



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 306 194**

51 Int. Cl.:
H01L 39/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **05772708 .3**

86 Fecha de presentación : **18.08.2005**

87 Número de publicación de la solicitud: **1782484**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **09.05.2007**

54 Título: **Procedimiento para la producción de un superconductor de alta temperatura en forma de banda con revestimiento superconductor CSD.**

30 Prioridad: **25.08.2004 DE 10 2004 041 053**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2008

73 Titular/es: **Zenergy Power GmbH**
Heisenbergstrasse 16
53359 Rheinbach, DE

72 Inventor/es: **Bäcker, Michael;**
Schlobach, Brigitte;
Knoth, Kerstin;
Schüpp-Niewa, Barbara;
Holzapfel, Bernhard y
Falter, Martina

74 Agente: **Gil Vega, Víctor**

ES 2 306 194 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de un superconductor de alta temperatura en forma de banda con revestimiento superconductor CSD.

5 **Campo técnico**

La invención se refiere a un procedimiento para la producción de superconductores de alta temperatura en forma de banda de alta texturización.

10 A continuación se hace referencia a los documentos D1-D12:

D1: S. **Beauquis**, C. **Jiménez**, F. **Weiss**, en: High Temperature Superconductivity 1: Materials, A. V. Narlikar (Ed.), Editorial *Springer*, 2004, 115-167.

15 D2: A.P. **Malozemoff**, S. **Annavarapu**, L. **Fritzemeier**, Q. **Li**, V. **Prunier**, M. **Rupich**, C. **Thieme**, W. **Zhang**, A. **Goyal**, M. **Paranthaman**, D. F. **Lee**, *Supercond. Sci. Technol.* 13 (2000) 473-476.

20 D3: DE 101 43 680. "Verfahren zur Herstellung von Metallbändern mit hochgradiger Würfeltextur" (Procedimiento para la producción de bandas metálicas con textura en cubos de alto grado); J. **Eickemeyer**, D. **Selbmann**, R. **Opitz**.

25 D4: CN 1 117 879. "Metallischer Werkstoff auf Nickelbasis und Verfahren zu dessen Herstellung" (Material metálico basado en níquel y procedimiento para su producción); J. **Eickemeyer**, D. **Selbmann**, R. **Opitz**, B. **Holzapfel**.

D5: DE 1000 05 861. "Metallischer Werkstoff auf Nickelbasis und Verfahren zu dessen Herstellung" (Material metálico basado en níquel y procedimiento para su producción); J. **Eickemeyer**, D. **Selbmann**, R. **Opitz**, B. **Holzapfel**.

30 D6: A. **Gupta**, R. **Jagannathan**, E. I. **Cooper**, E. A. **Giess**, J. I. **Landman**, B. W. **Hussey**; *Appl. Phys. Lett.* 52 (1988) 2077-2079.

D7: P. C. **MCIntyre**, M. J. **Cima**, M. **Fai Ng**; *J. Appl. Phys.* 68 (1990) 4183-4187.

35 D8: J. A. **Smith**, M. J. **Cima**, N. **Sonnenberg**; *IEEE Trans. on Appl. Supercond.* 9 (1999) 1531-1534.

D9: M. **Paranthaman**, T. G. **Chirayil**, S. **Sathyamurthy**, D. B. **Beach**, A. **Goyal**, F. A. **List**, D. F. **Lee**, X. **Cui**, S. W. **Lu**, B. **Kang**, E. D. **Specht**, P. M. **Martin**, D. M. **Kroeger**, R. **Feenstra**, C. **Cantoni**, D. K. **Christen**, *IEEE Trans. on Appl. Supercond.* 11 (2001) 3146-3149.

D10: T. **Araki**, I. **Hirabayashi**; *Supercond. Sci. Technol.* 16 (2003) R71-R94.

45 D11: M. **Leskelä**, H. **Mölsä**, L. **Niinistö**; *Supercond. Sci. Technol.* 6, 1993, 627-656.

D12: Y. **Takahashi**, Y. **Aoki**, T. **Hasegawa**, Y. **Jijima**, T. **Saito**, I. **Hirabayashi**, T. **Honjo**, Y. **Yoshida**, Y. **Takai**, Y. **Shiohara**; *Physica C* 378-381 (2002) 1024-1027.

50 **Estado actual de la técnica**

Algunos superconductores de cuprato ya son superconductores por encima de la temperatura de ebullición del nitrógeno líquido (77K). Por ello, los superconductores de cuprato también se denominan superconductores de alta temperatura (HTSL). Sin embargo, estos superconductores no tienen buenas propiedades mecánicas. Un planteamiento para superar los problemas que esto implica consiste en el desarrollo de conductores en forma de banda. Los conductores en forma de banda (HTSL de banda o HTSL en forma de banda) son los denominados "conductores revestidos" (*coated conductors*), que tienen una capa funcional superconductora aplicada sobre un sustrato en forma de banda mediante un procedimiento especial. Como capa funcional se puede utilizar por ejemplo ytrio-bario-cobre-óxido $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ (YBCO).

60 En general, estos conductores en forma de banda presentan una estructura formada por un sustrato metálico, una capa intermedia y una capa superconductora (véase la Figura 1). La rentabilidad del proceso de producción depende decisivamente del procedimiento de deposición y de las propiedades superconductoras [D1, D2].

65 La dificultad principal de la producción de conductores revestidos se basa en el hecho de que la capa de HTSL ha de presentar una textura, esto es una orientación cristalográfica, extremadamente alta. Los cristales individuales de la capa sólo pueden estar desorientados entre sí en una cantidad mínima, ya que, de lo contrario, las propiedades superconductoras resultan enormemente afectadas.

Para alcanzar tan alto grado de textura se aplican dos planteamientos de producción diferentes. Ambos planteamientos tienen en común que, antes de la deposición de la capa superconductora, se genera una capa intermedia texturizada que transmite su textura, es decir, su orientación, a los superconductores durante la deposición de los mismos. En los dos planteamientos se utilizan sustratos metálicos, ya que sólo así se puede lograr la requerida resistencia de los conductores en forma de banda para su utilización posterior en aplicaciones electrotécnicas. En el primer planteamiento, se parte de un sustrato metálico no texturizado, no orientado cristalográficamente. Para ello, normalmente se utiliza una aleación de Hastelloy. A continuación, sobre este sustrato no texturizado se aplica una capa intermedia orientada. Una deposición orientada de este tipo sólo puede tener lugar mediante procedimientos de revestimiento físicos, por ejemplo deposición asistida por haz de iones (*ion beam assisted deposition* - IBAD) y deposición en sustrato inclinado (*inclined substrate deposition* - ISD), en alto vacío. Este procedimiento tiene las siguientes desventajas esenciales: un elevado gasto en aparatos, por ejemplo debido al alto vacío que se ha de utilizar, y bajas tasas de deposición. En el segundo planteamiento, ya se texturiza el sustrato metálico mediante procesos de conformación y de tratamiento térmico (D3, D4, D5). De este modo, la textura del sustrato puede transmitirse a la capa intermedia y, desde ésta, a la capa superconductora. La ventaja de este método consiste en que no es necesario utilizar ningún procedimiento de deposición orientada. Aquí se pueden utilizar, entre otros, tanto procedimientos físicos, por ejemplo deposición por láser de impulsos (*pulsed laser deposition* - PLD) y coevaporación térmica (*thermal co-evaporation* - TCE), como procedimientos químicos, por ejemplo deposición por solución química (*chemical solution deposition* - CSD) y deposición química de vapores organometálicos (*metal-organic chemical vapour deposition* - MOCVD). En principio, lo dicho en relación con el primer planteamiento de procedimiento también es aplicable a los procedimientos físicos mencionados, siendo claramente superiores las tasas de deposición de los procedimientos físicos con deposición no orientada.

Los procedimientos de revestimiento químicos son especialmente económicos en cuanto a las instalaciones y los gastos de operación, ya que se realizan a presión normal, es decir, sin alto vacío, y hacen posible una tasa de deposición claramente superior. Por ello, en todo el mundo, numerosos desarrollos se centran en los procedimientos CSD (*chemical solution deposition* - deposición por solución química), que, a diferencia de los métodos de revestimiento físicos, se llevan a cabo bajo presión normal. A escala de laboratorio, el revestimiento con procedimientos CSD se lleva a cabo mediante revestimiento por inmersión (*dip coating*), sumergiéndose el sustrato en una solución y extrayéndose de la ésta, o mediante revestimiento por centrifugación (*spin coating*), donde sobre un sustrato se aplican unas gotas de la solución y se distribuyen mediante la rotación del sustrato (véase la Figura 2). Para producir sustratos de mayor longitud, la banda de sustrato se puede pasar a través de una solución de revestimiento y a continuación secarse en un horno. En la Figura 3 se puede ver una representación esquemática de una instalación de este tipo. En el procedimiento CSD, la reacción de formación de la capa cristalina propiamente dicha tiene lugar en varios pasos. En primer lugar, el sustrato se reviste y a continuación se seca, es decir se elimina el disolvente. En este proceso se forma una capa, generalmente amorfa, de sales metálicas orgánicas y/o inorgánicas. En el siguiente paso se pirolizan las porciones degradables de las sales. En un último paso de recocido, la capa pirolizada se cristaliza para formar la capa definitiva.

Estos pasos parciales se pueden llevar a cabo tanto de forma sucesiva como mediante un programa de temperaturas dentro de un único tratamiento de recocido.

Las propiedades superconductoras consideradas para evaluar la economía de un conductor revestido o de su procedimiento de producción son tanto la densidad de corriente crítica J_c como la corriente crítica I_c . En este contexto, habitualmente se toman como base los valores a 77K (temperatura de ebullición del nitrógeno), con un criterio de caída de tensión de $1 \mu\text{V}/\text{cm}$. Todos los valores indicados a continuación para las propiedades superconductoras se refieren a dicha temperatura y dicho criterio. Como se ha descrito anteriormente, la textura de la capa superconductora es determinante para la calidad de ésta, por tanto influye principalmente en la densidad de corriente crítica J_c . Los valores típicos que se pueden alcanzar actualmente para capas de YBCO depositadas mediante procedimientos CSD sobre diferentes capas intermedias son densidades de corriente de aproximadamente $2 \text{ MA}/\text{cm}^2$. En este contexto, no tiene ninguna importancia qué planteamiento se haya elegido de acuerdo con las posibles estructuras de los conductores revestidos arriba descritas. Los materiales posibles para las capas intermedias pueden ser óxido de circonio estabilizado con ytrio, circonato de gadolinio, óxido de ytrio, aluminato de lantano, circonato de lantano, titanato de estroncio, óxido de níquel, óxido de cerio, óxido de magnesio, manganato de lantano, rutenato de estroncio y muchos otros. También es posible combinar capas de varios materiales diferentes. Actualmente, los mayores valores para las densidades de corriente críticas de las capas de YBCO por CSD se logran sobre capas intermedias producidas físicamente.

Aunque la densidad de corriente crítica es una característica esencial de un conductor revestido, dicha característica no es suficiente para la evaluación del rendimiento superconductor, ya que este valor no indica nada sobre la corriente crítica absoluta I_c . Sólo se puede alcanzar una corriente crítica absoluta alta mediante capas de YBCO relativamente gruesas, con una texturización elevada, es decir, capas con una alta densidad de corriente crítica J_c .

Resulta muy difícil alcanzar un grado de textura elevado por todo el espesor de una capa superconductora, en particular en caso de capas depositadas a través de un procedimiento CSD. Mientras que las capas finas, con espesores de hasta 500 nm, presentan una buena textura y, con ello, valores de J_c altos, la J_c disminuye en caso de las capas más gruesas producidas convencionalmente mediante CSD, en especial disminuye drásticamente en la superficie. Por consiguiente, con los procedimientos CSD actuales no es posible producir conductores revestidos con una elevada I_c .

El que esto no sea posible se debe en gran medida a los sistemas de disolvente y precursor utilizados actualmente para la deposición de las capas de YBCO mediante CSD. Los buenos resultados arriba mencionados en relación con

la J_c se obtuvieron mediante el denominado sistema de TFA (TFA = trifluoroacetato) (véase, por ejemplo D12). En este sistema de revestimiento, todos los metales en forma de acetato se disuelven en ácido trifluoroacético, con lo que se forman trifluoroacetatos metálicos formalmente completos que, con el secado de la solución de revestimiento, permanecen sobre el sustrato después de la evaporación de los restos de ácido acético y de ácido trifluoroacético. Se utilizan especialmente soluciones de TFA porque cuando se emplean otras sales metálicas, en particular orgánicas, durante el secado o durante la pirólisis del revestimiento, se forma carbonato de bario. El carbonato de bario es tan estable que ya no se puede destruir bajo las condiciones de proceso posteriores y, en consecuencia, el bario no está disponible para la formación del superconductor de YBCO y dificulta el transporte de corriente en el límite intergranular. Gracias a la formación de fluoruro de bario después del primer paso de pirólisis se evita de modo eficaz la formación de carbonato de bario en la vía TFA. Sin embargo, la formación de fluoruro de bario requiere que se añada vapor de agua a la atmósfera de recocido para la cristalización definitiva del superconductor. El vapor de agua ha de penetrar a través de la superficie de la capa de precursor depositada, para reaccionar con el fluoruro de bario y formar óxido de bario y ácido fluorhídrico. A su vez, el ácido fluorhídrico ha de abandonar la capa. Los largos recorridos de difusión requeridos para moléculas relativamente tan grandes provocan, por una parte, la formación de poros en la capa superconductora y, por otra, impiden la formación de capas superconductoras gruesas, ya que cuanto mayor es el espesor de capa más limitadas son las posibilidades de difusión. Esta desventaja se puede evitar en parte mediante un revestimiento múltiple. Sin embargo, este método conduce a incrementos de capa cada vez más pequeños y a una peor textura a medida que aumenta la cantidad de ciclos de revestimiento [D6-D10].

Además de los problemas de difusión, la utilización de precursores fluorados en la solución de revestimiento resulta problemática en los procesos técnicos debido a la toxicidad del ácido fluorhídrico formado. El ácido fluorhídrico o fluoruro de hidrógeno están clasificados como muy tóxicos incluso en concentraciones mínimas. En las instalaciones técnicas se han de tomar múltiples medidas de control para evitar la exposición de los trabajadores y la emisión al medio ambiente. Además, la cantidad de ácido trifluoroacético utilizado debería ser baja debido a su efecto ecotóxico y a sus efectos biológicos (efectos perjudiciales en organismos acuáticos, puede tener efectos perjudiciales a largo plazo en las aguas, efectos perjudiciales por desplazamiento de pH, corrosivo incluso en dilución, peligro para el agua potable). Por consiguiente, tanto por motivos de seguridad en el trabajo y de protección medioambiental como por motivos de economía de proceso, sería deseable reducir en la mayor medida posible el contenido de fluoruro de la solución de revestimiento, o incluso prescindir por completo de precursores que contengan flúor.

Hasta ahora no se ha podido desarrollar ningún procedimiento de revestimiento libre de flúor para la capa superconductora con el que se hayan producido capas de YBCO que presenten, aunque sólo sea aproximadamente, las propiedades superconductoras de las capas producidas mediante el método TFA. Evidentemente, no es posible utilizar sistemas libres de flúor debido a los problemas de formación de carbonato de bario arriba descritos. Por ello, se trabaja intensamente en la reducción del contenido de flúor de los sistemas de revestimiento. Esto se puede conseguir, por ejemplo, mediante la utilización de una mezcla de ácido trifluoroacético y ácido acético como disolvente, de forma que no todos los iones metálicos se encuentran formalmente completos como trifluoroacetato, como ocurre en un proceso TFA puro, sino únicamente por ejemplo los iones bario. El resto de los otros iones, es decir cobre e ytrio, están presentes en estos sistemas en forma de acetatos o de óxidos después del secado de la solución de revestimiento. Los sistemas de revestimiento con contenido reducido de flúor disminuyen la liberación de ácido fluorhídrico o fluoruro de hidrógeno y, con ello, el gasto técnico medioambiental del proceso. Sin embargo, debido a que los recorridos de difusión a través de todo el espesor de capa siguen siendo muy largos, con estos sistemas no se puede lograr ninguna mejora digna de mención de la textura o de la densidad de corriente para las capas superconductoras más gruesas.

45 **Objetivo de la invención**

El objetivo en que se basa la invención consiste en crear un procedimiento para producir un HTSL en forma de banda en el que el espesor de la capa superconductora sea mayor de 500 nm y en el que la J_c sea esencialmente independiente del espesor de capa.

50 **Descripción de la invención**

El punto de partida para resolver el objetivo se basó en la consideración de reducir de forma decisiva los recorridos de difusión para el ácido fluorhídrico o fluoruro de hidrógeno durante la transformación de los precursores (en este caso fluoruro de bario) en los superconductores en el tratamiento de recocido, ya que, como se ha descrito más arriba, ésta tiene un efecto limitador de la formación de capas superconductoras de alta calidad. El objetivo se resolvió de acuerdo con la reivindicación 1 de la presente invención, mediante un revestimiento múltiple con diferentes sistemas de revestimiento. Mientras que convencionalmente se aplican revestimientos múltiples con una misma solución de revestimiento, que en caso dado puede tener un contenido reducido de flúor, de acuerdo con la invención, en un primer paso, se aplica una solución de revestimiento con un contenido muy reducido de flúor o totalmente libre de flúor y, a continuación, una solución de revestimiento con contenido en flúor. En caso dado se aplican otros revestimientos sucesivos, dado el caso con soluciones de revestimiento que contienen cantidades de flúor crecientes con respecto a los anteriores. Mediante este procedimiento se produce una estructura de dos o más capas en la capa del precursor. La capa parcial que contiene la mayor cantidad de flúor se encuentra directamente en la superficie, por lo que los recorridos de difusión en la estructura de capa según la invención son claramente más cortos que en el caso de una estructura convencional de capa de precursor homogénea. Las capas parciales de revestimiento libres de flúor o con contenido reducido de flúor y de revestimiento con contenido en flúor se aplican en varios ciclos.

ES 2 306 194 T3

La estructura según la invención permite reducir drásticamente el contenido total de flúor de la capa de precursor, ya que la capa cubriente/capa parcial con contenido en flúor puede ser delgada en comparación con la capa parcial libre de flúor o con contenido reducido de flúor. De este modo, se reduce de forma decisiva la emisión de ácido fluorhídrico o fluoruro de hidrógeno y se simplifica la técnica de procedimiento.

5

A diferencia de las investigaciones conocidas hasta ahora, la estructura según la invención demuestra que la capa parcial delgada con contenido en flúor es suficiente para atenuar los problemas derivados del carbonato de bario en la capa parcial libre de flúor. Esto se puede comprobar mediante los diagramas de difracción, que muestran un grado de textura general elevado de la capa superconductora y no presentan ningún indicio de presencia de carbonato de bario. Este elevado grado de textura sólo se puede lograr en caso de una reacción completa de los precursores metálicos individuales para formar el superconductor. En cambio, la presencia de carbonato de bario influiría decisivamente de forma negativa en la textura.

La comparación con sistemas de revestimiento convencionales muestran otro efecto ventajoso del revestimiento según la invención. Se puede comprobar que, con la misma cantidad de ciclos de revestimiento, mediante una estructura de capas según la invención se logran espesores de capa varias veces superiores a los de los revestimientos convencionales. La textura medida a través de toda la capa no muestra ninguna variación significativa, lo que indica una textura elevada constante y, con ello, una densidad de corriente elevada invariable en la capa superconductora gruesa.

20

La producción de capas REBCO texturizadas (RE representa *rare earth* y designa elementos del grupo de las tierras raras, es decir: Y, Ce, Gd, etc.) con alta capacidad de carga de corriente y con espesores de capa > 500 nm se realiza mediante la aplicación de una capa intermedia de precursor REBCO libre de flúor, pirólisis de esta capa libre de flúor y revestimiento subsiguiente con una solución de TFA. La pirólisis de la capa de TFA se produce a temperaturas de hasta 400°C bajo atmósfera húmeda N₂/2,5% O₂. A continuación, se lleva a cabo la formación de fases REBCO comunes a temperaturas máximas de 780-790°C bajo atmósfera húmeda N₂/100 ppm O₂. Un pequeño aumento del contenido de Cu en la solución de precursor TFA puede conducir a un aumento de T_c y J_c. Esto se produce por el aumento de la parte en fusión durante la reacción, por la acción de los precipitados de CuO como fuente de oxígeno, por la presencia de recorridos de difusión rápidos para el oxígeno y por la propiedad de los precipitados de actuar como núcleos de deposición (*pinning*) [D11].

30

Para producir las soluciones de revestimiento puede resultar ventajoso caldearlas o calentarlas bajo agitación, de tal modo que entren en ebullición en el reflujo. Además, la solución de revestimiento se puede mezclar con diversos aditivos que influyan positivamente en el proceso de revestimiento y aumenten la estabilidad de la solución. Para mejorar el proceso se utilizan por una parte agentes humectantes, es decir agentes que reducen la tensión superficial de la solución de revestimiento, haciendo posible un revestimiento uniforme en toda la superficie y los cantos; y, por otra parte, agentes gelificantes, que permiten el secado uniforme del revestimiento sin desconchados, fisuras ni poros. Para la estabilización de las soluciones se pueden utilizar antioxidantes, entre otros aditivos.

35

El revestimiento del sustrato con soluciones de revestimiento según la invención puede llevarse a cabo de diferentes modos. Las soluciones se pueden aplicar mediante *dip-coating* (inmersión del sustrato en la solución), *spin-coating* (aplicación de la solución sobre un sustrato que gira), *spray-coating* (pulverización o atomización de la solución sobre el sustrato), *capillary-coating* (aplicación de la solución a través de un tubo capilar), *ink-jet-printing* (impresión por chorro) y técnicas similares. Opcionalmente, durante la aplicación de una solución se pueden generar estructuras en la capa superconductora, mediante protección selectiva de áreas, por ejemplo con lacas fotorresistentes, y retirada de dicha protección después del revestimiento, o mediante el propio procedimiento, por ejemplo en procedimientos de impresión tales como *ink-jet-printing*.

40

45

En general, el revestimiento y el secado pueden tener lugar tanto según un proceso discontinuo como continuo. Debido al escaso gasto de manipulación, aquí son preferentes las instalaciones continuas. Estas instalaciones consisten en una desbobinadora con freno activo o pasivo para mantener la banda de sustrato tensa en la instalación. Esto se puede lograr, por ejemplo, mediante el denominado bailador (poleas de inversión dobles con fuerza de tracción definida). A continuación, la banda de sustrato se pasa a través de la unidad de revestimiento, que puede consistir por ejemplo en un baño de inmersión. Disponiendo de forma variable los rodillos de guía se pueden obtener diferentes ángulos de salida de la banda de sustrato de la solución de revestimiento del baño. El baño se puede calentar adicionalmente para aumentar la solubilidad de los componentes individuales en el disolvente. De acuerdo con la invención, la unidad de revestimiento también puede funcionar según uno de los demás procedimientos arriba mencionados (excepto *spin-coating*). Detrás de la unidad de revestimiento se produce el secado del revestimiento en un recorrido de secado. Este recorrido puede funcionar tanto a una temperatura determinada como a diversas temperaturas y gradientes de temperatura. Resulta ventajoso un secado como mínimo en dos etapas, con una temperatura inferior T1, que es algo más baja que la temperatura de ebullición del disolvente utilizado, y una temperatura T2 más alta que la temperatura de ebullición. Mediante este procedimiento se logra un secado especialmente homogéneo y, en consecuencia, libre de fisuras y poros. Después del secado, la banda se bobina de nuevo mediante una bobinadora. Para el tratamiento de recocido subsiguiente, resulta ventajoso bobinar la banda sobre un tubo soporte en forma de bobina plana (solenoides). Esto se lleva a cabo mediante un movimiento simultáneo giratorio y lineal de la bobinadora. El soporte para la banda consiste, por ejemplo, en un tubo cerámico termorresistente o en un tubo metálico revestido. Las diferentes unidades, en particular la unidad de revestimiento y la unidad de secado, están configuradas ventajosamente de tal modo que el proceso pueda tener lugar bajo una atmósfera definida. Puede resultar ventajoso establecer atmósferas diferentes

65

ES 2 306 194 T3

en las distintas unidades. Una presión de vapor del disolvente elevada en la unidad de revestimiento puede ser ventajosa, por ejemplo para evitar una evaporación excesiva del disolvente desde el baño de revestimiento y, con ello, la concentración de la solución de revestimiento.

5 Una condición previa para la buena texturización necesaria de la capa superconductora es una alta propiedad de transmisión de textura de la capa intermedia. Por ello, preferentemente se utiliza una capa intermedia aplicada mediante CSD con propiedades de transmisión de textura mejoradas. En el documento DE 10 2004 038 030 se describe un procedimiento de este tipo. En este procedimiento, combinando disolventes polares y óxidos metálicos se produce una capa intermedia con buena texturización, incluso en las áreas superiores de la capa.

10 Para proteger el superconductor y como recorrido alternativo de corriente en caso de fallo de la capa superconductora, se puede aplicar una capa metálica como capa funcional, por ejemplo por procedimientos de galvanización o metalización al vacío.

15 Ejemplos

Se exponen los siguientes ejemplos sin limitar la invención a los mismos.

(1) Ejemplo 1

20 Se disuelven en agua tetrahidrato de acetato de Y(III) ($Y(OOCCH_3)_4 \cdot 4H_2O$: Alfa Aesar, 99,99% (REO), cristalino) y un monohidrato de monoacetato de Cu(II) ($Cu(OOCCH_3)_2 \cdot H_2O$: Aldrich, $\geq 99,99\%$, cristalino). Después de añadir etanol (CH_3CH_2OH : Merck, para síntesis, $\geq 99\%$, punto de fusión: $-114,5^\circ C$, punto de ebullición: $78,3^\circ C$, punto de inflamación: $12^\circ C$) y ácido pivalínico (ácido trimelítico: $(CH_3)_3CCOOH$: Merck, para síntesis, $> 98\%$, punto de fusión: $32-35^\circ C$, punto de ebullición: $164^\circ C$, punto de inflamación: $64^\circ C$, solubilidad en H_2O : 25 g/l ($25^\circ C$)), la solución obtenida se seca en un armario de secado. La mezcla resultante de acetato de Y(III)-trimetilo y Cu(II)-trimetilo se combina con octahidrato de hidróxido de bario ($Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$: Merck, para análisis, $\geq 98\%$, punto de fusión: $78^\circ C$). Mediante adición de ácido propiónico (ácido metilacético, CH_3CH_2COOH : Merck, para síntesis, $\geq 99\%$, punto de fusión: $-21^\circ C$, punto de ebullición: $141^\circ C$, punto de inflamación: $50^\circ C$), propilamina (1-aminopropano, $CH_3CH_2CH_2NH_2$: Merck, para síntesis, $> 99\%$, punto de fusión: $-83^\circ C$, punto de ebullición: $48-50^\circ C$, punto de inflamación: $-30^\circ C$), metanol (CH_3OH : Merck, para análisis, ACS, ISO, $\geq 99,8\%$, punto de fusión: $-98^\circ C$, punto de ebullición: $64,5^\circ C$, punto de inflamación: $11^\circ C$) y tolueno (metilbenceno, $C_6H_5CH_3$: Merck, para espectroscopía, $\geq 99,9\%$, punto de fusión: $-95^\circ C$, punto de ebullición: $110,6^\circ C$, punto de inflamación: $4^\circ C$), se produce una solución coloidal $0,2M$. En este contexto, las soluciones con una concentración menor requieren una capa más delgada, por lo demás con valores comparables, y las soluciones con concentraciones mayores (por encima de $0,35M$) requieren capas demasiado gruesas, que tienden a la formación de fisuras y con ello a peores propiedades. Ser revistió un sustrato de titanato de estroncio (orientación (100)) y una banda metálica de una aleación de Ni - 5 at-% W provista de capas intermedias mediante el procedimiento de inmersión (*dip-coating*). El tiempo de permanencia en la solución fue de 15 s. Las muestras se sacaron de la solución con una velocidad de tracción de $0,1 \text{ cm/s}$. La velocidad de tracción puede variar dentro de amplios márgenes, de $0,04$ a $0,5 \text{ cm/s}$, produciendo una velocidad de tracción más baja un menor espesor de capa y una velocidad de tracción más alta un mayor espesor de capa. El secado de la capa se llevó a cabo a temperaturas de como máximo $200^\circ C$ en el armario de secado. La pirólisis subsiguiente se llevó a cabo a $T \leq 600^\circ C$ bajo aire, en un horno de cámara. A continuación, los sustratos con la primera capa pirolizada se sumergieron dos veces en varias soluciones de precursor YBCO-TFA con diferentes composiciones ($0,25 M$ con respecto a Y), con tiempos de permanencia de 30 y 15 s y una velocidad de tracción de $0,1 \text{ cm/s}$. Las soluciones de precursor YBCO-TFA se prepararon como disolvente a partir de tetrahidrato de acetato de Y(III) ($Y(OOCCH_3)_4 \cdot 4H_2O$: Alfa Aesar, 99,99% (REO), cristalino), acetato de Ba(II) ($Ba(OOCCH_3)_2$: Alfa Aesar, 99,999% (base metálica)) y monohidrato de acetato de Cu(II) ($Cu(OOCCH_3)_2 \cdot H_2O$: Aldrich, $\geq 99,99\%$, cristalino) utilizando ácido trifluoroacético (CF_3COOH : Merck, para síntesis, $> 99\%$, punto de fusión: $-15^\circ C$, punto de ebullición: $72^\circ C$, ¡peligroso para el medio ambiente!) y metanol (CH_3OH : Merck, para análisis, $> 99,8\%$, punto de fusión: $-98^\circ C$, punto de ebullición: $64,5^\circ C$, punto de inflamación: $11^\circ C$, ¡venenoso!). La composición de las soluciones se ajustó de la siguiente manera:

Solución de precursor 1:

55 Y:Ba:Cu = 1:2:3, solución $0,25 M$ con respecto a Y. La solución se preparó con un exceso del 15% de ácido trifluoroacético en comparación con la composición estándar (estado actual de la técnica).

60 Solución de precursor 2:

Y:Ba:Cu = 1:2:3,2-3,8

65 Las capas obtenidas se sometieron a tratamiento térmico bajo atmósfera húmeda. La pirólisis se llevó a cabo a $T \leq 400^\circ C$ bajo atmósfera de $N_2 / 2,5\% O_2$. La formación de fases de YBCO se realizó bajo una atmósfera de $N_2/100 \text{ ppm } O_2$, a temperaturas máximas de 780 a $790^\circ C$ y con un tiempo de mantenimiento entre media hora y una hora. La temperatura máxima es siempre inferior a la temperatura de fusión del YBCO. La temperatura de fusión depende a su vez de la concentración de oxígeno de la atmósfera del horno. En caso de contenidos de oxígeno mayores, hasta un

ES 2 306 194 T3

1%, la temperatura de fusión aumenta aproximadamente 10°, y con una atmósfera libre de oxígeno se reduce aproximadamente 5°. El enfriamiento de las muestras se llevó a cabo bajo atmósfera de O₂ con un tiempo de mantenimiento de 2 horas, a una temperatura de entre 500 y 400°C. Los resultados típicos son:

5

Muestra YBZ 289 (sustrato STO, $T_{\text{máx}} = 785^{\circ}\text{C}$, solución de precursor 1, velocidad de tracción 0,1 cm/s):

$T_{c50} = 89,8$ K, $\Delta T_c = 1$ K, Jc (resistivo) - 1,15 MA/cm², FWHM (φ -scan) = 2,50 ± 0,03°, FWHM (ω -scan) = 0,90 ± 0,01°, espesor de capa: ≈ 610 nm.

10

Muestra YBZ 291 (sustrato STO, $T_{\text{máx}} = 785^{\circ}\text{C}$, solución de precursor 2 (1:2:3,4, velocidad de tracción 0,1 cm/s):

15 $T_{c50} = 89,6$ K, $\Delta T_c = 0,8$ K, Jc (resistivo) - 0,85 MA/cm², FWHM (φ -scan) = 2,11°, FWHM (ω -scan) - 0,95°, espesor de capa: ≈ 560 nm.

Los resultados de la medida de la figura polar y phi-scans se muestran en las Figuras 5 y 6. Los resultados de las medidas de Tc y Jc se muestran en las Figuras 7 y 8.

20

También se pueden lograr resultados comparables si como sustancia de partida se utiliza tetrahidrato de acetato de Ho(III) en lugar de tetrahidrato de acetato de Y(III).

25 (2) Ejemplo 2

En otro ensayo se variaron las condiciones de reacción. La solución de precursor libre de flúor utilizada se preparó tal como se indica en el Ejemplo 1. Sin embargo, a diferencia del Ejemplo 1, la solución presentaba una alta viscosidad. Como solución de precursor de TFA se utilizó la solución 1 arriba indicada. Se revistió un sustrato de titanato de estroncio (orientación (100)) con ayuda del procedimiento de inmersión (*dip-coating*). Para la solución de precursor de YBCO libre de flúor se eligieron las mismas condiciones de revestimiento, secado y pirólisis que en el Ejemplo 1. A continuación se llevaron a cabo dos inmersiones en la solución de precursor de TFA con un tiempo de permanencia de 30 segundos y 15 segundos, respectivamente, y con una velocidad de tracción de 0,2 cm/s. Siempre que no se baje de un valor mínimo, el tiempo de permanencia no tiene ninguna influencia en el resultado. Dependiendo del comportamiento de humectación de la solución, el valor mínimo es de 2 a 5 segundos. El secado de la capa, la pirólisis subsiguiente y la cristalización tuvieron lugar bajo las condiciones arriba indicadas. Con este procedimiento se produjeron capas con un mayor espesor de capa en comparación con el Ejemplo 1.

40 *Muestra (sustrato STO, solución de precursor de YBCO libre de flúor con viscosidad ligeramente mayor, $T_{\text{máx}} = 785^{\circ}\text{C}$, solución de precursor 1 (1:2:3), velocidad de tracción 0,2 cm/s):*

Espesor de capa: ≈ 880 nm.

45

(3) Ejemplo 3

Sobre una banda metálica texturizada (Ni - 5 at-% W) según D3-D5 se aplicó en primer lugar un sistema de capa intermedia. La banda metálica consistía en una banda de níquel puro. Si se incorpora por aleación wolframio hasta una proporción de un 8% se puede aumentar la resistencia a la tracción de la banda sin influir en el resultado del revestimiento en este ejemplo. También se pueden utilizar otras aleaciones, por ejemplo Ni-0,1%Mn, sin influir en el resultado final de este ejemplo.

55 La base de la solución de revestimiento para una primera capa intermedia consistía en 2,4-pentanodionato (acetilacetonato) de lantano(III) y de circonio(IV) (2,4-pentanodionato de lantano(III), La[CH₃COCHCOCH₃]₃·xH₂O: Alfa Aesar, 99,9% (REO) polvo, punto de fusión: 143°C; 2,4-pentanodionato de circonio(IV), Zr[CH₃COCHCOCH₃]₄: Strem Chemicals, ≥98%, cristalino). La solución se ajustó de acuerdo con la estequiometría de la capa intermedia a una concentración de 0,1M con respecto a La₂Zr₂O₇. Para una regulación exacta de los contenidos metálicos, las sustancias de partida se caracterizaron mediante ICP-OES (*inductively coupled plasma optical emission* - emisión óptica de plasma acoplado por inducción). Como disolvente para la solución se utilizó ácido propiónico (ácido propiónico, CH₃CH₂COOH: Merk, ≥99%, punto de fusión: -21°C, punto de ebullición: 141°C, punto de inflamación: 50°C).

60

El revestimiento se llevó a cabo en bandas de sustrato con una sección transversal de 5 x 0,1 mm² y una longitud de 50 m en un equipo de revestimiento continuo.

65

Este equipo consiste en una unidad desbobinadora, una unidad de revestimiento, una unidad de secado y una unidad bobinadora. La Figura 3 muestra un esquema. La banda pasa a través de la instalación bajo una tracción de 10N a una velocidad de 5 cm/min. La fuerza de tracción se elige de tal modo que sea menor que el límite elástico de

ES 2 306 194 T3

la banda metálica utilizada. El revestimiento se produce con un ángulo de salida de 70° con respecto a la superficie de la solución. El ángulo de salida puede variar en un intervalo de 20 - 90° y, cuanto menor es el ángulo, mayor es el espesor de capa. Por ejemplo, con la combinación de 70° y 5 cm/min y la combinación de 90° y 5,8 cm/min se pueden lograr espesores de capa iguales. El secado tiene lugar en dos pasos. El secado previo se lleva a cabo por debajo de la temperatura de ebullición del disolvente (metanol; 65°C) a temperaturas de 60°C, a lo largo de un recorrido de 50 cm, y el secado final se lleva a cabo a lo largo de un recorrido de 100 cm a una temperatura de 90°C. Después del secado, la banda se bobina en forma de espiral (solenoides) sobre un tubo cerámico (corindón) con un diámetro de 20 cm y una longitud de 100 cm.

La banda con el tubo de soporte se traslada a un horno de recocer y se cristaliza a una temperatura de 900°C en un plazo de 2 horas.

Como segunda capa intermedia se aplicó óxido de cerio. En este caso, la solución de revestimiento consiste en acetato de Ce(III) disuelto en ácido propiónico, 2-propanol y acetilacetona (acetato de Ce(III), $\text{Ce}(\text{CH}_3\text{COO})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; Sigma-Aldrich Chemie, 99,9% y ácido propiónico, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$; Merck, $\geq 99\%$, punto de fusión: -21°C, punto de ebullición: 141°C, punto de inflamación: 50°C y 2-propanol (isopropanol), $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$; Sigma-Aldrich Chemie, 99,5%, punto de ebullición 82°C y acetilacetona, $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{-COCH}_3$; Sigma-Aldrich Chemie, $> 99\%$, punto de ebullición 140°C). Los disolventes presentaban una relación 5:1:1, pudiendo variarse en un amplio margen con la porción de ácido propiónico $> 50\%$. La concentración de la solución se ajustó a 0,25M. La solución de revestimiento se aplicó de forma análoga a la primera solución de revestimiento. La cristalización se llevó a cabo a temperaturas de 950°C en un plazo de una hora. Las figuras polares y las mediciones RHEED (véase la Figura 9) muestran una excelente texturización de la capa intermedia.

Después de sustituir la solución de revestimiento intermedia en la instalación de revestimiento continuo por una solución de revestimiento de YBCO libre de flúor según el Ejemplo 1, la banda obtenida se pasó a través de la instalación a una velocidad de 6 cm/min, por lo demás bajo las mismas condiciones, y se bobinó sobre un tubo de soporte cerámico. A continuación, la capa aplicada se pirolizó sobre el tubo de soporte cerámico a aproximadamente 600°C bajo atmósfera de aire. La temperatura ha de ser como mínimo de 550°C. Después de sustituir de nuevo la solución de revestimiento por la solución con contenido en flúor según el Ejemplo 1, se llevó de nuevo a cabo un paso a través de la instalación a una velocidad de 0,2 cm/s.

La banda con las capas obtenidas se sometió a tratamiento térmico sobre el tubo de soporte cerámico en atmósfera húmeda. La pirólisis se llevó a cabo a $T \leq 400^\circ\text{C}$ bajo atmósfera $\text{N}_2/2,5\% \text{O}_2$. La cristalización se realizó bajo atmósfera de $\text{N}_2/100 \text{ ppm O}_2$ a temperaturas máximas de 780 a 790°C y con un tiempo de mantenimiento entre media hora y una hora. En este contexto, la temperatura máxima siempre está por debajo de la temperatura de fusión del YBCO. La temperatura de fusión depende a su vez de la concentración de oxígeno de la atmósfera del horno. En caso de contenidos de oxígeno mayores, hasta un 1%, la temperatura de fusión aumenta aproximadamente 10°, y con una atmósfera libre de oxígeno se reduce aproximadamente 5°. El enfriamiento de las muestras se llevó a cabo bajo atmósfera de O_2 con un tiempo de mantenimiento de 2 horas a una temperatura entre 500 y 400°C. Los resultados típicos son:

Las medidas de la figura polar, phi-scans y también de T_c y J_c en muestras cortas seleccionadas dieron como resultado valores correspondientes a los de las medidas realizadas en las muestras del Ejemplo 1 producidas según la invención.

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la producción de un superconductor de alta temperatura (HTSL) en forma de banda formado por un sustrato recubierto por una capa intermedia sobre la que se aplican como mínimo dos capas de precursor de HTSL, con los siguientes pasos:

- 10 a) preparación de una solución de precursor de HTSL,
- b) aplicación de la solución de precursor de HTSL,
- c) secado,
- d) pirólisis,
- 15 e) tratamiento térmico para producir una capa superconductora,

20 procedimiento en el que los pasos a) a d) se repiten como mínimo una vez, y la concentración de los componentes de flúor en la solución de precursor de HTSL se aumenta de una capa a la siguiente, es decir, primero se utilizan soluciones de precursor pobres en flúor y después soluciones de precursor ricas en flúor.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque en primer lugar se aplica una solución de precursor de HTSL libre de flúor.

25 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque como disolvente para como mínimo una solución de precursor de HTSL se utiliza ácido propiónico y/o ácido pivalínico y/o metanol y/o tolueno.

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** porque el tratamiento térmico en el paso 1e) se lleva a cabo a temperaturas por debajo de la temperatura de fusión del HTSL.

30 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado** porque para la preparación de como mínimo una solución de precursor de HTSL se utiliza trimetilacetato de Y(III) y/o trimetilacetato de Ho(III)-Cu(II) y/u octahidrato de hidróxido de bario.

35 6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado** porque se utiliza una solución de precursor de HTSL aproximadamente 0,1 a 0,5 molar, con respecto a los metales de tierras raras.

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado** porque para la preparación de como mínimo una solución de precursor de HTSL se utiliza ácido trifluoroacético.

40 8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado** porque se utiliza como mínimo una solución de precursor de HTSL con contenido en trifluoroacetato.

45 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 8, **caracterizado** porque se utiliza como mínimo una solución de precursor de HTSL pobre en flúor cuyo contenido en flúor no es suficiente para la saturación completa de los iones Ba, conteniendo dicha solución de precursor de HTSL preferentemente menos de 6 moles de flúor por mol de YBCO.

50 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 5 a 9, **caracterizado** porque se utiliza como mínimo una solución de precursor de HTSL rica en flúor cuyo contenido en flúor es de como mínimo 30 moles de flúor por mol de YBCO.

11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizado** porque antes del paso 1a) se aplica como mínimo otra capa intermedia sobre el sustrato.

55 12. Procedimiento según la reivindicación 11, **caracterizado** porque la capa intermedia o, si hay más de una capa intermedia, la última capa intermedia está muy texturizada como mínimo en su superficie límite con la capa de HTSL.

60 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizado** porque la capa intermedia o, si hay más de una capa intermedia, una de las capas intermedias se aplica antes del paso 1a) mediante

- 65 a) la preparación de una solución de revestimiento que contiene un disolvente polar con como mínimo un grupo hidroxilo libre,
- b) la aplicación de la solución de revestimiento sobre el sustrato metálico,
- c) secado, y

ES 2 306 194 T3

d) producción de la capa intermedia mediante tratamiento de recocido.

14. Procedimiento según la reivindicación 13, **caracterizado** porque se produce como mínimo una capa intermedia formada por circonatos, preferentemente $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, y/u óxidos de tierras raras, preferentemente $\text{CeO}_2/\text{Gd}_2\text{O}_3$ y/o Y_2O_3 , y porque la capa intermedia tiene una texturización que, en una medición RHEED antes de la aplicación de una capa de HTSL, conduce a reflejos discretos y no exclusivamente a anillos de difracción.

15. Procedimiento según la reivindicación 13 ó 14, **caracterizado** porque como disolvente polar con como mínimo un grupo hidroxilo libre se utiliza un ácido carboxílico, preferentemente ácido propiónico.

16. Procedimiento según la reivindicación 13 a 15, **caracterizado** porque los pasos 13a) a 13d) se repiten como mínimo una vez antes de aplicar una capa de HTSL sobre la capa intermedia.

17. Procedimiento según la reivindicación 13 a 16, **caracterizado** porque como mínimo en una solución de revestimiento se utilizan compuestos de circonio, preferentemente 2,4-pentanodionato de circonio(IV), y/o compuestos de lantano, preferentemente 2,4-pentanodionato de lantano(III), y/o compuestos de tierras raras, preferentemente acetilacetonato de cerio(III).

18. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 17, **caracterizado** porque como sustrato se utiliza una banda metálica texturizada, no ferromagnética, preferentemente de una aleación de Ni-Wo o una aleación de Ni-Mn.

19. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 18, **caracterizado** porque sobre la última capa de HTSL se aplica una capa funcional de metal.

20. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 19, **caracterizado** porque se produce una capa de HTSL con un espesor mayor de 500 nm, preferentemente con un espesor mayor de 900 nm, en especial con un espesor mayor de 1.000 nm.

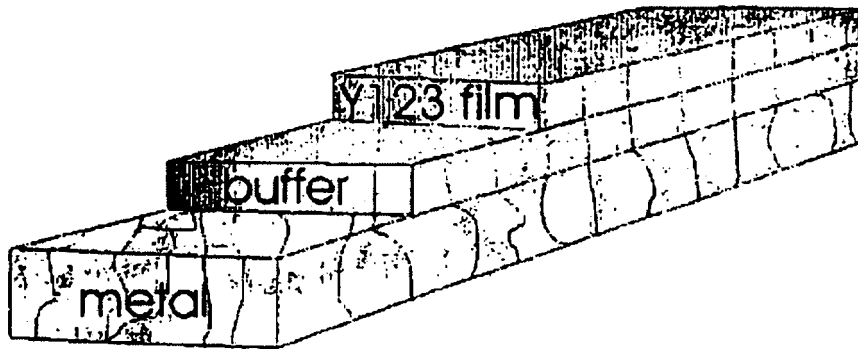


Figura 1: Estructura de un conductor revestido.

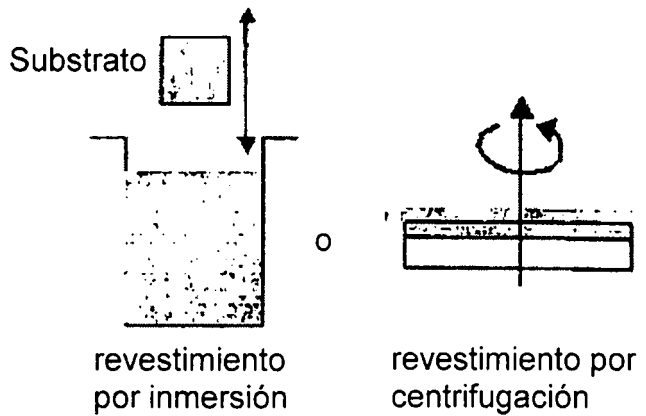


Figura 2: Representación esquemática de revestimientos en el procedimiento de CSD mediante revestimiento por inmersión o revestimiento por centrifugación.

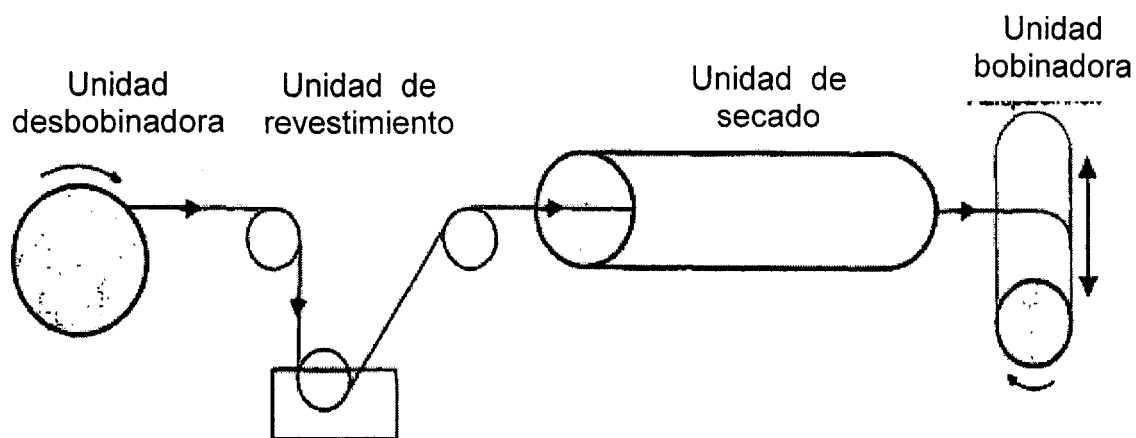


Figura 3: Instalación para la producción continua de bandas largas mediante procedimientos de CSD.

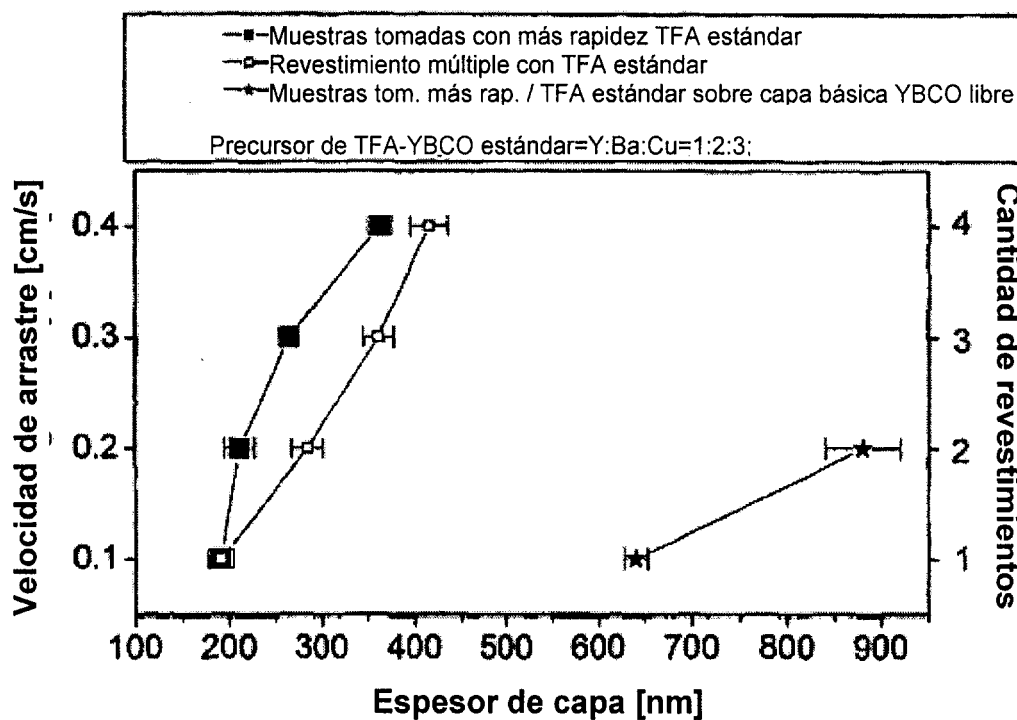
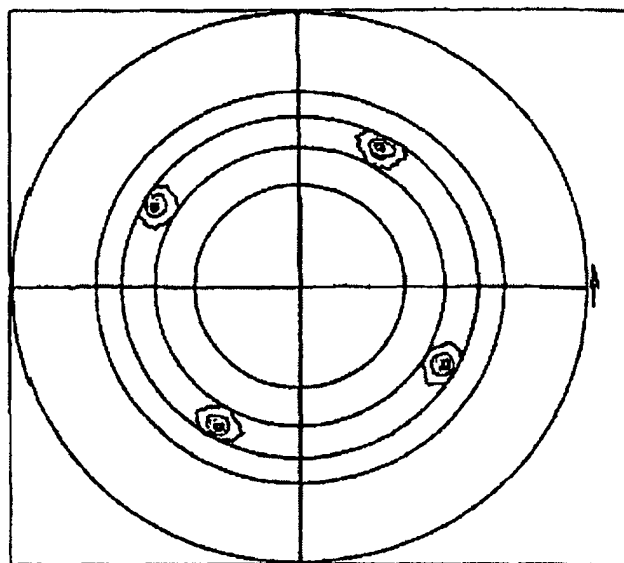


Figura 4: Espesor de capa en función de la velocidad de arrastre o de la cantidad de revestimientos.



Proyecto ODF:

E:\...YBZ289\polefigure\ybz289e
.rw'

Figura polar: 103 Raw

Intensidades:

	Psi	Phi	Intensidad
Mín.	50,0	171,0	2,253
Máx.	48,0	331,0	18361,363

Dimensión: 2D

Proyección: Schmidt

Escala: Raíz

Mapa Colores: Por defecto

Contornos: 31

	Intensidad	Color
1	20,182	
8	1149,698	
15	4036,237	
22	8679,801	
31	17231,848	

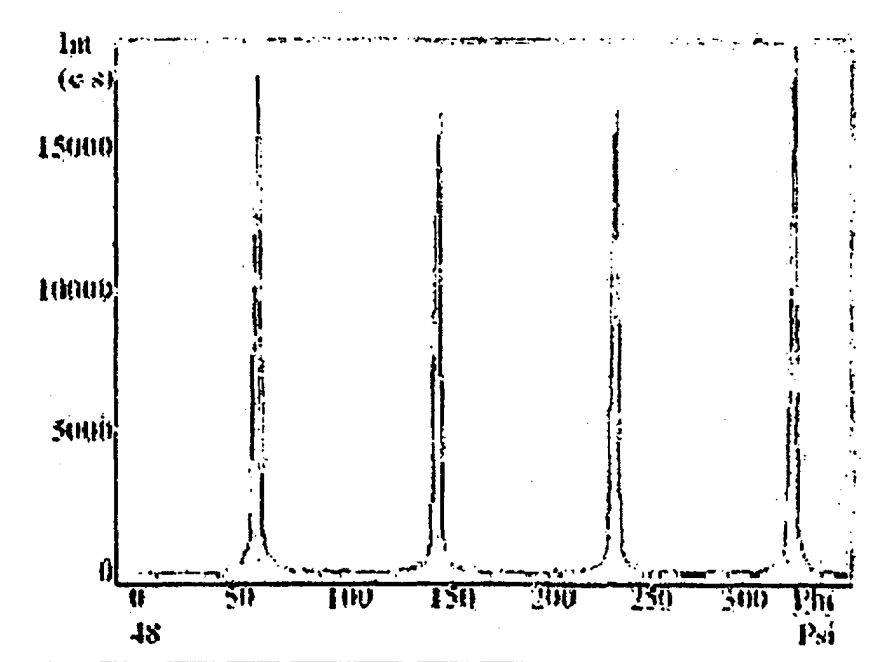
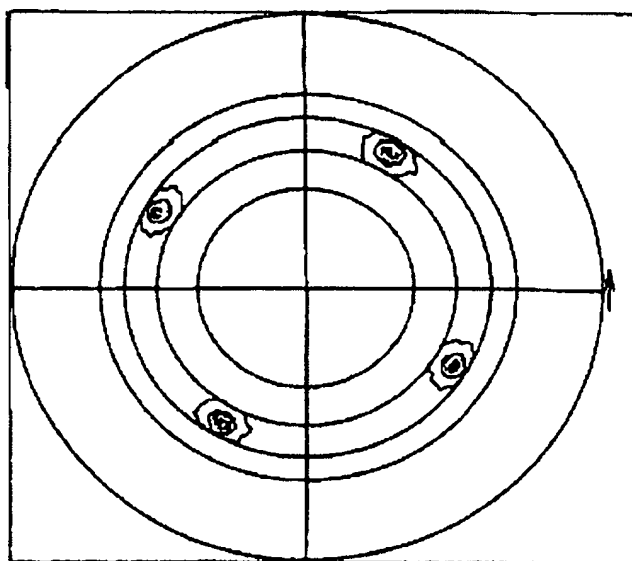


Figura 5: Figuras polares de la muestra YBZ289 (Ejemplo 1, solución de TFA 1) y Phi-Scans correspondientes.



Proyecto ODF:

E:\...\YBZ291\polefigure\ybz291
e.rw'

Figura polar: 103 Raw

Intensidades:

	Psi	Phi	Intensidad
Min.	43,0	105,0	1,920
Máx.	48,0	241,0	16516,920

Dimensión: 2D

Proyección: Schmidt

Escala: Raíz

Mapa Colores: Por defecto

Contornos: 29

	Intensidad	Color
1	20,270	
8	1176,320	
15	4130,670	
22	8883,320	
29	15434,270	

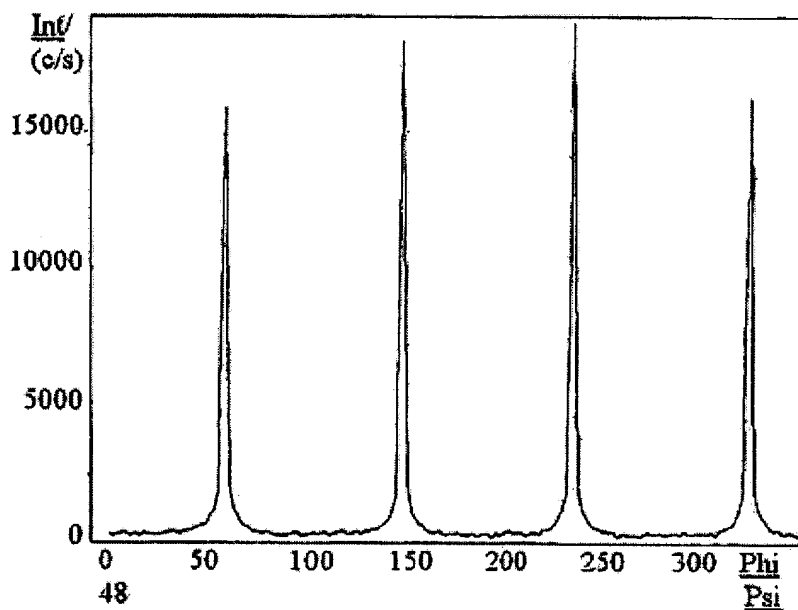


Figura 6: Figuras polares de la muestra YBZ291 (Ejemplo 1, solución de TFA 2) y Phi-Scans correspondientes.

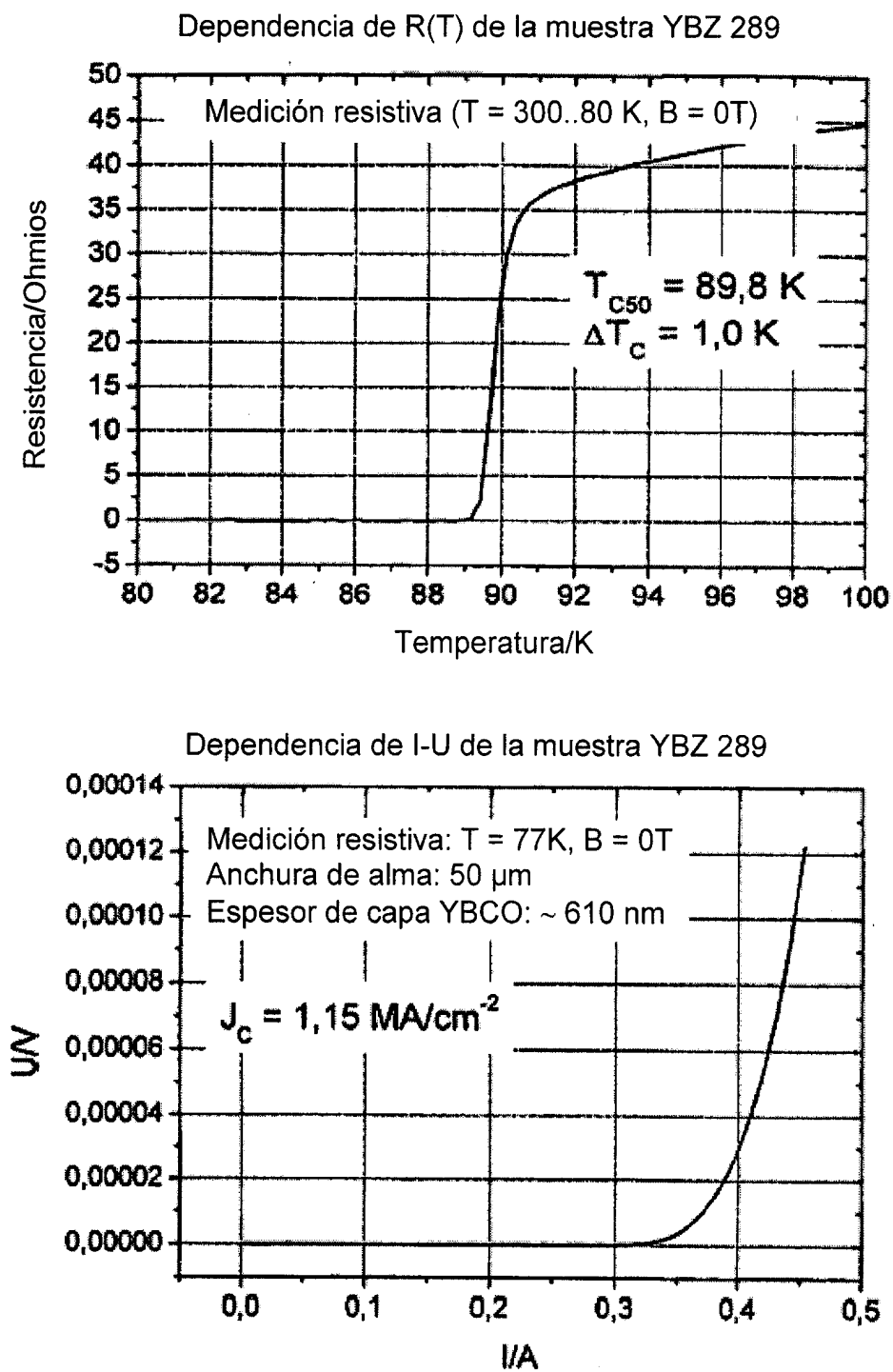


Figura 7: Resultados de las medidas de T_c y J_c en la muestra YBZ289 (Ejemplo 1).

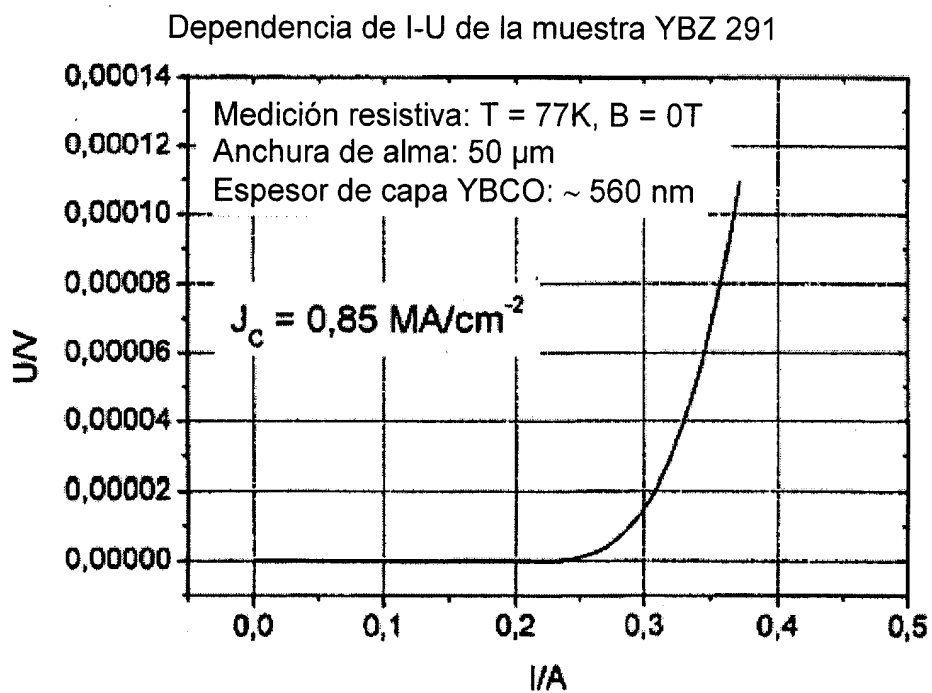
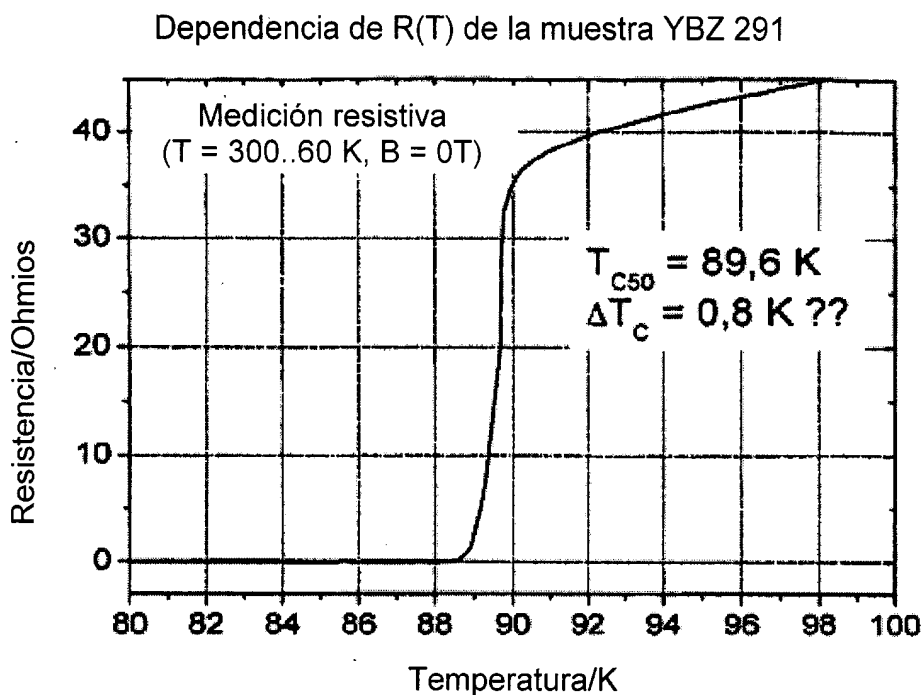


Figura 8: Resultados de las mediciones de T_c y J_c en la muestra YBZ291 (Ejemplo 1).

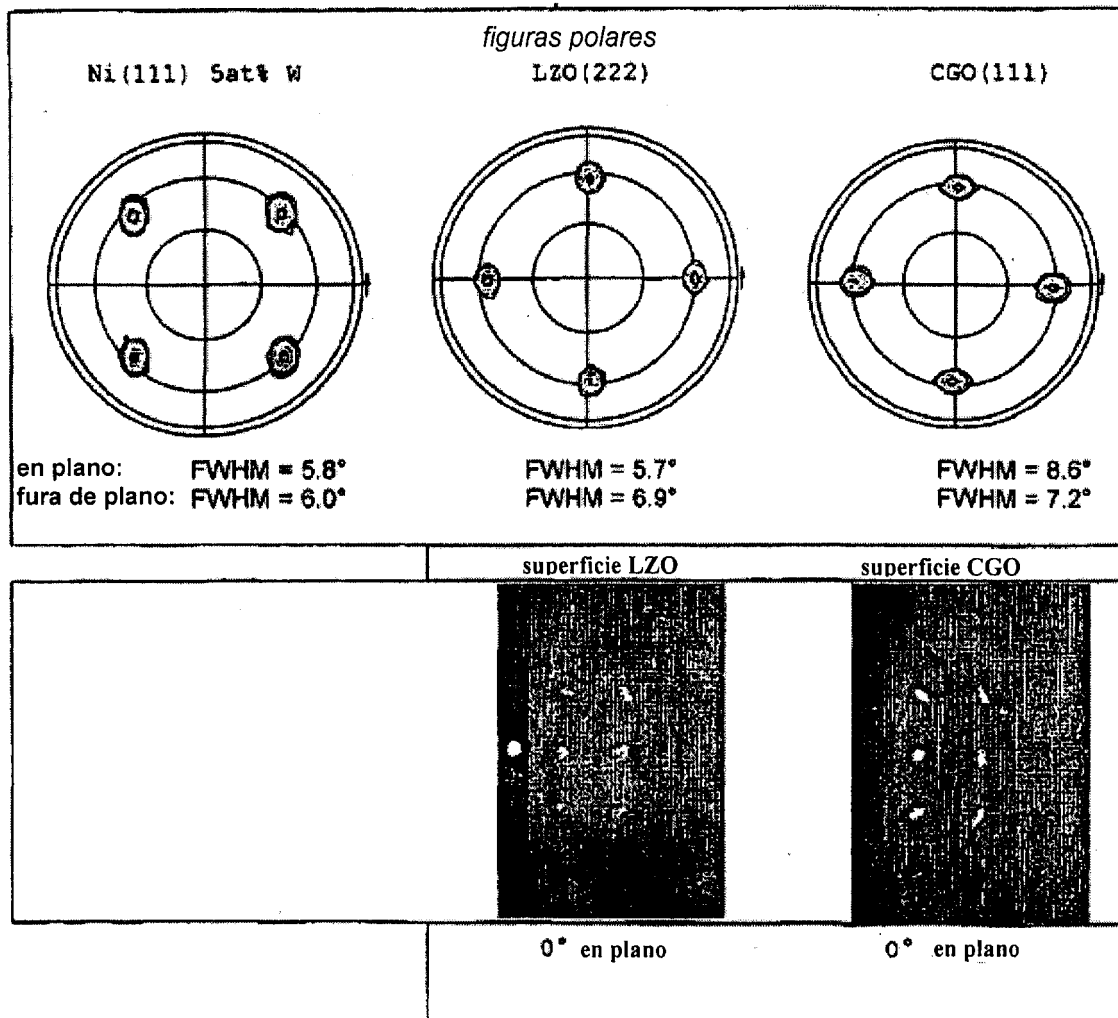


Figura 9: Figura polar del sustrato metálico (a), de la capa LZO (b) y de la capa CGO sobre la capa LZO (c); mediciones RHEED de la superficie LZO (d) y la superficie CGO (e).