

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 302 637**

21 Número de solicitud: 200603172

51 Int. Cl.:
H01L 39/24 (2006.01)
C01G 3/00 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **14.12.2006**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **16.07.2008**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
16.07.2008

71 Solicitante/s:
**Consejo Superior de Investigaciones Científicas
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES**

72 Inventor/es: **Obradors Berenguer, Xavier;
Puig Molina, Teresa;
Ricart, Susana;
Pomar Barbeito, Alberto;
Sandiumenge, Felip;
Mestres, Narcis;
Llordés, Anna;
Gibert, Marta;
Gutiérrez, Jofre;
Gázquez, Jaume y
Roma Buyreu, Neus**

74 Agente: **No consta**

54 Título: **Material superconductor nanoestructurado tipo REBa₂Cu₃O₇ (RE=Tierra Rara o Ytrio) con una elevada densidad de centros de anclaje de vórtices y su método de preparación.**

57 Resumen:

Material superconductor nanoestructurado tipo REBa₂Cu₃O₇ (RE=Tierra Rara o Ytrio) con una elevada densidad de centros de anclaje de vórtices y su método de preparación.

La presente invención se refiere a un material superconductor nanoestructurado tipo REBa₂Cu₃O₇, donde RE=Tierra Rara o Ytrio, que comprende dos fases, una matriz principal de REBa₂Cu₃O₇ y una fase secundaria de BaZrO₃, CeO₂, BaSnO₃, BaCeO₃, SrRuO₃, La_{1-x}M_xMnO₃ (M=Ca, Sr, Ba), RE₂O₃ y/o RE₂Cu₂O₅). La fase secundaria se encuentra distribuida al azar en el seno de la matriz de forma que proporciona una alta densidad de defectos nanométricos en la estructura del material, aumentando la capacidad de anclar eficazmente los vórtices. Otro objeto de la invención es el procedimiento por el cual se obtienen estos materiales superconductores.

ES 2 302 637 A1

DESCRIPCIÓN

Material superconductor nanoestructurado tipo $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (RE=Tierra Rara o Ytrio) con una elevada densidad de centros de anclaje de vórtices y su método de preparación.

5

Sector de la técnica

La presente invención hace referencia a láminas de material superconductor con alta densidad de defectos nanométricos en su estructura, adecuada para anclar eficazmente los vórtices de forma casi isotropa, y a los procesos que desarrollan eficazmente dicha estructura de defectos. Los objetos de la presente invención son de especial relevancia en los siguientes sectores:

10

- Sector Químico: Precursores químicos metalorgánicos complejos solubles.
- 15 - Sector Cerámico-metalúrgico: Deposición y crecimiento de recubrimientos cerámicos nanocomposite sobre sustratos metálicos o cerámicos. Generación de nanoestructuras funcionales sobre sustratos cerámicos o metálicos
- 20 - Sector Energético, Electromecánico y de Transporte: Mejora de la eficiencia del aparataje eléctrico existente para la generación, transporte, distribución y uso de la energía eléctrica, desarrollo de nuevos equipos eléctricos de potencia, imanes potentes para aplicaciones diversas (incluida la fusión nuclear), motores eléctricos potentes y ligeros para la Aeronáutica o la Náutica.
- 25 - Sector Biomedicina y Farmacéutico: Nuevos equipos, más potentes y capaces de funcionar a temperaturas mayores, de diagnóstico por resonancia magnética y nuevos espectrómetros de RMN para diseño molecular.
- Sector Electrónica: Nuevos dispositivos, pasivos o activos, que trabajan en el rango de las microondas y que son de interés en el campo de las Telecomunicaciones

30

Estado de la técnica

Los materiales superconductores de alta temperatura tienen un gran potencial para ser usados en tecnologías muy diversas pero para ello es un requisito indispensable desarrollar metodologías de obtención de conductores con elevadas prestaciones, en particular que puedan transportar elevadas corrientes eléctricas sin pérdidas, incluso bajo campos magnéticos elevados. Los primeros conductores de alta temperatura que se desarrollaron se basaban en las fases tipo BiSrCaCuO y a éstos se les denominó conductores de 1ª generación (1G). El desarrollo de estos materiales se vio profundamente revolucionado con el descubrimiento de una nueva metodología de preparación de una segunda generación (2G) de conductores, basados en materiales tipo $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (donde RE= Tierra Rara o Ytrio), denominados conductores superconductores epitaxiales (CSE o "coated conductors").

35

40

Por otro lado, las tecnologías de Telecomunicaciones que trabajan en el rango de las microondas requieren el uso de láminas delgadas superconductoras debido a su baja resistencia superficial lo cual confiere unas mayores prestaciones a los dispositivos que se basan en dichos materiales. En particular es reseñable la necesidad de mejorar las corrientes críticas de las láminas superconductoras a fin de disminuir los efectos de no-linealidad a potencias elevadas. Para dichas aplicaciones los sustratos necesarios son monocristales con bajas pérdidas en el rango de las microondas.

45

Durante los últimos años se han desarrollado diversas metodologías de obtención de los CSE basándose en diversas arquitecturas multicapa con un alto potencial para aplicaciones a alto-campo, alta-temperatura y alta corriente. Se han seguido varias estrategias para la preparación de estos conductores 2G basadas principalmente en metodologías de deposición en vacío de capas epitaxiales en sustratos metálicos. Estos sustratos pueden tener o una lámina tampón con óxido texturado depositada por Ion Beam Deposition (IBAD) en un sustrato policristalino o pueden estar compuestos de capas tampón texturadas que replican la textura lograda en los sustratos vía Rolling Assisted Biaxial Texturing (RABiTs) obtenida por medio de procesos termomecánicos. Otros enfoques interesantes son también aquellos donde la capa tampón texturada se logra por Oxidación Superficial Epitaxial (Surface oxidation epitaxy, SOE) o mediante depósito por evaporación inclinada (Inclined Surface Deposition, ISD).

50

55

Una vez obtenidos dichos sustratos texturados se lleva a cabo la deposición de óxidos epitaxiales en forma de multicapa que actúan como tampón a la difusión atómica y la oxidación y de la capa superconductoras $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ que es la que transporta la corriente eléctrica. Para preparar dichas estructuras multicapa pueden utilizarse técnicas de deposición en vacío (evaporación, ablación láser, sputtering) o técnicas de depósito basadas en soluciones químicas metalorgánicas (CSD). Estas segundas son particularmente interesantes debido a sus posibilidades para desarrollar CSE con un bajo coste. Los precursores metalorgánicos más prometedores para aplicar la técnica CSD al crecimiento de láminas superconductores son los Trifluoroacetatos.

65

La demostración de la posibilidad de utilizar precursores de Trifluoroacetatos (TFA) para crecer el superconductor de $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ha sido ampliamente descrito como un paso hacia delante muy relevante (A. Gupta, R. Jagannathan, E.I.Cooper, E.A.Giess, J.I.Landman, B.W.Hussey, "Superconducting oxide films with high transition temperature pre-

pared from metal trifluoroacetate precursors” *Appl. Phys. Lett.* 52, 1988, 2077. P. C. McIntyre, M. J. Cima, and M. F. Ng, “Metalorganic deposition of high-J $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$ thin films from trifluoroacetate precursors onto (100) SrTiO_3 ”, *J. Appl. Phys.*, 68, 1990, 4183). Estos precursores tienen BaF_2 , Y_2O_3 y CuO como productos finales después de la descomposición de los precursores metal-orgánicos y evitan, por lo tanto, la formación de BaCO_3 lo cual permite
 5 crecer las películas delgadas de YBCO a temperaturas más bajas. Recientemente ha sido descrita una nueva metodología para la obtención de precursores anhidros de TFA que permiten obtener láminas de elevada calidad, a la vez que se reduce el tiempo requerido para el procesado de las láminas y se aumenta la estabilidad de la solución de los precursores (X. Obradors, T. Puig, S. Ricart, N. Roma, J.M. Moretó, A. Pomar, K. Zalamova, J. Gázquez and F. Sandiumenge, “Preparación de precursores metalorgánicos anhidros y uso para la deposición y crecimiento de capas y
 10 cintas superconductoras” 2005, Patente 200500749 España; N.Roma, S.Morlens, S. Ricart, K. Zalamova, J.M.Moreto, A. Pomar, T. Puig and X. Obradors, “Acid anhydrides: a simple route to highly pure organometallic solutions for superconducting films” *Supercond. Sci. Technol.* 2006, 19, 521). Dichos precursores han sido usados ampliamente para obtener láminas y multicapas de elevada calidad cristalina y buenas propiedades superconductoras (X. Obradors, T. Puig, A. Pomar, F. Sandiumenge, N. Mestres, M. Coll, A. Cavallaro, Roma, J. Gázquez, J.C. Gonzalez, O. Castaño,
 15 J. Gutierrez, A. Palau, K. Zalamova, S. Morlens, A. Hassini, M. Gibert, S. Ricart, J.M. Moretó, S. Piñol, D. Isfort, J. Bock. “Progress towards all chemical superconducting YBCO coated conductors” *Supercond. Sci. Technol.* 2006 19 S13).

Sin embargo, el avance más significativo requerido actualmente en el campo de las CSE es el desarrollo de metodologías radicalmente innovadoras para la generación de nanoestructuras embebidas en las películas epitaxiales de YBCO. El motivo científico para construir esta nueva clase de CSE nanocomposite radica en la necesidad de desarrollar centros de anclaje de vórtices eficientes. La capacidad de los materiales superconductores para soportar corrientes grandes en campos magnéticos sin pérdidas está controlada por su habilidad para atrapar los vórtices en defectos no-superconductores. La densidad de corriente crítica J_c se alcanza cuando los vórtices se liberan y dejan de estar inmovilizados por los defectos nanométricos. Si se consigue el anclaje eficiente de los vórtices será posible el desarrollo de sistemas electrotécnicos a temperaturas altas (60-77 K) y altos campos magnéticos (1-5 Tesla). Los centros de anclaje ideales deben tener un diámetro de 10-50 nm y una elevada densidad para maximizar el volumen del núcleo del vórtice anclado. No es necesario sin embargo conseguir orden a largo alcance de los defectos.

La irrupción de las estrategias bottom-up en la Nanotecnología ha revolucionado esta disciplina a causa de su gran potencial como una metodología de bajo coste que puede ser fácilmente trasladada a la producción a gran escala aumentada de materiales avanzados nano-estructurados. Esta estrategia permite implementar ideas radicalmente nuevas para desarrollar materiales nanocomposite o nano-estructurados que exhiban nuevas o mejores funcionalidades. Hasta ahora la nanoestructuración de superconductores sólo se había conseguido usando técnicas de litografía en vacío clásicas. Estos materiales nanoestructurados exhiben propiedades físicas muy atractivas tales como los fenómenos de anclaje de vórtices, no obstante estas técnicas de nano-estructuración top-down están limitadas a áreas pequeñas debido a su alto costo.

Las metodologías de síntesis basadas en soluciones químicas metalorgánicas (CSD) han demostrado su potencial como técnicas de bajo coste para fabricar láminas delgadas y multicapas de óxidos funcionales y cintas superconductores con buenas prestaciones pero no han sido aún prácticamente utilizadas para la obtención de sistemas nanocomposite.

Recientemente las técnicas de deposición de láminas delgadas basadas en técnicas de vacío (ablación láser, sputtering, evaporación,...) han demostrado que pueden ser utilizadas para obtener nanocomposites superconductores con segundas fases no superconductoras (J. L. Macmanus-Driscoll, S. R. Foltyn, Q. X. Jia, H. Wang, A. Serquis, L. Ci-vale, B. Maiorov, M. P. Maley, and D. E. Peterson, “Strongly enhanced current densities in superconducting coated conductors of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x} + \text{BaZrO}_3$ ” *Nature Mat.* 2004 3, 439; A.Goyal, S.Kang, K. J. Leonard, P.M.Martin, A. A. Gapud, M.Varela, M. Paranthaman, A. O. Ijaduola, E. D. Specht, J. R. Thompson, D. K. Christen, S. J. Pennycook and F. A. List, “Irradiation-free, columnar defects comprised of self-assembled nanodots and nanorods resulting in strongly enhanced flux-pinning in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ films” *Supercond. Sci. Technol.* 2005 18 1533; Y. Yamada, K. Takahashi, H. Kobayashi, M. Konishi, T. Watanabe, A. Ibi, T. Muroga, and S. Miyata T. Kato, T. Hirayama, Y. Shiohara, “Epitaxial nanostructure and defects effective for pinning in (Y,RE) $\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ coated conductors” *Applied Physics Letters.* 2005, 87, 132502.). La segunda fase cristalina se segrega en forma de nanopartícula texturada y puede estar distribuida al azar o formando nanopilares que atraviesan perpendicularmente a la lámina. Dichas nanoestructuras han mostrado un cierto éxito en la mejora de las propiedades superconductoras, en particular su corriente crítica, dependiendo tanto de sus dimensiones en la escala nanométrica como de si son capaces de generar defectos en la matriz superconductora de YBCO. La mejora se produce principalmente cuando el campo magnético está orientado a lo largo de los defectos columnares creados. No obstante, a pesar de que dichos trabajos han sugerido una vía prometedora para obtener nuevos conductores con prestaciones mejoradas, no han sido aún capaces de introducir cambios drásticos (M.W.Rupich, T.Kodenkandath, N.Grafton, W.Zhang, X.Li. “Oxide films with nanodot flux pinning centres”, US Patent 2005 /0159298 A1).

65

Descriptiva de la invención**Descripción breve**

5 Un objeto de la presente invención es un material superconductor nanoestructurado tipo $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, donde RE= Tierra Rara o Ytrio, en adelante material superconductor de la invención, caracterizado por una estructura que comprende:

- 10 ■ dos fases:
 - 15 ○ Una matriz principal de $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
 - Una fase secundaria de BaZrO_3 , CeO_2 , BaSnO_3 , BaCeO_3 , SrRuO_3 , $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ (M=Ca, Sr, Ba), RE_2O_3 y/o $\text{RE}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$) distribuida al azar en el seno de la matriz de forma que modifica profundamente la nanoestructura del superconductor.
- 20 ■ y con una densidad de defectos nanométricos en su estructura en el rango de 10^3 - 10^4 defectos/ μm^3 , de forma que la separación entre defectos se reduce a unas decenas de nm.
- y una reducción de la anisotropía de la corriente crítica, por debajo del valor de las láminas delgadas de $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ preparadas sin fases secundarias, causada por los defectos generados.

25 Un objeto particular de la invención es un sistema formado por el material superconductor de la invención y un sustrato sobre el cual se deposita el material superconductor.

Una realización particular de la invención es un sistema formado por el material superconductor de la invención y un sustrato de láminas rígidas de sustrato monocristalino.

30 Otra realización particular de la invención es un sistema formado por el material superconductor de la invención y un sustrato de cintas metálicas flexibles.

Otro objeto de la invención es el procedimiento para obtener capas delgadas de óxidos superconductores nanoestructurados tipo $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ y que comprende las etapas de:

- 35 a) Preparación de una solución precursora tipo trifluoroacetato,
- b) Deposición de la solución en un sustrato mediante cualquier método que permita controlar el grosor de la lámina de forma homogénea,
- 40 c) Descomposición de los precursores metalorgánicos mediante tratamiento térmico en atmósfera controlada,
- d) Tratamiento térmico a alta temperatura y en atmósfera controlada para la cristalización de la lámina superconductora,
- 45 en adelante procedimiento para obtener superconductores de la invención, en el que la solución precursora de la etapa a) contiene proporciones variables de sales de metales alcalinos, alcalino térreos, tierras raras y/o metales de transición.

50 Otro objeto particular de la invención es el procedimiento para obtener superconductores de la invención en el que las sales de metales alcalinos, alcalino térreos, tierras raras y/o metales de transición utilizadas en la etapa a) son sales orgánicas como acetatos, trifluoroacetatos, acetilacetatos, etilhexanoatos o propionatos solubles en el medio de reacción para evitar la formación de precipitados.

55 Otro objeto particular de la invención es el procedimiento para obtener superconductores de la invención en el que en la etapa a) se obtienen soluciones anhidras complejas de trifluoroacetatos de RE, Ba y Cu, con sales diversas de Zr, Ce, Sn, Ru, La, Mn, Sr, Ca.

Otro objeto particular de la invención es el procedimiento para obtener superconductores de la invención en el que en la etapa a) se utiliza cualquier anhídrido correspondiente a otro ácido orgánico que disuelva los polvos de óxido.

60 Un realización particular de la invención es el procedimiento para obtener superconductores de la invención en el que en la etapa a) se utilizan el anhídrido trifluoroacético ($(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$) y una pequeña cantidad de ácido trifluoroacético (CF_3COOH) (5% en volumen) como catalizador de la reacción.

65 Otro objeto particular de la presente invención es el procedimiento para obtener superconductores de la invención en el que en la etapa a) se utilizan soluciones de trifluoroacetatos metálicos con proporciones variables de nanopartículas de metales (Ag, Au) u óxidos metálicos (BaZrO_3 , CeO_2 , BaSnO_3 , BaCeO_3 , SrRuO_3 , $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ (M=Ca, Sr, Ba), RE_2O_3) en las que dichas nanopartículas han sido preparadas mediante reacciones de oxidación-reducción,

precipitación y estabilización utilizando tensioactivos, polimeros o especies orgánicas capaces de unirse a la superficie de las mismas evitando su agregación.

5 Otro objeto particular de la presente invención es el procedimiento para obtener superconductores de la invención en el que el sustrato utilizado en la etapa b) ha sido previamente recubierto de una capa de nanopartículas de óxidos metálicos (BaZrO₃, CeO₂, BaSnO₃, BaCeO₃, SrRuO₃, La_{1-x}M_xMnO₃ (M=Ca, Sr, Ba), RE₂O₃) mediante procesos de autoensamblado basados en el crecimiento a partir de soluciones metaloorgánicas o en el depósito de nanopartículas previamente sintetizadas.

10 Otro objeto de la invención es el uso del material superconductor de la invención en dispositivos electrónicos.

Otro objeto de la invención es el uso del material superconductor de la invención en sistemas eléctricos, mejorando el existente para la generación, transporte y distribución del uso de la energía eléctrica.

15 Descripción detallada

Las prestaciones de los materiales superconductores a altas temperaturas y bajos campos magnéticos vienen determinadas por la capacidad de anclar eficazmente los vórtices (cuantos de flujo magnético) existentes en estos materiales y dicho proceso es óptimo cuando existe una distribución densa y homogénea de defectos no superconductores con dimensiones nanométricas. Los defectos cristalinos que pueden dar lugar a este efecto beneficioso de anclar vórtices pueden ser de naturaleza muy diversa y deben considerarse como mínimo las nanopartículas de fases secundarias, las dislocaciones, los defectos de apilamiento, los intercrecimientos de fases no superconductoras, los planos de macla, las tensiones residuales generadas por todos ellos, etc.

25 La densidad de corriente crítica en los materiales superconductores es normalmente anisótropa debido a su estructura cristalográfica, es decir depende de la orientación del campo magnético H respecto a los ejes cristalográficos del material superconductor. Para la mayoría de aplicaciones electrotécnicas es deseable minimizar dicha anisotropía y por lo tanto el desarrollo de métodos para la fabricación de materiales como los que se describen en la presente invención que reducen dicha anisotropía son de un gran interés práctico.

30 La presente invención hace referencia a láminas de material superconductor con alta densidad de defectos nanométricos en su estructura, adecuada para anclar eficazmente los vórtices de forma casi isotropa, y a los procesos que desarrollan eficazmente dicha estructura de defectos.

35 Un objeto de la presente invención es un material superconductor nanoestructurado tipo REBa₂Cu₃O₇, donde RE= Tierra Rara o Ytrio, en adelante material superconductor de la invención, caracterizado por una estructura que comprende:

- 40 ■ dos fases:
 - Una matriz principal de REBa₂Cu₃O₇
 - Una fase secundaria de BaZrO₃, CeO₂, BaSnO₃, BaCeO₃, SrRuO₃, La_{1-x}M_xMnO₃ (M=Ca, Sr, Ba), RE₂O₃ y/o RE₂Cu₂O₅) distribuida al azar en el seno de la matriz de forma que modifica profundamente la nanoestructura del superconductor.
- 45 ■ y con una densidad de defectos nanométricos en su estructura en el rango de 10³-10⁴ defectos/μm³, de forma que la separación entre defectos se reduce a unas decenas de nm.
- 50 ■ y una reducción de la anisotropía de la corriente crítica, por debajo del valor de las láminas delgadas de REBa₂Cu₃O₇ preparadas sin fases secundarias, causada por los defectos generados.

Se entiende por defectos nanométricos las nanopartículas, dislocaciones, dislocaciones parciales que rodean a algunos defectos de apilamiento, defectos de apilamiento o planos de macla. El hecho de que la separación media entre los defectos nanométricos de estos materiales sea sólo de unas decenas de nm permite que los vórtices superconductores prácticamente puedan anclarse de forma continua a lo largo de toda su longitud en dichos defectos. La alta densidad de defectos es la que confiere una eficacia aumentada al proceso de anclaje de vórtices cuando se aplican campos magnéticos elevados en los cuales su densidad es asimismo elevada.

60 Los valores de anisotropía de la corriente crítica dependen sobretodo del campo magnético y más débilmente de la temperatura. El material superconductor de la invención a un campo magnético de 1 T, cuando se modifica la orientación del campo magnético, muestra variaciones de la corriente crítica con un cociente entre el máximo y el mínimo de 1.5-1.8, lo cual es una reducción de 100% respecto a las láminas delgadas de REBa₂Cu₃O₇ preparadas sin fases secundarias.

65 Un objeto particular de la invención es un sistema formado por el material superconductor de la invención y un sustrato sobre el cual se ha depositado el primero.

ES 2 302 637 A1

Una realización particular de la invención es el material superconductor de la invención depositado sobre láminas rígidas de sustrato monocristalino.

5 Otra realización particular de la invención es el material superconductor de la invención depositado sobre cintas metálicas flexibles.

Otro objeto de la invención es el procedimiento para obtener capas delgadas de óxidos superconductores nanoestructurados tipo $REBa_2Cu_3O_7$ y que comprende las etapas de:

- 10 a) Preparación de una solución precursora tipo Trifluoroacetato,
- b) Deposición de la solución en un sustrato mediante cualquier método que permita controlar el grosor de la lámina de forma homogénea,
- 15 c) Descomposición de los precursores metalorgánicos mediante tratamiento térmico en atmósfera controlada,
- d) Tratamiento térmico a alta temperatura y en atmósfera controlada para la cristalización de la lámina superconductora,

20 en adelante procedimiento para obtener superconductores de la invención, en el que la solución precursora de la etapa a) contiene proporciones variables de sales de metales alcalinos, alcalino térreos, tierras raras y/o metales de transición.

La diferencia fundamental de este método, con respecto al método descrito por la solicitud de patente PCT/ES2005/070056 radica en la utilización de sales de metales alcalinos, alcalinoterreos, tierras raras y/o metales de transición en el precursor. Estas sales conducen a la formación de una fase secundaria ($BaZrO_3$, CeO_2 , $BaSnO_3$, $BaCeO_3$, $SrRuO_3$, $La_{1-x}M_xMnO_3$ ($M=Ca, Sr, Ba$), RE_2O_3 , $RE_2Cu_2O_5$) dentro de la matriz principal de $REBa_2Cu_3O_7$ proporcionando una alta densidad de defectos nanométricos en la estructura del material, aumentando la capacidad de anclar eficazmente los vórtices.

30 Otro objeto particular de la invención es el procedimiento para obtener superconductores de la invención en el que las sales de metales alcalinos, alcalino térreos, tierras raras y/o metales de transición utilizadas en la etapa a) son sales orgánicas como acetatos, trifluoroacetatos, acetilacetatos, etilhexanoatos o propionatos solubles en el medio de reacción para evitar la formación de precipitados.

35 Otro objeto particular de la invención es el procedimiento para obtener superconductores de la invención en el que en la etapa a) se obtienen soluciones anhidras complejas de trifluoroacetatos de RE, Ba y Cu, con sales diversas de Zr, Ce, Sn, Ru, La, Mn, Sr, Ca.

40 Otro objeto particular de la invención es el procedimiento para obtener superconductores de la invención en el que en la etapa a) se utiliza cualquier anhídrido correspondiente a otro ácido orgánico que disuelva los polvos de óxido.

Un realización particular de la invención es el procedimiento para obtener superconductores de la invención en el que en la etapa a) se utilizan el anhídrido trifluoroacético ($(CF_3CO)_2O$) y una pequeña cantidad de ácido trifluoroacético (CF_3COOH) (5% en volumen) como catalizador de la reacción.

45 La elección de la temperatura máxima durante el tratamiento térmico de la etapa c) vendrá determinada por el sustrato utilizado, así como la fase secundaria minoritaria que quiere obtenerse en el material. Dichas condiciones de tratamiento térmico serán asimismo determinantes para la generación de una estructura de defectos adecuada en el superconductor.

50 Otro objeto particular de la presente invención es el procedimiento para obtener superconductores de la invención en el que en la etapa a) se utilizan soluciones de trifluoroacetatos metálicos con proporciones variables de nanopartículas de metales (Ag, Au) u óxidos metálicos ($BaZrO_3$, CeO_2 , $BaSnO_3$, $BaCeO_3$, $SrRuO_3$, $La_{1-x}M_xMnO_3$ ($M=Ca, Sr, Ba$), RE_2O_3) en las que dichas nanopartículas han sido preparadas mediante reacciones de oxidación-reducción, precipitación y estabilización utilizando tensioactivos, polímeros o especies orgánicas capaces de unirse a la superficie de las mismas evitando su agregación (ácido oleico y derivados del mismo, dodecilamina, PVP, PEG, tioles de cadena larga). Estas partículas estarán preparadas en forma de solución de concentración conocida compatible con el disolvente utilizado en la solución de los trifluoroacetatos metálicos.

60 Otro objeto particular de la presente invención es el procedimiento para obtener superconductores de la invención en el que el sustrato utilizado en la etapa b) ha sido previamente recubierto de una capa de nanopartículas de óxidos metálicos ($BaZrO_3$, CeO_2 , $BaSnO_3$, $BaCeO_3$, $SrRuO_3$, $La_{1-x}M_xMnO_3$ ($M=Ca, Sr, Ba$), RE_2O_3) mediante procesos de autoensamblado basados en el crecimiento a partir de soluciones metaloorgánicas o en el depósito de nanopartículas previamente sintetizadas. Dichas nanopartículas serán usadas como plantillas y sobre los que se depositarán y descompondrán las soluciones de trifluoroacetatos metálicos preparados en condiciones anhidras o parcialmente hidrolizadas y el objeto de su introducción es que actúen como centros nucleadores de defectos en las capas superconductoras depositadas sobre ellas.

El proceso de formación de las nanoplantillas de óxidos o metales consta de etapas similares a las descritas anteriormente (deposición, pirólisis y crecimiento) pero las concentraciones de las soluciones metalorgánicas de los óxidos que se desean obtener son menores (0.003 a 0.02 M) con el fin de que sólo cubran parcialmente el sustrato. La duración del tratamiento térmico y la atmósfera y temperatura en la que se realiza determinarán el tamaño y morfología de las nanopartículas que se obtengan. Asimismo constituye un parámetro determinante la diferencia de los parámetros de red cristalina entre el óxido que crece en forma de nanopartícula y el sustrato correspondiente. Dicha aproximación a la formación de nanopartículas conducirá a estructuras epitaxiales con una orientación cristalina bien determinada. Por el contrario las nanopartículas previamente sintetizadas estarán orientadas al azar.

En todos los objetos de invención descritos anteriormente la particularidad que confiere una utilidad práctica a los superconductores emana del hecho de haber creado mediante una adecuada selección de composición y proceso una densa estructura de defectos en la matriz de $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ que anclan eficazmente a los vórtices. En las Figura 1 y Figura 2 se muestran imágenes de Microscopía Electrónica de Transmisión en las cuales se aprecia que la red cristalina de $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ está fuertemente desordenada cuando se han introducido nanopartículas de BaZrO_3 . Particularmente se identifican las propias nanopartículas y diversos tipos de deformaciones de la red tales como intercrecimientos y dislocaciones los cuales conducen a un intenso vadeo de los planos cristalográficos. El éxito con el que se generen dichas estructuras desordenadas es el que determinará la mejora de las prestaciones del material superconductor bajo campos magnéticos intensos.

La razón que explica la extraordinaria mejora de prestaciones superconductoras radica en la formación de la elevada concentración de defectos (10^3 - 10^4 defectos/ μm^3) en la matriz de $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Ello es debido a las nanopartículas secundarias están orientadas al azar, sin ninguna relación cristalográfica con la matriz, y por ello la interfase tiene una elevada energía que actúa como fuerza motriz para la generación de defectos. La razón de que las fases secundarias estén distribuidas al azar es que su formación es previa a la cristalización de $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ y en consecuencia todas aquellas que se localicen fuera de la interfase con el sustrato no poseen ninguna razón para orientarse según una orientación cristalográfica determinada. Esta característica distingue a los materiales obtenidos de todos aquellos previamente preparados por técnicas de deposición en vacío en las cuales ambas fases cristalizan simultáneamente.

Por todo ello es particularmente importante controlar el tamaño de las nanopartículas secundarias lo cual redundará en un control de la concentración de los defectos generados. Debe evitarse por otra parte la formación de un exceso de volumen de fase no superconductor (por ejemplo con precipitados o poros de tamaño micrométrico o superior ya que ello conduciría a un efecto pernicioso de bloqueo de la circulación de la corriente y por tanto a una disminución de sus prestaciones eléctricas. Es por ello que el mantenimiento del tamaño nanométrico de los defectos creados es de una gran relevancia.

Finalmente una ventaja añadida de los objetos de invención descritos es que presentan una anisotropía disminuida de las corrientes críticas. Ello es debido a que los defectos generados tienen un carácter isotrópico y a que aumenta la distribución angular de la estructura en mosaico de las capas. Dicha disminución de la anisotropía permitirá una mayor flexibilidad en el diseño de bobinas superconductoras basadas en las cintas que se fabriquen basándose en el nuevo proceso descrito en la presente invención.

Otro objeto de la invención es el uso del material superconductor de la invención en dispositivos electrónicos.

Otro objeto de la invención es el uso del material superconductor de la invención en sistemas eléctricos, mejorando el existente para la generación, transporte y distribución del uso de la energía eléctrica.

Descripción de las figuras

Figura 1. Imagen transversal de microscopia electrónica de transmisión de una capa de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ con un 5% en peso de nanopartículas de BaZrO_3 .

Figura 2. Imagen de microscopia electrónica de transmisión de una capa de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ con nanopartículas de BaZrO_3 en la que puede observarse la gran concentración de defectos generados por éstas en la matriz de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

Figura 3. Corriente crítica a 65K en función del campo magnético aplicado perpendicular al sustrato de una capa de referencia de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ y una capa de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ con 10% molar de nanopartículas de BaZrO_3 .

Figura 4. Corriente crítica a 77K en función del campo magnético aplicado perpendicular al sustrato de una capa de referencia de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ y una capa de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ con 10% molar de nanopartículas de BaZrO_3 .

Figura 5. Fuerza de pinning a 77K, $F_p = J_c B$ en función del campo magnético aplicado perpendicularmente al sustrato de una capa TFA-YBCO standard y de una capa TFA-YBCO con nanopartículas de BZO. Por comparación también se muestra la dependencia de la fuerza de pinning de un hilo superconductor convencional de NbTi a 4.2K.

Figura 6. Imagen de microscopía óptica de una capa de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ con 5% en peso de nanopartículas de BaZrO_3 después del proceso de pirólisis.

ES 2 302 637 A1

Figura 7. Espectro de difracción de rayos X θ - 2θ de una capa de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ con 5% en peso de nanopartículas de BaZrO_3 .

Figura 8. Dependencia angular de la densidad de corriente crítica a 77K en función del ángulo formado entre el campo magnético aplicado y el sustrato para una capa TFA-YBCO standard y una capa TFA-YBCO con nanopartículas de BZO.

Figura 9. Imagen de microscopía óptica de una capa de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ con un 5% en peso de nanopartículas de Y_2O_3 después del proceso de pirólisis.

Figura 10. Espectro de difracción de rayos X θ - 2θ de una capa de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ con 5% en peso de nanopartículas de Y_2O_3 .

Figura 11. Imagen de microscopía óptica de una capa de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ con 5% en peso de nanopartículas de Gd_2O_3 después del proceso de pirólisis.

Figura 12. Espectro de difracción de rayos X θ - 2θ de una capa de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ con 5% en peso de nanopartículas de Gd_2O_3 .

Figura 13. Imagen de microscopía óptica de una capa de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ con 5% en peso de nanopartículas de Au después del proceso de pirólisis.

Figura 14. Imagen de microscopía electrónica de barrido de una capa de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ con 5% en peso de nanopartículas de Au.

Figura 15. Espectro de difracción de rayos X θ - 2θ de una capa de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ con 5% en peso de nanopartículas de Au.

Figura 16. Imágenes obtenidas mediante Microscopía de Fuerzas Atómicas de (a) nanopuntos y (b) nanobarras autoensambladas del óxido CeO_2 crecidos sobre un sustrato monocristalino.

Figura 17. Defectos inducidos por los nanopuntos interfaciales de BaZrO_3 en la matriz de YBCO (TEM).

Figura 18. Corrientes crítica en función del campo magnético a 77 K de YBCO crecido sobre nanoplantillas autoensambladas (círculos rojos). Por comparación también se muestran los resultados para una capa de YBCO standard (círculos azules).

Ejemplos de realización de la invención

Ejemplo I

Se preparó una solución de 50 mL de trifluoroacetatos de Y, Ba y Cu con una concentración total de metales de 1.5M (relación Y:Ba:Cu de 1:2:3). Para ello se pesaron 8.334 g (0.0125 moles) de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ comercial en un matraz esférico de 250 mL, acoplado a un refrigerante Dimroth y provisto de agitación magnética. Se añadieron además 25 mL de acetona seca recién destilada, 22 mL de anhídrido trifluoroacético (0.000156 moles) (adición lenta para evitar sobrecalentamientos) y 5 mL de ácido trifluoroacético. La mezcla se calentó a 50°C durante 72 horas en atmósfera inerte (Ar). Seguidamente se enfrió a temperatura ambiente y se filtró a través de un filtro de 0.45 μm . Se procedió entonces a evaporar la solución resultante a presión reducida utilizando un evaporador rotatorio, primero a temperatura ambiente (2 horas) y calentando luego progresivamente a 80°C, obteniéndose los trifluoroacetatos de Y, Ba y Cu. Una parte del sólido obtenido se disolvió en acetona y otra en metanol manteniéndose ambas soluciones en viales cerrados y en atmósfera inerte.

Esta solución se depositó por una técnica de spin coating en un sustrato monocristalino de SrTiO_3 de dimensiones 5 mm*5 mm, grosor 0.5 mm y orientación (100). A continuación se realizó la pirólisis, consistente en la descomposición de la materia orgánica. Para ello se utilizó un crisol de alúmina (donde se pone el sustrato) que se introdujo en un tubo de cuarzo de 23 mm de diámetro, el cual se puso en el interior de un horno. El programa seguido por el horno consiste en una rampa de 300°C/h hasta una temperatura máxima de 310°C, la cual se mantuvo durante 30 minutos. Se necesita el uso de una atmósfera controlada en el interior del horno, para ello se trabajó con una presión de oxígeno de 1 bar, un flujo de 0.05 l/min y una presión de agua de 24 mbar. Dicha humedad se consigue haciendo pasar el gas por unos frascos lavadores dotados de una placa porosa en su parte inferior interna, para dividir el gas en pequeñas gotas, aumentando así la superficie de contacto con el agua. Al finalizar el proceso, la muestra se guardó en un desecador.

A partir de la capas pirolizada, se realizó el tratamiento térmico para conseguir la formación de la fase $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Se trabajó con un horno, al que se le aplicó una subida rápida de temperatura (25°C/min) hasta llegar a temperaturas en el rango 790°C-815°C. Dicha temperatura se mantuvo durante 180 minutos (los 30 últimos minutos en seco) y luego se aplicó una rampa a una velocidad de 2.5°C/min hasta la temperatura ambiente. En este caso se utilizó 0.2 mbar de O_2 y 7 mbar de presión de agua. El flujo del gas fue el que permite el controlador másico de flujo utilizado (Bronkhorst High-Tech) para realizar la mezcla con un rango de 0.012 a 0.6 l/min para el N_2 y de entre 0.006 y 0.03 l/min para el O_2 . Sin sacar la muestra del horno, se realizó la oxigenación de dicha muestra utilizando la misma atmósfera seca.

ES 2 302 637 A1

Se subió a 450°C, se cambió el gas portador por O₂ seco a 1 bar de presión y se mantuvo a esta temperatura por un tiempo de 90 minutos. A continuación se realizó una rampa a 300°C/h hasta temperatura ambiente. La capa resultante puede tener espesores en el rango de aproximadamente 300-800 nm.

5 La caracterización de la muestra se realizó mediante difracción de rayos X, imágenes de SEM, y mediciones de la corriente crítica a 77K ($J_c = 3.5 \times 10^6$ A/cm²). Como valores de referencia, se caracterizó la dependencia de la corriente crítica en función del campo magnético aplicado perpendicular al sustrato a 65K (Figura 3) y 77K (Figura 4). Se encontró que a H=1 T, $J_c = 0.45 \times 10^6$ A/cm² a 65K. En ausencia de campo aplicado, $J_c = 4.2 \times 10^6$ A/cm² a 65K.

10 La obtención de estos valores de corriente crítica permiten calcular la fuerza de pinning a 77 K $F_p(B) = J_c B$ (Figura 5). Finalmente, se caracterizó asimismo la anisotropía de la corriente crítica $J_c(\theta)$ cuando el campo magnético sufre una rotación desde la orientación H//c a H//ab (Figura 8).

Ejemplo II

15 En un vial con tapón tipo septum se pesaron 21.3 mg de Ba(TFA)₂ (5.9×10^{-6} moles) y 28.6 mg de Zr(acac)₄ (5.9×10^{-6} moles) sobre ellos se adicionaron 2 mL de la solución metanólica de YBCO preparada como en el ejemplo I, se agitó la mezcla a temperatura ambiente y se filtró a través de un filtro de 0.45 μm. La mezcla así preparada se conservó en atmósfera de Ar.

20 Se realizaron análisis de ICP con el objeto de verificar que había cambiado la relación estequiométrica inicial pasando a contener el % en exceso esperado (5%) de sales de bario y zirconio.

25 A partir de esta solución trifluoroacetatos de Y, Ba y Cu, que contenían un 5% en exceso de sales de Ba y Zr se realizó su depósito en un sustrato de SrTiO₃ en las mismas condiciones que las indicadas en el Ejemplo I. La muestra depositada se descompuso siguiendo un proceso de pirólisis como el descrito en el Ejemplo I. La muestra así pirolizada se caracterizó por Microscopia Óptica para comprobar que es homogénea y libre de grietas y rugosidades. (Figura 6).

30 A partir de la muestra pirolizada se realizó el tratamiento térmico descrito en el Ejemplo I para conseguir la formación de las fases de YBa₂Cu₃O₇ y BaZrO₃. La capa resultante puede tener espesores en el rango de 200-800 nm. La muestra se caracterizó por Microscopia electrónica de barrido y por difracción de rayos X (Figura 7) donde se observan que nanopartículas de BaZrO₃ han sido formadas. Además las nanopartículas así formadas de BaZrO₃ se observaron mediante Microscopia Electrónica de transmisión al mismo tiempo que se aprecia la formación de una alta densidad de defectos en la matriz de YBCO circundante a las nanopartículas (Figura 1 y Figura 2). Para estudiar la influencia de las nanopartículas así formadas de BaZrO₃, así como de los defectos que generan, la corriente crítica de transporte de la muestra se midió por una técnica standard de cuatro puntas a 65K (Figura 3) y a 77K (Figura 4). Se obtuvo un valor a 77K de $J_c = 6.5 \times 10^6$ A/cm² en ausencia de campo magnético aplicado y de $J_c = 2.2 \times 10^6$ A/cm² en campo magnético de H=1 T perpendicular al sustrato. A 65 K, se obtuvo $J_c = 15 \times 10^6$ A/cm² en ausencia de campo magnético aplicado y $J_c = 6 \times 10^6$ A/cm² en campo magnético de H=1T perpendicular al sustrato. La obtención de estos valores de corriente crítica permiten calcular la fuerza de pinning a 77 K $F_p(B) = J_c B$ y compararla con los valores conocidos en hilos superconductores convencionales como el NbTi a 4.2 K (Figura 5). Como puede observarse los valores obtenidos son muy superiores a los que existían actualmente y también mejoran a los de los superconductores de baja temperatura. Finalmente, se caracterizó asimismo la anisotropía de la corriente crítica $J_c(\theta)$ cuando el campo magnético sufre una rotación desde la orientación H//c a H//ab (Figura 8). Como puede observarse el comportamiento de dicha magnitud con la orientación es bastante suave. En concreto el cociente entre los valores máximo y mínimo es de aproximadamente 1.5 mientras que en los procesos convencionales podía llegar a ser de 6-7.

Ejemplo III

50 A partir de la solución del ejemplo I de los trifluoroacetatos de Y, Ba y Cu a la que se adicionó un 5% en peso de trifluoroacetato de Ytrio se depositó (14 μl) en un sustrato de LaAlO₃ (de dimensiones 5 mm*5 mm, grosor 0.5 mm y orientación (100)) mediante la técnica de Spin-coating. La muestra depositada se descompuso siguiendo un proceso de pirólisis como el descrito en el Ejemplo I. La muestra así pirolizada se caracterizó por Microscopia Óptica para comprobar que es homogénea y libre de grietas y rugosidades. (Figura 9).

55 A partir de la capas pirolizada, se realizó el tratamiento térmico para conseguir la formación de las fases YBa₂Cu₃O₇ y Y₂O₃. Se trabajó con un horno, al que se le aplicó una subida rápida de temperatura (25°C/min) hasta llegar a 790°C-840°C. Dicha temperatura se mantuvo durante 180 minutos (los 30 últimos minutos en seco) y luego se aplicó una rampa a una velocidad de 2.5°C/min hasta la temperatura ambiente. En este caso se utilizó 0.2 mbar de O₂ y 7 mbar de presión de agua. El flujo del gas fue el que permite el controlador másico de flujo utilizado (Bronkhorst High-Tech) para realizar la mezcla con un rango de 0.012 a 0.6 l/min para el N₂ y de entre 0.006 y 0.03 l/min para el O₂. Sin sacar la muestra del horno, se realizó la oxigenación de dicha muestra utilizando la misma atmósfera seca. Se subió a 450°C, se cambió el gas portador por O₂ seco a 1 bar de presión y se mantuvo a esta temperatura por un tiempo de 90 minutos. A continuación se realizó una rampa a 300°C/h hasta temperatura ambiente. La capa resultante es de aproximadamente 275 nm de espesor.

65 La muestra se caracterizó por Microscopia electrónica de barrido y por difracción de rayos X (Figura 10) donde se observan que nanopartículas de Y₂O₃ han sido formadas.

ES 2 302 637 A1

Ejemplo IV

5 A partir de la solución del ejemplo I de los trifluoroacetatos de Y, Ba y Cu a la que se adicionó un 5% en peso de acetilacetato de Gadolinio se depositó (14 μ l) en un sustrato de SrTiO₃ (de dimensiones 5 mm*5 mm, grosor 0.5 mm y orientación (100)) mediante la técnica de Spin-coating. La muestra depositada se descompuso siguiendo un proceso de pirólisis como el descrito en el Ejemplo I. La muestra así pirolizada se caracterizó por Microscopía Óptica para comprobar que es homogénea y libre de grietas y rugosidades. (Figura 11).

10 A partir de la muestra pirolizada se realizó el tratamiento térmico descrito en el Ejemplo I para conseguir la formación de las fases de YBa₂Cu₃O₇ y Gd₂O₃. La capa resultante puede tener grosores en el rango 300-800 nm. La muestra se caracterizó por Microscopía electrónica de barrido y por difracción de rayos X (Figura 12) donde se observan que nanopartículas de Gd₂O₃ han sido formadas, asimismo las medidas de las corrientes críticas confirman que su dependencia con el campo magnético se suaviza en el material nanocomposite.

15 Ejemplo V

A partir de la solución del ejemplo I de los trifluoroacetatos de Y, Ba y Cu a la que se adicionó un 5% en peso de HAuCl₄ se depositó (14 μ l) en un sustrato de LaAlO₃ (de dimensiones 5 mm*5 mm, grosor 0.5 mm y orientación (100)) mediante la técnica de Spin-coating. La muestra depositada se descompuso siguiendo un proceso de pirólisis como el descrito en el Ejemplo I. La muestra así pirolizada se caracterizó por Microscopía Óptica para comprobar que es homogénea y libre de grietas y rugosidades. (Figura 13).

20 A partir de la muestra pirolizada se realizó el tratamiento térmico descrito en el Ejemplo III para conseguir la formación de las fases de YBa₂Cu₃O₇ y Au. La muestra se caracterizó por Microscopía electrónica de barrido (Figura 14) y por difracción de rayos X (Figura 15) donde se observan que nanopartículas de Au han sido formadas. La capa resultante puede tener grosores en el rango 300-800 nm.

Ejemplo VI

30 Se preparó una solución de propionatos de Ce y Gd, con proporciones molares comprendidas entre 0 y 15% de Gd, en isopropanol en concentraciones comprendidas entre 0.02 M y 0.003 M y se depositaron 14 μ l sobre sustratos de SrTiO₃ o LaAlO₃ (orientación (100)) mediante spin coating. También se preparó una solución de acetato de Ba y acetilacetato de Zr en proporciones molares estequiométricas 1:1. Las muestras depositadas se descompusieron siguiendo un proceso de pirólisis seguido de un proceso de crecimiento a altas temperaturas (900°C-1000°C) con duraciones variables (5-30 minutos). La atmósfera durante el crecimiento puede ser de O₂ o una mezcla Ar-5% H₂ y la rampa de aumento de temperatura se fijó a 600°C/h. La morfología y tamaño de las nanoestructuras autoensambladas que resultan se controlaron mediante Microscopía de Fuerzas Atómicas y algunos ejemplos típicos se muestran en la Figura 16. En dichas figuras pueden observarse las dimensiones nanométricas de las estructuras generadas del óxido Ce_{1-x}Gd_xO₂, así como modificaciones importantes de su morfología (nanopuntos, nanobarras). Dichos sustratos constituyen unas excelentes plantillas para el depósito de láminas superconductoras con prestaciones mejoradas.

Ejemplo VII

45 A partir de la solución del ejemplo I de los trifluoroacetatos de Y, Ba y Cu se depositó (14 μ l) en sustratos de LaAlO₃ o SrTiO₃ con nanoestructuras autoensambladas obtenidas según el Ejemplo VII (de dimensiones 5 mm*5 mm, grosor 0.5 mm y orientación (100)) mediante la técnica de Spin-coating. La muestra depositada se descompuso siguiendo un proceso de pirólisis como el descrito en el Ejemplo I. La muestra así pirolizada se caracterizó por Microscopía Óptica para comprobar que es homogénea y libre de grietas y rugosidades. A partir de la capas pirolizada, se realizó el tratamiento térmico para conseguir la formación de la fase YBa₂Cu₃O₇. Se trabajó con un horno, al que se le aplicó una subida rápida de temperatura (25°C/min) hasta llegar a 790°C-840°C. Dicha temperatura se mantuvo durante 180 minutos (los 30 últimos minutos en seco) y luego se aplicó una rampa a una velocidad de 2.5°C/min hasta la temperatura ambiente. En este caso se utilizó 0.2 mbar de O₂ y 7 mbar de presión de agua. El flujo del gas fue el que permite el controlador másico de flujo utilizado (Bronkhorst High-Tech) para realizar la mezcla con un rango de 0.012 a 0.6 l/min para el N₂ y de entre 0.006 y 0.03 l/min para el O₂. Sin sacar la muestra del horno, se realizó la oxigenación de dicha muestra utilizando la misma atmósfera seca. Se subió a 450°C, se cambió el gas portador por O₂ seco a 1 bar de presión y se mantuvo a esta temperatura por un tiempo de 90 minutos. A continuación se realizó una rampa a 300°C/h hasta temperatura ambiente. La capa resultante es de aproximadamente 200-300 nm de espesor.

50 La muestra se caracterizó por Microscopía electrónica de barrido, por difracción de rayos X, por Microscopía electrónica de Transmisión y sus corrientes críticas se midieron mediante técnicas inductivas o de transporte. En la Figura 17 se indica una imagen típica de TEM en la que se observa que una nanopartícula de BaZrO₃ induce defectos en la matriz de REBa₂Cu₃O₇. En la Figura 18 se muestra la dependencia de las corrientes críticas con el campo magnético a 77K en dos muestras crecidas sobre un sustrato nanoestructurado y uno normal. Como puede apreciarse se produce una mejora de la corriente crítica a campos magnéticos elevados debido a los defectos inducidos en la matriz de REBa₂Cu₃O₇.

ES 2 302 637 A1

REIVINDICACIONES

1. Material superconductor nanoestructurado tipo $REBa_2Cu_3O_7$, donde RE= Tierra Rara o Ytrio **caracterizado** por una estructura que comprende:

■ dos fases:

○ Una matriz principal de $REBa_2Cu_3O_7$

○ Una fase secundaria de $BaZrO_3$, CeO_2 , $BaSnO_3$, $BaCeO_3$, $SrRuO_3$, $La_{1-x}M_xMnO_3$ (M=Ca, Sr, Ba), RE_2O_3 y/o $RE_2Cu_2O_5$) distribuida al azar en el seno de la matriz de forma que modifica profundamente la nanoestructura del superconductor.

■ y con una densidad de defectos nanométricos en su estructura en el rango de 10^3 - 10^4 defectos/ μm^3 , de forma que la separación entre defectos se reduce a unas decenas de nm.

■ y una reducción de la anisotropía de la corriente crítica, por debajo del valor de las láminas delgadas de $REBa_2Cu_3O_7$ preparadas sin fases secundarias, causada por los defectos generados.

2. Sistema formado por el material superconductor descrito en la reivindicación 1 y un sustrato sobre el cual se ha depositado el primero.

3. Sistema según reivindicación 2 **caracterizado** porque el sustrato utilizado es una lámina rígida monocristalina.

4. Sistema según reivindicación 2 **caracterizado** porque el sustrato utilizado es una cinta metálica flexible.

5. Procedimiento para obtener el material superconductor nano-estructurado descrito en las reivindicaciones 1-4 que comprende las etapas de:

a) Preparación de una solución precursora tipo Trifluoroacetato,

b) Deposición de la solución en un sustrato mediante cualquier método que permita controlar el grosor de la lámina de forma homogénea,

c) Descomposición de los precursores metalorgánicos mediante tratamiento térmico en atmósfera controlada,

d) Tratamiento térmico a alta temperatura y en atmósfera controlada para la cristalización de la lámina superconductor.

caracterizado porque la solución precursora de la etapa a) contiene proporciones variables de sales de metales alcalinos, alcalino térreos, tierras raras y/o metales de transición.

6. Procedimiento según reivindicación 4 **caracterizado** porque las sales de metales alcalinos, alcalino térreos, tierras raras y/o metales de transición utilizadas en la etapa a) son sales orgánicas como acetatos, trifluoroacetatos, acetilacetatos, etilhexanoatos o propionatos solubles en el medio de reacción para evitar la formación de precipitados.

7. Procedimiento según reivindicación 4 **caracterizado** porque en la etapa a) se obtienen soluciones anhidras complejas de trifluoroacetatos de RE, Ba y Cu, con sales diversas de Zr, Ce, Sn, Ru, La, Mn, Sr, Ca.

8. Procedimiento según reivindicación 4 **caracterizado** porque en la etapa a) se utiliza cualquier anhídrido correspondiente a otro ácido orgánico que disuelva los polvos de óxido.

9. Procedimiento según reivindicación 7 en el que en la etapa a) se utilizan el anhídrido trifluoroacético ($(CF_3CO)_2O$) y una pequeña cantidad de ácido trifluoroacético (CF_3COOH) (5% en volumen) como catalizador de la reacción.

10. Procedimiento según reivindicación 4 en el que en la etapa a) se utilizan soluciones de trifluoroacetatos metálicos con proporciones variables de nanopartículas de metales u óxidos metálicos en las que dichas nanopartículas han sido preparadas mediante reacciones de oxidación-reducción, precipitación y estabilización utilizando tensioactivos, polímeros o especies orgánicas capaces de unirse a la superficie de las mismas evitando su agregación.

11. Procedimiento según reivindicaciones 4-9 en el que el sustrato utilizado en la etapa b) ha sido previamente recubierto de una capa de nanopartículas de óxidos metálicos ($BaZrO_3$, CeO_2 , $BaSnO_3$, $BaCeO_3$, $SrRuO_3$, $La_{1-x}M_xMnO_3$ (M=Ca, Sr, Ba), RE_2O_3) mediante procesos de autoensamblado basados en el crecimiento a partir de soluciones metalorgánicas o en el depósito de nanopartículas previamente sintetizadas.

ES 2 302 637 A1

12. Uso del material superconductor nano-estructurado descrito en reivindicaciones 1-4 en dispositivos electrónicos.

5

13. Uso del material superconductor nano-estructurado descrito en reivindicaciones 1-4 en sistemas eléctricos.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

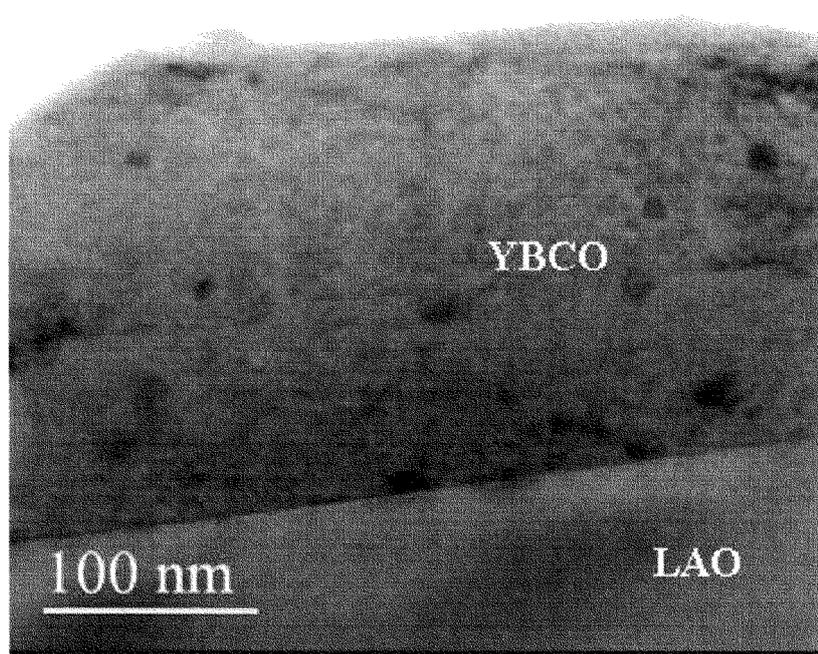


Figura 1

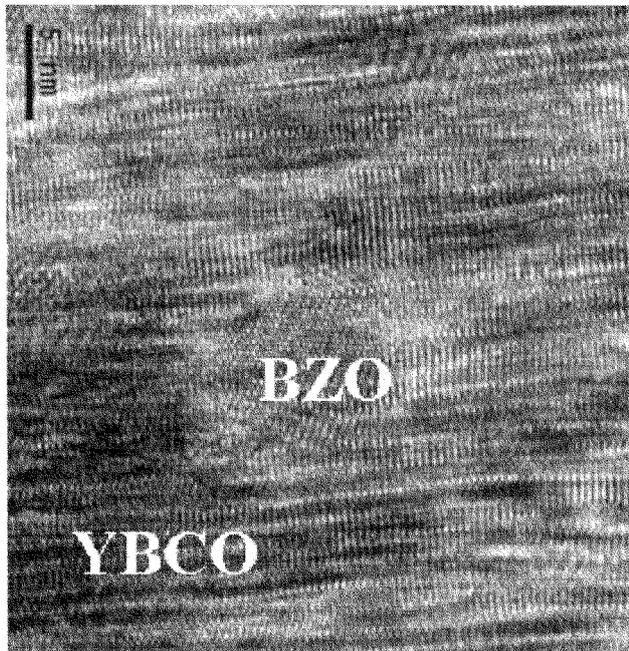


Figura 2

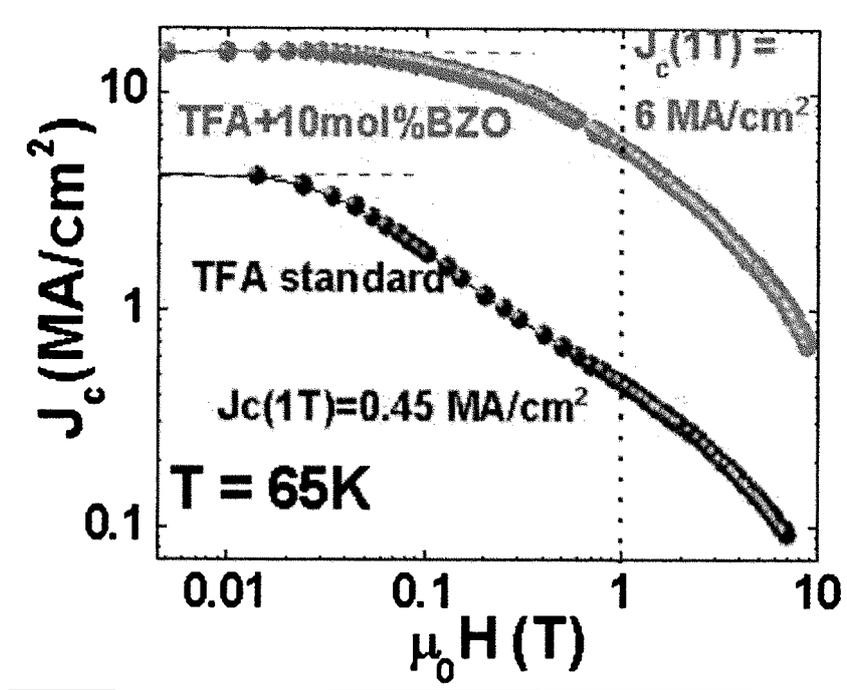


Figura 3

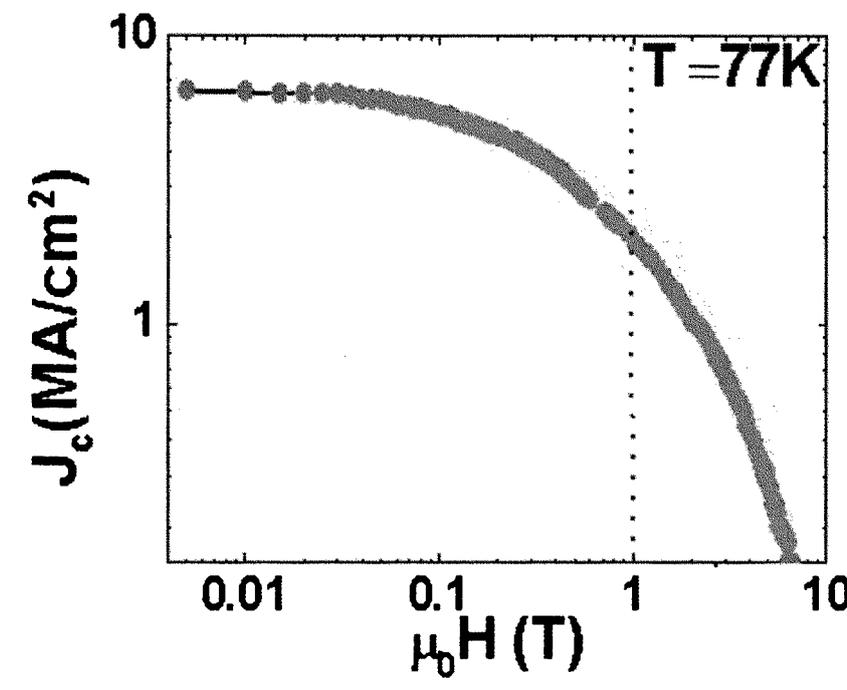


Figura 4

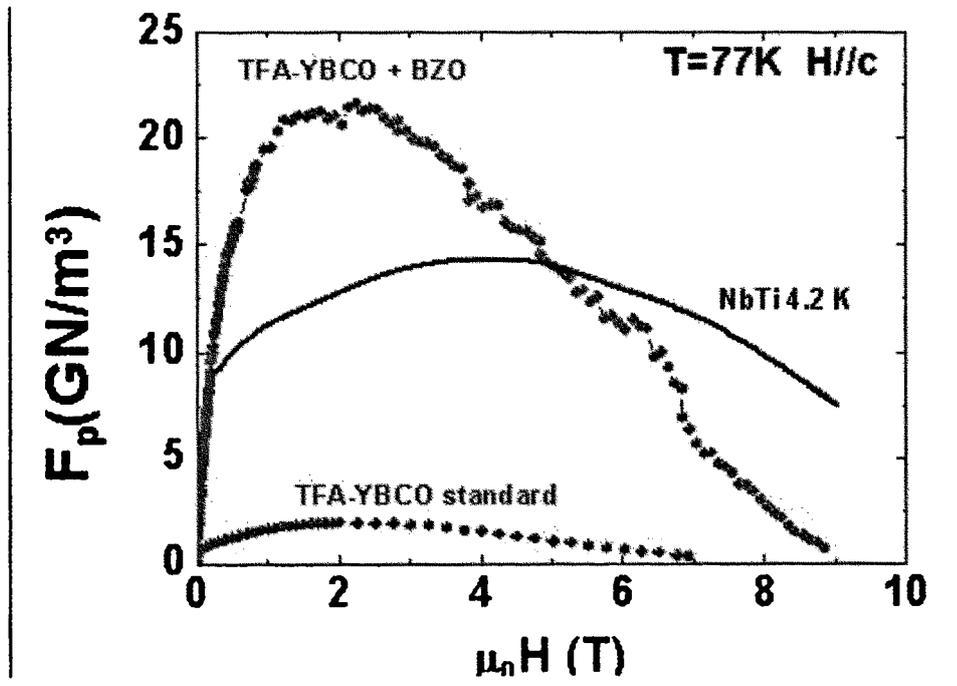


Figura 5

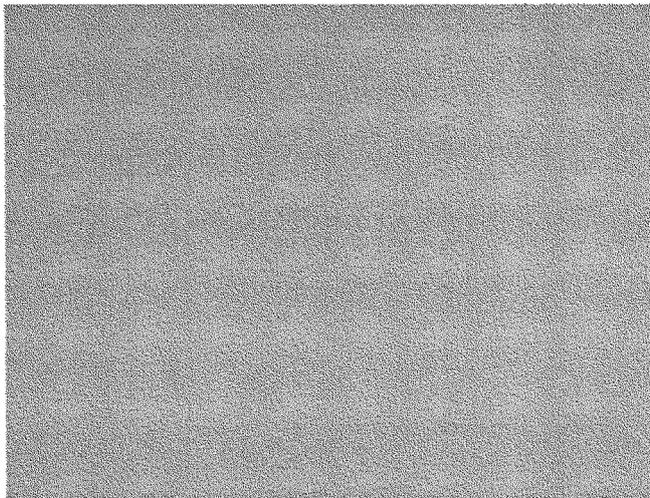


Figura 6

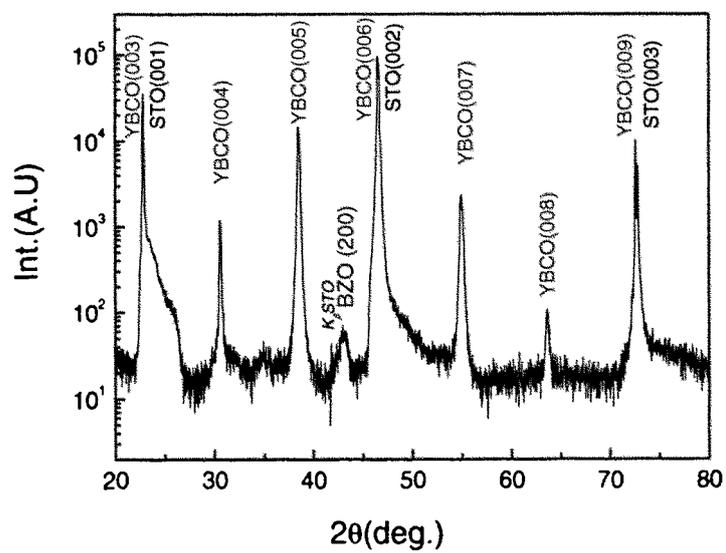


Figura 7

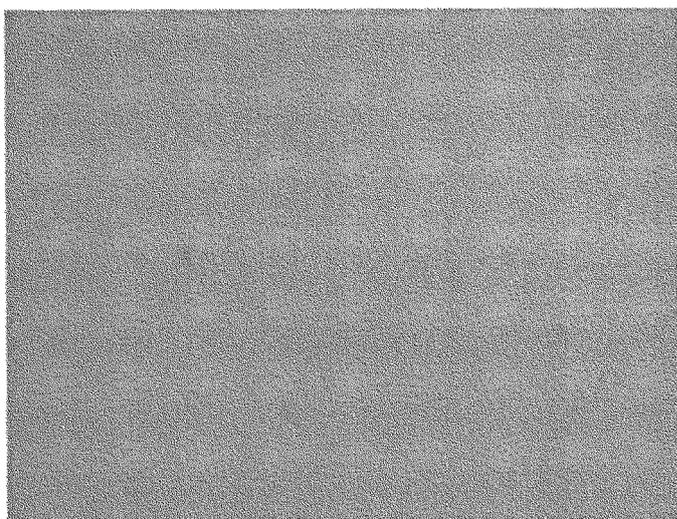


Figura 9

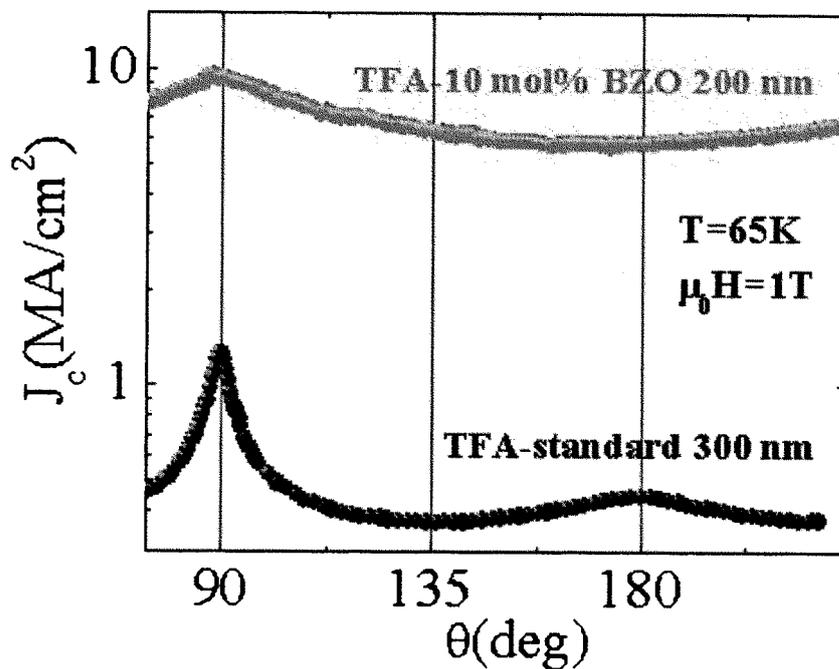


Figura 8

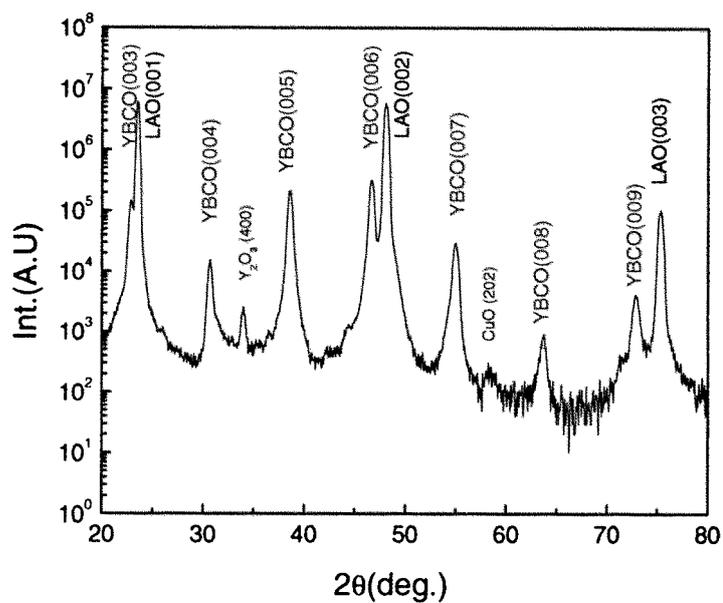


Figura 10

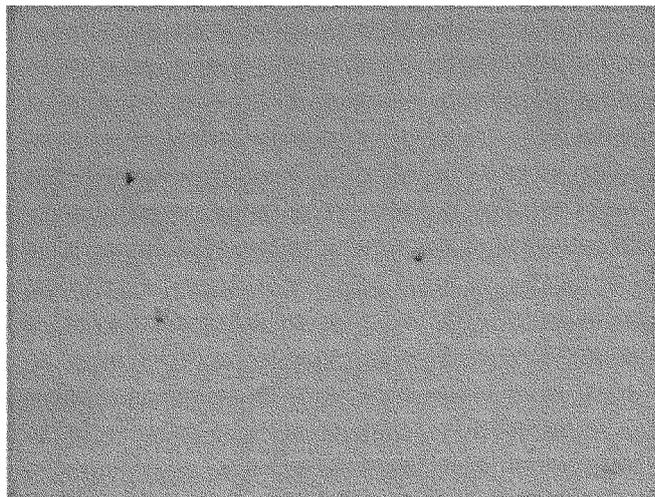


Figura 11

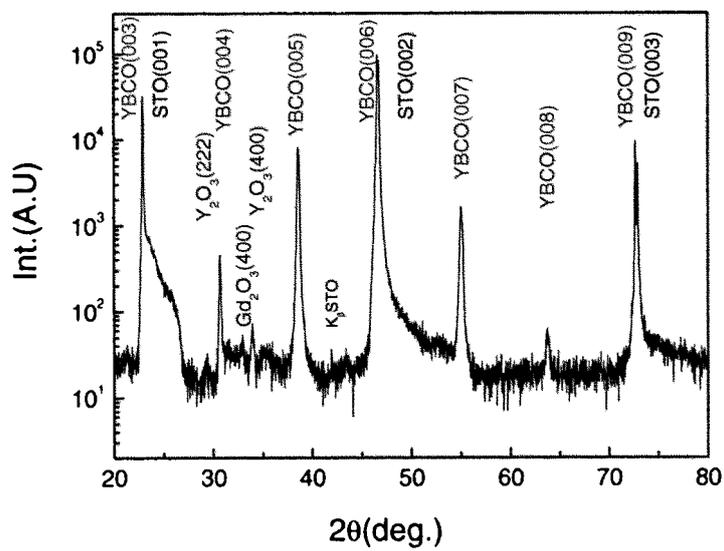


Figura 12

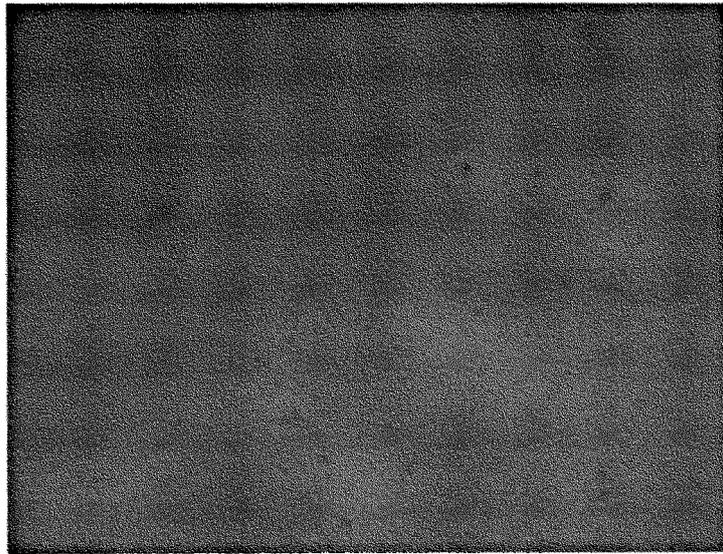


Figura 13

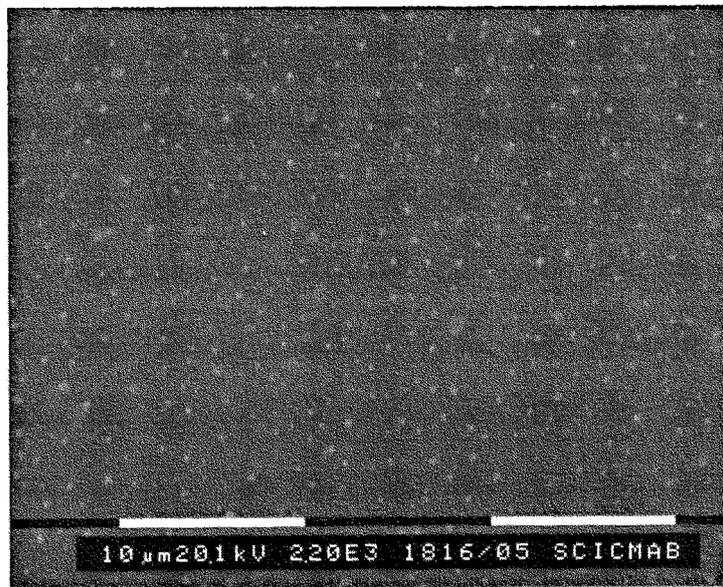


Figura 14

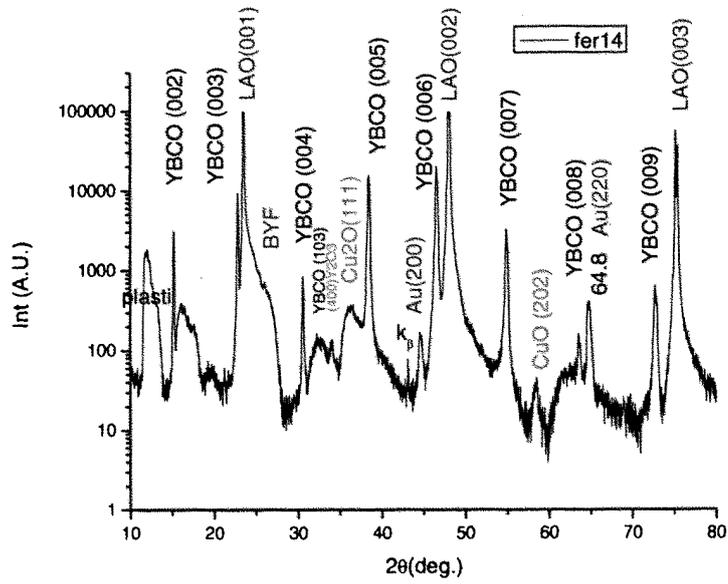


Figura 15

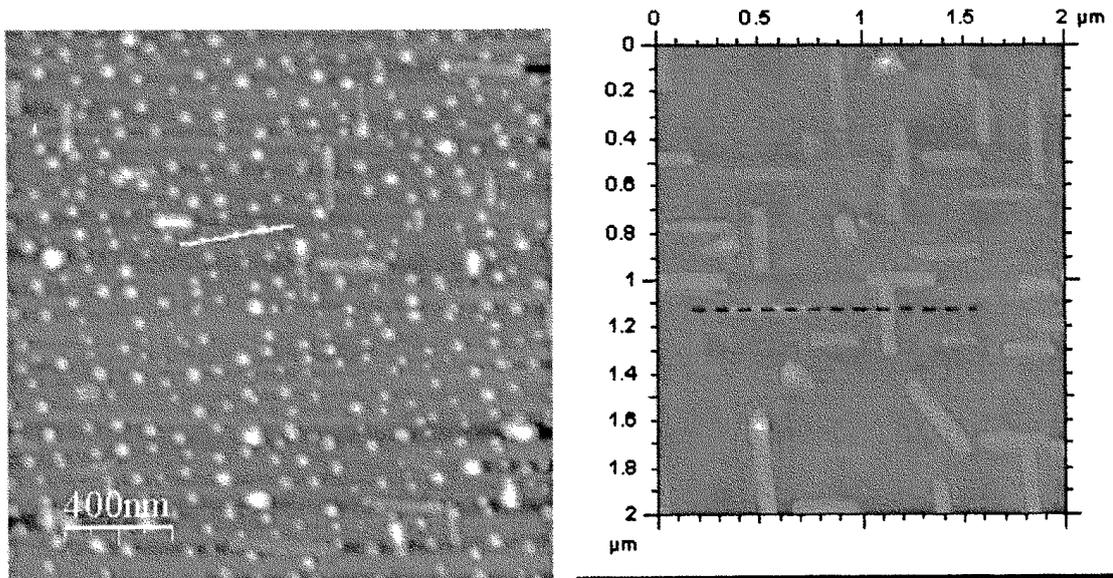


Figura 16

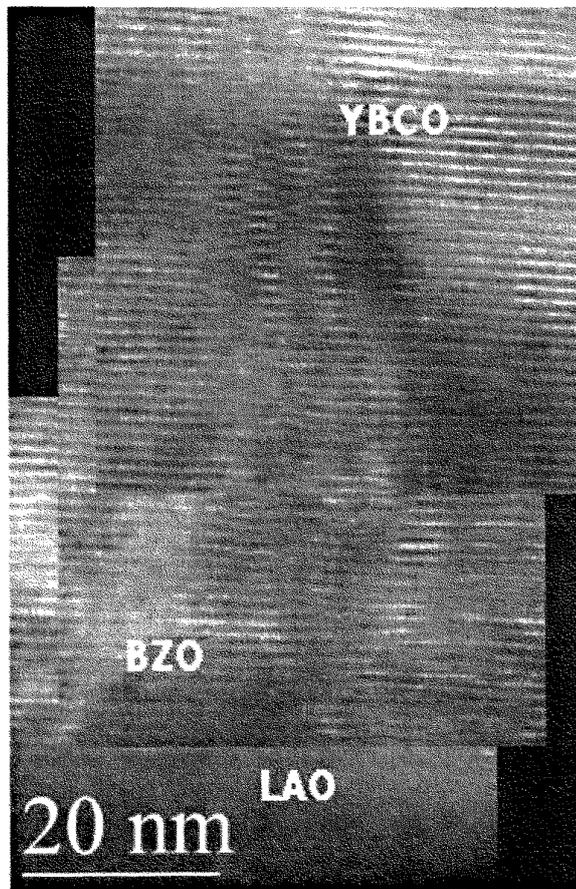


Figura 17

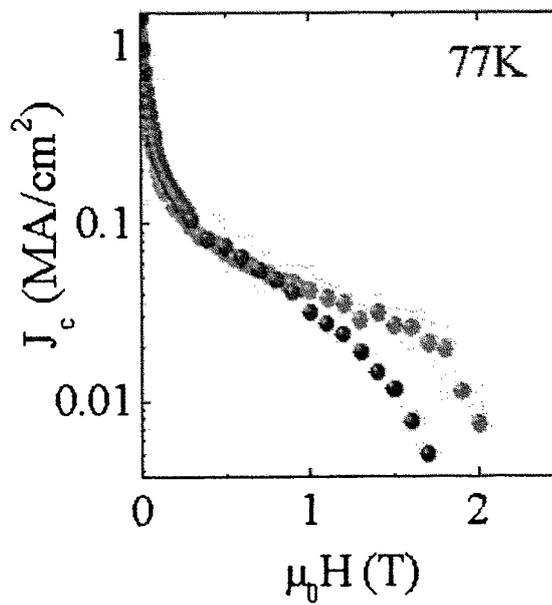


Figura 18



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 302 637

② Nº de solicitud: 200603172

③ Fecha de presentación de la solicitud: 14.12.2006

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **H01L 39/24** (2006.01)
C01G 3/00 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	OBRADORS, X. y col. Progress towards all-chemical superconducting YBA2CU3O7-coated conductors. Superconductor Science and Technology, enero 2006, Vol. 19, páginas S13-S26. Páginas S14-S17 y párrafo "Conclusions".	1-13
X	WO 2005081710 A2 (AMERICAN SUPERCONDUCTOR CORP.) 09.09.2005, página 3, líneas 5-30; páginas 8-16; ejemplos 2,3.	1,2,4-9, 11-13

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
20.06.2008

Examinador
M. García Poza

Página
1/1