



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 345 462**

51 Int. Cl.:
H01L 39/12 (2006.01)
H01L 39/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07802736 .4**
96 Fecha de presentación : **20.08.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2059955**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.05.2009**

54 Título: **Estructura superconductora estratificada para altas temperaturas y procedimiento para su producción.**

30 Prioridad: **29.08.2006 DE 10 2006 041 513**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.09.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.09.2010

73 Titular/es: **evico GmbH**
Helmholtzstrasse 20
01069 Dresden, DE

72 Inventor/es: **Engel, Sebastian**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

Estructura superconductora estratificada para altas temperaturas y procedimiento para su producción.

5 El invento se refiere al sector de las ciencias de los materiales y a la tecnología de los materiales superconductores para altas temperaturas y se refiere a una estructura superconductora estratificada para altas temperaturas, tal como se puede usar por ejemplo en dispositivos para el transporte, para el almacenamiento o para la transformación de energía eléctrica, y a un procedimiento para su producción.

10 Unos revestimientos a base de materiales superconductores para altas temperaturas se emplean frecuentemente para las aplicaciones en la tecnología energética. La desaparición de la resistencia eléctrica por debajo de la temperatura de salto posibilita una elevación del grado de efecto de los más diferentes dispositivos, así como también unas construcciones más compactas.

15 Tales estructuras estratificadas se componen usualmente de un material de soporte, que en muchos casos es una delgada cinta metálica con una capa, aplicada sobre ella, a base de material no conductor o también conductor, o es un soporte a base de un material no conductor, tal como por ejemplo un material cerámico. Por encima de éste se encuentra entonces la capa superconductora para altas temperaturas. Tales denominados conductores en forma de cinta pueden reemplazar en unas aplicaciones consagradas a las conducciones de cobre, que están cargadas con altas corrientes
20 eléctricas. Las altas pérdidas existentes en el caso de las conducciones de cobre se pueden disminuir manifiestamente por el empleo de estos conductores en forma de cinta y se pueden realizar unas altas densidades de corriente eléctrica.

Para ciertas aplicaciones técnicas sigue teniendo una gran importancia la capacidad portadora de corriente eléctrica de un material superconductor. Las investigaciones realizadas han mostrado que para la obtención de la capacidad
25 portadora de corriente eléctrica de unas capas superconductoras, deben de estar presentes o bien un sustrato monocristalino o texturado y una capa amortiguadora que ha crecido epitácticamente, situada entre la capa superconductora y el sustrato. Para esto, de acuerdo con el documento de solicitud de patente alemana DE 102 48 025 A1, un sustrato policristalino o amorfo es provisto de una capa amortiguadora texturada biaxialmente por medio de un proceso de revestimiento en una dirección oblicua de deposición (ISD). Sobre esta capa amortiguadora se aplica luego la capa
30 superconductora, en la mayor parte de los casos de RE-Ba₂Cu₃O₇ o Y-Ba₂Cu₃O₇.

Las capas amortiguadoras sirven también además para impedir la introducción por difusión de átomos metálicos del material de soporte en el material superconductor (barrera contra la difusión). Al mismo tiempo, mediante una tal capa amortiguadora se puede impedir la oxidación incontrolada del material de sustrato metálico en el caso del
35 proceso de revestimiento con un material superconductor y de un tratamiento térmico específico en una atmósfera rica en oxígeno, los parámetros reticulares de los diferentes materiales se pueden adaptar, la superficie del soporte que se ha de revestir se puede alisar, y la adhesión del material superconductor se puede mejorar. Tales capas amortiguadoras se componen en particular de La₂Zr₂O₇ [T.G. Chirayil y colaboradores Physica C 336 (2000) 63-69], Gd₂O₃ [M.P. Paranthaman y colaboradores Physica C 378-381 (2002) 1009-1012], MgO [T. Horide y colaboradores, Physica C
40 412-414 (2004) 1291-1295], YSZ [documento de solicitud de patente de los EE.UU. US 2002/0178999 A1], Y₂O₃ [documento de patente alemana DE 199 32 444 C2], CeO₂ [S. Sathyamurthy y colaboradores, J. Mater. Res. Vo. 19, N° 7, Julio de 2004], SrTiO₃ [documento de solicitud de patente alemana DE 10 2004 041 053 A1], BaTiO₃ [documento DE 10 2004 038 030 A1], y se utilizan aquí exclusivamente como parte componente de una capa amortiguadora en un sistema de capas amortiguadoras. La utilización de óxidos u óxidos mixtos cúbicos, que crecen texturados
45 biaxialmente sobre un sustrato metálico, constituye un estado de la técnica. Para esto se utilizan de manera preferente las estructuras reticulares pirológicas cúbicas del La₂Zr₂O₇, las estructuras perovskíticas cúbicas del YSZ, SrTiO₃, BaTiO₃, o tipos de retículos cúbicos del CeO₂, del Gd₂O₃ o también del MgO, que son aplicados a través de diferentes tecnologías de capa fina, físicas o también químicas, sobre un sustrato metálico. En este caso, el crecimiento de los óxidos mencionados es influido por medio de la respectiva realización del proceso y de la tecnología de capa fina en el sentido de que los planos (001) de las celdas unitarias de los mencionados óxidos crecen texturados biaxialmente
50 en la dirección [001]. Un criterio de elección para el aprovechamiento de los mencionados óxidos u óxidos mixtos cúbicos como capas amortiguadoras o respectivamente como un sistema de capas amortiguadoras, es la pequeña falta de adaptación de los parámetros reticulares a los sustratos metálicos utilizados. Como sustrato se emplean frecuentemente cintas de Ni texturadas biaxialmente en la orientación (001) o respectivamente aleaciones sobre la
55 base de Ni, creciendo en la dirección [001] los planos (001) de los mencionados óxidos cúbicos y teniendo el retículo cúbico de estos óxidos en relación con el retículo cúbico de sustrato en cada caso una falta de adaptación de retículo menor que 10 por ciento.

Otros requisitos tales como un alto efecto amortiguador frente al oxígeno y a la difusión de níquel, así como
60 también una alta estabilidad química frente al YBCO, se consiguen en la mayor parte de los casos solamente mediante estratos múltiples de materiales amortiguadores. De acuerdo con el estado actual de la técnica no es posible reunir en un solo material amortiguador unas propiedades tales como una buena transferencia de la textura, un suficiente efecto amortiguador o respectivamente de barrera y un comportamiento químicamente anfótero frente a una capa superconductora para altas temperaturas.

65 Además, se conoce una arquitectura estratificada del material amortiguador para conductores en forma de cinta superconductores para altas temperaturas, tales como por ejemplo conductores en forma de cinta de YBa₂Cu₃O₇. A partir del documento de solicitud de patente de los EE.UU. US 2002/0192508 A1 se conoce una estructura supercon-

ductora en la cual se utiliza un sustrato metálico, que se compone de Cu, Ag, Mo, Cd, Co, Pd, Pt, Ni o de aleaciones sobre la base de Ni. El sustrato puede en este caso estar texturado biaxialmente o ser policristalino. Sobre el sustrato, mediante diferentes tecnologías físicas de capa fina, tales como una deposición por láser pulsante, una aplicación desde la fase de vapor, etc., se deposita en vacío un sistema de capas amortiguadoras oxídicas, que sirve por una parte como barrera contra la difusión, y también como mediador de textura para capas superconductoras oxídicas.

En el documento US 2002/0192508 A1 se describen además las ventajas de una capa amortiguadora individual que se compone de ZrO_2 y HfO_2 (100) cúbicos, los cuales crecen sobre un sustrato metálico (Ni), con el fin de funcionar como mediadores del crecimiento para el YBCO. Puesto que sin embargo, según declaraciones de los autores del invento, no es posible depositar los mencionados óxidos orientados biaxialmente directamente sobre Ni (100), se utiliza como capa de nucleación una delgada capa intermedia a base, por ejemplo, de CeO_2 , con el fin de poder dejar crecer de una manera orientada en (100) al material amortiguador propiamente dicho a base de YSZ, ZrO_2 o respectivamente HfO_2 cúbico.

Es conocido también que las fases cúbicas de óxidos del conjunto del Ti, tales como ZrO_2 y HfO_2 , se pueden estabilizar mediante dopaje por Y, Ce, Ca, Sr y Ba. En este caso, a través de la adición de las denominadas sustancias dopantes se pueden adaptar los parámetros reticulares y se puede transferir, de modo correspondiente a la tecnología de estratificación que se escoja, la textura del sustrato sobre la capa amortiguadora oxídica.

Además, es conocido que las perovskitas cúbicas con la estructura ABO_3 , pudiendo A ser Ca, Sr o Ba y estando compuesto B a base de Zr o Hf, pueden crecer texturadas en la orientación (100) sobre un níquel (100) texturado biaxialmente. De manera preferida, la capa amortiguadora de acuerdo con el documento US 2002/0192508 A1 se compone del YSZ cúbico ($a = 5,126 \text{ \AA}$) ($1 \text{ \AA} = 0,1 \text{ nm}$).

Es misión del presente invento presentar una estructura superconductora estratificada para altas temperaturas, que tenga una capa amortiguadora, que presente una buena transferencia de la textura, un suficiente efecto amortiguador y de barrera y un comportamiento anfótero químicamente frente a unas capas superconductoras para altas temperaturas, así como un procedimiento sencillo y barato para su producción.

El problema planteado por esta misión se resuelve mediante el invento indicado en las reivindicaciones. Unas formas de realización ventajosas son objeto de las reivindicaciones subordinadas.

La estructura de material superconductor para altas temperatura, conforme al invento, se compone de un sustrato texturado biaxialmente, sobre el cual está(n) dispuesta(s) una o varias capa(s) amortiguadora(s), y de una o varias capa(s) superconductora(s) dispuesta(s) encima de aquella(s), realizándose que por lo menos la capa amortiguadora que se encuentra directamente sobre el sustrato se compone, por lo menos predominantemente, de uno o varios óxido(s) con un retículo cristalino no cúbico, teniendo el retículo cristalino no cúbico por lo menos un plano reticular cuadrático o casi cuadrático, y que este(estos) plano(s) reticular(es) cuadrático(s) o casi cuadrático(s) de por lo menos un 90% de los cristalitas no cúbicos de los óxidos de la capa amortiguadora se encuentra(n) en el lado de la capa amortiguadora que está orientado hacia el sustrato, y que los planos reticulares cuadráticos o casi cuadráticos del retículo cristalino de la capa amortiguadora están dispuestos de manera coincidente unos sobre otros o diagonalmente unos respecto de otros con un plano reticular cuadrático o casi cuadrático del retículo cristalino del sustrato texturado biaxialmente, realizándose que las distancias atómicas (a) del plano reticular del retículo cristalino de la capa amortiguadora $a_{\text{capa amortiguadora}}$ cumplen en comparación con las del sustrato a_{sustrato} la condición

$$1 - \frac{a_{\text{sustrato}}}{a_{\text{capa amortiguadora}}} \leq \pm 0,1$$

Ventajosamente, como sustrato texturado biaxialmente se emplea una cinta a base de níquel, aleaciones de níquel y wolframio, aleaciones de níquel y cromo, aleaciones de Ni y cromo, aleaciones de Ni y manganeso, una aleación de Ni y plata, cobre y sus aleaciones, empleándose de manera especialmente ventajosa una cinta de níquel en la orientación (100).

Asimismo, ventajosamente, como óxidos con un retículo cristalino no cúbico para la capa amortiguadora, pasan a emplearse perovskitas ortorrómbicas, estructuras cristalinas hexagonales o tetragonales de los óxidos.

De manera adicionalmente ventajosa el plano reticular cuadrático o casi cuadrático es el plano (001) y/o el plano (h0l) y/o el plano (hk0) del retículo cristalino de los óxidos no cúbicos, realizándose de manera especialmente ventajosa que los óxidos con un retículo cristalino ortorrómbico y con un plano (h0l) cuadrático o casi cuadrático forman la capa amortiguadora sobre el sustrato y crecen en la dirección [001] sobre el sustrato orientado en (100).

ES 2 345 462 T3

Es ventajoso también que el estado casi cuadrático se desvíe como máximo en un 5% del estado cuadrático del plano reticular.

5 Es ventajoso además que la capa amortiguadora que se encuentra directamente sobre el sustrato, se componga en un 99,8% de uno o varios óxidos con un retículo cristalino no cúbico, estando dispuesto su plano reticular cuadrático o casi cuadrático en un 95 hasta 100% sobre la superficie, que se encuentra en contacto directo con la superficie del sustrato.

10 Es asimismo ventajoso que desde un 95% hasta la totalidad de los planos reticulares cuadráticos o casi cuadráticos del retículo cristalino no cúbico de los óxidos de la capa amortiguadora estén dispuestos de manera coincidente sobre los planos reticulares cuadráticos o casi cuadráticos del retículo cristalino de los materiales de sustrato.

15 En el caso del procedimiento conforme al invento para la producción de una estructura superconductora estratificada para altas temperaturas, sobre un sustrato texturado biaxialmente se aplican por lo menos un material oxidico y uno o varios elementos dopantes en común, una o varias veces de manera consecutiva, como una o varias capas amortiguadoras, y seguidamente se someten a una elevación de la temperatura hasta como máximo 1.400°C, conteniendo por lo menos la capa amortiguadora que se encuentra directamente sobre el sustrato, uno o varios materiales oxidicos, empleándose como materiales oxidicos aquellos óxidos que están en situación de formar, después de la elevación de la temperatura hasta como máximo 1.400°C, una estructura cristalina cúbica, y empleándose como materiales oxidicos
20 unos óxidos de acuerdo con la fórmula estructural $(A_{1-x}B_x)CO_3$ con $x \geq 0$, $A = Ca, Sr, Ba, Mg, Mn, Mo, Nb, Ru, V, B = Ce, Nd, Sm, Gd, Dy$ y $C =$ un elemento del grupo secundario IV del Sistema Periódico de los Elementos (SPE), y transformando los elementos dopantes a la estructura cristalina cúbica del material oxidico, durante la elevación de la temperatura, en una estructura cristalina oxidica no cúbica, y siendo aplicada después de esto por lo menos una capa superconductora, y siendo sometido el conjunto de capas de nuevo a un tratamiento térmico.

25 Ventajosamente se emplea una cinta de níquel en la orientación (100) como sustrato.

Además ventajosamente, como elementos dopantes para la transformación de una estructura cristalina oxidica cúbica en otra no cúbica se emplean elementos de las tierras raras o ciertas mezclas de los mismos.

30 También ventajosamente, como estructura cristalina oxidica no cúbica se produce una estructura cristalina ortorrómbica.

35 Es ventajoso también que como plano reticular cuadrático o casi cuadrático se ajusten los planos (h0l) del cristal oxidico no cúbico.

40 Es adicionalmente ventajoso que sobre un sustrato se aplique por lo menos una capa amortiguadora, que es sintetizada mediante deposición a partir de la solución química con un subsiguiente tratamiento térmico a 600°C hasta 1.200°C en una atmósfera reductora.

45 También es ventajoso que como material oxidico se empleen unas soluciones químicas, que contienen los elementos de acuerdo con la fórmula estructural $(A_{1-x}B_x)CO_3$ como sustancia precursora, siendo $A = Ca, Sr, Ba, Mg, Mn, Mo, Nb, Ru, V$ y $B = Ce, Nd, Sm, Gd, Dy$ y $C =$ un elemento del grupo secundario IV del SPE, empleándose ventajosamente como disolventes ciertos ácidos carboxílicos, y empleándose ventajosamente como ácidos carboxílicos el ácido propiónico, el ácido acético, o ciertos alcoholes, así como mezclas de los mismos, y empleándose ventajosamente como alcoholes metanol, etanol, propanol, así como mezclas de los mismos.

50 Y también es ventajoso que como sustancias precursoras se empleen ciertos compuestos orgánicos metálicos, empleándose de manera especialmente ventajosa como compuestos orgánicos metálicos ciertos acetatos, acetilacetatos, nitratos, propóxidos y etóxidos.

55 Es asimismo ventajoso que la(s) capa(s) amortiguadora(s) sea(n) aplicada(s) por unos procesos de pulverización catódica, de revestimiento con láser pulsante (PLD), de aplicación desde la fase de vapor, métodos de revestimiento que se apoyan en rayos de iones, de revestimiento a partir de reacciones químicas en fase gaseosa y de revestimiento mediante deposición desde una solución.

60 Es objeto del invento una estructura superconductora estratificada para altas temperaturas sobre un sustrato texturado biaxialmente, con por lo menos una capa amortiguadora, que se compone de óxidos no cúbicos, que poseen por lo menos un plano reticular cuadrático o casi cuadrático. En este caso el plano reticular, o también la agrupación de planos reticulares, puede no ser obligatoriamente el plano (001), sino que de acuerdo con el invento también puede ser uno de los planos (h0l) y/o de los planos (hk0).

65 Los óxidos no cúbicos, de acuerdo con el procedimiento de producción conforme al invento, crecen de un modo texturado biaxialmente partiendo de uno de los planos reticulares cuadráticos sobre el sustrato con una celda unitaria cúbica (textura de cubo). Mediante el empleo de uno o varios elementos dopantes para la transformación de una estructura cristalina oxidica cúbica en otra no cúbica del material oxidico, y mediante la subsiguiente elevación de la temperatura, el retículo cristalino cúbico es transformado ventajosamente en un retículo cristalino ortorrómbico, que sin embargo tiene por lo menos todavía un plano reticular cuadrático o casi cuadrático.

Mediante el empleo conforme al invento de nuevos óxidos en el desarrollo de los conductores en forma de cinta, se proporciona de esta manera una posibilidad de desarrollar unas capas amortiguadoras, que reúnen en una sola capa las positivas propiedades de un sistema estratificado amortiguador correspondiente al estado de la técnica, que se compone de varios amortiguadores individuales. Además, mediante la elección de los óxidos, y eventualmente mediante el dopaje de éstos, se puede reducir al mínimo hasta llegar a un valor óptimo la falta de adaptación al sustrato metálico así como también a la capa superconductora. Como ventajosos se han manifestado unos óxidos con una estructura reticular ortorrómbica, que tienen un plano ($h0l$) cuadrático o casi cuadrático.

Mediante el procedimiento conforme al invento, durante la producción de una capa amortiguadora oxídica sobre un sustrato texturado biaxialmente, mediante el empleo de unos elementos dopantes resultan unos óxidos con un retículo cristalino ventajosamente ortorrómbico.

La capa amortiguadora oxídica de la fórmula estructural $(A_{1-x}B_x)CO_3$, conforme al invento, se distingue por unas excelentes propiedades amortiguadoras, tales como una alta nitidez de la textura, una buena barrera contra el oxígeno y un crecimiento lateral. En este caso, la estructura reticular cúbica de los óxidos cúbicos, tales como por ejemplo HfO_2 , no es estabilizada por elementos dopantes tales como ejemplo Ca, Sr, Ba, o elementos de las tierras raras, tal como se realiza en el documento US 2002/0192508 A1, sino que la estructura perovskítica cúbica del, por ejemplo, $CaHfO_3$ ($a = 5,08 \text{ \AA}$) ha sido transformada mediante una sustancias dopantes, que son capaces de realizar una transformación de un retículo cristalino cúbico en un retículo cristalino no cúbico con por lo menos un plano reticular cuadrático o casi cuadrático, en una estructura cristalina ventajosamente ortorrómbica. El retículo cristalino ortorrómbico tiene en tal caso los siguientes valores ($a = 5,72 \text{ \AA}$, $b = 7,82 \text{ \AA}$, $c = 5,57 \text{ \AA}$). El crecimiento de la capa amortiguadora oxídica sobre por ejemplo una cinta de Ni (100) se efectúa mediante la génesis del retículo cristalino ortorrómbico en forma, por ejemplo, de una perovskita, preferiblemente en el plano (202) del $(A_{1-x}B_x)CO_3$.

La adaptación de los parámetros reticulares para un crecimiento biaxial de la capa amortiguadora sobre el respectivo sustrato metálico es regulada mediante el grado de dopaje de la perovskita ortorrómbica con los elementos dopantes.

En este caso, de acuerdo con el invento, como planos reticulares cuadráticos o casi cuadráticos se ajustan los planos $\{h0l\}$ del cristal oxídico no cúbico, que crecen de un modo biaxialmente texturado directamente en la dirección [001] sobre el sustrato texturado.

Otro objeto del invento es la aplicación de estructuras reticulares piroclóricas (con el parámetro reticular a , $9,8 \text{ \AA} < a < 10,8 \text{ \AA}$) como sistema de capa amortiguadora para conductores en forma de cinta de YBCO. Los pirocloros de la fórmula estructural $A_2B_2O_7$, estando escogido A entre el conjunto del Ca y/o del Nb y/o de los elementos de las tierras raras y B entre el conjunto del Sm y/o del Hf, tienen a causa de sus propiedades químicas y físicas un ideal efecto amortiguador contra la difusión del oxígeno y producen como capa en gradiente un crecimiento biaxial ideal de la subsiguiente capa de YBCO.

Como ejemplo se han de mencionar unas capas amortiguadoras oxídicas, que a causa de su estructura ortorrómbica crecen de un modo texturado biaxialmente sobre una cinta de níquel con la orientación (100) en el plano ($h0l$). En este caso, la estructura ortorrómbica de la perovskita $CaHfO_3$ es ajustada mediante el dopaje con, por ejemplo, Ce y otros elementos de las tierras raras. La capa amortiguadora oxídica de la fórmula estructural $(A_{1-x}B_x)CO_3$ se distingue por unas excelentes propiedades amortiguadoras tales como una alta nitidez de la textura, un buen efecto de barrera contra el oxígeno y un pronunciado crecimiento lateral.

Por lo demás, el invento es explicado con más detalle con ayuda de un Ejemplo de realización.

Ejemplo 1

En este contexto muestran:

La Figura 1: un diagrama de $XRD_{(CoK\alpha)}$ medido en el polvo de $Ca_{1-x}Ce_xHfO_3$ con $x = 0,05$

La Figura 2: el diagrama de $XRD_{(CoK\alpha)}$ de capas amortiguadoras cristalizadas de $Ca_{1-x}Ce_xHfO_3$ ($x = 0,05$) sobre Ni5%W

La Figura 3: el diagrama de $XRD_{(CuK\alpha)}$ medido en la posición angular (111) del níquel (100) texturado biaxialmente y en la posición angular (200) del $Ca_{1-x}Ce_xHfO_3$ ($h0l$) con $x = 0,05$, que ha crecido epitácticamente en la dirección "Phi" de -25° hasta 335°

La Figura 4: un análisis por RHEED de capas amortiguadoras de $Ca_{1-x}Ce_xHfO_3$ con $x = 0,05$ sobre níquel (100) texturado biaxialmente.

Sobre una cinta de níquel de níquel texturado (Ni + 5% en at de W) se aplica $Ca_{1-x}Ce_xHfO_3$ con $x = 0,05$ como capa amortiguadora.

ES 2 345 462 T3

- i) El revestimiento se efectúa a partir de una solución.
- ii) Para la solución se disuelven el hidroxometanolbutirato de Ca, el acetato de Ce y el acetilacetato de Hf en ácido propiónico.
- iii) El ajuste de la viscosidad y por consiguiente de las propiedades de revestimiento se realiza a través de la concentración (aquí de una solución 0,3 M).
- iv) El proceso de revestimiento se efectúa sobre la cinta de níquel texturada con las dimensiones de 10 x 10 x 0,08 mm³ mediante un equipo de inmersión. La muestra es retirada desde la solución de revestimiento con una velocidad de 0,2 cm/s con un ángulo de 90° con respecto a la superficie de la solución.
- v) Después de la desecación bajo aire, la muestra es tratada térmicamente en el horno bajo una atmósfera reductora (mezcla de Ar y 5% de H₂).
- vi) El tratamiento térmico contiene una rampa de calentamiento desde la temperatura ambiente hasta 1.050°C con hasta 600°C/h y con un tiempo de mantenimiento de 1 h.
- vii) Después de haber transcurrido el período de tiempo de mantenimiento a la temperatura de pico, se efectúa el enfriamiento en el horno.

En este caso, los diagramas de difracción de rayos X (XRD)(Figura 2 y Figura 3), unas mediciones de figuras de polos (Figura 5) y unas mediciones por RHEED (Figura 4) muestran una buena textura.

Después de haberse efectuado el proceso de revestimiento con el material superconductor para altas temperaturas YBCO, mediante un proceso de TFA, a través de unas mediciones inductivas se pudieron consignar unas densidades críticas de corriente eléctrica a 77 K de $J_c = 1 \cdot 10^6 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$.

El difractograma de polvo del $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{HfO}_3$ con $x = 0,05$ (en la Figura:1) sirve en este caso como comprobación acerca de la estructura ortorrómbica sintetizada del $\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{HfO}_3$ con $x = 0,05$.

REIVINDICACIONES

1. Estructura superconductora estratificada para altas temperaturas, que se compone de un sustrato texturado biaxialmente, sobre el cual está(n) dispuesta(s) una o varias capa(s) amortiguadora(s), y de una o varias capa(s) superconductora(s) dispuesta(s) encima de aquella(s), realizándose que por lo menos la capa amortiguadora que se encuentra directamente sobre el sustrato se compone por lo menos predominantemente de uno o varios óxido(s) con un retículo cristalino no cúbico, teniendo el retículo cristalino no cúbico por lo menos un plano reticular cuadrático o casi cuadrático, y realizándose que este(estos) plano(s) reticular(es) cuadráticos o casi cuadráticos de por lo menos un 98% de los cristallitos no cúbicos de los óxidos de la capa amortiguadora se encuentra(n) en el lado de la capa amortiguadora que está orientado hacia el sustrato, y que los planos reticulares cuadráticos o casi cuadráticos del retículo cristalino de la capa amortiguadora están dispuestos de manera coincidente unos sobre otros totalmente o diagonalmente unos respecto de otros con un plano reticular cuadrático o casi cuadrático del retículo cristalino del sustrato texturado biaxialmente, realizándose que las distancias atómicas (a) del plano reticular del retículo cristalino de la capa amortiguadora $a_{\text{capa amortiguadora}}$ cumplen, en comparación con las del sustrato a_{sustrato} , la condición

$$1 - \frac{a_{\text{sustrato}}}{a_{\text{capa amortiguadora}} \frac{1}{\sqrt{2}}} \leq \pm 0,1$$

2. Estructura superconductora estratificada para altas temperaturas de acuerdo con la reivindicación 1, en la cual como sustrato texturado biaxialmente se emplea una cinta de níquel, aleaciones de níquel y wolframio, aleaciones de Ni y cromo, aleaciones de Ni y manganeso, una aleación de Ni y plata, cobre y sus aleaciones, ventajosamente una cinta de níquel con la orientación (100).

3. Estructura superconductora estratificada para altas temperaturas de acuerdo con la reivindicación 1, en la que como óxidos con un retículo cristalino no cúbico para la capa amortiguadora pasan a emplearse perovskitas ortorrómbicas, estructuras cristalinas hexagonales o tetragonales de los óxidos.

4. Estructura superconductora estratificada para altas temperaturas de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el plano reticular cuadrático o casi cuadrático es el plano (001) y/o el plano (h01) y/o el plano (hk0) del retículo cristalino de los óxidos no cúbicos, ventajosamente óxidos con un retículo cristalino ortorrómbico, y un plano (h01) cuadrático o casi cuadrático forman la capa amortiguadora sobre el sustrato y crecen en la dirección [001] sobre el sustrato con la orientación (100).

5. Estructura superconductora estratificada para altas temperaturas de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el estado casi cuadrático se desvía en como máximo un 5% desde el estado cuadrático del plano reticular.

6. Estructura superconductora estratificada para altas temperaturas de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la capa amortiguadora que se encuentra sobre el sustrato se compone en un 99,8% de uno o varios óxidos con un retículo cristalino no cúbico, estando dispuesto su plano reticular cuadrático o casi cuadrático en un 95 hasta 100% sobre la superficie, que se encuentra en contacto directo con la superficie del sustrato.

7. Estructura superconductora estratificada para altas temperaturas de acuerdo con la reivindicación 1, en la que desde un 95% hasta la totalidad de los planos reticulares cuadráticos o casi cuadráticos de los retículos cristalinos no cúbicos de los óxidos de la capa amortiguadora, están dispuestos de manera coincidente sobre los planos reticulares cuadráticos o casi cuadráticos de los retículos cristalinos de los materiales de sustrato.

8. Procedimiento para producción de una estructura superconductora estratificada para altas temperaturas, en la que sobre un sustrato texturado biaxialmente se aplican por lo menos un material oxídico y uno o varios elementos dopantes en común, una o múltiples veces unos tras de otros, como una o varias capas amortiguadoras, y seguidamente se someten a una elevación de la temperatura hasta como máximo 1.400°C, conteniendo por lo menos la capa amortiguadora que se encuentra directamente sobre el sustrato uno o varios materiales oxídicos, empleándose como materiales oxídicos aquellos óxidos que están en situación, después de la elevación de la temperatura hasta como máximo 1.400°C, de formar una estructura cristalina cúbica, y empleándose como material oxídico unos óxidos de acuerdo con la fórmula estructural $(A_{1-x}B_x)CO_3$ con $x \geq 0$, $A = \text{Ca, Sr, Ba, Mg, Mn, Mo, Nb, Ru, V}$, $B = \text{Ce, Nd, Sm, Gd, Dy}$ y $C = \text{un elemento del grupo secundario IV del SPE}$, y transformando los elementos dopantes a la estructura cristalina cúbica del material oxídico durante la elevación de la temperatura en una estructura cristalina oxídica no cúbica, y después de esto se aplica por lo menos una capa superconductora, y el conjunto de capas se somete de nuevo a un tratamiento térmico.

9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que una cinta de níquel con la orientación (100) se emplea como sustrato.

ES 2 345 462 T3

10. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que como elementos dopantes para la transformación de una estructura cristalina oxídica cúbica en otra no cúbica, se emplean elementos de las tierras raras o mezclas de los mismos.

5 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que como estructura cristalina oxídica no cúbica se produce una estructura cristalina ortorrómbica.

10 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que como plano reticular cuadrático o casi cuadrático se emplean los planos {h01} del cristal oxídico no cúbico.

13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que sobre un sustrato se aplica por lo menos una capa amortiguadora, que es sintetizada mediante deposición a partir de la solución química con un subsiguiente tratamiento térmico a 600°C hasta 1.200°C en una atmósfera reductora.

15 14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que como material oxídico se emplean unas soluciones químicas, que contienen como sustancia precursora los elementos de acuerdo con la fórmula estructural $(A_{1-x}B_x)CO_3$ siendo $A = Ca, Sr, Ba, Mg, Mn, Mo, Nb, Ru, V$ y $B = Ce, Nd, Sm, Gd, Dy$ y $C =$ un elemento del grupo secundario IV del SPE, empleándose ventajosamente como disolventes unos ácidos carboxílicos, empleándose todavía más ventajosamente como ácidos carboxílicos el ácido propiónico, el ácido acético, o unos alcoholes así como mezclas de los mismos, y/o empleándose como alcoholes metanol, etanol, propanol, así como mezclas de los mismos y/o empleándose ventajosamente como sustancias precursoras unos compuestos orgánicos metálicos que todavía más ventajosamente son acetatos, acetilacetatos, nitratos, propóxidos y etóxidos.

20 15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que las capas amortiguadoras son aplicadas mediante procesos de pulverización catiónica, revestimiento con láser pulsante (PLD), aplicación desde la fase de vapor, métodos de revestimiento apoyados en rayos de iones, revestimiento a partir de reacciones químicas en fase gaseosa, o revestimiento mediante deposición de soluciones.

Figura 1:

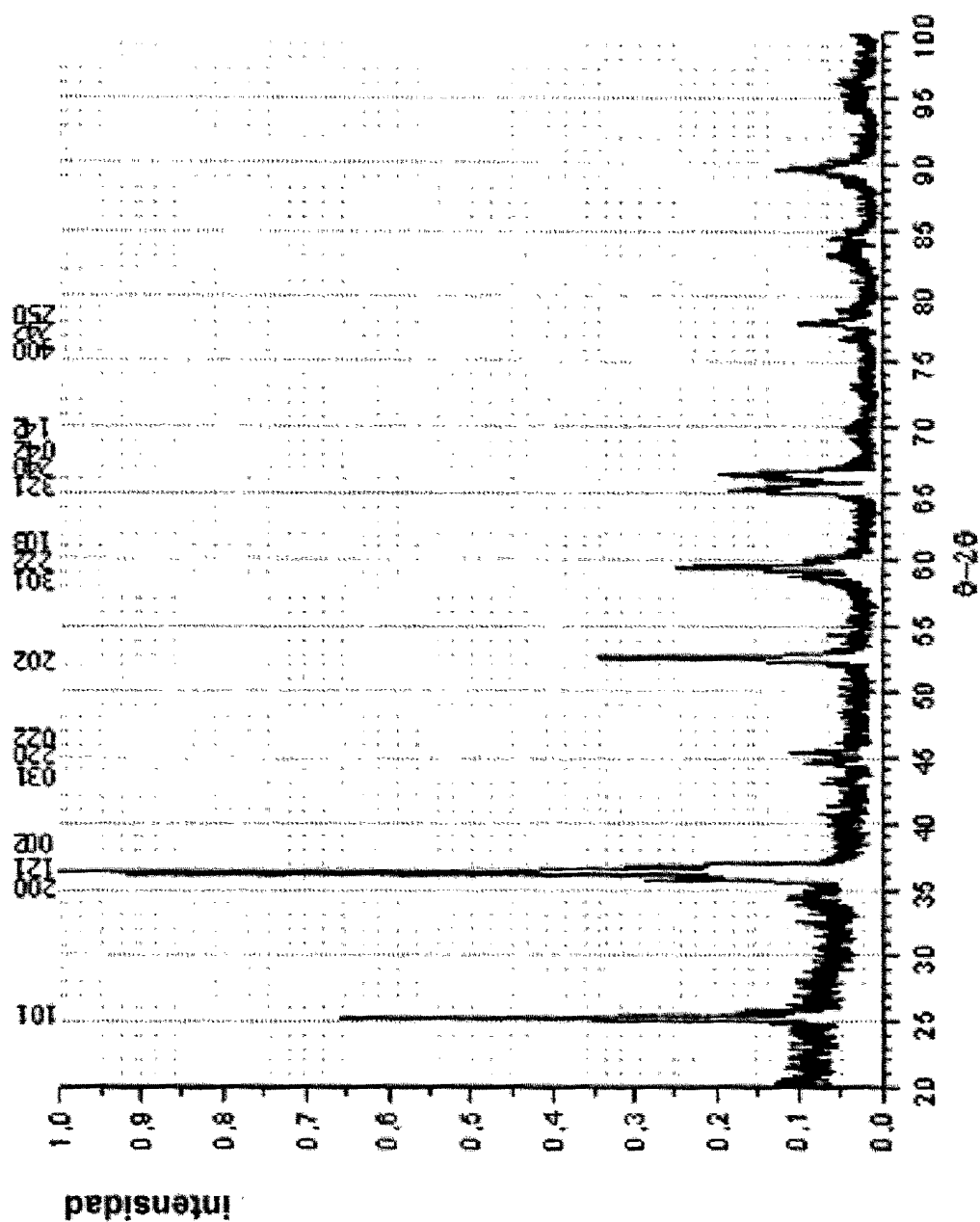


Figura 2

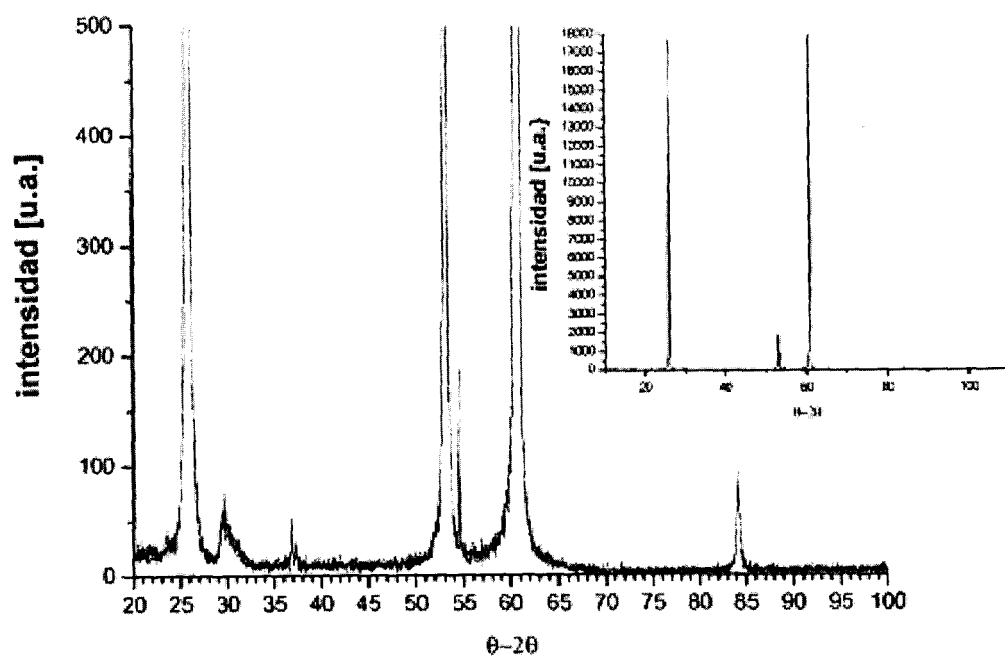


Figura 3

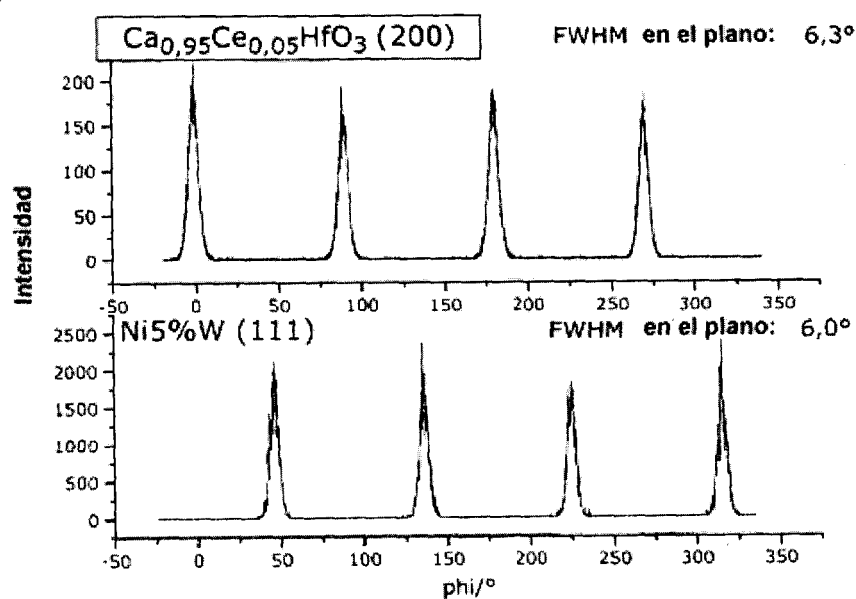
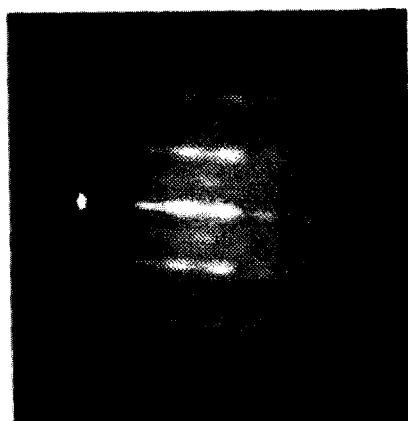
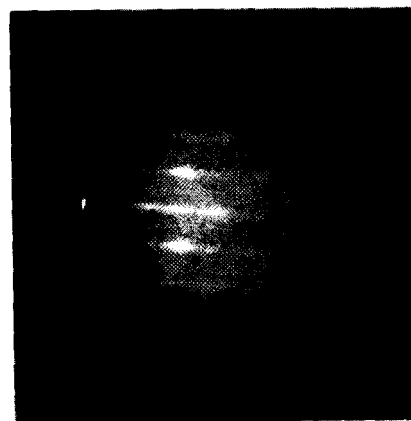


Figura 4:



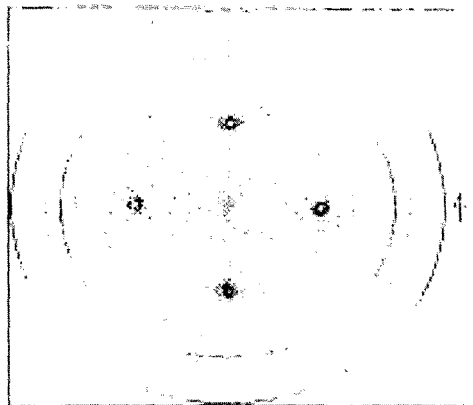
(0°) paralelamente a los planos (h0l)



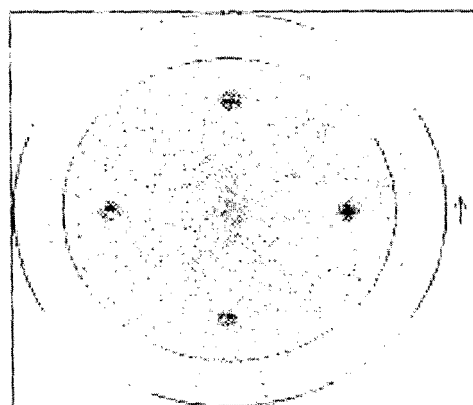
girado en 45° con relación a los planos (h0l)

Figura 5:

$\text{Ca}_{1-x}\text{Ce}_x\text{HfO}_3$ con $x = 0,05$
(200) Figura de polos



YBCO
(102) Figura de polos



YBCO
(103) Figura de polos

