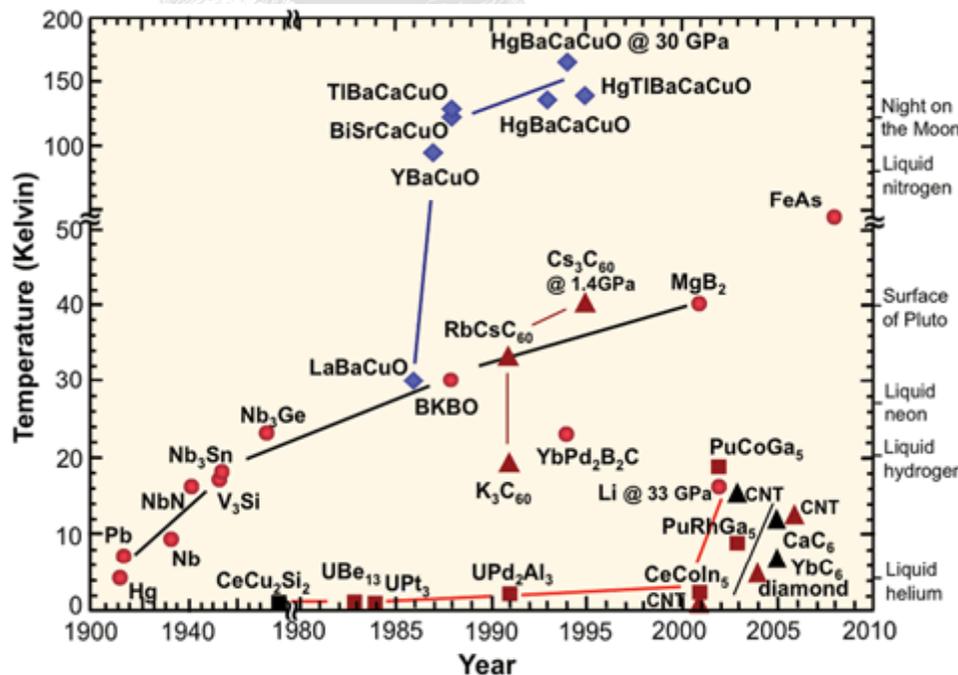
## Possible High $T_c$ Superconductivity in the Ba - La - Cu - O System

J.G. Bednorz and K.A. Müller  
IBM Zürich Research Laboratory, Rüschlikon, Switzerland



NOBEL PRIZE 1987

LaBaCuO:  $T_c \geq 35$  K



Nuova classe di materiali superconduttori (ancora senza una teoria che spieghi la superconduttività)

### CUPRATI



$T_c = 92$  K



$T_c = 110$  K - 95 K



(modified BCS Superconductor)

$T_c = 39$  K

La tecnologia a base di leghe del Nb è ormai consolidata e affidabile tanto da essere diventata commerciabile

Gli sforzi sono piuttosto diretti a trovare processi industriali che abbassino i prezzi di produzione e velocizzino i processi di fabbricazione

Parallelamente all'utilizzo di cavi superconduttori a bassa temperatura critica a base di leghe del Nb un grosso sforzo di ricerca e sviluppo è diretto verso lo studio dei superconduttori ad alta temperatura critica e alla possibilità di utilizzarli nella produzione di cavi e magneti.

Ma se la tecnologia del Nb è così consolidata, quali sono le ragioni per cui dovremmo usare i superconduttori ad alta temperatura critica?

### **SOSTITUZIONE DEGLI LTS**

Perché possiamo ottenere dei benefici nelle applicazioni rispetto ai materiali a bassa temperatura critica  
Ad es. la possibilità di non dover utilizzare liquidi criogenici per freddare i materiali ma potersi affidare a cryocooler

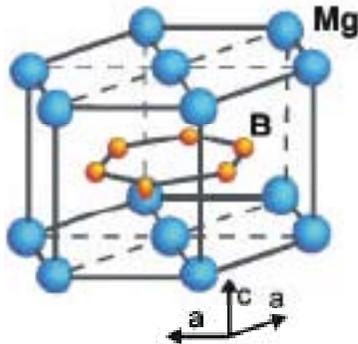
### **NUOVA TECNOLOGIA**

Perché grazie alle migliori prestazioni degli HTS nuove applicazioni che con gli LTS non sono possibili sono rese disponibili  
Ad es. magneti ad alto campo per NMR o per gli acceleratori

### **SOSTITUZIONE DEL RAME**

Perché i ridotti costi di raffreddamento possono far pensare alla sostituzione della tecnologia a base di rame con tecnologia a base di superconduttori ad alta temperatura critica  
Ad es. la sostituzione nelle linee elettriche del rame con cavi HTS

# MgB<sub>2</sub>



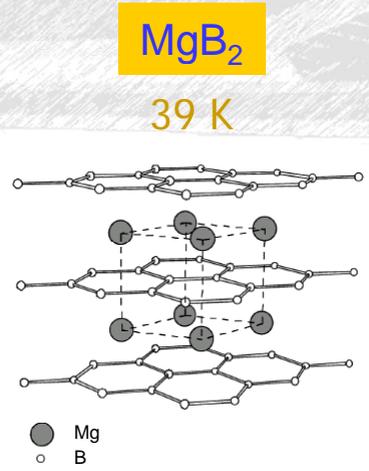
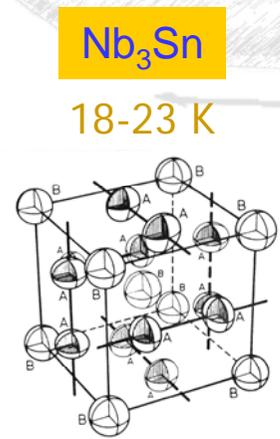
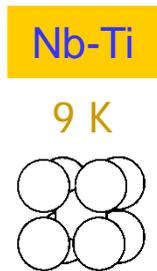
Struttura cristallina AlB<sub>2</sub>-type  
 $a = 3.08 \text{ \AA}$   $c = 3.51 \text{ \AA}$

Nome	T <sub>c</sub> (K)	$\lambda$ (nm)	$\xi$ (nm)	B <sub>c2</sub> (T)	$\kappa$	$\gamma$
MgB <sub>2</sub>	~39	140	6.5	>50 (film) ~19 (bulk)	~20	1.5

Scoperto nel 2001 da  
 J. Akimitsu (per caso?)

La sua scoperta ha causato molta eccitazione nell'ambiente scientifico per varie ragioni

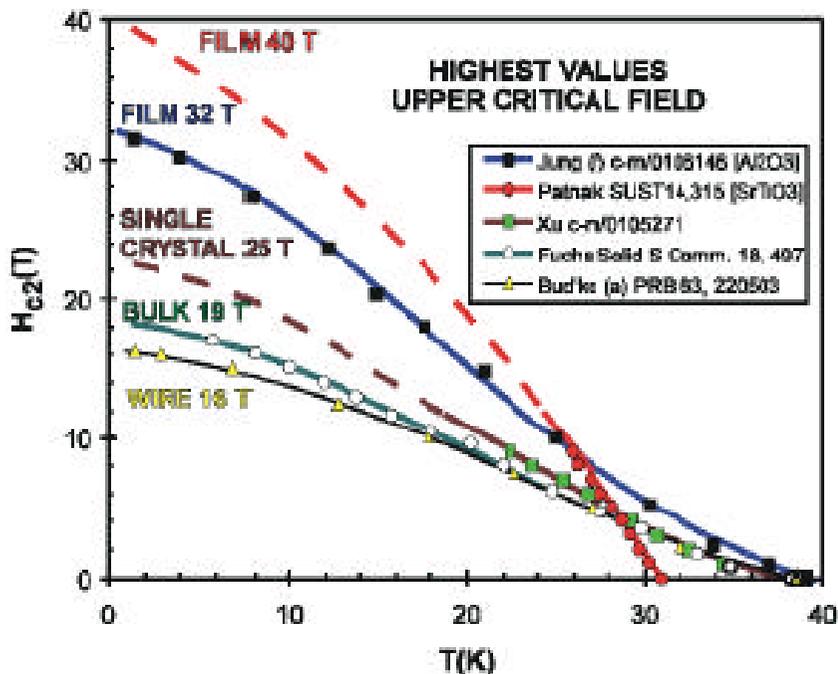
Con la T<sub>c</sub> aumenta anche la complessità dei composti



- Ha la temperatura critica più alta tra gli elementi e le leghe binarie superconduttrici

- Dal punto di vista teorico rappresenta un'anomalia poiché è un superconduttore BCS ma la sua T<sub>c</sub> è al limite. Inoltre presenta un doppio gap nello spettro di energie

Dal punto di vista delle applicazioni, dopo una prima eccitazione, si è capito che ci sono dei problemi



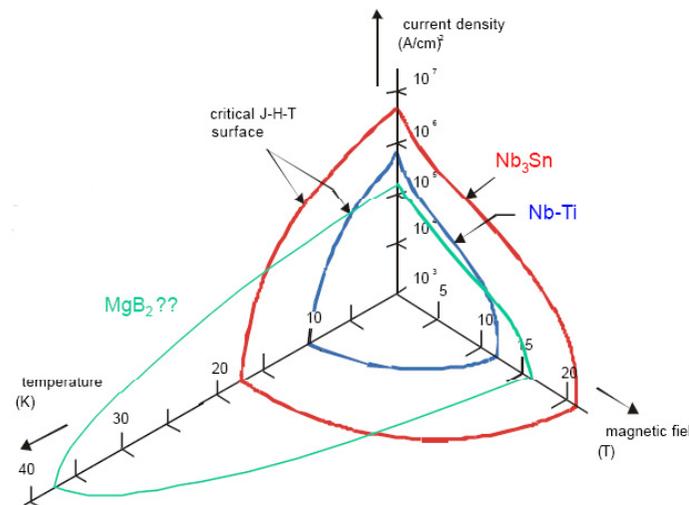
- I film di MgB<sub>2</sub> mostrano ottime proprietà magnetiche ma sono complessi da realizzare
- In forma bulk (fili) le proprietà magnetiche sono peggiori rispetto a quelle mostrate dai film

però  
è molto facile da fabbricare !

**APPLICAZIONI**

Il grosso vantaggio dell'MgB<sub>2</sub> deriva dalla maggiore temperatura operativa rispetto alle leghe del Nb

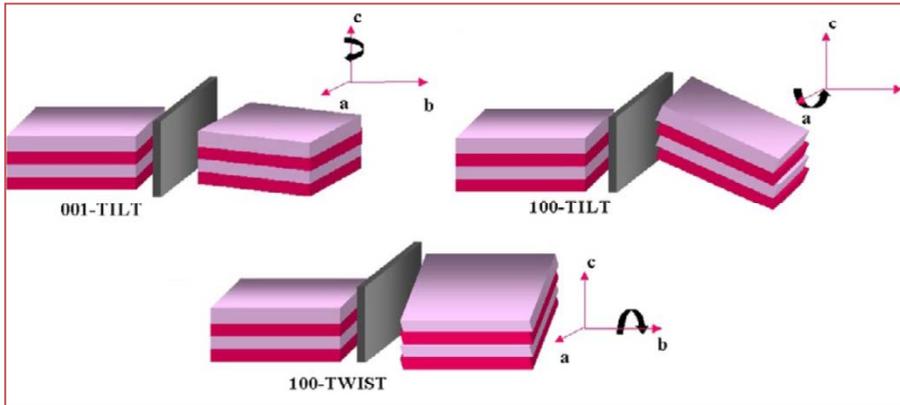
Type	T <sub>min</sub> (K)	Q <sub>s</sub> (W)	W <sub>t</sub> (W)	COP
G-M	4.2	0.5	3400	0.0001
Stirling	30	0.5	75	0.0060



# MgB<sub>2</sub> – perchè in forma bulk presenta proprietà peggiori



I materiali cresciuti mediante reazione da stato solido (ma non solo) sono caratterizzati da una struttura granulare



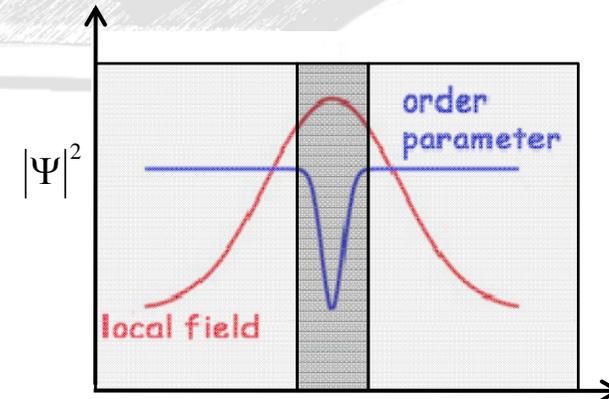
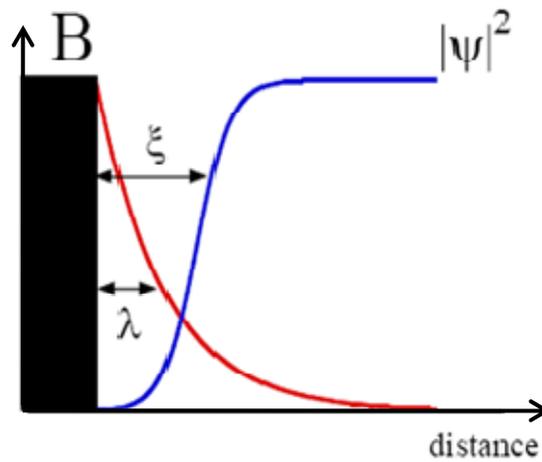
Se due grani contigui sono disallineati tra loro (in piano o fuori dal piano) la zona di coesione tra i grani (bordo grano) diventa un difetto dove la superconduttività svanisce



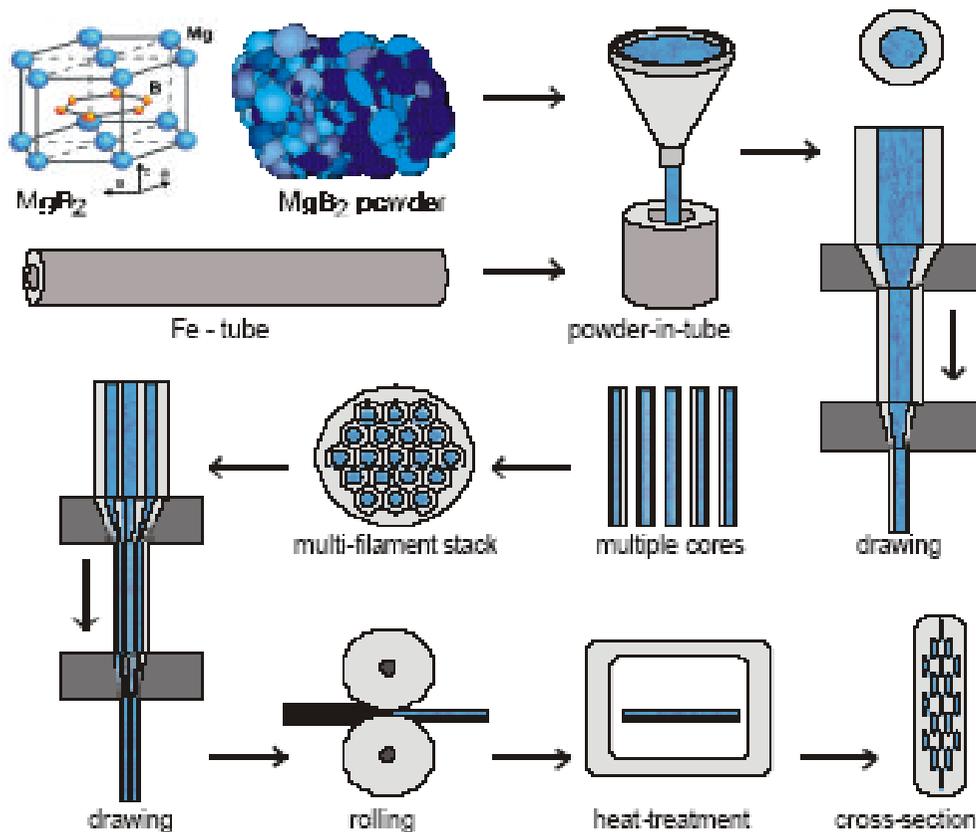
il bordo grano (weak link) limita la  $J_c$

La lunghezza di coerenza può essere interpretata come la minima distanza entro la quale il parametro d'ordine (densità di coppie, superconduttività) può annullarsi

Se la  $\xi$  (6.5 nm in MgB<sub>2</sub>) è maggiore delle dimensioni del difetto (estensione del bordo grano) il weak link è ridotto



La tecnica di fabbricazione dei cavi MgB<sub>2</sub> è detta PIT (Powder In Tube)



Consiste nel mettere il materiale di partenza (in polvere) in un tubi metallici

I tubi vengono sottoposti a processi di estrusione che ne riducono la sezione fino a farlo diventare filamenti

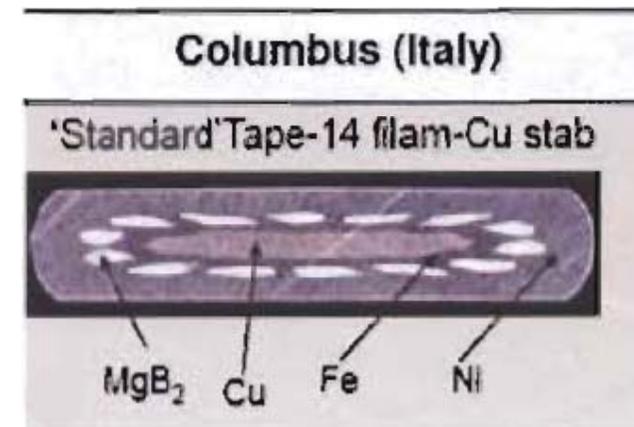
I filamenti vengono posti in una matrice metallica con l'aggiunta di rame per la stabilizzazione termica

La matrice multi-filamentare viene nuovamente estrusa fino a raggiungere le dimensioni desiderate e poi twistata per ridurre le perdite a.c. (ed eventualmente appiattita)

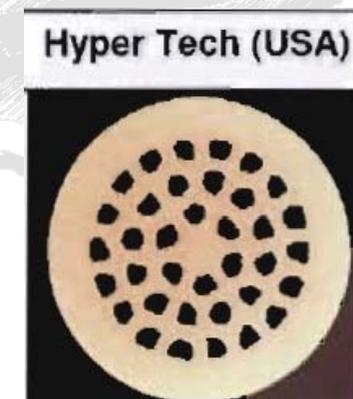
Il passo finale è un trattamento termico per la formazione della fase giusta del composto e il rilascio degli stress meccanici

**Ex Situ (Columbus – Italy)**

- ✓ la polvere di partenza è MgB<sub>2</sub> pre-reagito
- ✓ il trattamento termico è a 965 °C per 15' (necessario per ricristallizzare il materiale)
- ✓ i tubi sono di Nb o Fe in una matrice di Ni-Cu (Monel)
- ✓ 14 filamenti da 0.35 mm
- ✓ dimensioni finali del filo 3.6 x 0.65 mm
- ✓ **PRO**: alta omogeneità (ottime prestazioni a basso campo)
- ✓ **CONTRO**: alta temperatura di trattamento (maggiore rischi di reazione tra MgB<sub>2</sub> e layer metallici)

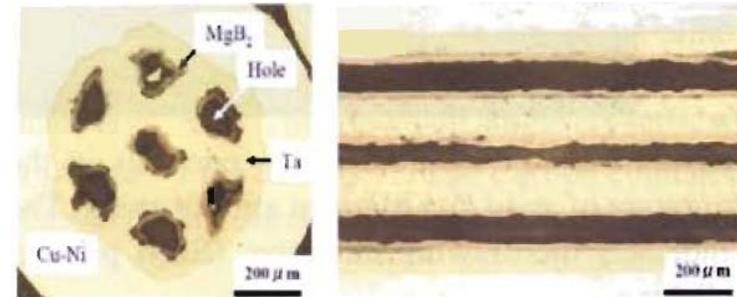
**In Situ (Hyper Tech – USA)**

- ✓ la polvere di partenza è composta da Mg e B (e eventuali droganti)
- ✓ il trattamento termico è a 700 °C per 20' (necessario per la formazione della fase)
- ✓ i tubi sono di Nb o Fe in una matrice di Ni-Cu (Monel)
- ✓ 7 o 19 filamenti da 0.1 mm
- ✓ diametro finale del filo 0.7-0.9 mm
- ✓ **PRO**: bassa temperatura di trattamento, facilità di drogaggio (C) (ottime prestazioni ad alto campo)
- ✓ **CONTRO**: il processo di formazione dell'MgB<sub>2</sub> porta ad una riduzione del volume del 25% (bassa densità di materiale)



## Internal Mg Diffusion (IMD- fase sperimentale)

- ✓ Il materiale di partenza è costituito da una barra di Mg e polvere di B
- ✓ Il trattamento termico è a 640 °C per 60' (necessario per innescare la diffusione del Mg ( $T_{fus} = 649$  °C) nel B ( $T_{fus} = 2300$  °C))
- ✓ **PRO**: bassa temperatura di trattamento, facilità di drogaggio (ottime prestazioni ad alto campo)
- ✓ **CONTRO**: il processo di formazione dell'MgB<sub>2</sub> porta ad una riduzione del volume del 25% (bassa densità di materiale)



Il processo di produzione dei fili in MgB<sub>2</sub> presenta alcune criticità...

purezza dei materiali di partenza (ex-situ)  
scelta dei materiali metallici della matrice  
(Fe e Ni buoni, Nb, Ta e Ti meglio)

...e qualche limite

bassa densità di MgB<sub>2</sub> (tra il 45 e il 70%) che limita la connessione tra i grani (e quindi la  $J_c$ )

comunque...

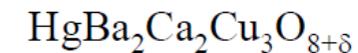
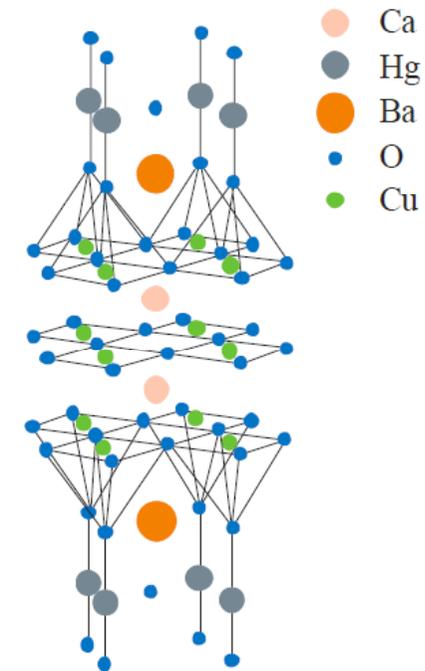
Cryo-free MRI magnet  
(18 Km MgB<sub>2</sub> wire)

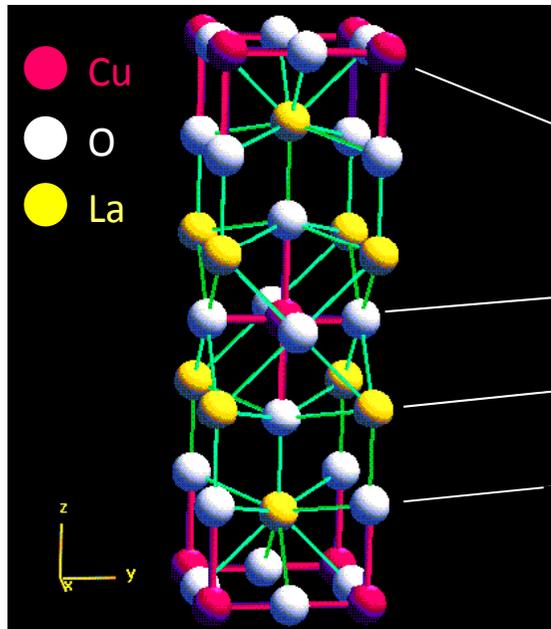


Mr Open The MRI 0.5T cryogenic free magnet

## Copper Oxide Superconductors

Hg-Family	Abbrev.	T <sub>c</sub>
HgBa <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>10+δ</sub>	Hg-1234	125 K
HgBa <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>8+δ</sub>	Hg-1223	134 K (164 K @ 30GPa) – Record holder
HgBa <sub>2</sub> CuO <sub>4+δ</sub>	Hg-1201	95 K
<b>Tl-Family</b>		
Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10+δ</sub>	Tl-2223	128 K
Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>6+δ</sub>	Tl-2212	118 K
Tl <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> CuO <sub>6+δ</sub>	Tl-2201	95 K (can be highly overdoped)
<b>TI-Family</b>		
TlBa <sub>2</sub> Ca <sub>3</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>11+δ</sub>	Tl-1234	112 K
TlBa <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>9+δ</sub>	Tl-1223	120 K
TlBa <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>7+δ</sub>	Tl-1212	103 K
<b>Bi-Family</b>		
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> Ca <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>10+δ</sub>	Bi-2223	110 K
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8+δ</sub>	Bi-2212	91 K (photoemission/tunneling –cleaves)
Bi <sub>2</sub> Sr <sub>2</sub> CaCu <sub>2</sub> O <sub>8+δ</sub>	Bi-2201	35 K
<b>Y-Family</b>		
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7+δ</sub>	Y-123	94 K (cleanest – most highly studied)
Y <sub>2</sub> BaCu <sub>4</sub> O <sub>7+δ</sub>	Y-124	82 K
<b>La-Family</b>		
La <sub>2-x</sub> Sr <sub>x</sub> CuO <sub>4+δ</sub>	LaSr-214	40 K (full doping range)
La <sub>2-x</sub> Ba <sub>x</sub> CuO <sub>4+δ</sub>	LaBa-214	30 K (1 <sup>st</sup> cuprate superconductor)
<b>Others</b>		
Ca <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> CuO <sub>2</sub>		110 K
Nd <sub>2-x</sub> Ce <sub>x</sub> CuO <sub>4+δ</sub>		30K

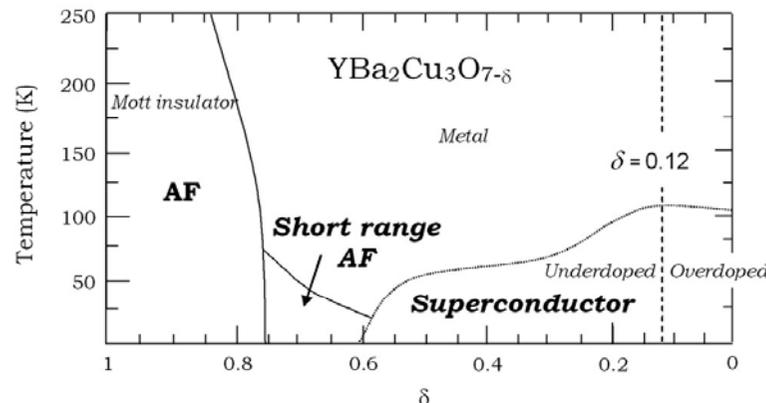




Presentano celle unitarie molto complicate, strutturate a layer. Ognuno dei layer ha una sua funzione nello stabilire le proprietà superconduttive. In particolare

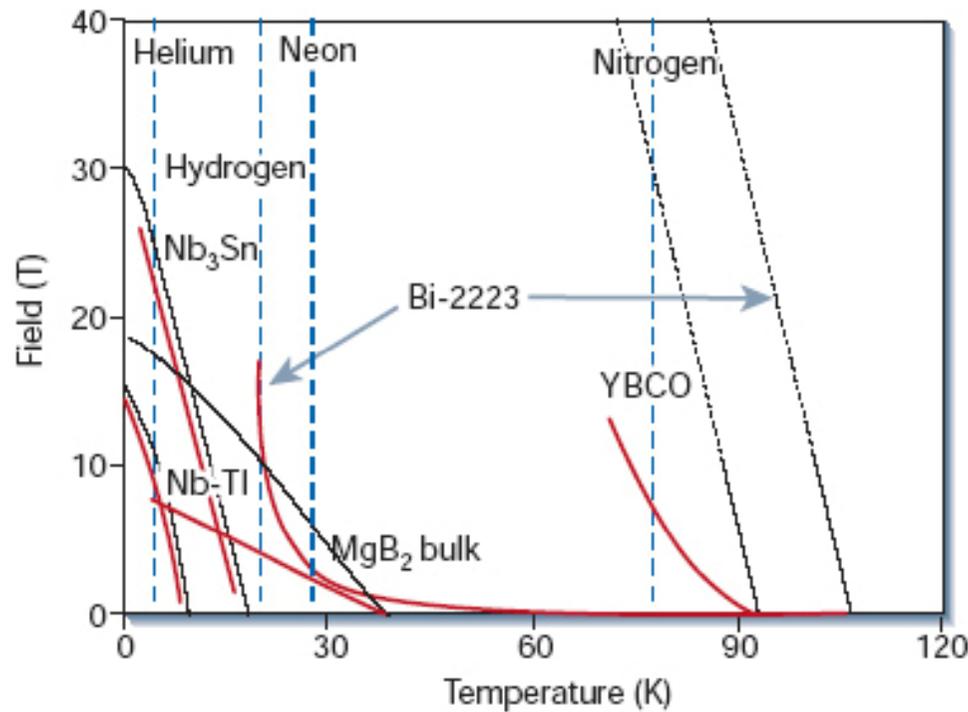
- catene Cu-O: funzionano da riserve di portatori di carica
- piani Cu-O<sub>2</sub>: sono i piani dove risiede la superconduttività
- ossigeni apicali: regolano lo scambio di portatori tra piani e catene
- layer isolanti: regolano la valenza del rame nei piani Cu-O

Questa struttura determina una forte anisotropia sia delle proprietà microscopiche ( $\lambda_c \neq \lambda_{ab}, \xi_c \neq \xi_{ab}$ ) che di quelle macroscopiche ( $J_c, H_c$ )



Importanza fondamentale della stechiometria dell'ossigeno e degli elementi coinvolti nello scambio dei portatori

Tutti i cuprati sono superconduttori fortemente di Tipo II, con campi critici elevati (>100 T) e lunghezze di coerenza piccolissime (<2 nm)



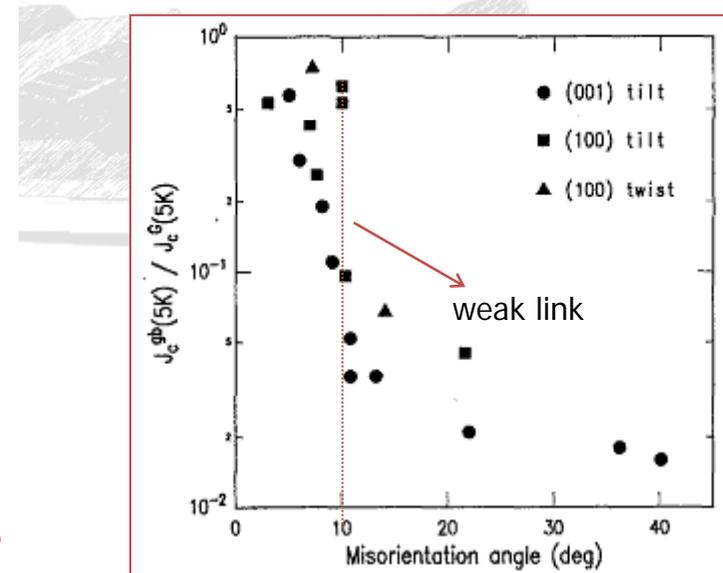
Sono tutti materiali ceramici, quindi duri, fragili e poco resistenti alle trazioni ma soprattutto alla curvatura

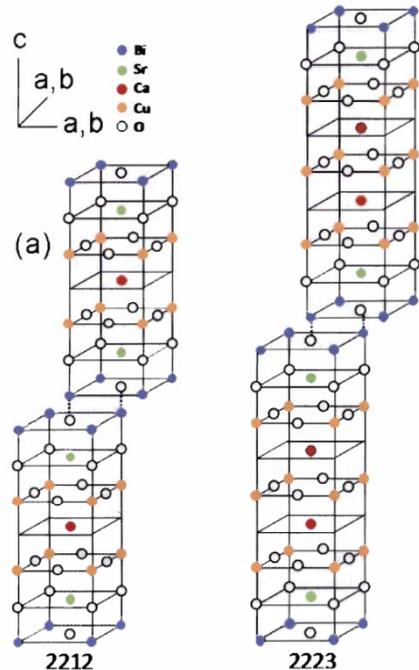


**E' possibile fabbricare fili HTS per applicazioni?**

Linea di irreversibilità come parametro fondamentale per le applicazioni  
 Bi-2223 -> s.f @ 77K, in f. <50 K  
 Bi-2212 -> <20 K  
 YBCO -> 77 K

Difficoltà di pinning e importanza dell'orientazione e della tessitura dei materiali





Nome	$T_c(K)$	$\lambda(nm)$	$\xi(nm)$	$B_{c2}(T)$	$\kappa$	$\gamma$
Bi-2223	~110	150	1.5	>150	>100	50/100
Bi-2212	~95	-	-	>100	-	40/60

Scoperto alle 17:00 del 24 Dicembre 1987 (a dimostrazione che i ricercatori non possono avere una famiglia) da H. Maeda dell'università di Tsukuba

Molte fasi possibili nella famiglia  $Bi_2Sr_2Ca_{n-1}Cu_nO_{2n+4}$ ,  $n=0, 1, 2, 3, \dots$

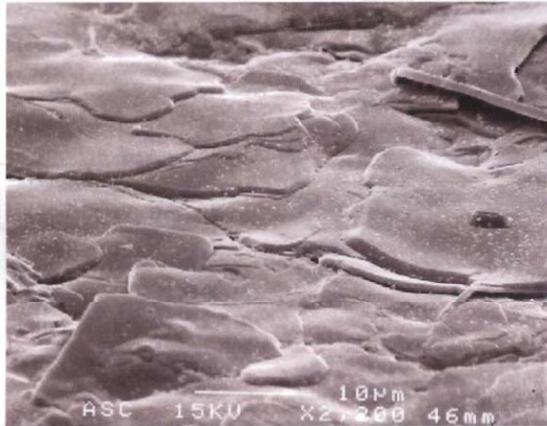
Nel 1989 è stato realizzato il primo filo con la fase 2212 (Heine)  
 Oggi i cavi a base di 2223 sono detti: **1G HTS conductors**

Come è possibile realizzare fili di BSCCO?

Nel BSCCO è sufficiente una buona orientazione lungo l'asse  $c$  per avere buoni valori di  $J_c$

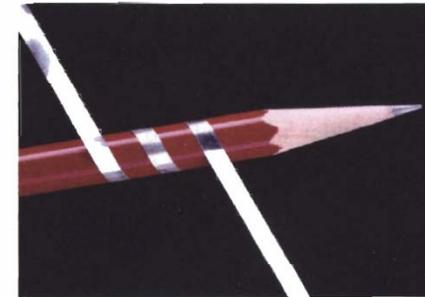
La tessitura lungo l'asse  $c$  è promossa dall'anisotropia della cella e da trattamenti meccanici

Il BSCCO ha una crescita lamellare che favorisce le proprietà meccaniche



Struttura lamellare del BSCCO

Flessibilità dei cavi tape-shaped



Come per l'MgB2 (e le leghe del Nb) i cavi sono

- ottenuti mediante tecnica PIT
- multifilamentari (single stack o multiple stacks)
- di forma appiattita (per il 2223) o anche tonda (solo per il 2212)



Sia le barriere di diffusione che la matrice metallica sono in Ag

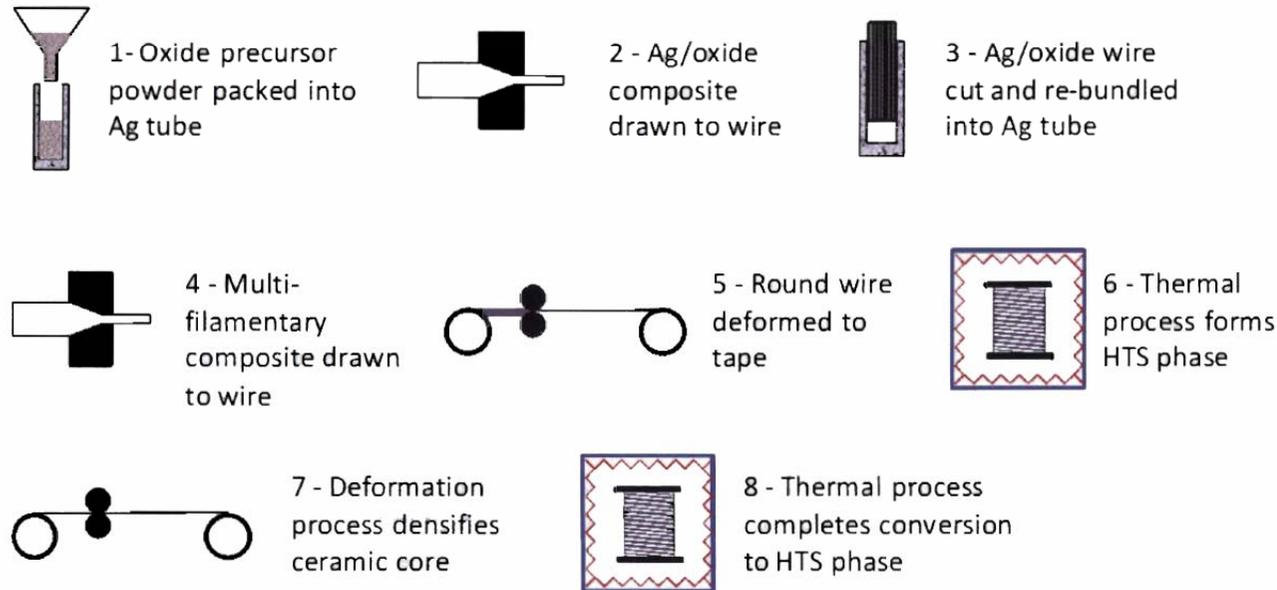
Unico materiale che esibisce:

- compatibilità chimica con BSCCO
- permeabilità all'ossigeno

il 60% del materiale in un cavo di BSCCO è Ag!! → **COSTO ELEVATO!** (200 €/kAm)

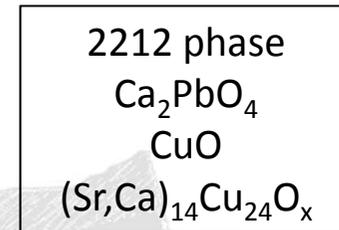
il 40% del materiale in un cavo di BSCCO è HTS → **OTTIME  $J_E$  ( $I_C$ /sezione totale)**

PROCESSO OPIT (Oxides Powder In Tube)



**Polveri**

La fase 2223 (connessa) non si forma mediante sinterizzazione o fusione



Particolarmente importante è la purezza delle polveri e l'assenza di contaminazioni (organiche)  
 Il Pb viene aggiunto per stabilizzare la fase 2232

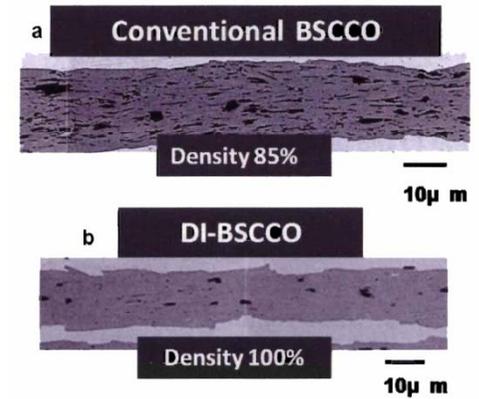
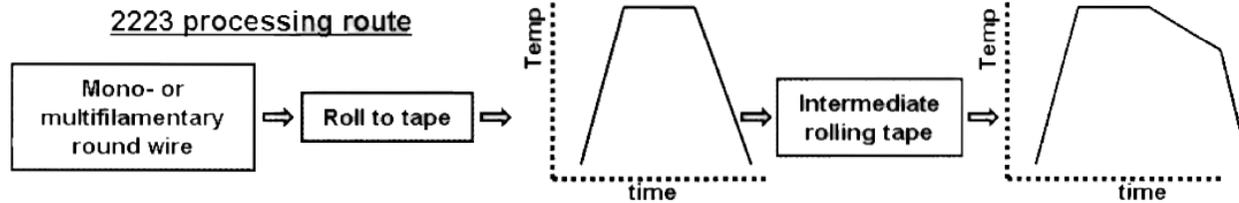
**Processo di deformazione (step 5)**



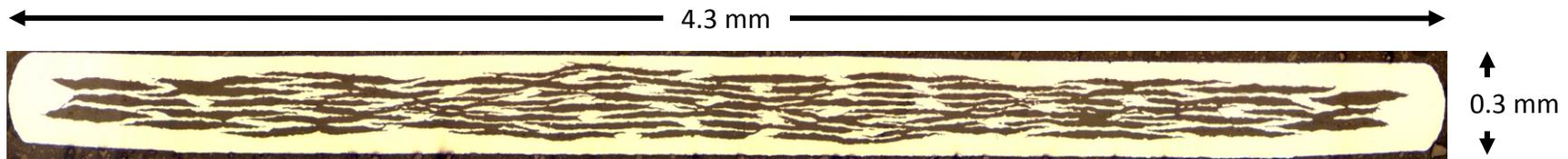
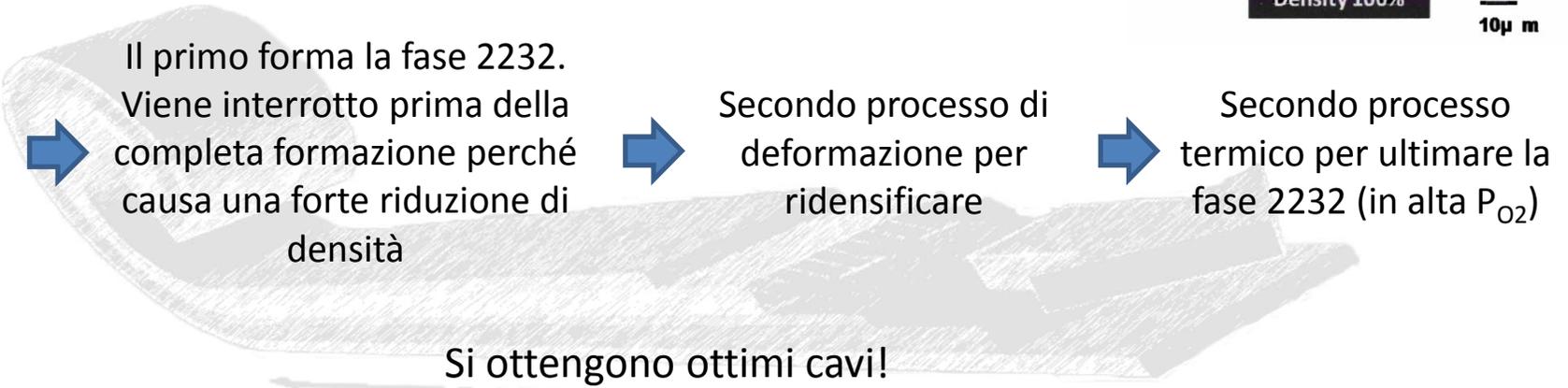
Sfrutta la struttura a "lamelle" della fase 2212 e la loro capacità di orientarsi lungo l'asse c se sottoposte a compressione



E' in questa fase che si sviluppa la tessitura del filo di BSCCO

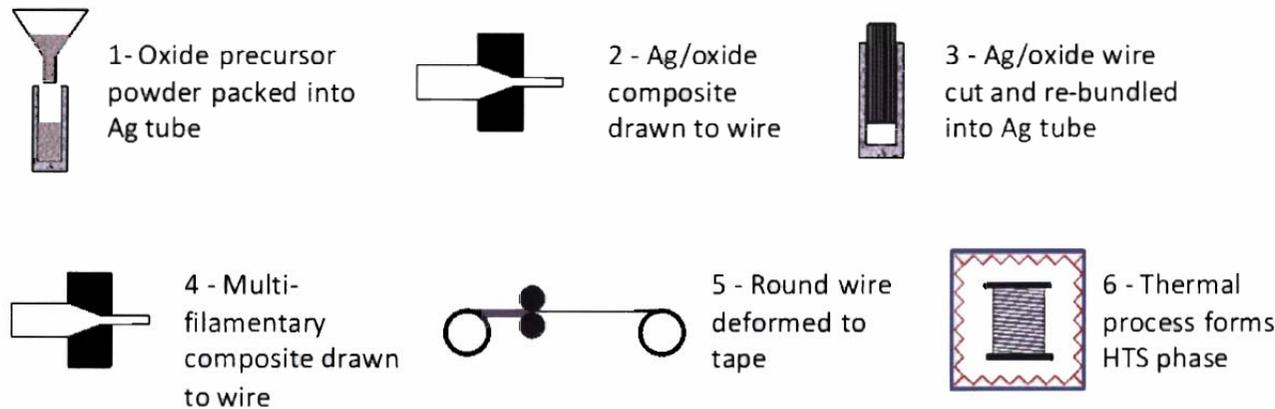


**Processi termici**



Bi-2223 (AMSC)

$I_c > 300 \text{ A @ } 77\text{K s.f.}$



**Polveri**

La fase 2212 (connessa) si riesce a formare mediante fusione



2212 phase

**Processo di deformazione (step 5)**



Non serve per sviluppare la tessitura. Può essere eliminato



Possibilità di ottenere **ROUND WIRES!**



La tessitura si sviluppa grazie alla forte anisotropia della cella unitaria del BSCCO



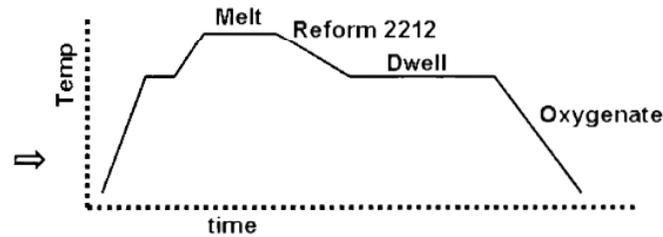
La crescita lungo l'asse  $(a, b)$  è ordini di grandezza più veloce rispetto a quella lungo l'asse  $c$



Crescita lamellare con ottima tessitura lungo l'asse  $c$

2212 processing route

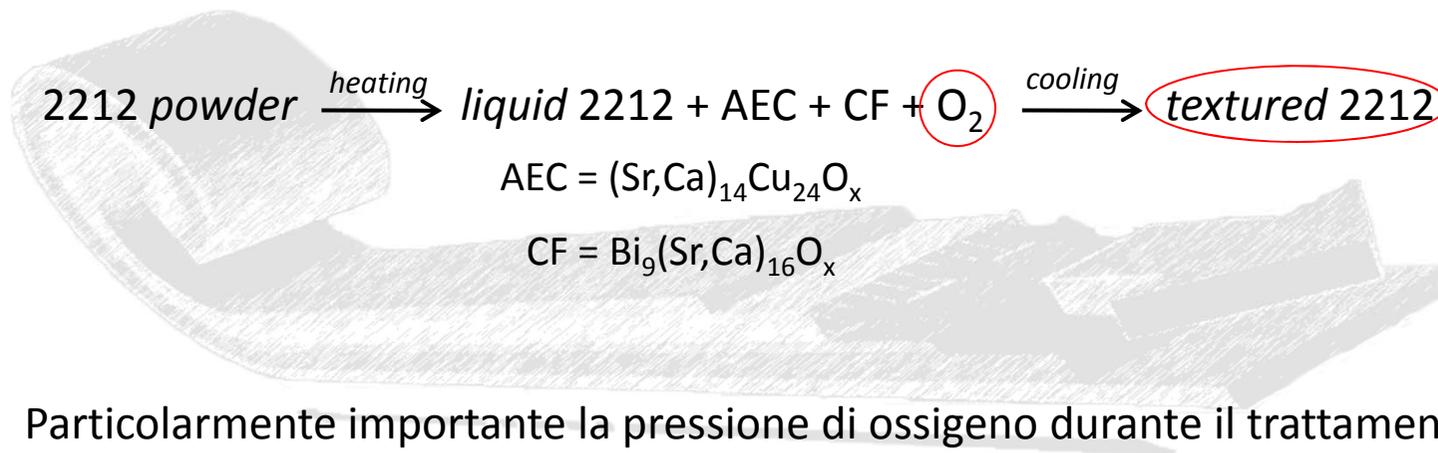
Mono- or  
multifilamentary  
round wire or tape



**Processo termico**



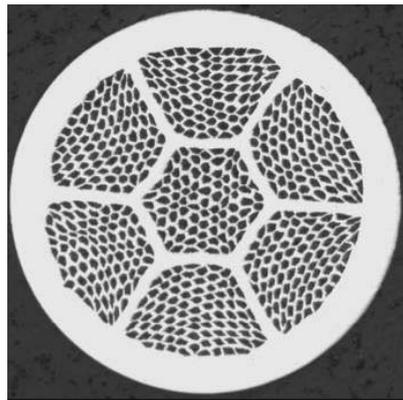
causa la fusione e la ri-solidificazione controllata della fase 2212 secondo la reazione



Particolarmente importante la pressione di ossigeno durante il trattamento  
Fondamentale il ruolo dell'argento

La presenza di fasi spurie (AEC, CF, fase 2201) è inevitabile  
ma può essere controllata e limitata

Il Bi-2212 è molto importante per la possibilità di utilizzare il “wind and react” e la possibilità di ottenere **round wires**

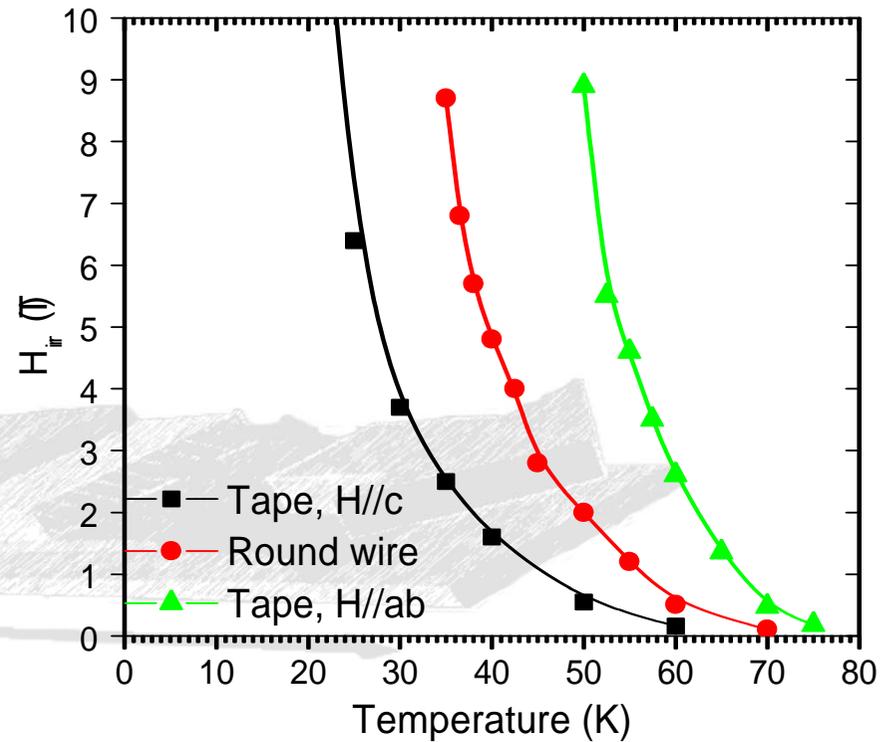
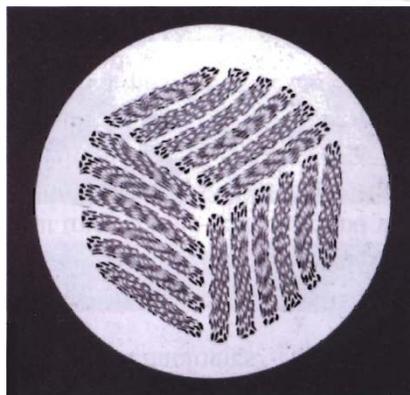


Bi-2212 (OST)

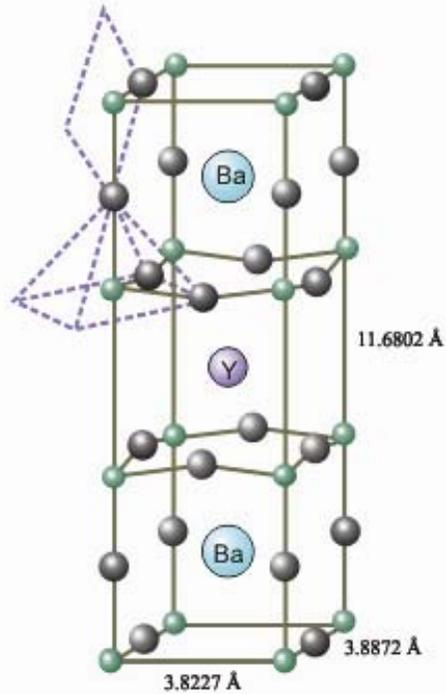
Perchè il ROUND è così importante?



Elimina l'anisotropia



L'alternativa è il round wire con restacked tapes



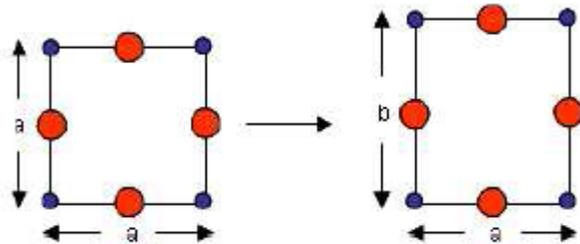
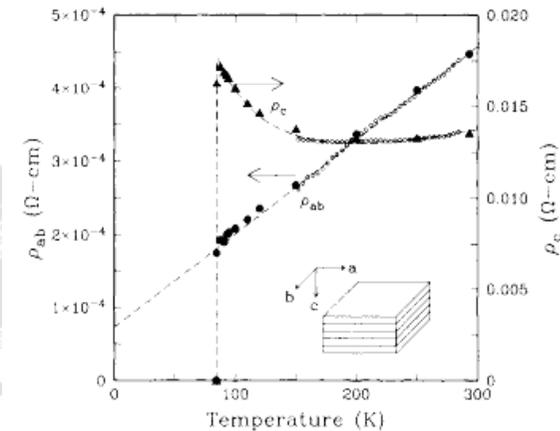
Nome	$T_c$ (K)	$\lambda$ (nm)	$\xi$ (nm)	$B_{c2}$ (T)	$\kappa$	$\gamma$
YBCO	~92	140/600	1.2/0.2	>100	~120	5÷7

Scoperto da Wu all'università dell'Alabama nel 1987

E' stato il primo superconduttore con temperatura critica sopra i 77 K ad essere stato scoperto

E' caratterizzato da una cella più semplice di quella del BSCCO con 2 piani  $\text{CuO}_2$

Ha anche un'anisotropia minore del BSCCO

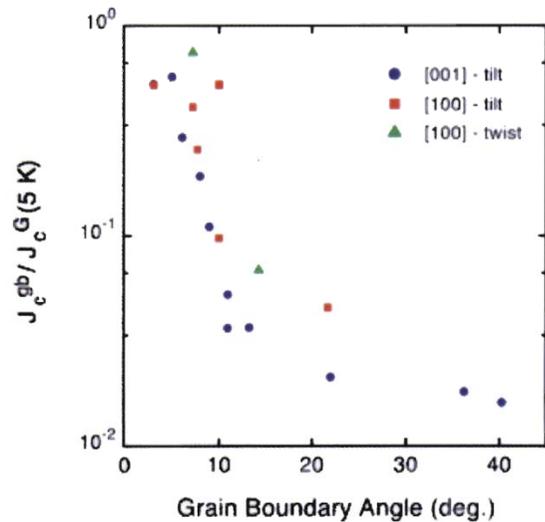


Nella fase superconduttiva la cella unitaria ha una leggera distorsione basale ortorombica che porta uno dei due assi di base ad essere più grande dell'altro

E' possibile produrre fili di YBCO? **NO**

Qualsiasi processo da stato solido (sinterizzazione, fusione, etc) non produce YBCO con grani ben connessi → basse  $J_c$

Nell'YBCO la disorientazione tra i grani ha un effetto enorme sulle proprietà di trasporto

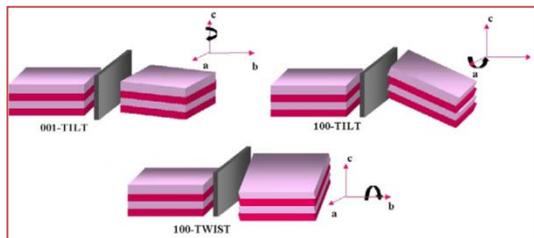


Questo effetto non dipende dalla tipologia di bordo grano

Non basta a tessitura lungo l'asse c come per il BSCCO

L'YBCO deve essere "bi-axially textured"

Come ottenere la tessitura biassiale?



Mechanically? **NO**

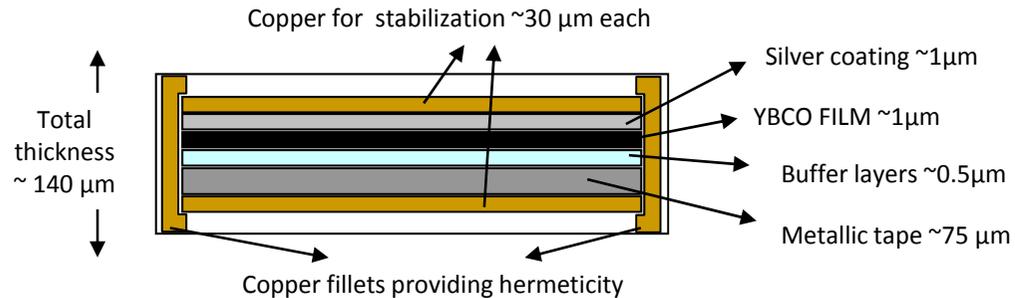
Crescendo single? **NO**

**Idea**  
(Ijima)



Crescere epitassialmente l'YBCO in forma di FILM su un template già biassialmente tessiturato

2G HTS conductors  
**COATED CONDUCTOR**



**Nastro metallico**



**Buffer layers**



**YBCO**



**Strati metallici stabilizzatori**  
(Cu, Ag)

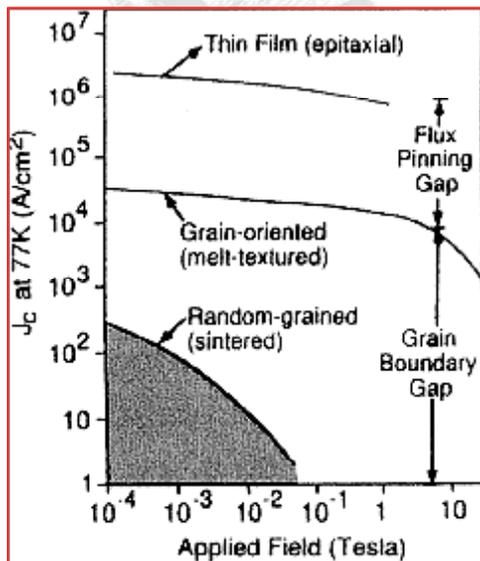
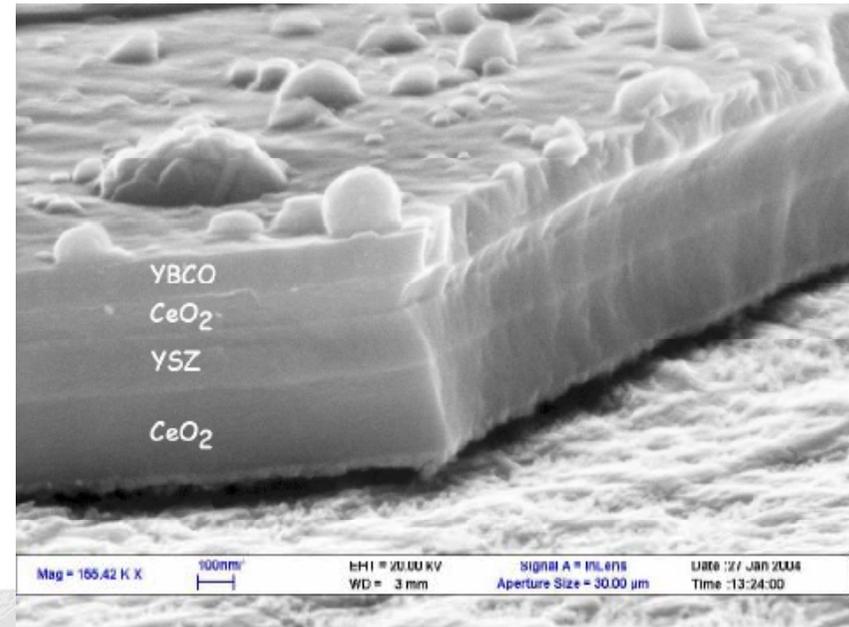
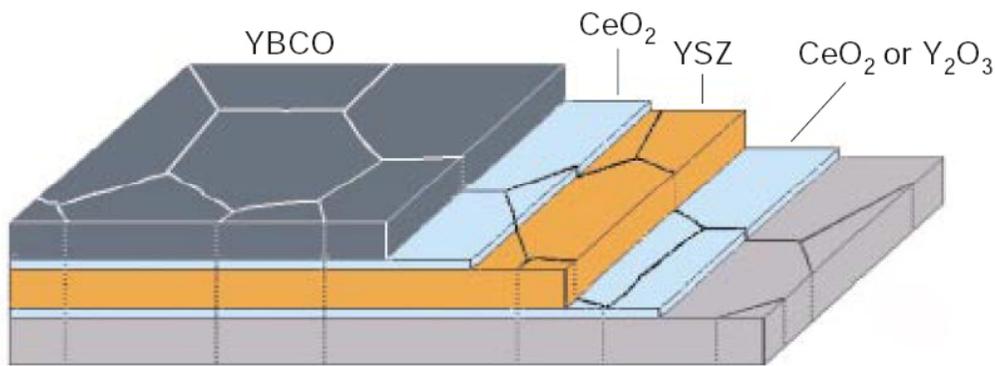
- deve conferire al conduttore flessibilità
- non deve essere magnetico

- deve essere biassialmente tessiturato
- deve favorire la crescita epitassiale dell'YBCO
- deve agire come barriera alla diffusione del metallo dal substrato
- deve essere chimicamente compatibile con l'YBCO

- devono fornire un percorso alternativo alla corrente in caso di quench (shunt elettrico)
- devono dissipare il calore in caso di quench (shunt termico)

# YBCO (123)

NiW - CeO<sub>2</sub> - YSZ - CeO<sub>2</sub> - YBCO



La crescita dell'YBCO come film ha anche un altro effetto positivo

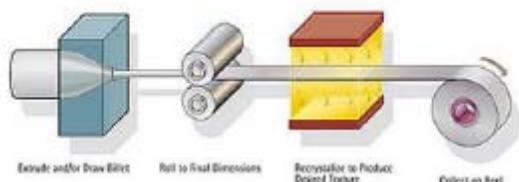
La corta lunghezza di coerenza permette ai difetti intrinseci dei film di funzionare come centri di pinning: dislocazioni, bordi grano a basso angolo, stechiometria locale scorretta, ...

$$J_c \sim 4 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2 \text{ a } 77 \text{ K}$$

Cioè all'azoto liquido correnti più alte anche del Nb<sub>3</sub>Sn a 4.2 K

## Come si tessitura biassialmente il template?

Tecnica RABiTS (Rolling Assisted Bi-Axially Textured Substrate)



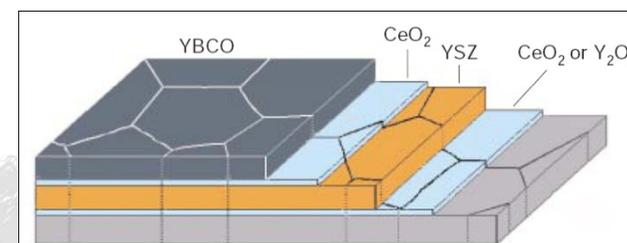
Substrate Production

Il substrato viene preparato con processi meccanici (laminatura) e termici (ricottura) in modo da avere una superficie molto liscia, pulita ma soprattutto una tessitura biassiale molto buona

La tessitura viene trasferita all'YBCO, tramite i buffer layer, mediante crescite epitassiali

In questo caso la scelta del substrato deve tenere conto anche della sua struttura cristallina, che deve essere cubica

Quale materiale può andare bene?



Il nichel è un buon candidato: costa poco, ha struttura cubica ed è flessibile ma non troppo

Purtroppo però la sua tessitura non è stabile sopra i 600 °C, e soprattutto è un materiale ferromagnetico con temperatura di Curie di circa 627 K

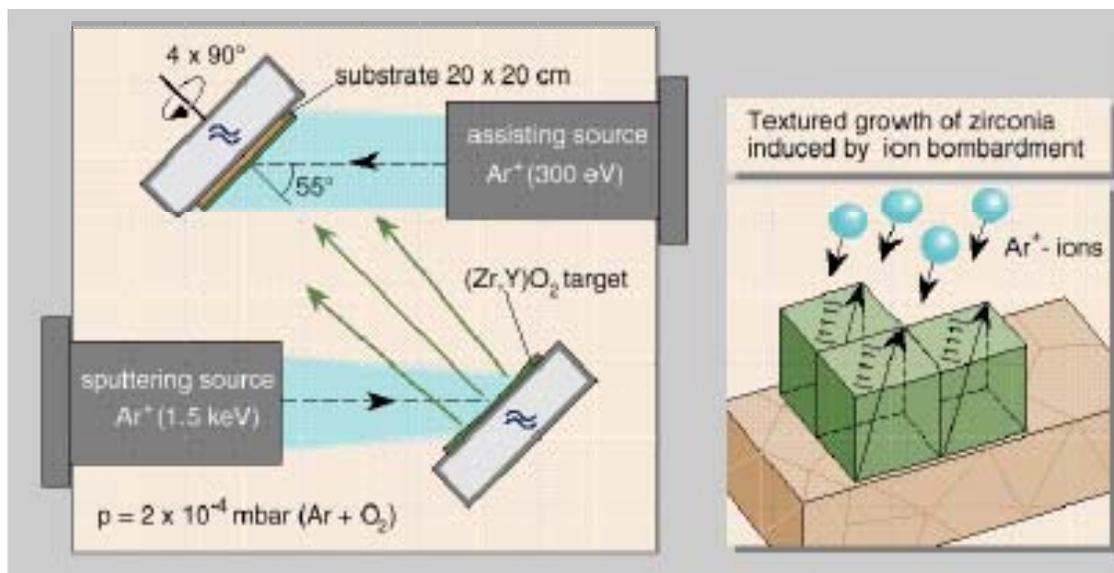
Le leghe del Ni con una percentuale dal 5 al 13% di V, W o Mo pur mantenendo le caratteristiche positive del nichel hanno una temperatura di Curie sotto i 77K e sono stabili ad alte temperature

**SUBSTRATO TROVATO!** Ad es. NiW<sub>5%</sub>

## Tecnica IBAD (Ion Beam Assisted Deposition)

Nella tecnica IBAD il substrato metallico è policristallino (non tessiturato) - Hastelloy (lega di Ni)

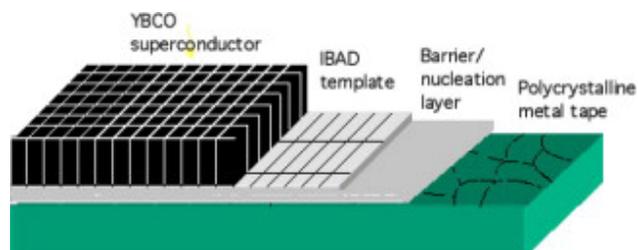
La tessitura viene indotta artificialmente su uno dei buffer layer e da li riprodotta fino all'YBCO mediante crescite epitassiali



Lo si fa mediante 2 sorgenti sputtering :

- la prima incide sul target di materiale da depositare
- la seconda è diretta sul materiale depositato secondo un angolo preciso.

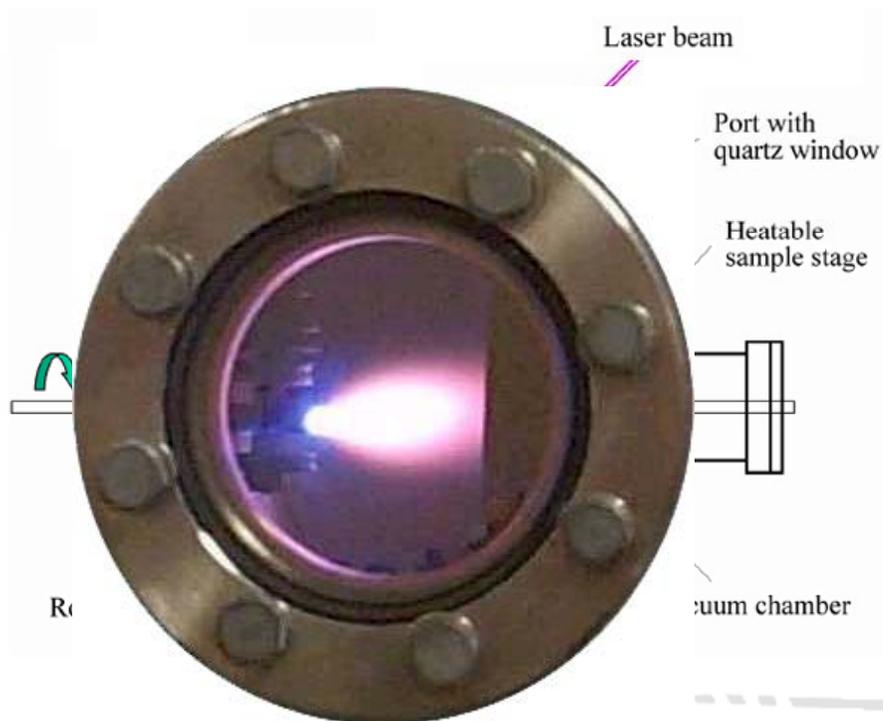
In questo modo si ottiene uno sputtering selettivo del materiale depositato che induce una crescita tessiturata



Tipicamente i layer depositati IBAD sono YSZ e MgO

Tutti gli altri layer prima e dopo l'IBAD sono depositati con le tecniche standard per i fil sottili (PLD, sputtering, e-beam, CVD etc ...)

## PLD (Pulsed Laser Deposition)



La PLD sfrutta un raggio laser che incide su un target di materiale stechiometrico (polveri sinterizzate) e lo riscalda localmente. Si forma una nuvola di evaporazione detta piuma che condensa sul substrato posto di fronte e forma il film.

I principali meriti di questa tecnica sono:

- è una tecnica che permette rate di evaporazioni molto alte
- è una tecnica che trasferisce la stechiometria del target sul film mediante evaporazione a clusters
- ci sono tanti parametri da poter cambiare per ottimizzare le condizioni di crescita

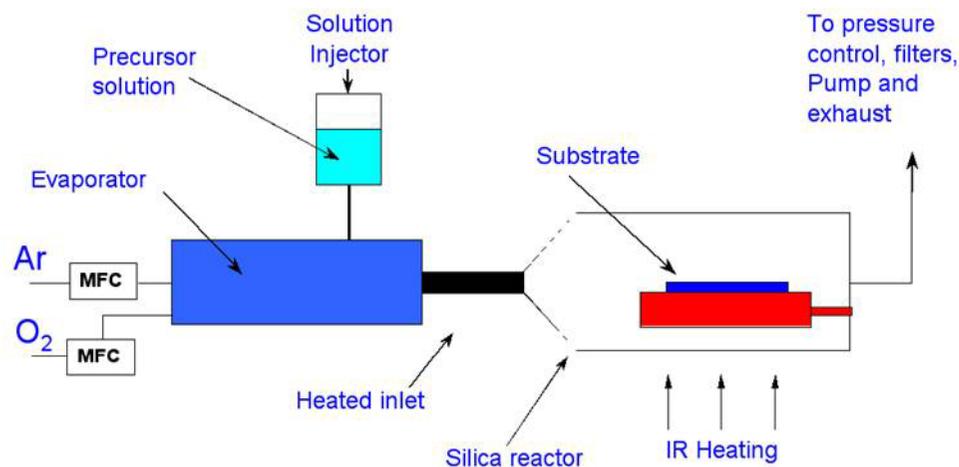
Il laser emette negli ultravioletti: eccimeri XeCl ( $\lambda \sim 308$  nm) o KrF ( $\lambda \sim 248$  nm) o Nd:YAG ( $\lambda \sim 266$  nm)  
 La lunghezza d'onda così corta assicura il riscaldamento localmente del materiale fino a 2000 °C

Al di sopra di un valore di soglia della potenza dell'impulso, il riscaldamento provoca l'evaporazione di macromolecole (cluster) stechiometriche di target (ablazione)



## MOCVD (Metal-Organic Chemical Vapor Deposition)

Tecnica ibrida chimico-fisica molto complessa ma affidabile



Il precursore organico del composto che si vuole depositare viene portato nella camera di reazione da un flusso lamellare di gas

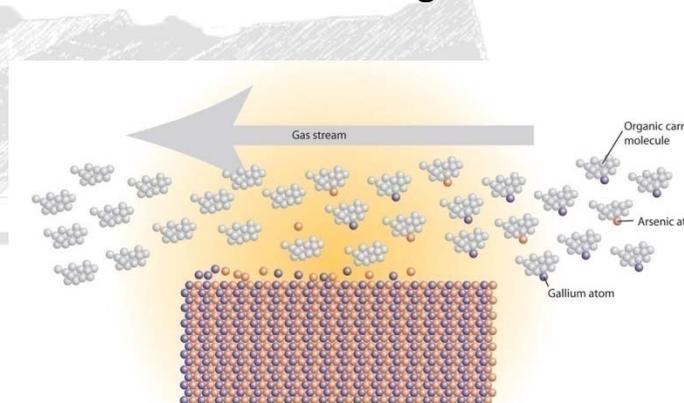
L'energia termica del substrato è sufficiente a decomporre il precursore causando la deposizione del materiale e l'evaporazione del solvente organico

Per l'YBCO il precursore è un liquido unico contenente

M(Tetramethyl HeptaDionate)

con M=Y, Ba, Cu

e il gas che trasporta il precursore è un inerte

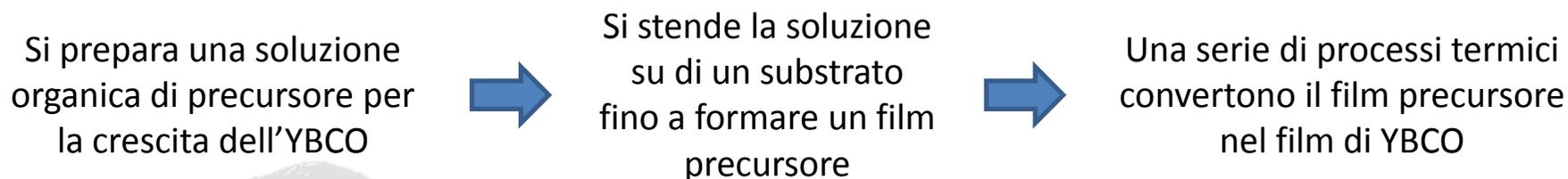


Attualmente i migliori coated conductor in commercio sono prodotti con la MOCVD



MOD (Metal-Organic Decomposition)

E' un metodo potenzialmente molto più semplice e economico degli altri

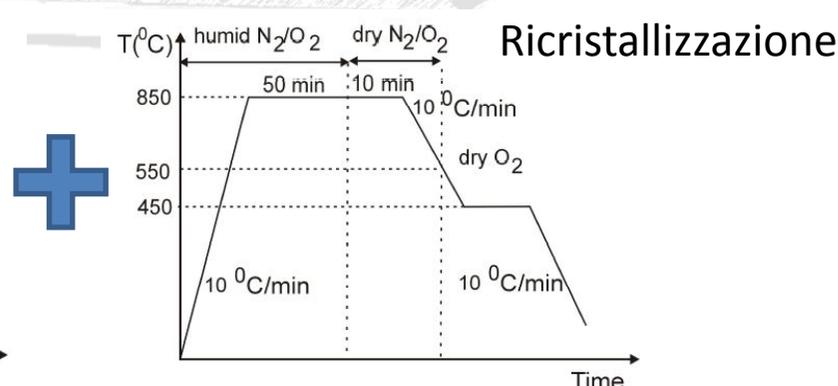
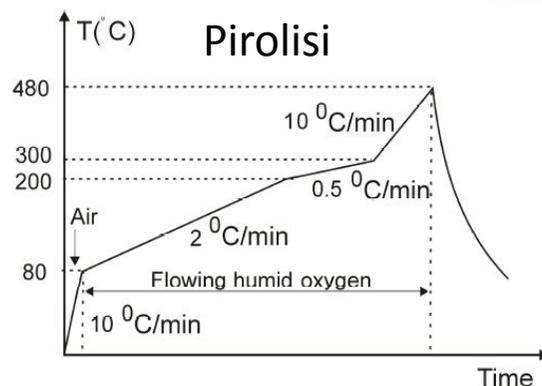


La tecnica standard (TFA-MOD) utilizza  $(CF_3-COO)_2Cu$   $(CF_3-COO)_3Y$   $(CF_3-COO)_2Ba$  dispersi in metanolo, acido trifluoroacetico



Oggi si tende a evitare l'uso intensivo del fluoro per ragioni di sicurezza, ambientali ma anche di processo

Trattamenti termici



Ormai i coated conductors conductor sono una realtà commerciale, ma ci sono ancora problemi da risolvere

I processi di crescita sono molto costosi. Essi comprendono complessi metodi di deposizione chimico-fisici

		BSCCO	YBCO
Geometry	$w \times t$	$4 \times 0.25 \text{ mm}^2$	$10 \times 0.1 \text{ mm}^2$
Cross Section		$1 \text{ mm}^2$	$1 \text{ mm}^2$
Critical Current Density	$J_c(77K)$	$3 \times 10^4 \text{ A/cm}^2$	$10^6 \text{ A/cm}^2$
HTS Filling Factor	$\lambda$	33 %	1 %
			1 $\mu\text{m}$ YBCO layer
	$\Downarrow$	$\Downarrow$	$\Downarrow$
Critical Current	$I_c(77K)$	100 A	100 A
Engineering Current Density	$J_e(77K)$	100 A/mm <sup>2</sup>	100 A/mm <sup>2</sup>
Current-per-width	$I_c/w$	250 A/cm	100 A/cm

Nei coated conductors l'YBCO rappresenta solo l'1% di tutto il materiale usato. Ciò vuol dire che pur avendo un trasporto 2 ordini di grandezza superiore al BSCCO, ha una densità ingegneristica paragonabile

**COSTO ELEVATO!** (300 €/kAm)

I nastri di YBCO sono di una geometria pessima per quanto riguarda le perdite A.C. Non c'è possibilità di fare nastri multifilamentari o il twisting

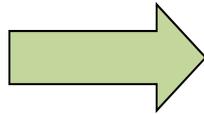
I nastri di YBCO presentano alcune problematiche che riguardano le proprietà meccaniche

Ciò nonostante... il **COATED CONDUCTOR** è il futuro perché i margini di miglioramento sono ancora ampi

# Artificial Pinning Centers (APC)



For HTS  
 $J_c \sim 0.1 \div 0.01 J_{dp}$



potential for HTS  
performance improving



**Increase Flux  
Pinning efficiency**



## Introduction of Artificial Pinning Centers

(in a controlled manner)

Neutron or heavy ion irradiation

R.B. van Dover et al. *Nature* **342**, 55 (1989)  
L. Civale et al. *Phys. Rev. Lett.* **67**, 648 (1991)

Quasi-multilayer

Haugan et al. *Nature* **430**, 867 (2004)

Surface decoration

Crisan et al. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 4547 (2001)

YBCO-Second phase  
composite targets

J. Mc Manus Driscoll et al.  
*Nature Materials* **3**, 439 (2004)

# Artificial Pinning Centers (APC)



YBCO-Second phase composite targets

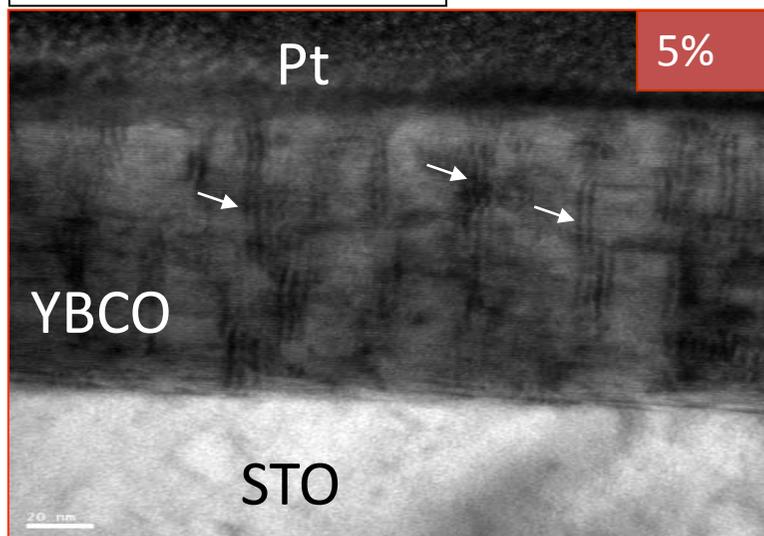
High thermal stability Melting point 2600 °C

High lattice mismatch (9%) with YBCO

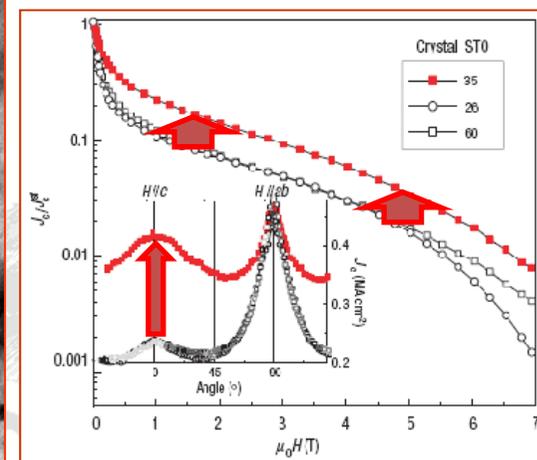
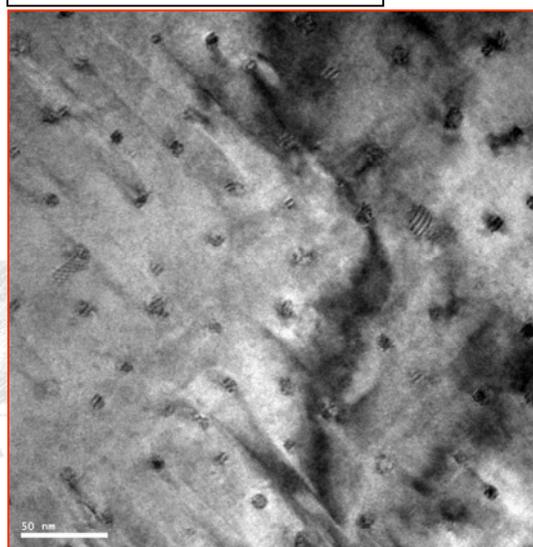
Second phase = BaZrO<sub>3</sub> (BZO)

Zr does not substitute in YBCO

CROSS SECTION



PLANAR VIEW



La linea di irreversibilità è stata alzata di più di 3 T a 77K semplicemente aggiungendo una seconda fase all'YBCO

THE END