

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 590 918**

51 Int. Cl.:

**H01L 39/24** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.03.2009 PCT/DE2009/000357**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.10.2009 WO09121321**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.03.2009 E 09726719 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.06.2016 EP 2272112**

54 Título: **Disposición de capas de superconductor de alta temperatura**

30 Prioridad:

**29.03.2008 DE 102008016258**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**24.11.2016**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
Carl-Bosch-Strasse 38  
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**BÄCKER, MICHAEL;  
BRUNKAHL, OLIVER y  
FALTER, MARTINA**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 590 918 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

Disposición de capas de superconductor de alta temperatura

La invención se refiere a una disposición de capas de superconductor de alta temperatura que comprende al menos un material de soporte y una capa tampón texturizada, que permite un crecimiento texturizado de una capa de superconductor de alta temperatura (HTSL), de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 1.

La capa tampón tiene una pluralidad de funciones diferentes. Por un lado, esta transferirá la textura del material de soporte texturizado que presenta un el mayor grado de textura posible, en la medida de lo posible por completo y perfectamente sobre la capa de HTSL de crecimiento. En este sentido ha de tenerse en cuenta que el material de soporte está biaxialmente texturizado en la mayor medida posible, es decir tanto en perpendicular a la capa como en una dirección axial dentro de la capa. Una texturización biaxial correspondiente del superconductor de alta temperatura es necesaria para conseguir corrientes críticas altas y altas densidades de corriente. Además, la capa tampón impedirá una difusión de constituyentes o impurezas del material de soporte a la capa de HTSL, dado que de este modo puede disminuirse la densidad de corriente crítica y/o la corriente crítica absoluta del superconductor de alta temperatura o alterarse el estado superconductor. Además, la capa tampón presentará una adherencia lo más alta posible tanto con el material de soporte como con el superconductor de alta temperatura de crecimiento. Además, la capa tampón debe presentar propiedades de cambio de temperatura y mecánicas suficientes, tanto teniendo en cuenta las condiciones de producción como las condiciones de uso. Además, la capa tampón podrá producirse de la manera más sencilla posible, reproducible y con alta velocidad de proceso.

Como material de capa tampón se emplean hasta el momento una serie de materiales diferentes, tales como, por ejemplo, óxido de zirconio estabilizado con itrio (YSZ), distintos zirconatos tales como zirconato de gadolinio, zirconato de lantano o similares, titanatos tales como titanato de estroncio, óxidos simples tales como óxido de cerio, óxido de magnesio o similares. Para cumplir con el alto y complejo perfil de requisitos existente hoy en día, para garantizar en particular una alta transferencia de textura y altas barreras de difusión, la capa tampón se compone de combinaciones de capas de varios materiales tampón diferentes, en parte de cinco o más capas. La aplicación de varias capas de material tampón es sin embargo extremadamente costosa desde el punto de vista de la técnica de procedimiento y reduce considerablemente la velocidad de producción del procedimiento de producción global de una disposición de capas de HTSL funcional, también cuando por ejemplo para la producción de bandas se emplean técnicas de proceso continuas. Mediante el uso de una capa tampón de una sola capa de materiales convencionales, solo puede cumplirse de forma deficiente con el complejo perfil de requisitos.

Además existe una necesidad de aumentar adicionalmente la calidad de las capas de superconductor de alta temperatura con respecto a su homogeneidad y textura. De este modo, el porcentaje de zonas de la capa de HTSL, que no presenta material de HTSL, por ejemplo debido a una porosidad de la capa de HTSL o debido a fases extrañas, será lo menor posible. Así mismo, se evitarán zonas con texturizaciones erróneas, que no solo pueden representar una inclinación con respecto a la orientación preferida, sino zonas con una orientación cristalina completamente distinta. Estas propiedades de la capa de HTSL pueden verse afectadas en parte por la elección de los precursores de los materiales de HTSL en procedimientos de deposición químicos y los parámetros de los procesos de deposición y recocido, sin embargo, los efectos son solo escasamente predecibles y en parte opuestos. Debido a los sistemas multicomponente de los materiales de HTSL también, con frecuencia, solo puede controlarse difícilmente la cinética de la descomposición de los precursores y la cristalización del material de HTSL, de modo que, con frecuencia, no son deseados cambios de los parámetros de proceso.

Estos requisitos se cumplirán, si es posible, en particular en el caso de una disposición de capas de HTSL, en la que la capa tampón y/o la capa de HTSL pueden producirse por medio de recubrimientos en solución químicos. Debido a los procesos relacionados con ello durante la formación térmica de la capa tampón y capa de HTSL pueden plantearse requisitos especiales también en cuanto a la generación de estas capas. En particular, la cinética de la formación de capas y la cristalización se diferencia fundamentalmente de los requisitos en cuanto a una generación de estas capas mediante procedimientos físicos tales como deposición por láser pulsado (PLD), coevaporación térmica (TCE), deposición en fase gaseosa organometálica (MOCVD) o similares.

El documento WO 03/044836 A2 describe una disposición de capas de superconductor de alta temperatura que comprende un sustrato y una capa intermedia, estando producida la capa intermedia con el uso de un blanco y siendo el blanco una mezcla íntima de MgO y CuO.

Ayala y col. "Synthesis and Characterization of Cu-doped SrTiO<sub>3</sub> Powders and Sol-Gel Processed Buffer Layers on IBAD MgO Templates"; IEEE Transactions on Applied Superconductivity, volumen 15, n.º 2, 1 de junio de 2005, páginas 2703-2706, describe la producción de polvos de SrTiO<sub>3</sub> dopados con Cu y la deposición de capas tampón sobre plantillas de MgO IBAD.

El documento EP 1195819 A describe una disposición de capas de superconductor de alta temperatura que comprende un sustrato metálico y al menos una capa tampón a base de dióxido de cerio dopado, así como capas intermedias adicionales, que se producen mediante procedimientos de PLD o IBAD.

El documento WO 2006/082164 A1 describe una disposición de capas genérica con un material de soporte metálico

con una superficie texturizada y con una capa tampón que contiene óxidos de cerio, estando dopada la capa tampón con cationes y pudiendo generarse mediante recubrimiento en solución químico.

5 La invención se basa por lo tanto en el objetivo de proporcionar una disposición de capas de superconductor de alta temperatura, que presenta una capa de HTSL densa, homogénea, sin grietas y lo más lisa posible o en la que puede generarse una capa de HTSL de este tipo mediante crecimiento sobre la capa tampón, pudiendo producirse las capas preferentemente mediante recubrimientos en solución químicos. Así mismo, existe el objetivo de proporcionar un procedimiento para la producción de disposiciones de capas de este tipo.

Este objetivo se consigue mediante la disposición de capas de HTSL de acuerdo con la reivindicación 1 y un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10.

10 De acuerdo con la invención, como constituyente adicional de la capa tampón se emplea un metal de transición del primer grupo secundario, en concreto cobre y/o plata, (inclusive en forma de un óxido), estando presente el constituyente adicional en un contenido desde el 2 hasta el 40 % atómico con respecto al contenido total de metal de la capa tampón. Mediante el constituyente de acuerdo con la invención adicional, que con el material de capa tampón forma una fase cristalina mixta homogénea, puede generarse sorprendentemente una capa tampón, que  
15 presenta una porosidad muy baja o prácticamente ninguna porosidad y además solo una rugosidad muy baja y que puede producirse con alta densidad y prácticamente sin grietas. Además, una capa tampón de este tipo puede producirse mediante recubrimiento en solución químico (CSD).

20 Mediante el constituyente adicional, que con el material de capa tampón forma una fase cristalina mixta homogénea, sólida, durante la generación de la capa tampón puede formarse al menos una masa fundida parcial, de modo que con el tratamiento de recocido posterior puede tener lugar una recristalización al menos parcial del material de capa tampón, generándose al menos por zonas de manera intermedia una fase líquida. En este sentido se permite que la textura del material de soporte se transfiera de manera esencialmente mejor que con el uso del material de capa tampón sin el constituyente adicional a la capa tampón y con ello finalmente a la capa de HTSL y además, se genera una capa tampón con una porosidad claramente reducida o prácticamente sin porosidad y microgrietas, que es  
25 además esencialmente más lisa que las capas convencionales. El constituyente adicional puede ser, en este sentido, un metal y/u óxido de metal, y/o en cada caso un precursor del mismo, que a la temperatura de recocido que forma al menos una masa fundida parcial libera un metal u óxido de este tipo, tal como por ejemplo un hidróxido, carbonato, nitrato, citrato, carboxilato de alquilo, acetilacetato u otro quelato de metal adecuado, o similar, inclusive mezclas de los mismos.

30 Mediante la capa tampón de acuerdo con la invención, la capa de HTSL que crece sobre la misma, puede generarse así mismo de manera muy homogénea, es decir prácticamente sin poros u otras zonas, que tal como por ejemplo microgrietas impiden un paso de corriente superconductor, pudiendo producirse además la capa de HTSL de manera especialmente lisa. Opcionalmente puede mejorarse también la transferencia de textura. En particular se disminuyen drásticamente también errores de crecimiento sobre la capa tampón, tal como pueden encontrarse en la  
35 zona de poros de capas tampón convencionales y que pueden llevar a zonas con otra orientación cristalina. Una capa de HTSL de este tipo presenta propiedades físicas y mecánicas mejoradas, en particular también con respecto a las propiedades superconductoras tales como densidad de corriente crítica y la intensidad de corriente crítica absoluta  $I_c$ , mediante lo cual pueden producirse también componentes de HTSL electrónicos con propiedades mejoradas.

40 El resultado es sorprendente en el sentido de que al aplicarse el material de capa tampón mediante recubrimiento en solución químico la formación de la capa tampón comprende una pluralidad de procesos fisicoquímicos complicados, tales como evaporación del disolvente, descomposición de material de capa tampón, formación de fases sólidas amorfas del material de capa tampón, recristalización de la misma, debiendo tenerse en cuenta también las propiedades térmicas modificadas del material de capa tampón en el complejo control de temperatura del  
45 procedimiento para la generación de la capa tampón.

Perfeccionamientos preferidos se desprenden de las reivindicaciones dependientes.

50 El material de soporte está biaxialmente texturizado, es decir en perpendicular al plano de la capa, sobre el que se hace crecer el material de HTSL, y en una dirección dentro del plano de la capa, por ejemplo en el caso de un material de soporte en forma de banda de la dirección longitudinal de banda. El material de soporte puede estar dimensionado en forma de banda, pero también de otra forma, por ejemplo en forma de capas más bien isométricas. La capa tampón se compone en la mayoría de los casos de un material óxido-cerámico o un óxido de metal.

Preferentemente, el constituyente adicional, que forma una fase cristalina mixta homogénea, en forma del metal de transición del primer grupo secundario, a una temperatura de recocido de  $\leq 1.600$  grados Celsius con el material tampón oxidico forma al menos una masa fundida parcial.

55 Preferentemente, el constituyente adicional con el material de capa tampón a temperaturas en el intervalo de 1600-500 °C, 1400-600 °C, 1250-700 °C o 1100-800 °C, forma una masa fundida solo parcial, de modo que coexisten entre sí fase sólida y fase líquida del material de capa tampón, o una masa fundida prácticamente homogénea o completa. Esto es válido también para el caso de que el constituyente adicional sea un metal de transición y/u óxido

de metal de transición.

En general, el constituyente adicional puede seleccionarse de tal manera y encontrarse en un contenido en el material de capa tampón, que este, en el caso de un tratamiento de recocido de  $\leq 1.600\text{ }^{\circ}\text{C}$ , preferentemente a  $\geq 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , forme una masa fundida al menos parcial o completa. En particular, el constituyente adicional puede seleccionarse de tal manera y encontrarse en un contenido en el material de capa tampón, que este, en el caso de un tratamiento de recocido de  $\leq 1.500\text{ }^{\circ}\text{C}$  o  $\leq 1.300$  a  $1.400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , preferentemente de  $\leq 1.100$  a  $1.200\text{ }^{\circ}\text{C}$  o  $\leq 900$  a  $1.000\text{ }^{\circ}\text{C}$  forma al menos una masa fundida parcial o completa. Se entiende que la temperatura de recocido puede seleccionarse de tal manera que el material de capa tampón no experimente ninguna descomposición o volatilización indeseada de constituyentes y el material de soporte no se ve perjudicado, por ejemplo mediante formación de fases indeseada o cambios perjudiciales de su textura.

El constituyente adicional puede emplearse en una concentración en el material de capa tampón, de modo que este preferentemente durante el tratamiento de recocido de  $\leq 1500$ - $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  pero también el enfriamiento adicional hasta por ejemplo  $\leq 800$ - $900\text{ }^{\circ}\text{C}$   $600$ - $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\leq 400$ - $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $200$ - $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  o hasta temperatura ambiente o temperaturas más bajas hasta aproximadamente  $70$ - $80$  Kelvin o más bajas no genera ninguna fase amorfa o ninguna fase mixta, por ejemplo mediante transformaciones de fases y la fase cristalina mixta homogénea es resistente a largo plazo también por debajo de la temperatura de recocido. La fase cristalina mixta de cuerpo sólido homogénea que contiene el constituyente adicional puede ser cinéticamente resistente a largo plazo a temperatura ambiente y/o la temperatura de uso del material de HTSL, preferentemente también es termodinámicamente resistente en el intervalo de temperatura del tratamiento de recocido (véase anteriormente) hasta la temperatura de uso del material de HTSL, de modo que no tienen lugar procesos de separación de mezclas o segregaciones de fases, segregaciones de fases amorfas u otros cambios de fases.

Además, los constituyentes adicionales, no tendrán en general una tendencia significativa o ninguna tendencia a la difusión a la capa de HTSL con cambio (desventajoso) de las propiedades mecánicas y/o físicas de la misma, en particular reducción de la densidad de corriente crítica y/o de la corriente crítica absoluta.

El constituyente adicional que forma la fase cristalina mixta homogénea es de acuerdo con la invención Cu y/o Ag.

Los metales de transición mencionados anteriormente pueden emplearse en cada caso individualmente o en combinación, por ejemplo cobre y/o plata en combinación con uno o varios adicionales de los metales Ti, V, Cr, Mn o Zn, opcionalmente también Ti, Cr o Zn. Opcionalmente pueden emplearse como metales adicionales también Fe, Ni y/o Co, sin embargo, estos no se prefieren debido a las propiedades magnéticas de sus compuestos. Opcionalmente, el constituyente adicional puede contener alternativa o adicionalmente también otros metales, por ejemplo uno o varios metales del grupo de los metales de los grupos principales tales como metales alcalinos y/o alcalinotérreos, metales y semimetales del tercer, cuarto, quinto o sexto grupo principal (tal como, por ejemplo B, Si, Ge, As, Se, Sb, Te), siempre que estos con el material de capa tampón formen una fase cristalina mixta homogénea, que en el caso de un tratamiento de recocido de  $\leq 1.600\text{ }^{\circ}\text{C}$  o las temperaturas mencionadas anteriormente formen al menos una masa fundida parcial y a bajas temperaturas, en particular las temperaturas mencionadas anteriormente, no experimenten transformaciones de fases o segregaciones de otras fases, inclusive formación de fases amorfas. El constituyente adicional se encuentra preferentemente como óxido y, con el material de capa tampón forma un óxido mixto, pudiendo introducirse el constituyente adicional por medio de un precursor. El constituyente adicional se encuentra preferentemente sobre todo o por completo en un estado de oxidación medio o bajo  $> 0$ , por ejemplo en un estado de oxidación de 1,2, 3 o 4, preferentemente de 1 a 3 o un estado de oxidación 1 o 2, siempre que este estado de oxidación sea suficientemente estable. En particular cobre puede encontrarse como Cu (I).

El al menos un constituyente adicional o la combinación de los constituyentes adicionales pueden encontrarse en un contenido de hasta el 40 % atómico con respecto al contenido total de metal de la capa tampón, opcionalmente también en un contenido más alto, siempre que con el material de capa tampón se forme una fase cristalina mixta homogénea, que preferentemente es resistente también por debajo de la temperatura de recocido, tal como se indicó anteriormente. El constituyente adicional se encuentra de acuerdo con la invención en un contenido de  $\geq 2\%$  atómico o  $\geq 3$  al 5 % atómico, preferentemente en un contenido de  $\geq 7$  al 10 % atómico, en cada caso con respecto al contenido total de metal del material de capa tampón. El contenido del al menos uno o la combinación de los constituyentes adicionales puede ascender a de  $\leq 30$  al 35 % atómico, opcionalmente de  $\leq 20$  al 25 % atómico con respecto al contenido total de metal de la capa tampón.

El material de capa tampón, que se dopa de acuerdo con la invención con el al menos un constituyente adicional con la formación de una fase cristalina mixta homogénea, puede ser un óxido de metal de tierras raras, en particular un óxido de metal de tierras raras binario, ternario o multinario, un óxido de un metal de transición, en particular del segundo o tercer grupo secundario opcionalmente pero también del primer grupo secundario, o un óxido de metal del grupo principal, en cada caso inclusive un óxido binario, ternario o multinario del mismo. El material de capa tampón puede ser también un óxido de metal de tierras raras - metal de transición, siendo el metal de transición un grupo tal del primer, segundo y/o tercer, preferentemente del segundo y/o tercer grupo secundario. Metales de tierras raras en el sentido de la invención son Sc, Y, La y los lantánidos (Ln). El material de capa tampón puede ser opcionalmente también un óxido simple de un metal de tierras raras, metal de grupo principal o metal de transición.

Por ejemplo, el material de capa tampón puede ser un zirconato, aluminato, titanato, manganato o rutenato. El material de capa tampón puede ser por ejemplo también óxido de zirconio, en particular óxido de zirconio estabilizado con itrio (YSZ), óxido de níquel, óxido de cerio, óxido de magnesio u opcionalmente también otro óxido de metal alcalinotérreo.

- 5 De manera especialmente preferente, el material de capa tampón que acoge el constituyente adicional es un óxido de metal de tierras raras, preferentemente un óxido de metal de tierras raras binario o multinario, que puede presentar la fórmula general  $RE_{2+x}M_{2+y}O_z$  con  $-2 \leq x, y \leq 2$ , preferentemente  $-1 \leq x, y \leq 1$ , en la que es válido preferentemente, cuando  $x \leq 0, y \geq 0$  y cuando  $y \leq 0, x \geq 0$ . Preferentemente en cada caso  $x = -y$ .  $x, y$  pueden ser independientemente entre sí en cada caso 0. Puede ser  $x + y = \pm \delta$ , donde  $\delta \leq 0,5$  a 1, preferentemente  $\leq 0,2$  a  $0,3$  o
- 10  $\leq 0,15$  a  $0,1$ . Si  $\delta$  es menor que 0, entonces la retícula parcial de cationes puede presentar huecos, si  $\delta$  es mayor que 0, entonces pueden ocupar adicionalmente posiciones intersticiales tales como por ejemplo huecos de octaedro. En particular  $\delta$  puede ser igual a 0. RE es uno o varios metales de tierras raras y M uno o varios metales di-, tri-, tetra- o pentavalentes, inclusive metales de tierras raras. z puede variar en particular en el intervalo entre 5 y 8, por ejemplo en el intervalo de 6 a 8. En particular, puede ser válida la fórmula  $RE_{2+x}M_{2+y}O_{5-8}$ , con  $-1 \leq x, y \leq 1$ , o
- 15  $RE_{2+x}M_{2+y}O_{7\pm 2z}$  con  $-1 \leq x, y \leq 1$  y  $0 \leq z \leq 0,5$ , de manera especialmente preferente puede ser válida la fórmula  $RE_{2+x}M_{2+y}O_{5-8}$ , con  $-0,5 \leq x, y \leq 0,5$ , o  $RE_{2+x}M_{2+y}O_{7\pm 2z}$  con  $-0,5 \leq x, y \leq 0,5$  y  $0 \leq z \leq 0,5$ , pudiendo ser válido por lo demás lo dicho anteriormente. En general, z tiene un valor tal que con ello se produce el equilibrio de cargas neutra. Puede ser  $5 \leq z \leq 8$  o  $z = 7$ .

- RE puede ser en cada caso uno o varios metales seleccionados del grupo La, Y y Ln (Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu), en particular solo del grupo La y Ln o solo del grupo Ln. En particular, Ln puede ser en
- 20 cada caso uno o varios metales del grupo Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Yb. Independientemente de esto o en combinación con ello, M puede ser uno o varios metales seleccionados del grupo de los metales de transición, inclusive lantánidos (Ln), y metales de grupos principales, inclusive Zn. M puede ser uno o varios metales del grupo de los metales de transición, inclusive lantánidos, o uno o varios metales del grupo de los metales de tierras raras o del grupo que consiste en lantano y de los lantánidos. M puede ser en cada caso también uno o varios metales de los
- 25 metales de transición del primer, segundo y/o tercer grupo secundario, preferentemente del segundo y/o tercer grupo secundario, en cada caso excepto los lantánidos y actínidos. Opcionalmente, para M, también uno o varios lantánidos en combinación con uno o varios de los lantánidos y actínidos pueden encontrarse distintos metales de transición. Opcionalmente, M puede incluir en cada caso también Sc, La e Y. Preferentemente, M es uno o varios
- 30 metales con una valencia de tres a cinco, en particular de tres a cuatro o de cuatro a cinco. Si M son varios metales, entonces estos tienen preferentemente la misma valencia, preferentemente 3, 4 o 5. Entonces, M puede ser en cada caso uno o varios metales del grupo Sr, Ba, Ga, In, Tl, Sn, Pb, Bi, o también As, Sb, Se o Te o tantalio, niobio. Como alternativa o adicionalmente, M puede ser uno o varios metales del grupo metal de tierras raras, hafnio, zirconio, tantalio, niobio. De manera especialmente preferente, M es uno o varios metales de cerio, hafnio o zirconio, en
- 35 particular cerio. El metal de tierras raras (en particular también cerio), hafnio o zirconio pueden estar sustituidos en parte tal como se describe más adelante, en particular en cada caso por otro metal del grupo de metal de tierras raras, en particular cerio, hafnio y zirconio. Opcionalmente, el mismo átomo de metal tal como, por ejemplo, un metal de tierras raras, inclusive Ln, Hf o Zr puede estar presente también en distintas posiciones.

- En particular, el material tampón que acoge el constituyente adicional puede presentar dos o más metales de tierras
- 40 raras distintos, RE y RE', que pueden ser en cada caso independientemente entre sí en particular La, Y o un lantánido (Ln) tal como Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, en particular Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Yb, en especial Ce. En particular, en cada caso RE puede ser igual a La y/o Y. RE y RE' pueden seleccionarse en cada caso independientemente entre sí también del grupo Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Yb, en especial Ce, en particular cuando RE es igual a La o Y. El material de capa tampón que acoge el constituyente adicional puede presentar en este
- 45 sentido la fórmula  $RE_{2+x}RE'_{2+y}O_{7\pm z}$ ,  $RE_2RE'_2O_{7\pm z}$ ,  $La_{2+x}RE_{2+y}O_{7\pm z}$  (con RE diferente de La),  $La_2RE_2O_{7\pm z}$  (con RE diferente de La),  $La_{2+x}Ln_{2+y}O_{7\pm z}$ ,  $La_2Ln_2O_{7\pm z}$ , o  $Ln_{2+x}Ln'_{2+y}O_{7\pm z}$ ,  $Ln_2Ln'_2O_{7\pm z}$  a, en cada caso con  $-2 \leq x, y \leq 2$  o preferentemente  $-1 \leq x, y, z \leq 1$ , pudiendo estar La en cada caso sustituido en parte o por completo por Y. Se prefiere especialmente en cada caso con  $-0,5 \leq x, y \leq 0,5$ , pudiendo ser válido por lo demás lo dicho anteriormente. Se prefiere en cada caso cuando  $x \leq 0, y \geq 0$  y cuando  $y \leq 0, x \geq 0$ . Preferentemente, en cada caso  $x = -y$ . En
- 50 general z tiene un valor tal que con ello se produce el equilibrio de cargas neutro, en particular un valor tal que es válido  $5 \leq 7 \pm z \leq 8$ , pudiendo ser z también 0.

- En particular, el material tampón que acoge el constituyente adicional puede ser un óxido de metal de tierras raras (RE) - metal de transición (TM), siendo TM un metal de transición excepto los lantánidos y actínidos, por ejemplo según la fórmula general  $(La, Ln)_{2+x}TM_{2+y}O_{7\pm 2z}$ ,  $(La, Ln)_2TM_2O_{7\pm 2z}$ ,  $RE_{2+x}TM_{2+y}O_{7\pm 2z}$ ,  $RE_2TM_2O_{7\pm 2z}$ ,  $Ln_{2+x}TM_{2+y}O_{7\pm 2z}$ ,  $Ln_2TM_2O_{7\pm 2z}$ ,  $La_{2+x}TM_{2+y}O_{7\pm 2z}$  o  $La_2TM_2O_{7\pm 2z}$ , en las que RE, Ln y/o TM pueden ser opcionalmente en cada caso solo un metal seleccionado del grupo respectivo, y en las que en cada caso  $-2 \leq x, y \leq 2$  o preferentemente  $-1 \leq x, y, z \leq 1$ , de manera especialmente preferente en cada caso  $-0,5 \leq x, y \leq 0,5$ . (La, Ln) indica que pueden estar presentes La y/o Ln. Pueden ser en cada caso también independientemente entre sí x y/o y = 0. Se prefiere en cada caso cuando  $x \leq 0, y \geq 0$  y cuando  $y \leq 0, x \geq 0$ . Se prefiere en cada caso  $x = -y$ . En general, z tiene un valor tal que con ello se produzca el equilibrio de cargas neutro. Para z puede ser válido en cada caso  $0 \leq z \leq 1$  o  $0 \leq z \leq 0,5$ , o resulta en
- 60 cada caso para  $5 \leq 7 \pm 2z \leq 8$ .

El material de capa tampón (sin el constituyente adicional) puede seleccionarse en particular de  $RE_{2+x}Ce_{2+y}O_{7+z}$ ,

5  $RE_2Ce_2O_{7+z}$  (preferentemente  $RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Y$  e  $Yb$ ) o  $(La, Ln)_{2+x}Ce_{2+y}O_{7+z}$ ,  $(La, Ln)_2Ce_2O_{7+z}$  (preferentemente  $Ln = Nd, Sm, Eu, Gd$  e  $Yb$ , en particular  $Sm, Eu, Gd, Yb$ ),  $RE_{2+x}Zr_{2+y}O_{7+z}$ ,  $RE_2Zr_2O_{7+z}$  (preferentemente  $RE = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Y$  e  $Yb$ ) o  $(La, Ln)_{2+x}Zr_{2+y}O_{7+z}$ ,  $(La, Ln)_2Zr_2O_{7+z}$  (preferentemente  $Ln = Nd, Sm, Eu, Gd$  e  $Yb$ , en particular  $Gd, Sm$  y/o  $Nd$ ). En este sentido,  $Ce$  puede estar sustituido en parte o por completo, por ejemplo por  $Hf, Ti, Zr, Ta, Nb$  y/o  $Sn$ . El material de capa tampón puede ser también una fase de la composición  $(Ln'_{2-x}Ln''_x)M_2O_{7+z}$ , pudiendo ser  $M$  por ejemplo  $Zr, Hf, Ti$  o  $Sn$ , en particular  $Zr$ . También este material puede estar dopado en cada caso con un metal de transición. En general,  $z$  tiene un valor tal que con ello se produce el equilibrio de cargas neutro, en particular un valor tal que es válido  $5 \leq 7 \pm z \leq 8$ , pudiendo ser  $z$  también 0.

10 Pueden ser en cada caso independientemente entre sí  $x$  y/o  $y = 0$ . Puede ser en cada caso  $-2 \leq x, y \leq 2$ , preferentemente  $-1 \leq x, y, z \leq 1$ , de manera especialmente preferente en cada caso  $-0,5 \leq x, y \leq 0,5$ . Se prefiere en cada caso cuando  $x \leq 0$  y  $z \geq 0$  y cuando  $y \leq 0, x \geq 0$ . Se prefiere en cada caso  $x = -y$ . En general,  $z$  tiene un valor tal que con ello se produce el equilibrio de cargas neutro, en particular un valor tal que es válido  $5 \leq 7 \pm z \leq 8$ , pudiendo ser  $z$  también 0. Para  $z$  puede ser válido en cada caso  $0 \leq z \leq 1$  o  $0 \leq z \leq 0,5$ .

15 El material tampón puede ser también un óxido de metal de tierras raras-cerio binario o multinario, que puede presentar también otros componentes y por ejemplo puede ser un óxido de metal de grupo principal-metal de tierras raras-cerio, un óxido de metal de transición-metal de tierras raras-cerio o formas mixtas entre estos, tal como un óxido de metal de grupo principal-metal de transición-metal de tierras raras-cerio.

20 En general,  $TM$  puede encontrarse también en distintos estados de oxidación, en particular cuando están presentes dos o más metales de transición distintos. Preferentemente  $TM$  es en cada caso solo un metal de los metales de transición.

25 En particular, el material de capa tampón (sin el constituyente adicional) puede ser un óxido de tierras raras de fórmula general  $RE_{2-x}RE'_xM_{2-y}M'_yO_{7\pm z}$  o  $Ln_{2-x}Ln'_xM_{2-y}M'_yO_{7\pm 2z}$  con  $0 \leq x, y, z \leq 1$ , en particular  $0 \leq z \leq 0,5$ , siendo  $RE$  y  $RE'$ ,  $Ln$  y  $Ln'$  así como  $M$  y  $M'$  en cada caso distintos metales de los grupos mencionados, preferentemente en cada caso metales tri- o tetra- o pentavalentes. De manera especialmente preferente es en cada caso  $-0,5 \leq x, y \leq 0,5$ . En general  $z$  tiene un valor tal que con ello se produce el equilibrio de cargas neutro, en particular un valor tal que es válido  $5 \leq 7 \pm 2z \leq 8$ , pudiendo ser  $z$  también 0.

30 El material tampón puede ser también un óxido de metal de tierras raras-cerio binario o multinario, que puede presentar también otros componentes y puede ser por ejemplo un óxido de metal de grupo principal-metal de tierras raras-cerio, un óxido de metal de transición-metal de tierras raras-cerio o formas mixtas entre los mismos, tal como un óxido de metal de grupo principal-metal de transición-metal de tierras raras-cerio.

35 En general, los óxidos pueden estar en cada caso con respecto a los componentes de metal y/o el contenido de oxígeno de manera estequiométrica o no estequiométrica, por ejemplo en el sentido de compuestos mixtos o en forma de compuestos defectuosos. Los óxidos de metal de tierras raras pueden contener 2, 3 o más metales de tierras raras diferentes. Si están contenidos metales de transición, entonces, pueden estar contenidos 1, 2, 3 o más metales de transición diferentes. Los metales de transición pueden presentar en cada caso los mismos o diferentes estados de oxidación. En las fórmulas indicadas anteriormente, puede ser en cada caso independientemente entre sí también  $x = 0$  y/o  $y = 0$ . En general, en las fórmulas anteriores también puede ser  $0 \leq x, y \leq 0,5$  o  $0 \leq x, y \leq 0,25$ ,  $0 \leq x, y \leq 1$  o  $0 \leq x, y \leq 0,05$ . En general  $z$  tiene un valor tal que con ello se produce el equilibrio de cargas neutro.

40 Opcionalmente, el material de capa tampón puede ser también óxido de cerio ( $CeO_2$  o  $CeO_{2-z}$ ). Cerio puede estar sustituido en este sentido en parte con la formación de óxidos binarios por  $Al, Hf, Ti, Zr, Sn, Ta, Nb$  u otro metal de tierras raras, en particular  $La, Nd, Sm, Eu, Gd, Y$  e  $Yb$ .

45 Los metales de tierras raras de los óxidos mencionados anteriormente pueden estar sustituidos en parte por otros metales de transición, por ejemplo metales de transición del primer, segundo y/o tercer grupo secundario, en particular por metales del segundo y/o tercer grupo secundario (en cada caso excepto los lantánidos y actínidos). En este sentido, posiciones individuales en las estructuras cristalinas de los óxidos de metal de tierras raras pueden estar sustituidas en parte o por completo, por ejemplo con la formación de fases cristalinas mixtas homogéneas. Opcionalmente, los metales de tierras raras y/o metales de transición de los óxidos mencionados anteriormente pueden estar sustituidos también independientemente entre sí en parte por metales de grupos principales, por ejemplo por uno o varios metales del grupo de metales alcalinos, por ejemplo  $Cs, Rb$ , metales alcalinotérreos, por ejemplo  $Ba, Sr$ , metales del tercer grupo principal o con metales o semimetales del cuarto o quinto grupo principal, por ejemplo también  $Sn, Pb, Sb$  o también  $Zn$ . La sustitución puede tener lugar con respecto a posiciones individuales por completo con la formación de transformaciones estequiométricas o con la formación de fases cristalinas mixtas no estequiométricas. Los metales de tierras raras y/o metales de transición pueden sustituirse cada caso por uno o varios otros de los metales mencionados. Se entiende que en el caso de los óxidos de metal de tierras raras en una, varias o en todas las posiciones de las estructuras cristalinas, pueden estar dispuestos en cada caso también varios metales de tierras raras. De manera correspondiente, pueden estar sustituidos como alternativa o adicionalmente también los metales de transición en parte por uno o varios metales de transición. Se entiende que, en general, también solo una de las dos posiciones  $RE$  o  $M$  puede estar sustituida en el óxido de metal de tierras raras de las fórmulas indicadas anteriormente.

En el caso de los óxidos de metal de tierras raras mencionados, el contenido de metal de tierras raras puede ascender a  $\geq 5-10$  % atómico,  $\geq 20-30$  % atómico o  $\geq 40-50$  % atómico, opcionalmente también  $\geq 60-70$  % atómico, con respecto al contenido total de metal. El contenido de metal de tierras raras de los óxidos mencionados anteriormente puede ascender en cada caso también a  $\leq 95-90$  % atómico,  $\leq 70-80$  % atómico o  $\leq 50-60$  % atómico, opcionalmente también  $\leq 30-40$  % atómico o  $\leq 20-25$  % atómico, en cada caso con respecto al contenido total de metal. Estos datos se refieren al material tampón original, es decir sin el constituyente adicional que forma una masa fundida parcial a  $\leq 1600$  °C, pueden referirse también al material tampón que contiene el constituyente adicional. El material tampón binario o multinario original puede formar por lo tanto una masa fundida (parcial) a temperaturas esencialmente más altas, por ejemplo a  $\geq 1700-1800$  °C o a  $\geq 1900-200$  °C. Mediante las sustituciones o dopados mencionados puede influirse sin embargo en el comportamiento de crecimiento, la transferencia de textura, la adherencia y/o las condiciones necesarias para la descomposición del precursor, por ejemplo también la atmósfera necesaria.

El material de capa tampón puede presentar en general con respecto al oxígeno, una anchura de fase, por ejemplo en los compuestos mencionados anteriormente, z puede variar entre 0 y  $\pm 1$  o 0 y  $\pm 0,5$ , opcionalmente, la red de oxígeno puede ser por lo tanto también subestequiométrica, es decir z puede ser inferior a 0, sin embargo, preferentemente no inferior a -1.

El material de capa tampón, en particular el material de capa tampón que contiene el constituyente adicional, puede cristalizar por ejemplo en el tipo NaCl, fluorita, pirocloro, en el tipo perovskita o en el tipo GdFeO<sub>3</sub>, opcionalmente inclusive superestructuras ordenadas de los mismos, en particular en el tipo fluorita, en el tipo pirocloro u opcionalmente otra superestructura de fluorita. Se entiende que el contenido del constituyente adicional puede seleccionarse de tal manera que puede encontrarse una adaptación óptima de las constantes de red del material de capa tampón a las del material de soporte y/o del material de HTSL con respecto a las constantes de red en el plano de capa de la disposición de capas, opcionalmente teniendo en cuenta superestructuras. De este modo, las constantes de red del material de capa tampón pueden encontrarse al menos en aproximadamente en el intervalo medio de las constantes de red del material de soporte y la capa de HTSL, por ejemplo con desviación de  $\pm 5-8$  % o  $\leq 2-3$  % o  $\leq 0,75-1$  %, en cada caso con respecto al valor absoluto medio de las constantes de red del material de soporte y del material de HTSL en el plano principal de la disposición de capas, siendo válido, en el caso de superestructuras, lo correspondiente para las constantes de red del material de capa tampón traspuestas y escaladas a las celdas elementales del material de soporte.

La capa tampón puede componerse de varias capas individuales, que pueden diferenciarse en cada caso en su composición, por ejemplo con respecto al material de capa tampón, el contenido o la especie del constituyente adicional, que forma una fase mixta. Las capas tampón individuales pueden presentar, en cambio, también al menos esencialmente la misma composición, por ejemplo para generar una capa tampón de mayor grosor.

La capa tampón de fases cristalinas mixtas que contiene el constituyente adicional puede aplicarse directamente sobre el material de soporte. Puede aplicarse opcionalmente también sobre el material de soporte también una "capa de nucleación", que puede componerse de un material oxidico tal como un titanato o zirconato, por ejemplo de titanato de calcio. Esta capa de nucleación no sirve como capa tampón sino, esencialmente, para confeccionar la superficie de material de soporte. Se compone, por regla general, de una pluralidad de estructuras aisladas, de tipo isla y no representa ninguna barrera de difusión suficiente.

Como alternativa o adicionalmente, en el caso de la capa tampón que se compone de varias capas el constituyente adicional, que forma una fase cristalina mixta con el material de capa tampón, puede formar la capa que limita con la capa de HTSL. Las capas adicionales de la capa tampón pueden ser capas tampón convencionales, que no presentan un constituyente adicional, que forma una fase cristalina mixta. Opcionalmente, pueden estar previstas también varias capas de material tampón de acuerdo con la invención con en cada caso uno o varios constituyentes que forman una fase mixta, encontrándose en las capas individuales diferentes constituyentes o constituyentes en diferentes contenidos. Para la formación de la capa de material tampón que comprende varias capas pueden aplicarse por ejemplo los materiales tampón en forma de soluciones que contienen disolvente sobre el sustrato respectivo y eliminarse el disolvente en parte o por completo. Opcionalmente a esto puede seguir un tratamiento térmico. A continuación de esto, puede aplicarse entonces una capa de material tampón adicional de igual composición o una composición diferente. Preferentemente el tratamiento de recocido tiene lugar con la generación del material tampón óxido-cerámico tras la formación de todas las capas de material tampón, opcionalmente, después de un tratamiento de recocido pueden aplicarse también otras capas de material tampón. Durante el tratamiento térmico que tiene lugar tras la aplicación de la capa de material tampón, el disolvente puede eliminarse en parte o por completo y puede descomponerse en parte o por completo el material tampón aplicado en forma de un precursor.

Si la capa tampón está formada en varias capas, entonces las capas individuales respectivas pueden estar formadas de tal manera que estas, a una temperatura de recocido menor, formen una masa fundida al menos parcial o, a la temperatura de recocido dada aumente el porcentaje (en volumen o porcentajes en peso) de la masa fundida en la capa tampón total. Por ejemplo, para ello, el contenido del constituyente adicional, que forma una fase cristalina mixta homogénea en el material de capa tampón puede ser elevado o puede emplearse otro constituyente más efectivo (por ejemplo plata en lugar de cobre). La capa individual del material tampón que limita con la capa de HTSL

5 puede presentar en este sentido un punto de fusión más bajo (punto de fusión incongruente), que capas de material tampón eliminadas adicionalmente de la capa de HTSL, que forman por lo tanto, a la misma temperatura, solo un menor porcentaje de fase de masa fundida. La capa de material tampón que limita con la capa de HTSL puede formarse con ello de manera especialmente lisa y especialmente uniforme, entre otros, con una porosidad especialmente baja.

10 En particular, la capa tampón adicional, que presenta un constituyente que forma una fase mixta homogénea, puede depositarse sobre una capa de óxido de tierras raras de un óxido simple, binario o multinario, por ejemplo sobre una capa de óxido de cerio ( $\text{CeO}_2$ , pudiendo ser la posición O también subestequiométrica), una capa de óxido de tierras raras-tierras raras o una capa de tierras raras-metal de transición (por ejemplo una capa de zirconato de lantano, capa de zirconato de tierras raras, capa de óxido de tierras raras-cerio o capa de óxido de metal de transición-cerio), que pueden presentar la composición  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7+x$ ,  $\text{RE}_2\text{Zr}_2\text{O}_7+x$ ,  $\text{RE}_2\text{Ce}_2\text{O}_7+x$  o  $\text{TM}_2\text{Ce}_2\text{O}_7+x$ , con  $0 \leq x \leq 1$ , no conteniendo esta capa de sustrato el constituyente adicional, que forma una fase mixta homogénea tal como cobre. Las capas mencionadas pueden estar sustituidas por lo demás, tal como también se expuso anteriormente con respecto a las capas tampón de acuerdo con la invención y a lo que se hace referencia con el presente documento.

15 La formación de la capa tampón de acuerdo con la invención permite, por otro lado, formar la capa tampón solo en una sola capa, de modo que, en el caso de un recubrimiento en solución químico (CSD) solo es necesaria una única aplicación de la solución del material de capa tampón y tras el pretratamiento térmico y el recocido puede aplicarse ya la capa de HTSL.

20 El material de capa tampón puede aplicarse en forma de un precursor organometálico, por ejemplo de un  $\beta$ -dicetonato, en particular de un acetilacetato, alquilcarboxilato o similares. En general, puede emplearse un disolvente adecuado, que puede contener o componerse de una cetona, por ejemplo acetona, uno o varios alcoholes, uno o varios ácidos carboxílicos sin limitarse a esto. En particular, pueden emplearse ácidos carboxílicos C2-C8 o C3-C6 o C3-C4, que pueden ser en cada caso de cadena lineal o ramificados, en particular también ácido propiónico y/o ácido pivalico. Los disolventes mencionados anteriormente pueden emplearse opcionalmente también en combinación entre sí. El disolvente orgánico puede ser esencialmente libre de agua.

25 De manera especialmente preferente, el material de capa tampón puede emplearse en forma de un alquilcarbonato, que presenta de 1 a 10, preferentemente de 2 a 8, o de 3 a 6 átomos de C, por ejemplo en forma de un propionato o pivalinato. El alquilcarbonato puede ser en general de cadena lineal, ramificado u opcionalmente también cíclico.

30 El material de capa tampón puede aplicarse también en solución acuosa, como sales solubles en agua pueden emplearse en particular nitratos, carboxilatos, en particular acetatos, citratos o tartratos, individualmente o en combinación. La solución acuosa puede estar ajustada a un valor de pH de 4-8, preferentemente 5-7 o 6-7. Preferentemente, la solución está tamponada, en particular mediante un tampón que puede descomponerse o volatilizarse térmicamente, en particular amoniacado o una sal de amonio.

35 El tratamiento de recocido para la cristalización del material tampón puede tener lugar al menos en parte en una atmósfera reductora, por ejemplo bajo mezcla de hidrógeno-nitrógeno u otro gas adecuado con comportamiento de reducción al menos similar, pudiendo contener la mezcla de hidrógeno-nitrógeno ( $\text{N}_2/\text{H}_2$ ) del 0,1 al 15 %, del 0,2 al 10 %, del 0,5 al 5 % o del 1 al 5 %, por ejemplo aproximadamente el 3 % de  $\text{H}_2$  (en cada caso porcentaje en volumen). La capa tampón que contiene el óxido de metal de tierras raras-cerio, aplicada directamente sobre el material de soporte, puede producirse también bajo un tratamiento de recocido en una atmósfera no reductora, por ejemplo bajo nitrógeno puro u otro gas inerte. Esto puede ser válido también en determinadas circunstancias para otras o todas las capas tampón de un recubrimiento de material tampón de varias capas. Si la capa tampón que contiene el óxido de metal de tierras raras-cerio se aplica sobre una capa intermedia de material tampón dispuesta entre esta y el material de soporte, entonces, la capa tampón puede producirse con un tratamiento de recocido en una atmósfera reductora, por ejemplo bajo mezcla de hidrógeno-nitrógeno, lo que, en determinadas circunstancias, puede ser válido también para la producción de otras capas tampón o todas las capas tampón de acuerdo con la invención. En general, pueden producirse capas tampón individuales bajo una atmósfera no reductora y otras capas tampón de la misma estructura de capa tampón de una disposición de capas de HTSL bajo una atmósfera reductora.

40 El tratamiento de recocido puede llevarse a cabo de tal manera que la capa tampón que contiene el constituyente adicional presenta una porosidad de  $\leq 25\text{-}30\%$ ,  $\leq 15\text{-}20\%$ ,  $\leq 5\text{-}10\%$ , de manera especialmente preferente  $\leq 2\text{-}3\%$  o  $\leq 1\%$  o la capa está al menos esencialmente libre de poros.

45 El tratamiento de recocido puede llevarse a cabo de tal manera que la capa tampón que contiene el constituyente adicional presenta una rugosidad RMS (*root-mean-squared roughness*) de  $\leq 2,5\text{-}2\text{ nm}$ , preferentemente  $\leq 1,6\text{-}1,8\text{ nm}$  o  $\leq 1,2\text{-}1,4\text{ nm}$ , de manera especialmente preferente  $\leq 1,0\text{-}0,8\text{ nm}$ , determinada a lo largo de un área de  $1 \times 1\ \mu\text{m}^2$ .

55 El superconductor de alta temperatura aplicado sobre la capa tampón puede ser un óxido de metal de tierras raras-cobre, en particular óxido de metal de tierras raras-metal alcalinotérreo-cobre, pudiendo ser independientemente entre sí el metal de tierras raras itrio y el metal alcalinotérreo bario. Se entiende que en particular, el metal de tierras raras, por ejemplo itrio y/o el metal alcalinotérreo tal como por ejemplo bario, pueden estar sustituidos en parte por

otros metales, por ejemplo por otros metales de tierras raras o metales alcalinotérreos. El material de HTSL puede ser en particular un óxido de Y-Ba-Cu ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x$ ) o un óxido de Bi-Sr-Ca-Cu. Como superconductor de alta temperatura en el sentido de la invención se entiende en general un superconductor con una temperatura de transición de  $\geq 77$  Kelvin, opcionalmente en general puede aplicarse también otro superconductor cerámico (oxídico) sobre la capa tampón.

En general, la capa tampón puede presentar un grosor de  $0,02 - 2 \mu\text{m}$  o en general  $\leq 5 \mu\text{m}$ , sin limitarse a esto, opcionalmente en el intervalo de  $0,1 - 1 \mu\text{m}$ ,  $0,1 - 0,5 \mu\text{m}$  o en el intervalo de  $0,1 - 0,3 \mu\text{m}$ . El grosor del material de soporte no está limitado, siempre que esté presente una resistencia mecánica suficiente, puede encontrarse en el intervalo de  $5-1000 \mu\text{m}$ , de  $10-500 \mu\text{m}$ , de  $25-250 \mu\text{m}$  o en el intervalo de  $50-100 \mu\text{m}$ . Sobre el material de soporte puede estar aplicada, preferentemente con estructura de tipo isla, un material que promueve el crecimiento de la capa tampón. La capa de HTSL puede, sin limitarse a esto, presentar un grosor de  $\geq 0,05 \mu\text{m}$ , en particular en el intervalo de  $0,1-50 \mu\text{m}$  o de  $0,25-10 \mu\text{m}$ , preferentemente de  $0,5-5 \mu\text{m}$ .

El material de soporte puede ser un metal adecuado o una aleación, por ejemplo níquel, una aleación de níquel, tal como, por ejemplo níquel dopado con wolframio (por ejemplo Ni con  $5-10 \%$  atómico de W), Hastelloy o similares.

La invención se describe a modo de ejemplo a continuación y se explica por medio de los ejemplos de realización.

Todos los recubrimientos tuvieron lugar en una instalación de recubrimiento de banda continua con tramo de secado integrado mediante recubrimiento por inmersión, sin embargo, puede emplearse también otro procedimiento de recubrimiento líquido, por ejemplo un procedimiento de impresión, tal como, por ejemplo impresión por chorro de tinta o serigrafía, procedimientos de recubrimiento por pulverización, recubrimientos a través de capilares o boquillas de ranura o también procedimientos de recubrimiento discontinuos. La velocidad de tracción asciende, en todos los, a  $10 \text{ m/h}$  para una banda con  $1 \text{ cm}$  de anchura. Como banda de sustrato se usa en todos los casos una banda de Ni con  $5 \%$  atómico de W texturizada por laminación biaxialmente con  $80 \mu\text{m}$  de grosor. De todas las soluciones de recubrimiento se prepararon en cada caso  $10 \text{ ml}$ .

El grosor de capa se determinó por medio de mediciones de elipsómetro (omt, VisuEL 3.6.2). Se evaluaron microgrietas a través de observaciones de campo oscuro en un microscopio óptico (Zeiss Axiotech) o un microscopio electrónico de barrido (JEOL 6400F). El análisis de la porosidad tuvo lugar por medio de mediciones de TEM (sección transversal) así como por medio de mediciones de elipsómetro (omt, VisuEL 3.6.2). La rugosidad se determinó en un AFM (Veeco CP-II) a lo largo de un área de  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ , usándose una punta de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  convencional con  $k = 0,06 \text{ N/m}$ . La longitud de canto del área es, a este respecto, claramente mayor que los tamaños de grano del material de capa tampón y claramente menor que los tamaños de grano del sustrato de metal. De esta manera se garantiza que se midan varios granos de cerámica del material de capa tampón dentro de un grano de sustrato.

Todos los resultados están resumidos en la tabla de resultados.

#### **Ejemplo 1: Óxido de cerio**

Se disuelve propionato de cerio anhidro en ácido propiónico de modo que se genera una solución  $0,2$  molar.

Para una serie de 5 soluciones de recubrimiento (la - 1e) se añaden a esta solución ahora el  $5, 10, 15, 20$  o  $25 \%$  atómico de propionato de cobre con respecto a cerio y se diluye la solución con ácido propiónico de nuevo hasta  $0,2 \text{ mol}$  con respecto a la suma de los iones de metal. Como muestra comparativa se preparó una solución libre de cobre (1f).

Las soluciones se aplican según la descripción de ensayo general sobre una banda de sustrato, sobre la que se encuentra ya una capa de zirconato de lantano. El secado tiene lugar en el plazo de  $10 \text{ min}$  a  $120 \text{ °C}$  bajo aire, el tratamiento de recocido tiene lugar en el plazo de  $30 \text{ min}$  a  $1000 \text{ °C}$  en condiciones reductoras, más precisamente bajo mezcla de hidrógeno-nitrógeno ( $3 \%$  de  $\text{H}_2$  en  $\text{N}_2$ ).

#### **Ejemplo 2: Óxido de cerio**

Se disuelve acetato de cerio en ácido propiónico de modo que se genera una solución  $0,2$  molar. Para la solución de recubrimiento se añade a esta solución ahora el acetato de cobre al  $10 \%$  con respecto a cerio y la solución se diluye con ácido propiónico de nuevo hasta  $0,2 \text{ mol}$  con respecto a la suma de los iones de metal.

Las soluciones se aplican según la descripción de ensayo general sobre una banda de sustrato, sobre la que se encuentra ya una capa de zirconato de lantano doble. El secado tiene lugar en el plazo de  $10 \text{ min}$  a  $120 \text{ °C}$  bajo aire, el tratamiento de recocido tiene lugar en el plazo de  $30 \text{ min}$  a  $1100 \text{ °C}$  bajo mezcla de hidrógeno-nitrógeno ( $1 \%$  de  $\text{H}_2$  en  $\text{N}_2$ ).

#### **Ejemplo 3: Óxido de cerio-gadolinio**

Se disuelven acetato de cerio y acetato de gadolinio en ácido propiónico en la relación  $4:1$ , de modo que se genera una solución  $0,2$  molar con respecto a la suma de los iones de metal. Para la solución de recubrimiento se añaden a esta solución ahora acetato de cobre al  $15 \%$  atómico con respecto a la suma de cerio y gadolinio y la solución se

diluye con ácido propiónico de nuevo hasta 0,2 mol con respecto a la suma de los iones de metal.

- 5 Las soluciones se aplican según la descripción de ensayo general sobre una banda de sustrato, sobre la que se encuentra ya una capa de zirconato de lantano doble. El secado tiene lugar en el plazo de 10 min a 150 °C bajo aire, el tratamiento de recocido tiene lugar en el plazo de 30 min a 1000 °C bajo mezcla de hidrógeno-nitrógeno (5 % de H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>).

**Ejemplo 4: Óxido de cerio**

Se disuelve acetilacetato de cerio en ácido propiónico de modo que se genera una solución 0,2 molar. Para la solución de recubrimiento se añaden a esta solución ahora acetato de plata al 10 % atómico con respecto a cerio y la solución se diluye con ácido propiónico de nuevo hasta 0,2 mol con respecto a la suma de los iones de metal.

- 10 La solución se aplica de acuerdo con la descripción de ensayo general sobre una banda de sustrato, sobre la que se encuentra ya una capa de zirconato de lantano doble. El secado tiene lugar en el plazo de 10 min a 100 °C bajo aire, el tratamiento de recocido tiene lugar en el plazo de 20 min a 900 °C bajo mezcla de hidrógeno-nitrógeno (3 % de H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>).

**Ejemplo 5a: Óxido de cerio**

- 15 Se disuelven nitrato de cerio y nitrato de cobre (relación 9:1) en ácido cítrico en una relación de 1:3 (iones metálicos totales : ácido cítrico). Mediante la adición de amoníaco y agua se prepara una solución 0,2 molar con un valor de pH de 6.

- 20 La solución se aplica de acuerdo con la descripción de ensayo general sobre una banda de sustrato, sobre la que se encuentra ya una capa de zirconato de lantano doble. El secado tiene lugar en el plazo de 30 min a 200 °C bajo aire, el tratamiento de recocido tiene lugar en el plazo de 30 min a 900 °C bajo mezcla de hidrógeno-nitrógeno (5 % de H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>).

**Ejemplo 5b: Óxido de cerio (ejemplo de comparación con 5a)**

- 25 Se disuelven nitrato de cerio y ácido cítrico en agua de modo que, con respecto a iones cerio, se genera una solución 0,2 molar y su relación de iones de metal con respecto a ácido cítrico corresponde a 1:6. Mediante la adición de amoníaco y agua se prepara una solución con un valor de pH de 6,4.

La solución se aplica de acuerdo con las instrucciones de ensayo generales sobre una banda de sustrato, que se recubrió ya doblemente con zirconato de lantano. El secado tiene lugar en 180 min a 40 °C a vacío, el tratamiento de recocido tiene lugar en el plazo de 20 min a 950 °C bajo nitrógeno (99,999 %).

**Ejemplo 6: Zirconato de lantano**

- 30 Se disuelven propionato de lantano, propionato de zirconio y propionato de cobre en la relación molar 9:9:1 en ácido propiónico de modo que se genera una solución 0,4 molar con respecto a lantano.

La solución se aplica de acuerdo con las instrucciones de ensayo generales sobre una banda de sustrato de metal. El secado tiene lugar en el plazo de 10 min a 120 °C bajo aire, el tratamiento de recocido tiene lugar en el plazo de 20 min a 1000 °C bajo mezcla de hidrógeno-nitrógeno (5 % de H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>).

35 **Ejemplo 7: Cerato de lantano**

Se disuelven propionato de lantano, propionato de cerio y propionato de cobre en la relación molar 9:9:1 en ácido propiónico de modo que se genera una solución 0,4 molar con respecto a lantano.

- 40 La solución se aplica de acuerdo con la descripción de ensayo general directamente sobre una banda de sustrato de metal. El secado tiene lugar en el plazo de 10 min a 120 °C bajo aire, el tratamiento de recocido tiene lugar en el plazo de 20 min a 950 °C bajo mezcla de hidrógeno-nitrógeno (5 % de H<sub>2</sub> en N<sub>2</sub>).

Tabla de resultados

N.º de solución	Grosor de capa / nm	Grietas	Porosidad / %	Rugosidad RMS / nm
1a	35	algunas microgrietas	24	1,2
1b	32	no	16	1,2
1c	26	no	10	0,6
1d	29	no	8	0,5
1e	25	algunas microgrietas	no detectable	1,8
1f (referencia)	33	microgrietas	35	2,8
2	22	no	15	1,0

# ES 2 590 918 T3

(continuación)

N.º de solución	Grosor de capa / nm	Grietas	Porosidad / %	Rugosidad RMS / nm
3	30	no	12	0,8
4	28	no	8	0,6
5a	30	no	14	1,2
5b (referencia)	21	no	19	3,5
6	151	no	10	2,5
7	165	no	30	2,1

## REIVINDICACIONES

1. Disposición de capas de superconductor de alta temperatura que comprende al menos un material de soporte y una capa tampón texturizada de material oxidico, que permite un crecimiento texturizado de una capa de superconductor de alta temperatura (HTSL), en donde el material de soporte está texturizado y se compone de un metal adecuado o de una aleación y en donde la capa tampón contiene al menos un constituyente adicional, que forma una fase cristalina mixta homogénea, y en donde la capa tampón puede obtenerse de tal manera que el constituyente adicional y el material de capa tampón y/o en cada caso sus precursores se depositan por separado o conjuntamente por medio de una solución química sobre la base respectiva y en donde, dado el caso después de etapas de deposición adicionales del material de capa tampón y/o del constituyente adicional, se somete el sustrato recubierto a un tratamiento de recocido con la formación de una fase cristalina mixta homogénea que contiene el constituyente adicional, **caracterizada porque** el material de soporte está biaxialmente texturizado, porque el constituyente adicional de la capa tampón es cobre y/o plata inclusive sus óxidos respectivos y está presente en un contenido desde el 2 hasta el 40 % atómico con respecto al contenido total de metal de la capa tampón.
2. Disposición de capas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el material de capa tampón que contiene el constituyente adicional a una temperatura de recocido de  $\leq 1.600$  grados Celsius forma al menos una masa fundida parcial con el material tampón oxidico.
3. Disposición de capas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 2, **caracterizada porque** el material de capa tampón que acoge el constituyente adicional se compone al menos de un material seleccionado del grupo: óxido de tierras raras, óxido de metal del grupo principal u óxido de metal de transición, inclusive en cada caso óxidos binarios, ternarios o multinarios de los mismos, zirconato, aluminato, titanato, manganato, rutenato.
4. Disposición de capas de acuerdo con la reivindicación 3, **caracterizada porque** el material de capa tampón que acoge el constituyente adicional es un óxido de tierras raras binario o multinario, en el que los componentes de metal son parcial o exclusivamente metales de tierras raras y están contenidos 2 o más metales de tierras raras diferentes.
5. Disposición de capas de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizada porque** el material de capa tampón que acoge el constituyente adicional es un óxido de metal de tierras raras de fórmula general  $RE_{2+x}M_{2+y}O_z$  con  $-2 \leq x$ ,  $y \leq 2$ , en donde RE es uno o varios metales de tierras raras y M es uno o varios metales di-, tri-, tetra- o pentavalentes, inclusive metales de tierras raras.
6. Disposición de capas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** la porosidad de la capa tampón que contiene el constituyente adicional asciende a  $\leq 25$  %.
7. Disposición de capas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** la capa tampón que contiene el constituyente adicional presenta una rugosidad RMS de  $\leq 1,8$  nm.
8. Disposición de capas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada porque** (i) la capa tampón presenta varias capas, y por que la capa tampón de fase cristalina mixta que contiene el constituyente adicional forma una capa que limita con la capa de superconductor de alta temperatura y/o porque (ii) la capa tampón dispuesta entre el material de soporte y la capa de HTSL presenta solo capas que presentan un constituyente adicional que forma una fase cristalina mixta homogénea y/o porque (iii) la capa tampón está formada solo por una capa.
9. Disposición de capas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada porque** sobre la capa tampón está aplicado un superconductor de alta temperatura.
10. Procedimiento para la fabricación de una disposición de capas de superconductor de alta temperatura de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que sobre un material de soporte que está texturizado y es un metal o una aleación está aplicada una capa tampón texturizada que permite un crecimiento texturizado de un superconductor de alta temperatura, en donde en el material de capa tampón se introduce al menos un constituyente adicional, que forma una fase cristalina mixta homogénea, que contiene al menos un metal de transición inclusive en forma de un óxido, y en donde el material de capa tampón se genera mediante recubrimiento en solución químico y se aplica sobre el material de soporte, en donde el constituyente adicional y el material de capa tampón y/o en cada caso sus precursores se depositan por separado o conjuntamente por medio de una solución química sobre la base respectiva y en donde, dado el caso después de etapas de deposición adicionales del material de capa tampón y/o del constituyente adicional, se somete el sustrato recubierto a un tratamiento de recocido con la formación de una fase cristalina mixta homogénea que contiene el constituyente adicional, **caracterizado porque** como metal de transición se emplea cobre y/o plata.
11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** se aplica un material de capa tampón de acuerdo con una de las reivindicaciones 2 a 8 y/o porque sobre la capa tampón se aplica un superconductor de alta temperatura.
12. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 u 11, **caracterizado porque** la capa tampón se aplica en varias capas y porque la capa tampón de fase cristalina mixta que contiene el constituyente adicional se

forma sobre el material de soporte y/o como la capa que limita con la capa de superconductor de alta temperatura.

13. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 12, **caracterizado porque** la capa tampón se forma solo mediante una o varias capas que presentan en cada caso un constituyente adicional que forma una fase cristalina mixta homogénea.

- 5 14. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 13, **caracterizado porque** los componentes de metal del material tampón y/o del constituyente adicional (i) se aplican al menos en parte o por completo como carboxilatos de alquilo, acetilacetonatos o en forma de otros complejos preferentemente formadores de quelato en un disolvente orgánico sobre el material de soporte o una capa de material tampón ya existente, inclusive sus precursores, y/o (ii) se aplica en forma de compuestos solubles en agua en una solución acuosa sobre el material de soporte o una capa de material tampón ya existente, inclusive sus precursores.
- 10

15. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 14, **caracterizado porque** el tratamiento de recocido para la generación de la capa tampón que contiene el constituyente adicional tiene lugar al menos en parte en una atmósfera reductora.