



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2019 00745**

(22) Data de depozit: **15/11/2019**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/10/2021** BOPI nr. **10/2021**

(41) Data publicării cererii:
30/04/2020 BOPI nr. **4/2020**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
DEZVOLTARE PENTRU FIZICA
MATERIALELOR (INCDFM),
STR. ATOMIȘTILOR, NR.405A, CP.MG-7,
MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **IVAN ION, STR.FĂINARI, NR.26, BL.50,
SC.C, AP.93, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **ALDICA GHEORGHE VIRGIL,
ALEEA RĂMNICEL NR. 2, BL. M6, SC. B,
AP. 66, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **ENCULESCU MONICA, STR.DESPINA
DOAMNA NR.20, CURTEA DE ARGEȘ, AG,
RO;**
• **MIU LUCICĂ, STR. PROMETEU,
NR.28-32, BL.14F, SC.2, ET.2, AP.18,
SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **IONESCU ALINA- MARINELA,
STR.MĂRĂȘEȘTI NR.11, AP.6, MG.7,
MĂGURELE, IF, RO;**
• **CRISAN IOAN ADRIAN, STR. MIERLEI,
NR.16, MĂGURELE, IF, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**SUNG HUN WEE, YURI L. ZUEV, CLAUDIA
CANTONI & AMIT GOYAL, "ENGINEERING
NANOCOLUMNAR DEFECT
CONFIGURATIONS FOR OPTIMIZED
VORTEX PINNING IN HIGH
TEMPERATURE SUPERCONDUCTING
NANOCOMPOSITE WIRES", SCIENTIFIC
REPORTS 3:2310 DOI: 10.1038; K. DE
KEUKELEERE, P. CAYADO, A. MELEDIN,
Ș.A., "SUPERCONDUCTING $YBa_2Cu_3O_{7-x}$
NANOCOMPOSITES USING PREFORMED
 ZrO_2 NANOCRYSTALS: GROWTH
MECHANISMS AND VORTEX PINNING
PROPERTIES", ADVANCED ELECTRONIC
MATERIALS, ISSUE 1, VOL. 2, 2016**

(54) **ACOPERIRI SUPRACONDUCTOARE DE $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ CU
CENTRI DE FIXARE ARTIFICIALI CU STRUCTURĂ MIXTĂ,
ȘI PROCEDEU DE OBTINERE**



RO 134071 B1

1 Invenția se referă la obținerea filmelor supraconductoare nanocomposite, cu pro-
2 prietăți de pinning îmbunătățite, folosind ca materiale de bază $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ (YBCO) iar ca
3 dopant $CuGeO_3$ (CGO), filmele fiind depuse prin ablație pulsată laser (PLD) pe substrat
4 monocristalin de $SrTiO_3$ (STO), orientat (0,0,1).

5 Prin îmbunătățirea proprietăților de pinning se înțelege introducerea controlată într-o
6 matrice supraconductoare a unor faze nesupraconductoare de dimensiuni nanometrice care
7 acționează ca centri de fixare (CF) pentru vortexuri, având ca efect creșterea curentului critic
8 J_c , adică curentul maxim care poate trece printr-un material supraconductor. Aplicațiile includ
9 benzi supraconductoare nanocompozite obținute prin PLD care pot fi utilizate în instrumen-
10 tele de imagistică prin rezonanță magnetică și cabluri electrice cu pierderi reduse pentru
11 rețele electrice inteligente [Brian J. Orr, Ralph Delmdahl and Brkhard Fechner, **Light,**
12 **Energy and the Environment, OSA Technical Digest (online) (Optical Society of**
13 **America, 2014, paper EF4A.6).**

14 Unele studii au arătat că se poate îmbunătăți J_c prin adăugarea unor CF artificiali sub
15 formă de nanoparticule de $BaZrO_3$ (BZO) [K.J. Song, R.K Ko, Y.S. Lee, J.S. Yang, Y.M.
16 Park, Manglesh Dixit, H.S Kim, H S. Ha, D.W. Ha, S.S. Oh, D.J Kim, C. Park, S.-I, Yoo
17 Physica C, 445-448, (2006) 656-659, M. Peuria, P. Paturi, Yu P. Stepanov, H. Huhtmen,
18 Y. Y. Tse, A.C. Bodi, J. Raittila and R. Laiho Supercond. Sci Technol. 19, (2006), 767-
19 771] dar temperatura critică T_c scade aproape liniar cu creșterea concentrației de CF,
20 limitând astfel performanțele care pot fi obținute.

21 Alte grupuri au arătat că se pot obține valori record pentru J_c atunci când vortexurile
22 (cuante de flux magnetic) sunt fixate pe o lungime cât mai mare prin introducerea în matricea
23 supraconductoare a unor centri de fixare columnari (CFC) prin diferite metode [Mele P.,
24 Matsumoto K., Honde T., Ichtnose A., Mukaida, M. Yoshida, Y. Horii S.: Supercond. Sci.
25 Technol. 20, (2007), 244, PCT No PCT/JP2002/006007, M. KonczykowsKi Physlca C 209,
26 (1993), 247-250]. Totuși, în acest caz, în referința [L. Miu, PRB 85, (2012), 104519] sunt
27 discutate problemele legate de relaxarea sistemului de vortexuri prin mecanismele de
28 "vortex-kink", "double-kink" și "half-loop" care apar la câmpuri magnetice mai mici decât
29 câmpul de potrivire iar în referința [8] s-a observat că anizotropia J_c în ceea ce privește
30 orientarea câmpului magnetic este de obicei extrem de mare, astfel, de exemplu, de-a lungul
31 lungimii firului unei bobine supraconductoare pe bază de CFC vor exista variații foarte mari
32 în J_c ceea ce va duce la scăderea performanței dispozitivului final.

33 În [J. Gutierrez, A. Liordes, J. Gazquez, M. Gibert, N. Roma, S. Ricart, A. Pomar,
34 F. Sandiumenge, N. Mestres, T. Puig and X. Obradors, Nature materials, 6, (2007), 367-
35 373] s-a arătat că factorul de anizotropie efectivă γ_{eff} [E. Bartolomé, F. Vallés, A. Palau, V.
36 Rouco, N. Pompeo, F. F. Balakirev, B. Maiorov, L. Civale, T. Puig, X. Obradors and E.
37 Silva, PHYSICAL REVIEW B 100, 054502, (2019)] poate fi redus la o valoare foarte mică
38 de 1,4 atunci când sunt folosite nanoparticule de BZO într-un film supraconductor de YBCO
39 obținut pe cale chimică din soluții complexe metal-organice.

40 Pe de altă parte, simulările teoretice [R. Willa, A.E. Koshelev, I. A. Sadovskyy and
41 A. Glatz Supercond., Sci., Technol. 31, (2018), 014001] indică de asemenea o
42 îmbunătățire a J_c atunci când centrul de fixare sunt sub formă de nanoparticule și au concen-
43 trație ridicată. Astfel, s-a observat ca J_c scade cu câmpul magnetic după legea $J_c \propto B^{-a}$
44 unde exponentul a descrește de la 0,66 la 0,3 atunci când densitatea de nanoparticule este
45 optimizată.

În [V. Galluzzi, A. Augieri, L. Ciontea, G. Celentano, F. Fabbri, U. Gambardella, A. Mancini, T. Petrișor, N. Pompeo, A. Rufolini, E. Silva and A. Vannozzi, IEEE TRANSACTIONS ON APPLIED SUPERCONDUCTIVITY, 17, (2007), 2] este descrisă obținerea filmelor nanocomposite $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ - BaZrO_3 prin ablația laser a unei ținte de YBCO dopate cu 2-7% mol BZO. În comparație cu proba martor (fără adaos de BZO), J_c obținut din măsurări curent-tensiune la $T = 77$ K rămâne aproape neschimbat în domeniul câmpuri magnetice moderate ($B < 1$ T).

Problema tehnică rezolvată de invenție

Prezenta invenție propune un nou material supraconductor nanocompozit, sub formă de film, obținut din YBCO și CGO cu proprietăți supraconductoare îmbunătățite în domeniul temperaturilor joase sub 30 K. Invenția rezolvă problemele legate de scăderea temperaturii de tranziție T_c [K.J. Song, R.K Ko, Y.S. Lee, J.S. Yang, Y.M. Park, Manglesh Dixit, H.S Kim, H S. Ha, D.W. Ha, S.S. Oh, D.J Kim, C. Park, S.-I, Yoo Physica C, 445-448, (2006) 656-659, M. Peuria, P. Paturi, Yu P. Stepanov, H. Huhtmen, Y. Y. Tse, A.C. Bodi, J. Raittila and R. Laiho Supercond. Sci Technol. 19, (2006), 767-771] a supraconductorilor atunci când se încearcă fixarea vortexurilor prin introducerea artificială a unor CF într-o matrice supraconductoare. Acest lucru este datorat dezordinii induse în planele de CuO_2 responsabile cu transportul de superelectoni, limitând astfel cantitatea de CF care poate fi adăugată pentru a optimiza J_c .

În prezenta cerere de brevet, CF rezultați în urma reacției chimice dintre YBCO și CGO din timpul depunerii nu afectează creșterea epitaxială a filmului supraconductor (T_c nu se modifică) iar în consecință concentrația de CF poate fi crescută în continuare până la o valoare optimă. Acest lucru este posibil din cauza structurii rectangulare a CF care este compatibilă cu modul de creștere al filmelor de YBCO depuse prin PLD dar și a interacției reduse la interfața cu matricea supraconductoare.

Avantajele invenției în raport cu stadiul tehnicii

Din punct de vedere morfologic, se obțin două tipuri de centri de fixare diferiți compozițional:

- centri de fixare cu formă sferică (CFSS) cu diametrul cuprins între 100-200 nm observați prin microscopie SEM în fig. 5 și fig. 6;
- centri de fixare cu structura rectangulară (CFSR) cu dimensiunea comparabilă cu lungimea de coerență a perechilor Cooper (5 nm), observați prin microscopie TEM în fig. 7.

Spre deosebire de rezultatele prezentate în stadiul tehnicii, avantajele invenției constau în forma rectangulară a CFSR, ceea ce face ca filmul supraconductor să crească epitaxial fără a afecta T_c având ca rezultat îmbunătățirea J_c , cel mai important parametru pentru aplicațiile practice. Pe de altă parte, prezența simultană a CF de tipul CFSR și CFSS asigură fixarea vortexurilor printr-un mecanism de pinning mixt (fig. 8) foarte eficient la temperaturi joase.

Spre exemplu, valorile J_c prezentate în fig. 4 din prezenta invenție, obținute pentru un dopaj de 2% wt, sunt net superioare rezultatelor prezentate în referința [K.J. Song, R.K Ko, Y.S. Lee, J.S. Yang, Y.M. Park, Manglesh Dixit, H.S Kim, H S. Ha, D.W. Ha, S.S. Oh, D.J Kim, C. Park, S.-I, Yoo Physica C, 445-448, (2006) 656-659] fig. 4 în domeniul $T < 30$ K și $B < 3$ T, pentru o gamă largă de dopaje pe bază de BZO cuprinse între 2-10% mol.

Alt avantaj al invenției este de natură economică. Folosirea materialului oxidic CGO ca sursă de generare a centrilor de fixare cu morfologie mixtă conduce la scăderea prețului produsului final datorită temperaturii de calcinare de aproximativ 800 C [I. Ion, V. Sandu, M. Enculescu, G. Aldica, A. M. Ionescu, Journal of Superconductivity and Novel

1 **Magnetism**, 29, (2016), 775-780], mult mai mică decât a compușilor de formă $MZrO_3$
(M = Zr, Hf, Sn etc) folosiți pe scară largă [K.J. Song, R.K Ko, Y.S. Lee, J.S. Yang, Y.M.
3 **Park, Manglesh Dixit, H.S Kim, H S. Ha, D.W. Ha, S.S. Oh, D.J Kim, C. Park, S.-I, Yoo**
Physica C, 445-448, (2006) 656-659, M. Peuria, P. Paturi, Yu P. Stepanov, H. Huhtmen,
5 Y. Y. Tse, A.C. Bodi, J. Raittila and R. Laiho **Supercond. Sci Technol.** 19, (2006), 767-
771, Mele P., Matsumoto K., Honde T., Ichnose A., Mukaida, M. Yoshida, Y. Horii S.:
7 **Supercond. Sci. Technol.** 20, (2007), 244, PCT No PCT/JP2002/006007, M.
Konczykowski Physica C 209, (1993), 247-250., 9, 12] la ora actuală.

9 Procesul de obținere, prezentat în detaliu mai jos, este unul ieftin, stabil și reproduc-
tibil ce poate fi aplicat și la scară industrială pentru fabricarea de benzi supraconductoare
11 folosind sistemele industriale PLD de ultimă generație [M. Igarashi et al **Physics Procedia**,
36, (2012), 1412-1416].

13 Prezentarea pe scurt a figurilor.

15 Fig. 1, difractograma $\ominus - 2\ominus$ pentru filmul nanocompozit de YBCO + 2% wt CGO
(notat în cele ce urmează cu A2). Prezența picurilor pe direcția (0,0,1) indică o structură
cristalină crescută epitaxial pe direcția axei c.

17 Fig. 2, dependența de temperatură T a momentului magnetic m pentru filmul A2
atunci când câmpul magnetic static $H = 10$ Oe a fost aplicat după ce proba a fost răcită în
19 câmp magnetic zero (Z.F.C) și în cazul când proba este răcită în câmp magnetic diferit de
zero $H = 10$ Oe (F.C). Temperatura critică T_c extrasă la *onset* d în curba $m(T)$ realizată în
21 modul Z.F.C are o valoare foarte bună de aproximativ 90 K la fel ca a filmului martor fără
adaos de CGO, notat în continuare cu A1.

23 Fig. 3, variația curentului critic J_c cu câmpul magnetic aplicat perpendicular pe planul
(a,b) pentru probele A1 și A2. J_c a fost obținut din curbe de magnetizare $M(H)$ folosind
25 modelul lui Bean [Bean, C. P. **Phys. Rev. Lett.** 8, (1962), 250]. În cazul filmului A2, J_c a
crescut în medie cu 50% pe tot intervalul de câmp magnetic 0 T-7 T și la $T = 10$ K comparativ
27 cu filmul A1, iar valorile înregistrate pentru $J_c(T, H)$ în domeniul de temperatură 10 K - 60 K
și B până la 7 T sunt cuprinse între $10^7 A/cm^2 - 10^5 A/cm^2$ (fig 2). În inset se poate observa efec-
29 tul PME pentru filmul A2 la $B = 1$ T și 3 T, efect asociat supraconductorilor cu conductivitate
termică redusă datorată pinningului puternic.

31 Fig. 4, dependentă $J_c(B)$ pentru filmul A2 la $T = 10K, 20K, 30K$.

33 Fig. 5, imagine SEM realizată în modul BSD pe suprafața filmului A2. Se observă
existența a două tipuri nanoparticule sferice diferite compozițional cu diametrul cuprins între
100 și 200 nm.

35 Fig. 6, imagine SEM realizată în modul SE pe suprafața filmului A2. Se observă
existența unor nanoparticule distribuite uniform în matricea supraconductoare.

37 Fig. 7, imagine TEM obținută pe filmul A2. Se observă prezența nanoparticulelor cu
formă rectangulară cu laturile cuprinse între 5 și 20 nm, distribuite uniform în matricea
39 supraconductoare de YBCO.

41 Fig. 8, reprezentarea schematică a fenomenelor de captare a vortexurilor printr-un
mecanism de pinning mixt. Nanoparticulele cu formă sferică identificate în figura cu (3)
captează mai multe vortexuri care formează un mănunchi (2). Nanoparticulele rectangular
43 captează vortexurile individual în anumite puncte (1).

45 *Prezentarea în detaliu a cel puțin a unui mod de realizare a invenției cu referire la*
figuri

47 Filmele nanocomposite supraconductoare au fost obținute prin ablația laser (PLD)
a unei ținte de YBCO pe care s-a montat un sector în formă de triunghi de CGO cu aria de
2% din aria țintei. Ca substrat s-a folosit un substrat monocristalin de STO, orientat (0,0,1).

RO 134071 B1

Procesul de depunere a avut loc la $T = 1073,15$ K în atmosferă de oxigen având presiunea de 0,26 mbar. Frecvența laserului a fost de 5 Hz iar energia de aproximativ 2 J. După depunere, presiunea de oxigen a fost crescută la 660 mbari iar temperatura substratului a scăzut la $T = 303,15$ K cu o rată de 10 K/min.

Pentru a absorbi cantitatea optimă de oxigen, filmul a fost ținut timp de o oră la $T = 823,15$ K. În urma reacției chimice dintre CGO și YBCO din timpul depunerii au rezultat centri de fixare diferiți compozițional (după cum se poate vedea din imaginea SEM realizată în modul BSD din fig. 5), din punct de vedere morfologic fiind identificate atât nanoparticule rectangulare cu laturile cuprinse între 5 și 20 nm (fig. 7) dar și nanoparticule sferice cu diametrul de 100-200 nm observate prin SEM (fig. 5, Fig. 6).

Difractograma XRD a filmelor astfel obținute, prezentată în fig. 1, arată o structură crescută epitaxial pe direcția axei c, fazele nesupraconductoare rezultate ca urmare a interacției chimice dintre YBCO și CGO din timpul depunerii fiind absente din cauza dimensiunii lor nanometrice. Pentru o identificare a posibililor compuși de reacție dintre YBCO și CGO s-a studiat prin XRD o probă bulk policristalină de YBCO dopată cu 15% wt CGO. Fazele astfel identificate au fost: $\text{CuY}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$, BaY_2O_4 , CuY_2O_4 , $\text{Ba}_{0,92}\text{Cu}_{1,06}\text{O}_{2,28}$ și BaGeO_4 .

Temperatura critică T_c extrasă la *onset* din curbele $m(T)$ în câmp magnetic aplicat $H = 10$ Oe are o valoare foarte bună de aproximativ 90 K reprezentând maximul ce poate fi atins prin PLD. Rezultatul poate fi văzut în fig. 2. Toate măsurările magnetice au fost efectuate cu magnetometrul cu SQUID marca Quantum Design.

Modul în care invenția este susceptibilă a fi aplicată industrial

Invenția prevede un procedeu de obținere prin ablație laser a unui conductor electric cu pierderi reduse, procedeu care poate fi aplicat și pentru obținerea benzilor supraconductoare de lungimi de ordinul zecilor de metri folosind sisteme industriale PLD de ultima generație [M. Igarashi ș.a., *Physics Procedia*, **36**, (2012), 1412-1416, S. Lee, V. Petrykin, A. Molodyk, S. Samoilenov, A. Kaul, A. Vavilov, V. Vysotsky și S. Fetisov, *Supercond. Sci. Technol.* **27**, (2014), 044022].

Exemple de utilizare a benzilor supraconductoare:

- cabluri supraconductoare pentru transportul de energie cu pierderi reduse, obținute prin PLD: [M. Igarashi ș.a., *Physics Procedia*, **36**, (2012), 1412-1416, S. Lee, V. Petrykin, A. Molodyk, S. Samoilenov, A. Kaul, A. Vavilov, V. Vysotsky și S. Fetisov, *Supercond. Sci. Technol.* **27**, (2014), 044022];

- motoare și generatoare electrice [Bin Liu, Rod Badcock, Hang Shu and Jin Fang *Energies*, **11**, (2018), 792, Kiruba S. Haran, Swarn Kalsi, Tabea Arnd, Haran Karmaker, Rod Badcock, Bob Buckley, Timothy Haugan, Mitsuru Izumi, David Ioder, James W. Bray, Philippe Masson and Ernst Wolfgang Stautner *Supercond. Sci. Technol.* **30**, (2017), 123002];

- limitatori de curent rezistivi [Ya Xiong Tan et all *Proceedings of 2015 IEEE International Conference on ID5205 Applied Superconductivity and Electromagnetic Devices Shanghai, China, November 20-23, 2015*];

- electromagneți foarte puternici utilizați în levitație magnetică, acceleratoare de particule, confinarea plasmei în reactoarele de fuziune nucleară, imagistică MRI [Seungyong Hahn, Kwanglok Kim, Kwangmin Kim, Xinbo Hu, Thoms Painter, Iain Dixon, Seokho Kim, Kabindra R. Bhattarai, So Noguchi, Jan Jaroszynski & David C. Larbalestier *Nature* volume 570, (2019), 496-499, Nowogrodzki A. *Nature*, **563**, (2018), 24-26].

RO 134071 B1

1

Revendicări

3

1. Strat supraconductor nanocomposit format dintr-o matrice de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ în care se găsesc faze nesupraconductoare nanometrice cu morfologie mixtă, rectangulară și sferică care conțin cel puțin unul din următorii compuși: $\text{CuY}_2\text{Ge}_2\text{O}_8$, BaY_2O_4 , CuY_2O_4 , $\text{Ba}_{0.92}\text{Cu}_{1.06}\text{O}_{2.28}$, BaGeO_4 .

7

2. Procedeu de obținere a stratului supraconductor definit în revendicarea 1, **caracterizat prin aceea că**, cuprinde următoarele etape:

9

- ablație laser a unei ținte formată dintr-un disc de YBCO pe care s-a lipit un sector din CuGeO_3 având o arie de 2% din aria țintei de YBCO, sau poate fi o țintă dintr-un material $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ dopat cu CuGeO_3 în concentrație variabilă;

11

- depunere pe un substrat monocristal de SrTiO_3 la $T = 1073,15 \text{ K}$ în atmosferă de oxigen cu presiune de 0,26 mbar;

13

- răcire la $T = 303,15 \text{ K}$ în atmosferă de oxigen de 660 mbar, cu palier 1 h la $T = 823,15 \text{ K}$ pentru oxigenarea stratului supraconductor.

15

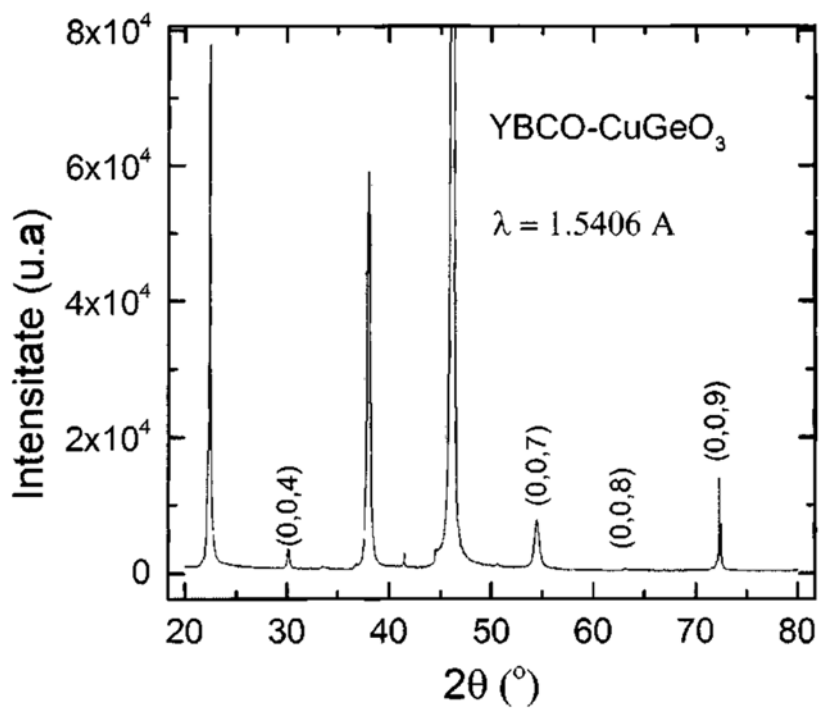


Fig. 1

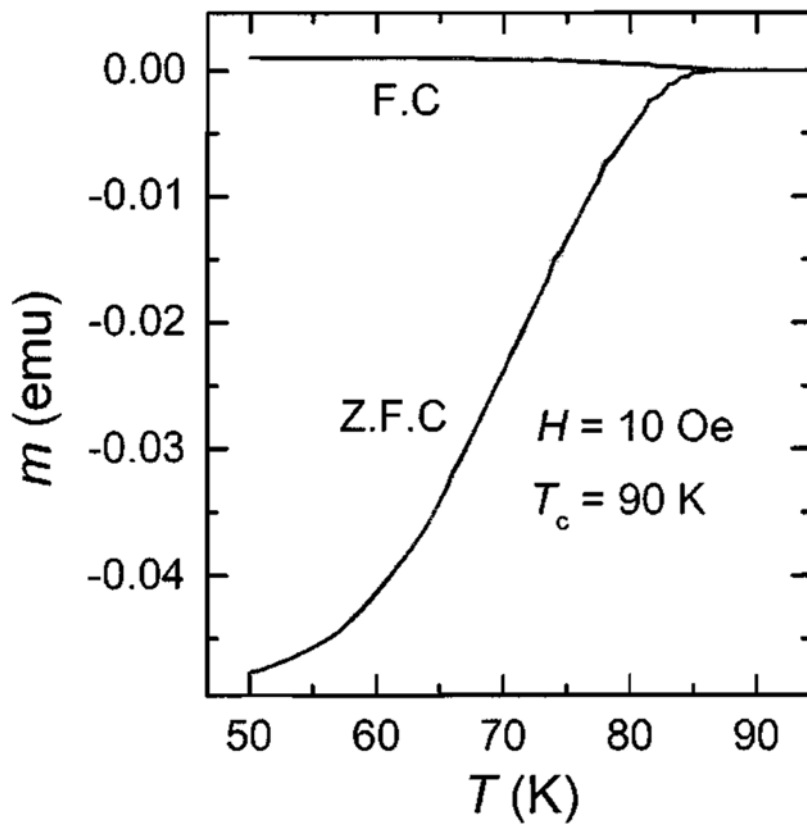


Fig. 2

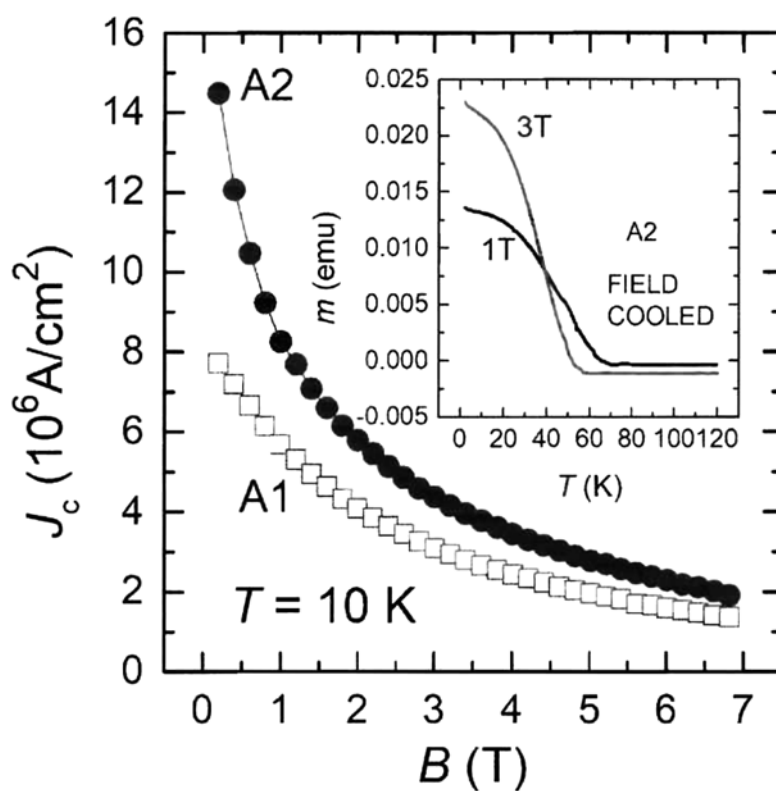


Fig. 3

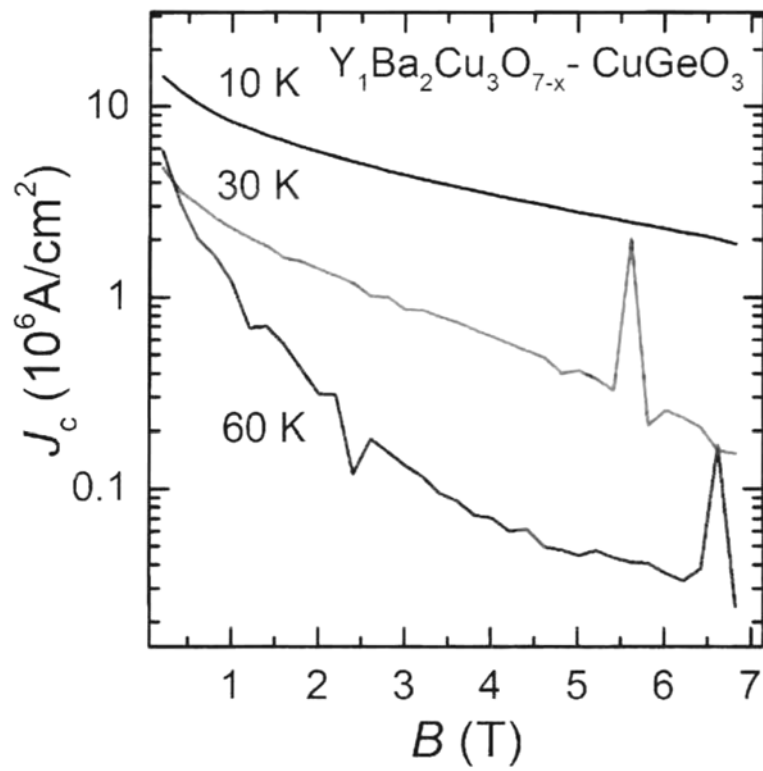


Fig. 4

(51) Int.Cl.

H01L 39/24 (2006.01);

B82Y 30/00 (2011.01)

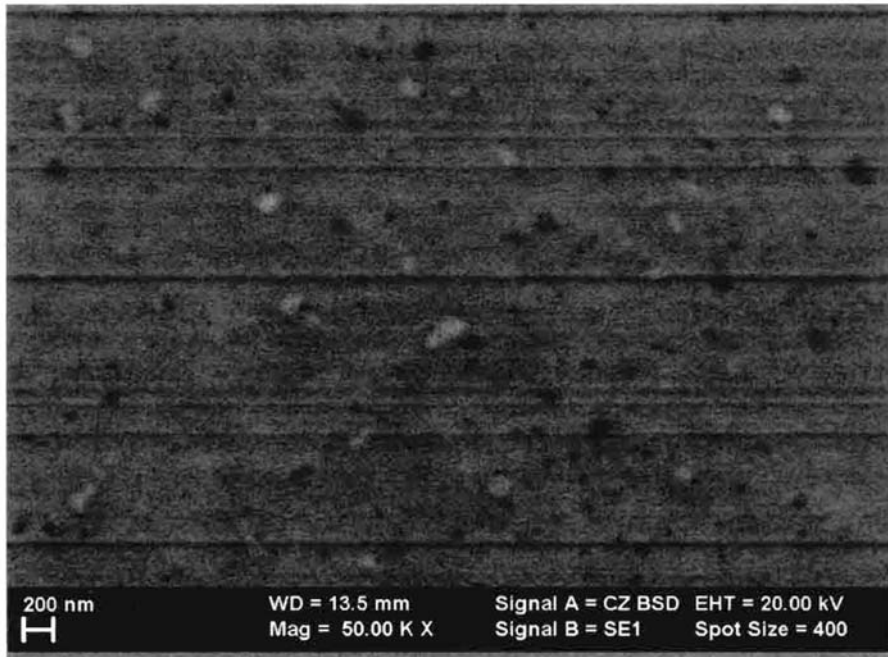


Fig. 5

(51) Int.Cl.

H01L 39/24 (2006.01);

B82Y 30/00 (2011.01)

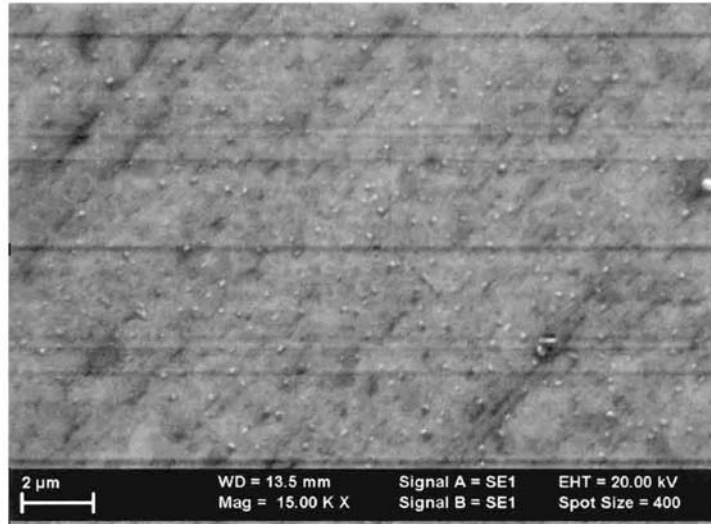


Fig. 6

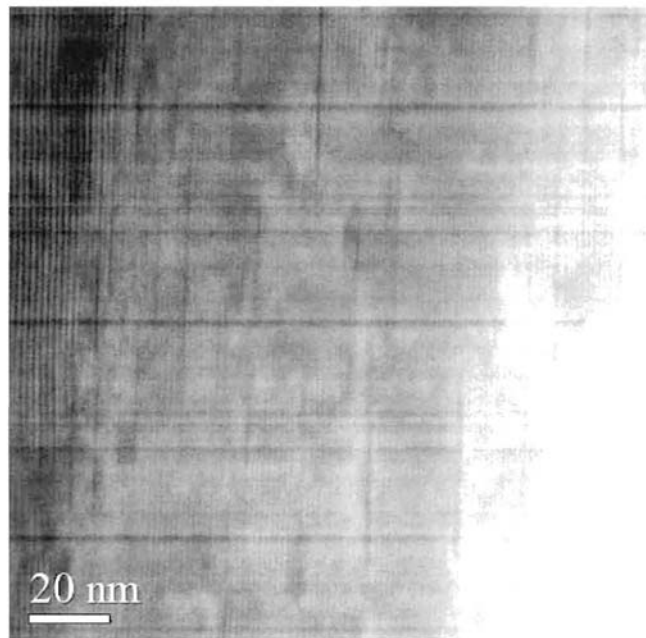


Fig. 7

(51) Int.Cl.

H01L 39/24 (2006.01);

B82Y 30/00 (2011.01)

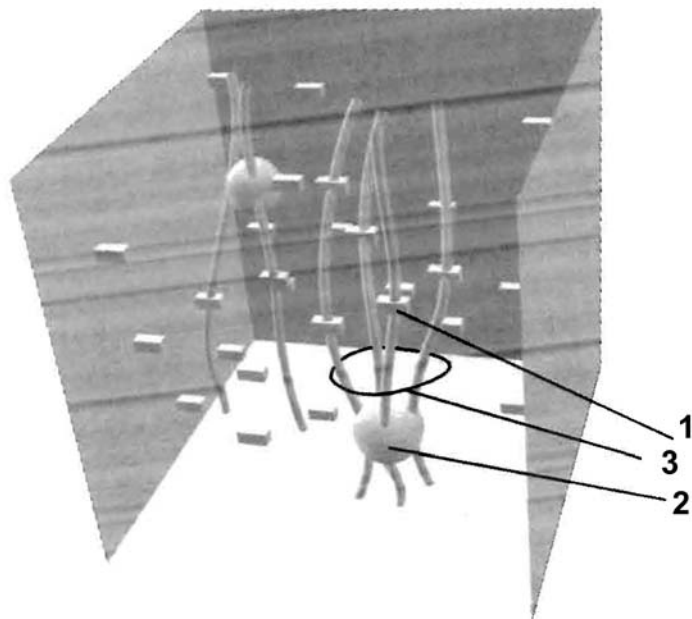


Fig. 8



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 471/2021