



(12) Ausschließungspatent

(11) DD 289 369 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1  
Patentgesetz der DDR  
vom 27. 10. 1983  
in Übereinstimmung mit den entsprechenden  
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) H 01 B 12/00

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

---

(21) DD H 01 B / 334 873 4 (22) 27. 11. 89 (44) 25. 04. 91

---

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22–23, O - 1080 Berlin, DE

(72) Rohr, Sylvia, Dr.-Ing.; Eckart, Gerhard, Dr.-Ing.; Müller, Roland, Dr. rer. nat., DE

(73) Zentralinstitut für Festkörperphysik und Werkstofforschung der Akademie der Wissenschaften, O - 8027 Dresden; Technische Universität, O - 8027 Dresden, DE

(74) Zentralinstitut für Festkörperphysik und Werkstofforschung der Akademie der Wissenschaften der DDR, Helmholtzstraße 20, O - 8027 Dresden, DE

---

(54) Hochtemperatur-Supraleiter

---

(55) Hochtemperatur-Supraleiter; Magnete; Energieübertragungskabel; Schaltkreis; Trägermaterial; supraleitende Schicht; Zwischenschicht;  $ZrO_2$ ; Diffusionsbarriere; Haftschiicht

(57) Die Erfindung betrifft einen Hochtemperatur-Supraleiter, der beispielsweise für Magnete, elektrische Maschinen, Energieübertragungskabel und bei mikroelektronischen Schaltkreisen anwendbar ist. Der Leiter besteht aus einem Trägermaterial, einer hochtemperatur-supraleitenden Schicht und einer dielektrischen Zwischenschicht aus  $ZrO_2$ . Erfindungsgemäß ist die hochtemperatur-supraleitende Schicht unter Vermeidung einer als Diffusionsbarriere dienenden Schicht unmittelbar auf einer amorphen oder teilkristallinen, mittels Plasmaspritzen auf das Trägermaterial aufgetragenen 5 bis 150  $\mu m$  dicken  $ZrO_2$ -Zwischenschicht aufgebracht. Diese Zwischenschicht bewirkt eine gute Haftung der Leiterteile untereinander und bildet eine sichere und inerte Diffusionsbarriere.

### Patentansprüche:

1. Hochtemperatur-Supraleiter mit einer von einem Trägermaterial getragenen hochtemperatur-supraleitenden Schicht und einer haftvermittelnden dielektrischen Zwischenschicht aus  $ZrO_2$ , **dadurch gekennzeichnet**, daß die hochtemperatur-supraleitende Schicht unter Vermeidung einer als Diffusionsbarriere dienenden Schicht unmittelbar auf einer amorphen oder teilkristallinen, mittels Plasmaspritzen auf das Trägermaterial aufgetragenen 5 bis  $150\mu m$  dicken  $ZrO_2$ -Zwischenschicht aufgebracht ist.
2. Hochtemperatur-Supraleiter nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die mittels Plasmaspritzen aufgetragene  $ZrO_2$ -Zwischenschicht zusätzlich bis 15 Massenanteile in %  $Y_2O_3$  und/oder bis 30 Massenanteile in % MgO enthält.
3. Hochtemperatur-Supraleiter nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Porosität der  $ZrO_2$ -Zwischenschicht  $< 30\%$  ist.
4. Hochtemperatur-Supraleiter nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die mittels Plasmaspritzen aufgetragene  $ZrO_2$ -Zwischenschicht auf ein Trägermaterial aufgebracht ist, das aus einem Metall oder einer Metallegierung oder aus einem oxidkeramischen Werkstoff besteht.
5. Hochtemperatur-Supraleiter nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Trägermaterial  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  oder MgO ist.

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Elektrotechnik und betrifft einen Hochtemperatur-Supraleiter, der beispielsweise für Magnete, elektrische Maschinen, Energieübertragungskabel und bei mikroelektronischen Schaltkreisen anwendbar ist.

### Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Es sind bereits in unterschiedlicher Weise aufgebaute Hochtemperatur-Supraleiter bekannt. Bei einem dieser bekannten Leiter sind auf einem Trägermaterial aus Saphir oder MgO eine mittels Sol-Gel-Technik aufgebrachte haftvermittelnde dielektrische Zwischenschicht aus  $ZrO_2$  und darauf eine Ag-Schicht angeordnet. Auf der Ag-Schicht befindet sich die hochtemperatur-supraleitende Schicht. Die Ag-Schicht dient als Diffusionsbarriere zur Vermeidung chemischer Wechselwirkungen zwischen Trägermaterial und supraleitender Schicht und wird mittels Sputtern aufgebracht.

Das Aufbringen der Ag-Schicht stellt einen zusätzlichen, aufwendigen technologischen Schritt dar, der sich – auch wegen des Ag-Preises – ungünstig auf die Kosten der Erzeugnisse auswirkt. Ein Mangel der mittels Sol-Gel-Technik aufgebrachten  $ZrO_2$ -Schicht besteht darin, daß diese auf dem Trägermaterial nur ungenügend haftet. Außerdem tritt in nachteiliger Weise bei der Wärmebehandlung eine Schwindung der Schicht ein.

### Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Schaffung von Voraussetzungen für eine kostengünstige Herstellung von Hochtemperatur-Supraleitern mit hohem Gebrauchswert.

### Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Hochtemperatur-Supraleiter mit einer von einem Trägermaterial getragenen hochtemperatur-supraleitenden Schicht und einer haftvermittelnden dielektrischen Zwischenschicht aus  $ZrO_2$  so auszubilden, daß ein haftfester Verbund der supraleitenden Schicht mit beliebigem Trägermaterial gewährleistet ist und dabei Wechselwirkungen zwischen Trägermaterial und supraleitender Schicht weitgehend ausgeschlossen sind.

Diese Aufgabe ist nach der Erfindung dadurch gelöst, daß die hochtemperatur-supraleitende Schicht unter Vermeidung einer als Diffusionsbarriere dienenden Schicht unmittelbar auf einer amorphen oder teilkristallinen, mittels Plasmaspritzen auf das Trägermaterial aufgetragenen 5 bis  $150\mu m$  dicken  $ZrO_2$ -Zwischenschicht aufgebracht ist.

Nach einer zweckmäßigen Ausgestaltung der Erfindung enthält die mittels Plasmaspritzen aufgetragene  $ZrO_2$ -Zwischenschicht zusätzlich bis 15 Massenanteile in %  $Y_2O_3$  und/oder bis 30 Massenanteile in % MgO. Vorteilhaft ist es, wenn die Porosität der  $ZrO_2$ -Zwischenschicht  $< 30\%$  ist. Das Trägermaterial besteht zweckmäßigerweise aus einem Metall, einer Metallegierung oder aus einem oxidkeramischen Werkstoff, vorzugsweise aus  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  oder MgO.

Die erfindungsgemäß vorgesehene, mittels Plasmaspritzen aufgebrachte  $ZrO_2$ -Zwischenschicht zeichnet sich gegenüber einer in bekannter Weise mittels Sol-Gel-Technik aufgebrachten  $ZrO_2$ -Zwischenschicht dadurch aus, daß während der Wärmebehandlung keine Schwindung der Schicht auftritt, sondern bereits bei der Abscheidung ein haftfester, nahezu dichter Verbund mit dem Trägermaterial entsteht. Vorteilhaft ist auch, daß eine Zr-Diffusion aus der erfindungsgemäß vorgesehenen Zwischenschicht nicht stattfindet, wodurch die vom Stand der Technik her bekannte Ag-Diffusionsbarriere entfallen kann. Ein weiterer Vorteil besteht darin, daß als Trägermaterial auch solche Werkstoffe verwendbar sind, deren Anwendung bisher problematisch ist, wie beispielsweise Cu. Das ergibt sich aus der Tatsache, daß Wechselwirkungen von Trägermaterial und hochtemperatur-supraleitender Schicht mit der mittels Plasmaspritzen aufgebrachten  $ZrO_2$ -Zwischenschicht sicher vermieden werden.

### Ausführungsbeispiel

Die Erfindung ist nachstehend anhand von zwei Ausführungsbeispielen näher erläutert.

#### Beispiel 1

Auf einem Trägermaterial aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mit annähernd 4 Massenanteilen in % Zusätzen aus  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und  $\text{MnO}$  sowie der Abmessungen  $3 \times 15 \times 30 \text{ mm}^3$  befindet sich eine  $100 \mu\text{m}$  dicke ( $\text{ZrO}_2 + \text{MgO}$ ) (75/25)-Schicht, die mittels Plasmaspritzen aufgebracht ist. Auf dieser Schicht ist eine  $150 \mu\text{m}$  dicke hochtemperatur-supraleitende Schicht aus Y-Ba-CuO angeordnet. Diese Schicht weist ein  $T_{c1}$  von 92K und ein  $T_{c0}$  von 89K auf.

Zur Herstellung dieses Bauelements werden beim Plasmaspritzen zum Erzeugen der Zwischenschicht auf dem Trägermaterial folgende Parameter angewandt:  $I = 500 \text{ A}$ ,  $U = 55 \text{ V}$ , Plasmagas = Ar +  $\text{H}_2$ , 50l/min, Spritzabstand 130mm. Das Ausgangsmaterial für die hochtemperatur-supraleitende Schicht wird ebenfalls mittels Plasmaspritzen aufgebracht. Das so beschichtete Trägermaterial wird abschließend einer Wärmebehandlung bei  $890^\circ\text{C}/1 \text{ h}/\text{O}_2$  sowie nachfolgend bei  $450^\circ\text{C}/10 \text{ h}/\text{O}_2$  unterzogen.

#### Beispiel 2

Bei diesem Beispiel ist als Trägermaterial Cu mit den Abmessungen  $1 \times 40 \times 60 \text{ mm}$  verwendet. Auf diesem befindet sich eine  $30 \mu\text{m}$  dicke ( $\text{ZrO}_2 + \text{MgO}$ ) (75/25)-Schicht, die mittels Plasmaspritzen aufgebracht ist. Eine darauf angeordnete hochtemperatur-supraleitende Schicht gleicht der im Beispiel 1 beschriebenen, ist jedoch nur  $100 \mu\text{m}$  dick.

Die Herstellung dieses Bauelements ist nach der im Beispiel 1 beschriebenen Technologie erfolgt, wobei abweichend davon beim Erzeugen der Zwischenschicht ein Spritzabstand von 150mm angewandt und die Wärmebehandlung bei  $920^\circ\text{C}/1 \text{ h}/\text{Luft}$  sowie nachfolgend bei  $350^\circ\text{C}/20 \text{ h}/\text{O}_2$  durchgeführt wurde.