

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 672 925**

51 Int. Cl.:

H01L 39/24 (2006.01)

C23C 18/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.06.2015 PCT/EP2015/062414**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.12.2015 WO15197334**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.06.2015 E 15725077 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.03.2018 EP 3161882**

54 Título: **Procedimiento para la producción de un material compuesto que comprende una capa de superconductor de alta temperatura (SAT)**

30 Prioridad:

24.06.2014 EP 14173771

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

18.06.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 672 925 T3

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

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para la producción de un material compuesto que comprende una capa de superconductor de alta temperatura (SAT)

Campo técnico

- 5 La invención se refiere a un procedimiento para la producción de un material compuesto que comprende una capa de superconductor de alta temperatura (SAT) así como un producto que puede obtenerse con un procedimiento de este tipo.

Estado de la técnica

- 10 Los superconductores de alta temperatura en forma de banda (SAT), también denominados *Coated Conductors* (conductores recubiertos), comprenden un soporte en forma de banda (habitualmente metálico), sobre el que se aplica, dado el caso, después de la aplicación previa de una capa intermedia o intercalada, al menos una capa funcional superconductora.

- 15 Un punto esencial en la producción de los conductores recubiertos es la necesidad de que la capa superconductora debe presentar una textura biaxial, es decir, orientación cristalográfica. Cada uno de los cristalitas de la capa superconductora puede estar ligeramente inclinado uno con respecto a otro para no perjudicar las propiedades de superconducción (High Temperature Superconductivity 1: Materials, A.V. Narlikar (Hrg.) Springer-Verlag, 2004, 115-167).

- 20 Para alcanzar un alto grado de textura de este tipo, se siguen dos planteamientos de producción diferentes. En ambos planteamientos se usan soportes metálicos porque solo de ese modo puede alcanzarse la resistencia necesaria para el uso posterior de los productos finales. Además, en los dos planteamientos, antes de la aplicación de la capa superconductora genera al menos una capa intermedia o intercalada biaxialmente texturizada, que transfiere su textura a la capa superconductora durante su formación.

- 25 En el primer planteamiento, se parte de un soporte metálico no texturizado, es decir cristalográficamente no orientado, sobre el que se aplica a continuación la capa intercalada con una orientación. Una deposición dirigida de este tipo puede tener lugar solamente por medio de procedimientos de recubrimiento físicos, por ejemplo deposición asistida mediante haces de iones (*Ion Beam Assisted Deposition*) (IBAD) y deposición de sustrato inclinado (*Inclined Substrate Deposition*) (ISD), en alto vacío. Estos procedimientos están relacionados sin embargo con un alto gasto de aparatos.

- 30 En el segundo planteamiento, el soporte metálico se texturiza biaxialmente ya mediante procedimientos especiales (véanse por ejemplo los documentos DE 101 43 680 C1, CN 1 117 879 C, DE 100 05 861 A1). Esta textura del soporte se transfiere entonces a las etapas siguientes en primer lugar sobre la capa intercalada y desde allí a la capa superconductora. Dado que para la aplicación de las capas adicionales no tienen que usarse procedimientos de deposición dirigidos, pueden emplearse en este caso tanto procedimientos físicos como en particular procedimientos químicos, tales como deposición de soluciones químicas (*Chemical Solution Deposition*) (CSD).

- 35 Son especialmente económicos, tanto con respecto a los costes de instalación como de funcionamiento, procedimientos químicos tales como el procedimiento de CSD, dado que estos trabajan habitualmente a presión normal y permiten una alta tasa de deposición. En el foco de los trabajos de desarrollo actuales se encuentran por lo tanto procesos de producción para conductores recubiertos, en los que sobre un soporte metálico texturizado, a través de deposición química, se aplican en primer lugar una o varias capas intercaladas y a continuación la capa superconductora. Mediante el recocido de cristalización final se consigue entonces que se transfiera la textura biaxial de la capa subyacente o del soporte metálico.

- 40 La función de la capa intercalada o de las capas intercaladas consiste por un lado en impedir la corrosión del metal por oxidación, mediante lo cual se perdería la orientación. Por otro lado, tiene que impedirse la difusión de iones metálicos tales como níquel o hierro a la capa superconductora, para no perjudicar su calidad. En el peor de los casos, se perderían las propiedades de superconducción del material.

- 45 Tal como ya se ha expuesto, para la deposición de las capas intercaladas (así como posteriormente también para la deposición de la capa superconductora) se ofrece un procedimiento de CSD. Los procedimientos de CSD son fácilmente reproducibles y pueden ampliarse a escala con escaso esfuerzo técnico. Las velocidades de crecimiento de las capas son claramente mayores que en el caso de los procedimientos de deposición en fase de vapor físicos, de modo que el rendimiento de material es mayor, lo que conlleva ventajas económicas adicionales. Actualmente es posible producir superconductores de alta temperatura en forma de banda con varios cientos de metros de longitud con un procedimiento de CSD.

- 50 En los procedimientos de CSD pueden diferenciarse en principio las tres etapas siguientes:

1. Deposición de la solución de recubrimiento
2. Secado y pirólisis
3. Reacción y cristalización

5 En particular para las capas de SAT, el objetivo es la producción de capas lo más gruesas ($> 1 \mu\text{m}$), homogéneas y de orientación cristalina posible, para transportar altas corrientes críticas.

Si la capa de SAT se aplica en un pase, la pirólisis se configura de forma muy compleja y necesita periodos de tiempo relativamente largos de una hora o más. Además, a mayores duraciones de pirólisis pueden resultar gradientes en la distribución de elementos a lo largo de todo el grosor de capa y de ese modo ampliar las vías de difusión necesarias en la reacción de cristalización.

10 Las etapas 1 y 2 se realizan por lo tanto de manera ventajosa en varios pases con en cada caso capas delgadas, dado que durante el secado y la pirólisis se liberan grandes cantidades de gas. Mediante la aplicación en varios pases se generan capas intermedias mayoritariamente libres de grietas y poros.

15 Por el estado de la técnica (véase por ejemplo el documento EP 1667174 A1) se conocen para ello procedimientos en los que se aplican hasta diez (10) capas con de un grosor de aproximadamente 100 nm (como máximo se indican 300 nm). Estos procedimientos, no obstante, requieren mucho tiempo y son costosos.

20 Cuando se intenta llevar a cabo las etapas 1 y 2 con capas más gruesas ($> 300 \text{ nm}$), para reducir el tiempo y el coste empleados, resulta en cambio problemático que mediante procesos de transporte puedan formarse gradientes de concentración sobre la superficie de las capas pirolizadas, lo que se provoca por ejemplo mediante complejos organometálicos/precusores de diferente volatilidad en particular en la etapa de pirólisis. Esto es válido por ejemplo de forma especialmente marcada para complejos orgánicos de cobre-flúor. A este respecto se produce en particular un enriquecimiento de CuO en la capa límite. Estos gradientes impiden en la etapa de cristalización siguiente la cristalización homogénea continua a lo largo de las capas límite.

25 La etapa 3 por el contrario, puede llevarse a cabo solamente en una etapa, dado que durante la cristalización de capas más gruesas ($> 1 \mu\text{m}$) se concentran fases extrañas en el frente de crecimiento (de forma similar a un proceso de fusión por zonas). De esta manera, las superficies de esta capa ya no son adecuadas para el crecimiento epitáctico posterior.

Objetivo de la invención

30 La invención se basa por lo tanto en el objetivo de resolver los problemas mencionados anteriormente, es decir en películas, que después de la aplicación y el tratamiento térmico de cada una de las subcapas se someten a un proceso de cristalización conjunto, permitir que se formen cristales a través de la capa límite entre las subcapas, para alcanzar una cristalización homogénea de la capa global.

Objeto de la invención

35 De acuerdo con la invención, este objetivo se consigue con un procedimiento para la producción de un material compuesto que comprende una capa de superconductor de alta temperatura (SAT) a base de óxido de metal de tierras raras-bario-cobre sobre un sustrato con textura biaxial predeterminada, que comprende las siguientes etapas:

- A) aplicar una primera solución de recubrimiento de SAT sobre el sustrato;
- B) secar la primera solución de recubrimiento de SAT para la producción de una primera película;
- C) pirolizar la primera película para la producción de una primera subcapa pirolizada;
- 40 D) eliminar una capa límite sobre el lado superior de la primera subcapa pirolizada para la producción de una primera subcapa pirolizada con grosor de capa reducido;
- E) aplicar una segunda solución de recubrimiento de SAT sobre la primera subcapa pirolizada con grosor de capa reducido;
- F) secar la segunda solución de recubrimiento de SAT para la producción de una segunda película;
- G) pirolizar la segunda película para la producción de una segunda subcapa pirolizada;
- 45 H) dado el caso formar una o varias subcapas pirolizadas adicionales sobre la segunda subcapa pirolizada; e
- I) cristalizar la capa global formada por las subcapas pirolizadas para el acabado de la capa de SAT,

50 teniendo lugar la eliminación de la capa límite en la etapa D) de modo que (durante la realización de dichas etapas sucesivas) se transfiere a la primera y también a la segunda subcapa pirolizada una textura que está determinada por la textura biaxial predeterminada del sustrato. La etapa I) es a este respecto la etapa en la que se transfiere la textura con la cristalización. La etapa D) permite la transferencia de la textura.

A este respecto, en esta solicitud, por "sustrato" se entiende cualquier material de soporte para una capa de SAT. A este respecto, puede tratarse en particular de un soporte metálico o una capa intermedia o capa intercalada, tal como se conocen en sí por el estado de la técnica.

5 Por la expresión "solución de recubrimiento de SAT" se entiende en esta solicitud cualquier solución que resulta después de aplicar, secar, pirolizar y cristalizar una capa de SAT.

El procedimiento de acuerdo con la invención permite de manera sorprendentemente sencilla y efectiva una homogeneización de las capas globales, que se depositan una sobre otra en al menos dos subcapas y aún no se han sometido a una cristalización conjunta, concretamente mediante tratamiento(s) intermedio(s) después de cada subetapa en forma de la eliminación de las capas límites existentes.

10 Esto(s) tratamiento(s) intermedio(s) eliminará(n) las zonas límite presentes superficialmente con propiedades de materiales inhomogéneas. La inhomogeneidad puede referirse a la desviación en la distribución elemental y/o a una desviación en composición de materia que allí aparece o los estados de oxidación que allí aparecen.

15 La invención surte efecto entonces cuando en cada una o al menos una de las subcapas aplicadas y procesadas individualmente, en el instante de la fabricación, se forma una capa límite que se diferencia inequívocamente del resto de la subcapa por medio de parámetros medibles, de modo que puede tener lugar una eliminación dirigida.

En una configuración preferida de la invención, la etapa H) se lleva a cabo teniendo lugar, inmediatamente antes, una eliminación de una capa límite sobre el lado superior de la subcapa pirolizada en cada caso previa, segunda o adicional.

20 Preferentemente está previsto que en la etapa D) se elimina tanto de la primera subcapa pirolizada como capa límite que después de la eliminación el valor medio de la relación atómica (Ba + Cu) : Y en los 10 nm superiores de la primera subcapa pirolizada se encuentra por debajo de 8 y/o antes de la etapa H) se elimina tanto de la subcapa en cada caso previa, segunda o adicional como capa límite que después de la eliminación el valor medio de la relación atómica (Ba + Cu) : Y en los 10 nm superiores de la subcapa en cada caso previa, segunda o adicional se encuentra por debajo de 8.

25 La eliminación de la capa límite rica en cobre y bario en esta medida garantiza un entrelazado óptimo de la cristalización mediante la subcapa respectiva, sin que tenga que eliminarse demasiado material, tal como puede reconocerse a partir de las mediciones espectroscópicas explicadas más adelante en los Ejemplos.

Los mejores resultados se consiguen cuando el valor medio de la relación atómica (Ba + Cu) : Y se encuentra incluso por debajo de 6.

30 Preferentemente está previsto también que en la etapa D) se elimina del 1 al 20 % de la primera subcapa pirolizada como capa límite, con respecto al grosor de capa de la primera subcapa pirolizada, y/o antes de la etapa H) se elimina del 1 al 20 % de la subcapa pirolizada en cada caso previa, segunda o adicional como capa límite, con respecto al grosor de capa de la subcapa en cada caso previa, segunda o adicional. Con esta medida puede garantizarse asimismo que las capas límite que perturban la capa global para la cristalización en cantidad suficiente sin que se genere una pérdida de material demasiado grande.

35 Preferentemente, la eliminación asciende a del 1 al 10 %, de manera especialmente preferente del 2 al 5 %.

La eliminación de la capa límite tiene lugar preferentemente de manera mecánica, química y/o física.

40 La eliminación de la capa límite tiene lugar a este respecto preferentemente mediante ultrasonidos, abrasión, irradiación, ataque con ácido, decapado, ataque con ácido por plasma o disolución en un disolvente adecuado, dado el caso en combinación entre sí o con otras etapas de tratamiento mecánicas, químicas o físicas.

En una forma de realización especialmente preferida de la invención, está previsto a este respecto que la eliminación de la capa límite con ultrasonidos tiene lugar en un disolvente adecuado, preferentemente un alcohol, de manera especialmente preferente etanol.

45 En una forma de realización alternativa, la eliminación de la capa límite puede tener lugar mediante cepillado y/o frotado.

Además, de acuerdo con la invención puede estar previsto que para eliminar la capa límite se empleen chorros de plasma, partículas, corpúsculos, átomos y/o moléculas.

50 En una forma de realización especialmente preferida de la invención puede estar previsto que como solución de recubrimiento de SAT se use una solución para la formación de una capa de óxido de tierras raras-bario-cobre, en particular de una capa de óxido de itrio-bario-cobre.

De acuerdo con la invención se prefiere que se formen en total 2, 3, 4 o 5, de manera especialmente preferente 2 o 3 subcapas pirolizadas.

En el contexto de la invención puede estar previsto que las composiciones de las soluciones de recubrimiento respectivas sean diferentes.

De este modo puede conseguirse una variación estequiométrica dirigida dentro de la capa global formada por subcapas, lo que puede ser sumamente deseable para determinados fines (véase el Ejemplo 4).

- 5 De acuerdo con la invención puede estar previsto también que las subcapas pirolizadas se formen en grosores de capa diferentes.

Los grosores de capa de las subcapas pirolizadas se encuentran a este respecto preferentemente entre 400 y 800 nm.

- 10 De acuerdo con la invención se prefiere de manera especialmente preferente que la capa global se forme en un grosor de capa de entre 800 y 2000 nm. La invención se refiere además a un material compuesto que comprende sobre un sustrato con textura predeterminada una capa de superconductor de alta temperatura (SAT) que comprende óxido de tierras raras-bario-cobre, en el que

- la capa de SAT se compone de varias subcapas depositadas una sobre otra,
- en cada una de las subcapas en dirección perpendicular a la superficie de sustrato la relación atómica (Ba + Cu) : Y varía y
- 15 - en cada una de las subcapas, con o sin excepción de la subcapa superior, cada subcapa que se extiende en paralelo a la superficie de sustrato de un grosor de 10 nm se constituye de modo que el valor medio de dicha relación atómica es menor o igual a 8.

- 20 De acuerdo con una primera alternativa es válido por lo tanto que en cada una de las subcapas (sin excepción de la subcapa superior, es decir incluyendo la subcapa superior) cada subcapa que se extiende en paralelo a la superficie de sustrato de un grosor de 10 nm se constituye de modo que el valor medio de dicha relación atómica es menor o igual a 8. Es decir, en esta alternativa es válido también para la subcapa superior, que cada subcapa que se extiende en paralelo a la superficie de sustrato de un grosor de 10 nm se constituye de modo que el valor medio de dicha relación atómica es menor o igual a 8.

- 25 Y de acuerdo con una segunda alternativa es válido por lo tanto que en cada una de las subcapas, con excepción de la subcapa superior, cada subcapa que se extiende en paralelo a la superficie de sustrato de un grosor de 10 nm se constituye de modo que el valor medio de dicha relación atómica es menor o igual a 8. La subcapa superior puede estar constituida de forma distinta en esta alternativa, en particular porque la capa límite rica en cobre no se eliminó.

- 30 A este respecto, el material compuesto de acuerdo con la invención puede producirse preferentemente con el procedimiento de acuerdo con la invención.

Se prefiere un material compuesto en el que la capa global de subcapas pirolizadas después de la cristalización en la etapa I) presenta en más del 80 % del volumen una textura que está definida por la textura predeterminada del sustrato.

De manera especialmente preferente, el material compuesto es un SAT en forma de banda.

- 35 Los dibujos siguientes sirven para explicar adicionalmente la invención. A este respecto muestra:

la Figura 1 una representación esquemática de los resultados de mediciones de FIB-TEM-EDX un subcapas de YBCO aplicadas una sobre otra (Figura 1A sin limpieza intermedia, Figura 1B con limpieza intermedia);

la Figura 2 la concentración de iones en una capa de YBCO sin (izquierda) y con (derecha) tratamiento de ultrasonidos en etanol;

- 40 la Figura 3 la relación de Cu:Y o Ba:Y en una capa individual de YBCO (izquierda), una capa individual de YBCO tras tratamiento de ultrasonidos (centro) y una capa doble de YBCO tras tratamiento de ultrasonidos (derecha), determinada a partir la solución de lavado con ICP-OES,

- 45 la Figura 4 la imagen de SEM (microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy*)) de una capa doble de YBCO tras cristalización sin (Figura 4A) y con (Figura 4B) limpieza intermedia mediante ultrasonidos en etanol y

la Figura 5 una representación esquemática, no a escala, de un material compuesto de acuerdo con la invención.

- Un material compuesto a modo de ejemplo 1, tal como puede producirse con el procedimiento de acuerdo con la invención, está representado en la Figura 5. A este respecto, sobre el sustrato 10 está aplicada una capa de SAT 20 con en total cuatro subcapas 21, 22, 23 y 24. En las primeras tres subcapas 21, 22 y 23 se ha efectuado en cada caso antes de la aplicación de la subcapa siguiente, la limpieza intermedia en mayor detalle más adelante para eliminar la capa límite rica en cobre. La subcapa superior 24 no se ha sometido a este tratamiento.

Las relaciones atómicas que varían a lo largo de las subcapas (Ba + Cu) : Y están indicadas esquemáticamente en cada una de las subcapas mediante las líneas discontinuas que discurren en diagonal 30. Para la caracterización del material compuesto de acuerdo con la invención se determina ahora el valor medio de la relación atómica mencionada en una de las subcapas 21, 22, 23 en una subcapa 40 que discurre en paralelo al sustrato 10, situada en cualquier sitio en una de las subcapas (en la Figura 5 a modo de ejemplo en la subcapa 22) con los procedimientos que se describen en detalle más adelante en los Ejemplos. A este respecto se ha demostrado que este valor, en el caso del material compuesto de acuerdo con la invención, en todas las subcapas (21, 22, 23) - con excepción de la subcapa superior (24), en la que no ha tenido lugar ninguna eliminación de la capa límite superior rica en cobre en este ejemplo de realización - no supera nunca el valor de 8. Naturalmente, en cambio, también la subcapa superior 24 puede estar configurada de modo que no se supere dicho valor.

Otras características y ventajas de la invención resultan de los siguientes Ejemplos:

Ejemplo 1

En la producción de capas de óxido de itrio-bario-cobre (YBCO) texturizadas biaxialmente en el procedimiento de CSD se forma después de la pirólisis de las capas individuales una capa límite rica en Ba y Cu. El metal de tierras raras, en este caso itrio, apenas está presente.

Si se depositan dos o más capas una sobre otra y se cristalizan conjuntamente, en el caso de una cristalización heterogénea, el frente de cristalización, que se genera en la capa límite entre el soporte o la capa intercalada y la capa de SAT, crecerá a través de la zona límite inhomogénea entre las subcapas depositadas individualmente. En la zona límite está presente una mayor concentración de Cu que en el resto de la capa, probablemente como CuO. Para la cristalización deseada en $YBa_2Cu_3O_x$ ($6 < x < 7$) debería oxidarse Cu, lo que en cambio no se consigue en las condiciones de cristalización empleadas. Este bloqueo impide una cristalización uniforme de la capa global. A este respecto puede observarse que por encima de las capas límite aparece con mayor frecuencia material policristalino con textura errónea y el porcentaje de las fases extrañas es mayor.

De acuerdo con la invención se procede ahora de modo que en primer lugar se deposita una primera capa individual de YBCO de solución, se seca y se piroliza, con un perfil de temperatura habitual para los procedimientos de este tipo. La deposición, el secado y la pirólisis tienen lugar directamente uno tras otro en la misma instalación (horno de pirólisis *Reel-to-Reel*). La pirólisis tiene lugar bajo una corriente de gas de 500 l/h de N_2 + 200 l/h de O_2 + 12 g/h de H_2O . A este respecto se forma inevitablemente una capa límite, que está enriquecida en Cu y Ba y habitualmente constituye entre el 1 y el 10 % de la capa, como máximo el 20 %.

En la etapa siguiente se elimina esta capa límite, en el presente ejemplo mediante tratamiento de ultrasonidos (30 m/h) en etanol (tiempo de tratamiento: aproximadamente 2 min). Después de este tratamiento intermedio se deposita la siguiente subcapa en las mismas condiciones, se seca y se piroliza. Cuando está proyectada la deposición de una subcapa adicional sobre la misma, tiene lugar en este punto en primer lugar de nuevo la eliminación de la capa límite. Por lo demás, se cristaliza la capa global homogeneizada ahora bajo una corriente de gas de 400 l/h N_2 , humedecida con 23 g/h de H_2O , + 1,4 l/h de O_2 + 220 l/h de N_2 (seco) con un perfil de temperatura habitual para procedimientos de este tipo. A este respecto, en función de la longitud que va a procesarse de la herramienta puede trabajarse a vacío o sin vacío. El resultado es un crecimiento cristalino texturizado, homogéneo a lo largo de todo el paquete de capas.

Para ilustrar el efecto del tratamiento intermedio, en la Figura 1 están representados esquemáticamente los resultados de mediciones de FIB (*Focused Ion Beam*) - TEM (*Transmission Electron Microscopy*) - EDX (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*), refiriéndose la Figura 1A a mediciones en dos subcapas 1 y 2 una sobre otra sin limpieza intermedia y la Figura 1B a mediciones en dos subcapas 1 y 2 con limpieza intermedia. Mediante esta limpieza intermedia se elimina de forma efectiva la capa límite rica en cobre que puede observarse claramente como rayas sombreadas 3 en la Figura 1A, que por lo demás perjudicaría la cristalización de la subcapa 1 en la subcapa 2.

Una parte de la capa limpiada se lleva a disolución por medio de ácido nítrico diluido y se analiza por medio de ICP-OES (*Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectroscopy*). La solución de limpieza o lavado se analiza asimismo. La Figura 2 muestra los resultados de medición para muestras no limpiadas (números de muestra 1 a 4) así como muestras tras el tratamiento de ultrasonidos (números de muestra 5 a 8).

Mientras que no pueden apreciarse variaciones estequiométricas medibles en las capas, se desvía la composición complementaria de la solución de lavado (concentrada), resultando las siguientes relaciones atómicas: Y : Ba : Cu = 1 : 4,4 : 5,8. La Figura 3 muestra el resultado de mediciones de ICP en capas pirolizadas. Los números de muestra 1 a 4 se refieren a capas simples, los números de muestra 5 a 6 se refieren a capas simples con limpieza de ultrasonidos, los números de muestra 9 a 12 se refieren a capas dobles. Se muestra que mediante la eliminación de la capa límite mediante tratamiento de ultrasonidos en etanol se provoca intensamente una pérdida de cobre y bario.

La cantidad de metal absoluta determinada en la solución de limpieza da como resultado una disminución del grosor de capa global mediante la limpieza de 10-15 nm. En estos 10-15 nm superiores de la capa no limpiada pirolizada resulta con ello un claro excedente de cobre y bario, que puede definirse tal como sigue:

(Ba + Cu): Y = 5 : 1 (estequiometría de SAT)

(Ba + Cu): Y = 10 : 1 (estequiometría de capa límite)

5 La Figura 4A, por último, muestra una imagen de SEM de una capa doble después de cristalización, pero sin limpieza intermedia, mientras que la Figura 4B muestra la misma capa doble después de cristalización, pero con limpieza intermedia. Las diferencias son evidentes.

Los ensayos han mostrado que un crecimiento a través óptimo de la capa límite se da únicamente cuando la relación (Ba + Cu) : Y en la capa límite (10 nm superiores de la capa pirolizada antes de la aplicación de la capa siguiente) se encuentra por debajo de 8, preferentemente por debajo de 6.

Ejemplo 2

10 En el Ejemplo, por lo demás igual al Ejemplo 1, se consiguió la eliminación de la capa límite en lugar de con ultrasonidos mediante cepillado giratorio en sentido contrario así como mediante toberas ranuradas de alta presión dirigidas a la banda. Como disolvente se usó asimismo etanol, sin embargo, se obtuvieron resultados idénticos también con metanol e isopropanol. El tiempo de tratamiento fue asimismo de 2 min.

15 Los resultados de análisis (FIB-TEM) fueron en su mayor parte comparables, debido a la gran cantidad de disolvente no pudo llevarse a cabo sin embargo ningún análisis de ICP-OES. Las mediciones de TEM-DEX mostraron sin embargo de nuevo una relación (Ba + Cu) : Y de >9 en los 10 nm superiores de la capa límite no limpiada pirolizada y de <7 después del tratamiento. Los resultados de la cristalización de capa doble fueron análogos a los resultados en el Ejemplo 1.

Ejemplo 3

20 El Ejemplo, por lo demás igual al Ejemplo 1, la eliminación de la capa límite no se respaldó mecánicamente (tal como en el Ejemplo 2), sino por complejometría. Mediante adición de NaCN a la solución de lavado etanólica (1 % en peso) se favorece en particular la eliminación y la complejación de cobre. El tratamiento tiene lugar en contracorriente en una instalación continua sin apoyo mecánico adicional.

25 El análisis de ICP-OES de la solución de lavado presente una relación de metal de Y : Ba : Cu de 1 : 2,8 : 7,3. Es decir, el cobre se eliminó y disolvió preferentemente.

De nuevo resulta con ello una relación similar (Ba + Cu) : Y de >10 en los 10 nm superiores de la capa límite pirolizada y de <7 después del tratamiento.

Los resultados de la cristalización de capa doble fueron análogos a los resultados en el Ejemplo 1.

Ejemplo 4

30 Con el procedimiento de acuerdo con la invención no puede conseguirse únicamente una homogeneización de las subcapas antes de la cristalización conjunta, sino también una variación estequiométrica dirigida dentro de una capa cristalizada conjuntamente.

35 En el presente Ejemplo se aplica una capa global de aproximadamente 1000 nm de grosor después de la cristalización de manera dirigida con dos etapas de deposición diferentes y dos composiciones estequiométricas diferentes. A este respecto se aplica en primer lugar una subcapa de YBCO de bajo contenido en bario, para favorecer la nucleación orientada en la superficie límite con el sustrato. Después del secado, pirólisis y eliminación de acuerdo con la invención de la capa límite se aplica sobre ella una capa de YBCO con menos o sin déficit de bario, que tienen propiedades optimizadas para el crecimiento cristalino.

40 Por último se cristaliza conjuntamente la capa global. Las condiciones de procedimiento para la deposición, secado, pirólisis y cristalización corresponden a aquellas que se han descrito en detalle anteriormente en el Ejemplo 1.

Mediante la eliminación entretanto de la capa límite pueden conseguirse un crecimiento cristalino completamente texturizado y con ello reunirse las propiedades positivas de las subcapas.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la producción de un material compuesto que comprende una capa de superconductor de alta temperatura (SAT) a base de óxido de metal de tierras raras-bario-cobre sobre un sustrato con textura biaxial predeterminada, con las siguientes etapas:

- 5 A) aplicar una primera solución de recubrimiento de SAT sobre el sustrato;
 B) secar la primera solución de recubrimiento de SAT para la producción de una primera película;
 C) pirolizar la primera película para la producción de una primera subcapa pirolizada;
 D) eliminar una capa límite sobre el lado superior de la primera subcapa pirolizada para la producción de una primera subcapa pirolizada con grosor de capa reducido;
 10 E) aplicar una segunda solución de recubrimiento de SAT sobre la primera subcapa pirolizada con grosor de capa reducido;
 F) secar la segunda solución de recubrimiento de SAT para la producción de una segunda película;
 G) pirolizar la segunda película para la producción de una segunda subcapa pirolizada;
 H) dado el caso formar una o varias subcapas pirolizadas adicionales sobre la segunda subcapa pirolizada; e
 15 I) cristalizar la capa global formada por las subcapas pirolizadas para el acabado de la capa de SAT,

teniendo lugar la eliminación de la capa límite en la etapa D) de tal modo que se transfiere a la primera y también a la segunda subcapa pirolizada una textura que está determinada por la textura biaxial predeterminada del sustrato.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado porque** la etapa H) se lleva a cabo teniendo lugar, inmediatamente antes, una eliminación de una capa límite sobre el lado superior de la subcapa pirolizada en cada caso previa, segunda o adicional.
 20

3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** en la etapa D) se elimina tanto de la primera subcapa pirolizada como capa límite que después de la eliminación el valor medio de la relación atómica (Ba + Cu) : Y en los 10 nm superiores de la primera subcapa pirolizada se encuentra por debajo de 8 y/o antes de la etapa H) se elimina tanto de la subcapa pirolizada en cada caso previa, segunda o adicional como capa límite que después de la eliminación el valor medio de la relación atómica (Ba + Cu) : Y en los 10 nm superiores de la subcapa en cada caso previa, segunda o adicional se encuentra por debajo de 8.
 25

4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** en la etapa D) se elimina del 1 al 20 % de la primera subcapa pirolizada como capa límite, con respecto al grosor de capa de la primera subcapa pirolizada, y/o antes de la etapa H) se elimina del 1 al 20 % de la subcapa pirolizada en cada caso previa, segunda o adicional como capa límite, con respecto al grosor de capa de la subcapa en cada caso previa, segunda o adicional.
 30

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la eliminación de la capa límite tiene lugar de manera mecánica, química y/o física.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, **caracterizado porque** la eliminación de la capa límite tiene lugar mediante ultrasonidos, abrasión, irradiación, ataque con ácido, decapado, ataque con ácido por plasma o disolución en un disolvente adecuado, dado el caso en combinación entre sí o con otras etapas de tratamiento mecánico, químico o físico.
 35

7. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** como solución de recubrimiento de SAT se usa una solución para formar una capa de óxido de itrio-bario-cobre.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se forman en total 2, 3, 4 o 5 subcapas pirolizadas.
 40

9. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** las composiciones de las soluciones de recubrimiento respectivas son diferentes.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** las subcapas pirolizadas se forman en grosores de capa diferentes.

45 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** los grosores de capa de las subcapas pirolizadas se encuentran entre 400 y 800 nm.

12. Material compuesto, que comprende sobre un sustrato (10) con textura predeterminada una capa de superconductor de alta temperatura (SAT) (20) que comprende óxido de tierras raras-bario-cobre, en el que

- 50 - la capa de SAT (20) se compone de varias subcapas depositadas una sobre otra (21, 22, 23, 24),
 - en cada una de las subcapas (21, 22, 23, 24) en dirección perpendicular a la superficie de sustrato, la relación atómica (Ba + Cu) : Y varía y
 - en cada una de las subcapas (21, 22, 23, 24), con o sin excepción de la subcapa superior (24), cada subcapa (30) que se extiende en paralelo a la superficie de sustrato de un grosor de 10 nm se constituye de modo que el valor medio de dicha relación atómica es menor o igual a 8.

13. Material compuesto según la reivindicación 12, que puede producirse con un procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11.

5 14. Material compuesto según la reivindicación 13, **caracterizado porque** la capa global de subcapas pirolizadas después de la cristalización en la etapa I) presenta en más del 80 % del volumen una textura, que está definida por la textura predeterminada del sustrato.

15. Material compuesto según una de las reivindicaciones 12 a 14, **caracterizado porque** es un SAT en forma de banda.

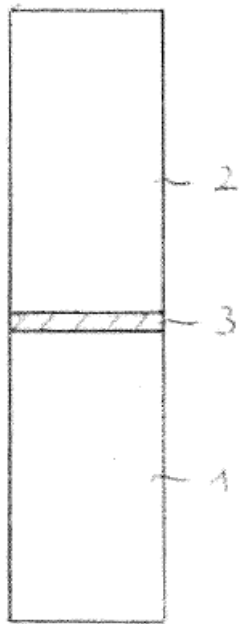


Fig. 1A

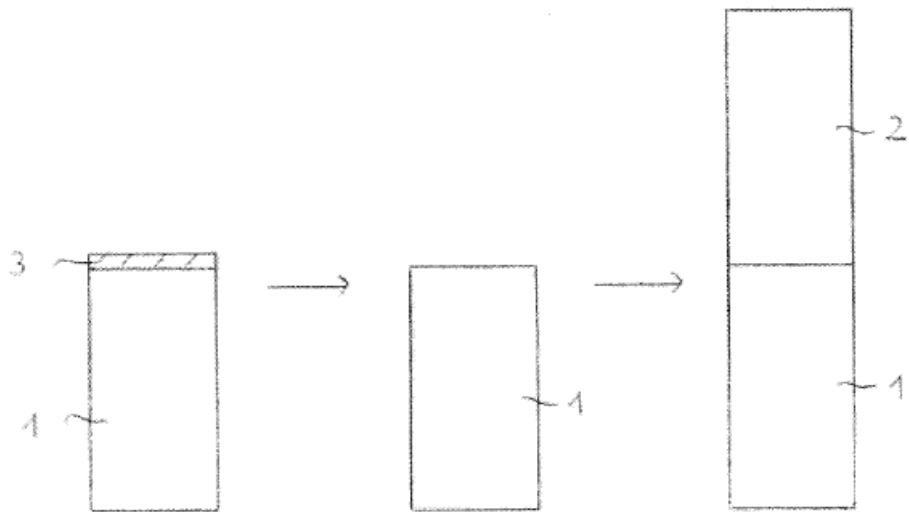


Fig. 1B

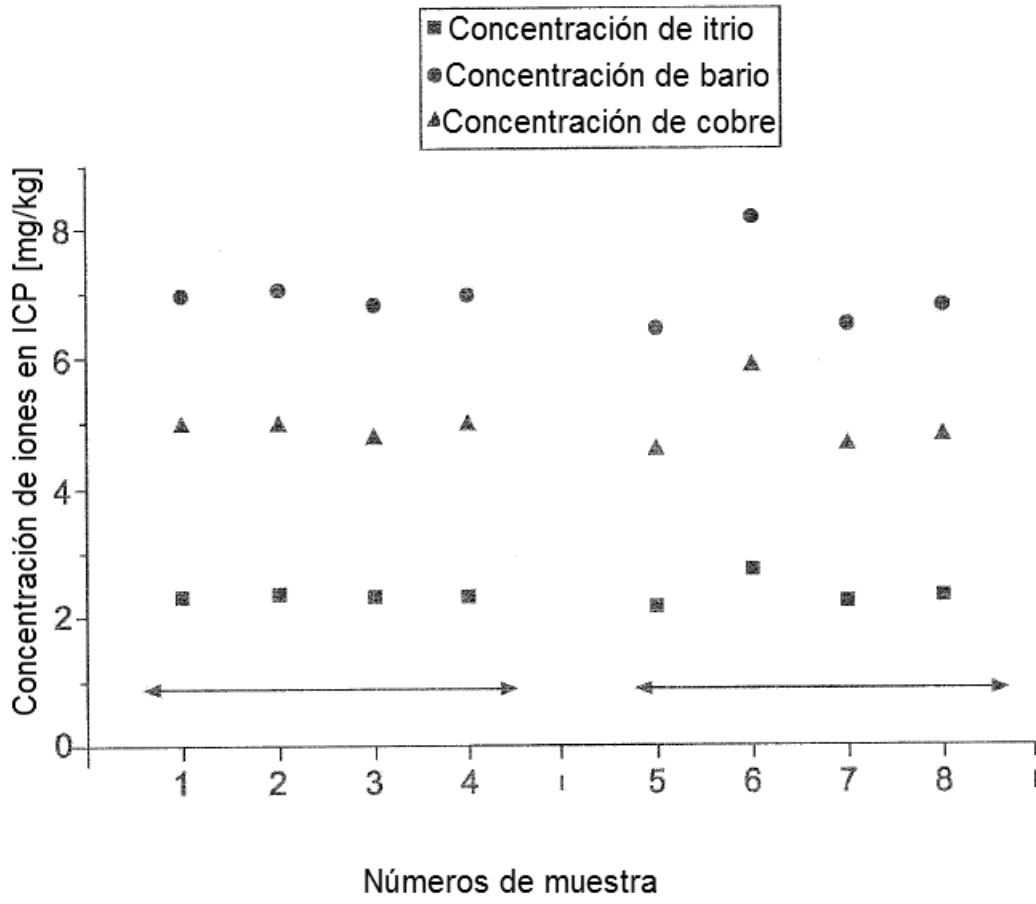


Fig.2

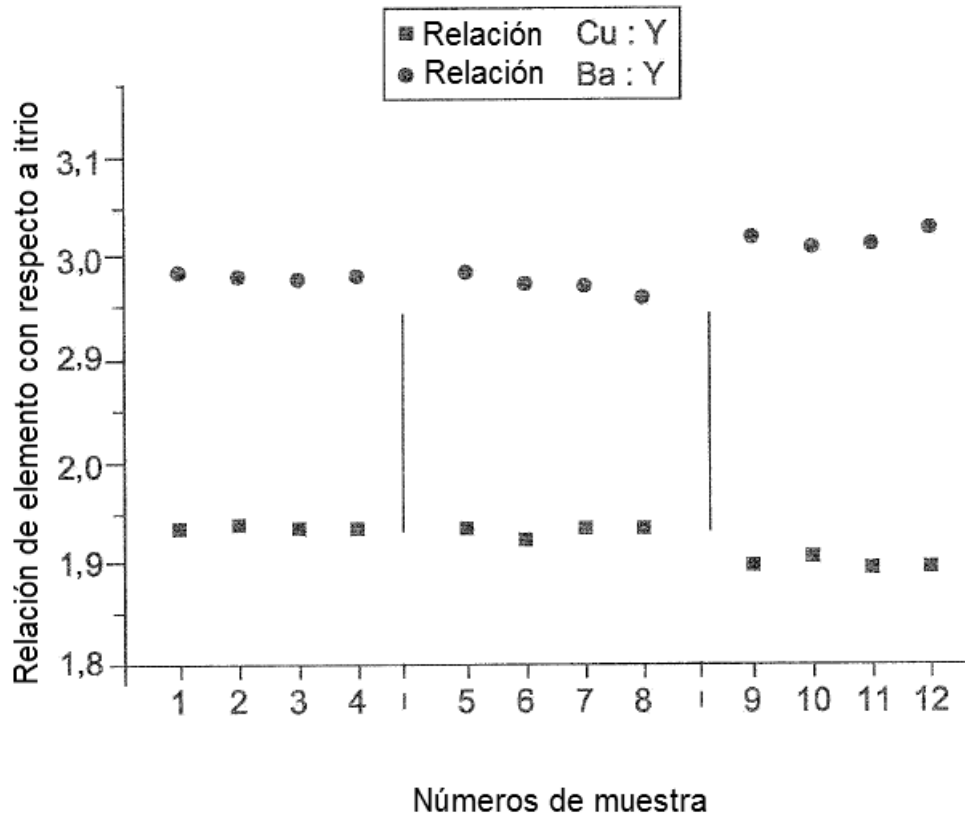


Fig. 3

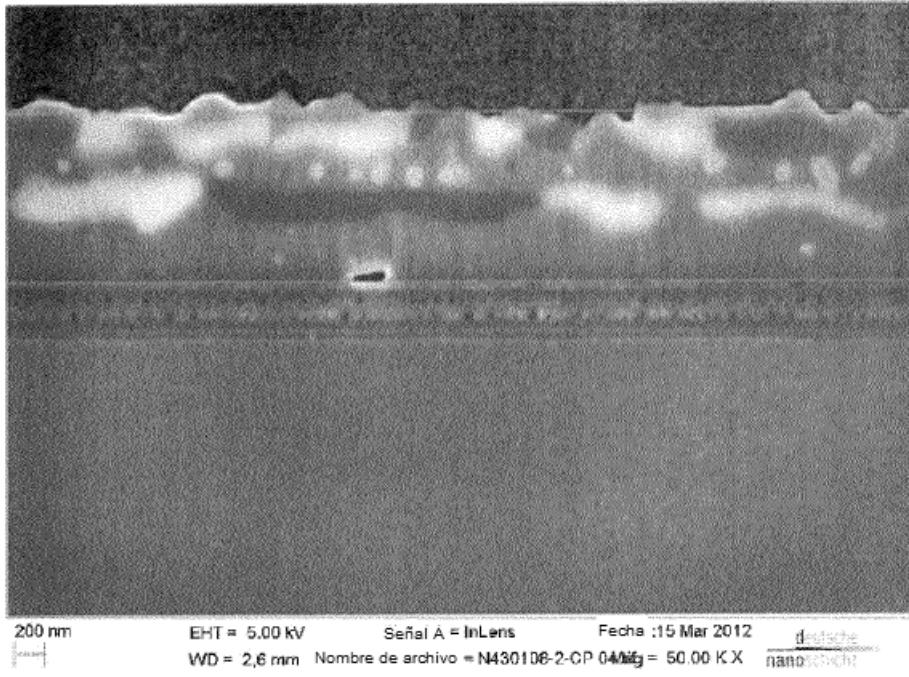


Fig. 4A

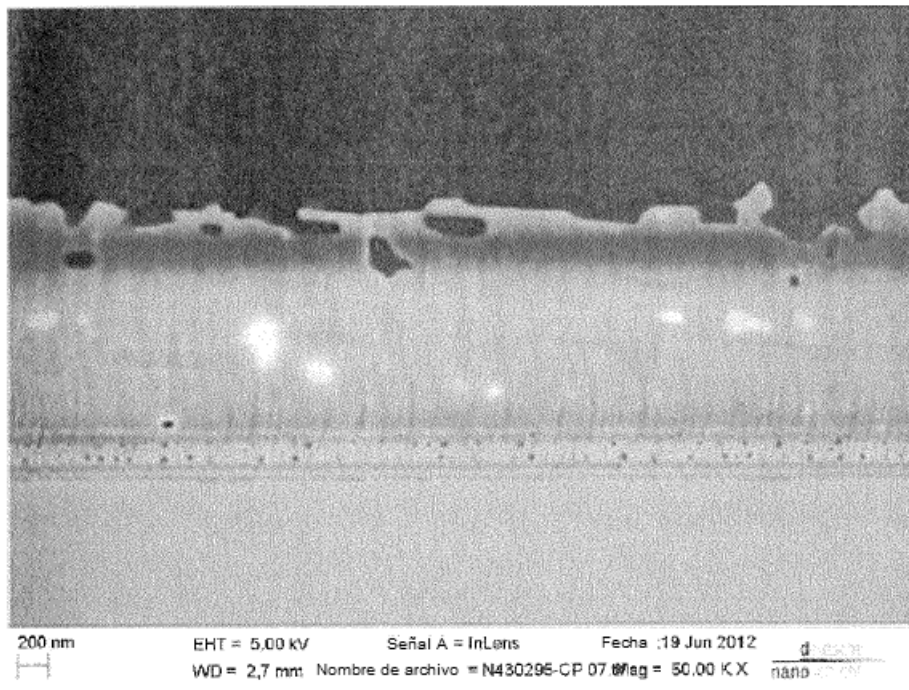


Fig. 4B

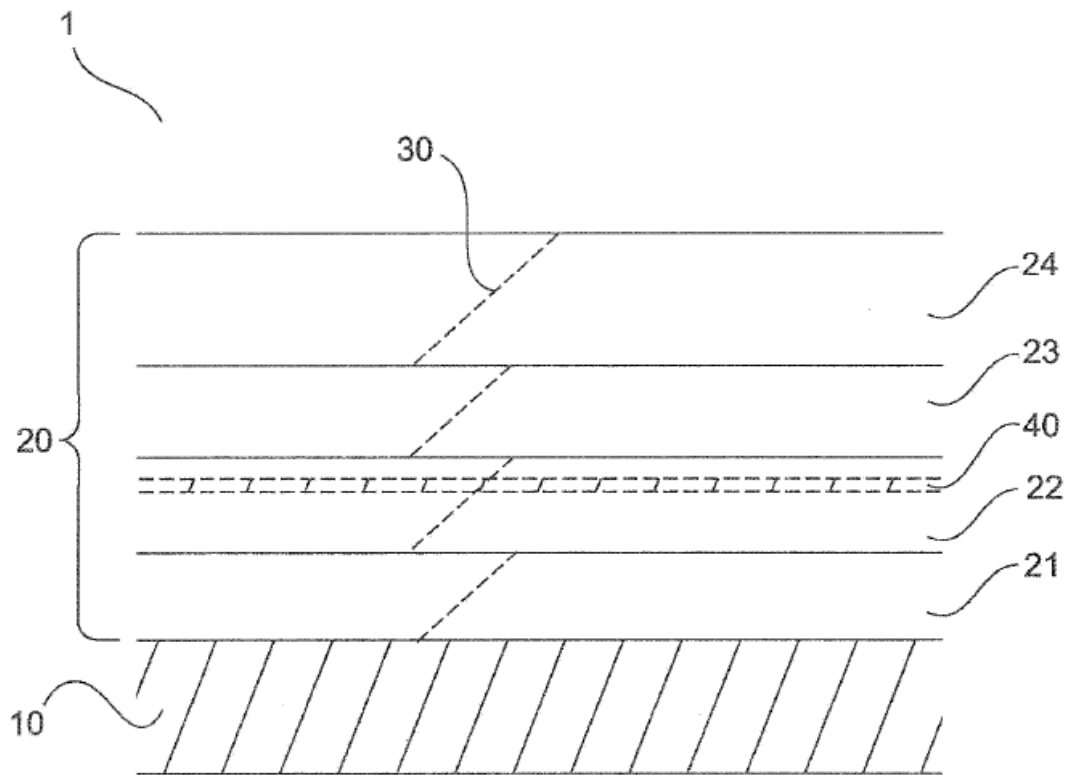


Fig. 5