

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional
WO 2011/067453 A1

(43) Fecha de publicación internacional
9 de junio de 2011 (09.06.2011)

PCT

(51) Clasificación Internacional de Patentes:
H01L 39/24 (2006.01) *C01F 17/00* (2006.01)
C23C 18/02 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2010/070798

(22) Fecha de presentación internacional:
3 de diciembre de 2010 (03.12.2010)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:
P 200931114
4 de diciembre de 2009 (04.12.2009) ES

(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US): **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; C/ Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **RICART MIRÓ, Susana** [ES/ES]; Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB), Campus Universidad Autónoma (Bellaterra), E-08193 Cerdanyola del Vallès (Barcelona) (ES). **PALMER PARICIO, Xavier** [ES/ES]; Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB), Campus Universidad Autónoma (Bellaterra), E-08193 Cerdanyola del Vallès (Barcelona) (ES). **POMAR BARBEITO, Alberto** [ES/ES]; Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB), Campus Universidad Autónoma (Bellaterra), E-08193 Cerdanyola del Vallès (Barcelona) (ES). **PUIG MOLINA, Teresa** [ES/ES]; Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB), Campus Universidad Autónoma (Bellaterra), E-08193 Cerdanyola del Vallès (Barcelona) (ES). **OBRADORS BERENGUER, Xavier** [ES/ES]; Instituto

de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB), Campus Universidad Autónoma (Bellaterra), E-08193 Cerdanyola del Vallès (Barcelona) (ES). **PALAU MASOLIVER, Anna** [ES/ES]; Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona (ICMAB), Campus Universidad Autónoma (Bellaterra), E-08193 Cerdanyola del Vallès (Barcelona) (ES).

(74) Mandatario: **PONS ARIÑO, Ángel**; Glorieta de Rubén Darío, 4, E-28010 Madrid (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))

(54) Title: METHOD FOR OBTAINING SUPERCONDUCTING TAPES FROM METAL-ORGANIC SOLUTIONS HAVING LOW FLUORINE CONTENT

(54) Título : PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE CINTAS SUPERCONDUCTORAS A PARTIR DE SOLUCIONES METALORGÁNICAS CON BAJO CONTENIDO EN FLÚOR

(57) Abstract: The present invention relates to the obtainment of a solution of metal-organic precursors having a maximum fluorine content of 10%, using the solution previously described in patent ES2259919 B1 as a starting point. This modification allows the heat treatment of the superconducting layers, namely decomposition (pyrolysis) and crystalline growth, to be performed in a single step. Furthermore, the low fluorine content allows the risks of toxicity and corrosion to be minimised.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a la obtención de una solución de precursores metalorgánicos, con un contenido máximo de flúor del 10%, utilizando como punto de partida la solución previamente descrita en la patente ES2259919 B1. Dicha modificación permite realizar el tratamiento térmico de las capas superconductoras de descomposición (pirólisis) y crecimiento cristalino en una única etapa. Además, el bajo contenido en flúor permite minimizar los riesgos de toxicidad y corrosión.



WO 2011/067453 A1

PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE CINTAS
SUPERCONDUCTORAS A PARTIR DE SOLUCIONES
METALORGÁNICAS CON BAJO CONTENIDO EN FLÚOR

- 5 La presente invención se refiere a la obtención de una solución de
precursores metalorgánicos, con un contenido máximo de flúor del 10%,
utilizando como punto de partida la solución previamente descrita en la
patente ES2259919 B1. Dicha modificación permite realizar el tratamiento
térmico de las capas superconductoras de descomposición (pirólisis) y
10 crecimiento cristalino en una única etapa. Además, el bajo contenido en
flúor permite minimizar los riesgos de toxicidad y corrosión.

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

- Los materiales superconductores de alta temperatura tienen un gran
potencial para ser usados en tecnologías muy diversas, pero para ello es
15 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
20 denominó conductores de primera 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 REBa₂Cu₃O₇ (REBCO, donde
RE= tierra rara o itrio), denominados conductores superconductores
25 epitaxiales (CSE o *coated conductors*).

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 campos y corrientes de alta

intensidad y altas temperaturas. 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 una plantilla con óxido texturado, depositada por *Ion Beam Deposition* (IBAD) en un sustrato policristalino, o estar compuestos de capas tampón texturadas, las cuales replican la textura lograda en los sustratos vía tratamientos termomecánicos como el llamado Texturado biaxial asistido por laminado *Rolling Assisted Biaxial Texturing* (RABiTs). 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).

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 superconductora REBCO, en la que se 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.

La demostración de la posibilidad de utilizar precursores de trifluoroacetatos (TFA) para crecer el superconductor de YBCO ha sido ampliamente descrita como un paso hacia adelante 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 prepared 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 Ba YCu O thin films from trifluoroacetate precursors onto (100) SrTiO₃*, J. Appl. Phys. **68**, 1990, 4183). Estos precursores tienen BaF₂, Y₂O₃ y CuO

como productos finales después de la descomposición de los precursores metalorgánicos y evitan, por lo tanto, la formación de BaCO_3 , lo cual permite 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 permite 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, en la patente ES2259919 (B1), y en la solicitud patente Internacional WO 2006/103303.

Uno de los objetivos actuales es la mejora de los procesos desde el punto de vista medioambiental, es decir, el uso de sales precursoras y disolventes con el mínimo impacto posible, tanto desde el punto de vista toxicológico como energético. Es por ello que se han descrito sistemas en los que se ha reducido la presencia de flúor en las sales precursoras (Dawley, Clem *et al.* 2001; T. Dawley 2002; Xu, Goyal *et al.* 2004; Seleznev and Cima 2005), así como la reducción de los tiempos de tratamiento térmico utilizando aditivos de distintos tipos (T. Dawley 2002; Dawley, Clem *et al.* 2004)

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención proporciona un procedimiento para la obtención de materiales superconductores a través del uso de una solución de precursores metalorgánicos con un menor contenido en flúor y con aditivos orgánicos estabilizantes. El procedimiento permite obtener materiales superconductores de mayor calidad fácilmente dado que con la mejora en el tratamiento térmico para la preparación de las capas superconductoras es posible realizar la pirólisis y crecimiento cristalino en una única etapa. Además, el bajo contenido en flúor permite minimizar los riesgos de toxicidad.

Un primer aspecto de la presente invención hace referencia a un procedimiento de obtención de un material superconductor, que comprende la deposición de una solución precursora que comprende al menos una sal de una tierra rara o itrio, al menos una sal de un metal alcalinotérreo, y al menos una sal de un metal de transición, caracterizado porque la proporción en peso máxima de flúor respecto al peso total de sales precursoras es del 10%. Esto implica una reducción del contenido en flúor de un 70% respecto al contenido en flúor de una disolución estándar de las conocidas en el estado de la técnica, en la que se parte de los trifluoroacetatos de itrio, bario y cobre. El contenido mínimo de flúor es el correspondiente a la formación de fluoruro de bario para todo el bario inicial en la capa pirolizada.

En una realización preferida la concentración total de iones metálicos de la solución es entre 0,5 y 2,5 M.

Preferiblemente la sal de tierra rara comprende al menos un elemento que se selecciona entre Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu o cualquiera de sus combinaciones. Más preferiblemente la sal es de Y, Gd, Eu, Dy o cualquiera de sus combinaciones. El contraión de dicha sal de tierra rara o de itrio se encuentra entre los monofluorocarboxilatos, difluorocarboxilatos, trifluoroacetatos, carboxilato no fluorado o combinaciones de éstos. Aún más preferiblemente, la sal de tierra rara o de itrio es un trifluoroacetato. El metal alcalino alcalinotérreo en una realización preferida se selecciona entre Ba, Sr, Ca o cualquiera de sus combinaciones, y en una relación más preferida el metal alcalinotérreo es Ba. En una realización más preferida la sal del alcalinotérreo es un carboxilato no fluorado.

Preferiblemente la sal del metal de transición es de Cu, y más preferiblemente la sal del metal de transición es un carboxilato no fluorado.

En una realización preferida la solución comprende al menos un disolvente que se selecciona entre ácido acético, acetona, acetonitrilo, benceno, 1-

butanol, 2-butanol, 2-butanona, pentanona, alcohol t-butílico, tetracloruro de carbono, clorobenceno, cloroformo, ciclohexano, 1,2-dicloroetano, dietil éter, dietilenglicol, dietilén glicol dimetil éter, 1,2-dimetoxietano, dimetiléter, dimetil-formamida, dimetilsulfóxido, dioxano, etanol, acetato de etilo, 5 etilenglicol, glicerina, heptano, triamida, hexano, metanol, metil t-butiléter, diclorometano, N-metil-2-pirrolidinona, N-metilpirrolidina, nitrometano, pentano, éter del petróleo, 1-propanol, 2-propanol, piridina, tetrahidrofurano, tolueno, trietilamina, o-xileno, m-xileno, p-xileno y cualquiera de sus combinaciones, siendo en una realización más preferida 10 metanol, etanol, isopropanol o cualquiera de sus combinaciones, y en una realización aún más preferida etanol.

La solución preferiblemente va a comprender al menos un aditivo estabilizante constituido por cadenas carbonadas funcionalizadas con grupos alcohol, amino, éter, y carbonilo aislados o con combinaciones de 15 los mismos o formando parte de cadenas poliméricas. Cuando es un aminoalcohol es más preferiblemente trietanolamina y cuando es una urea se usa más preferiblemente N,N-dimetilurea. Aún más preferiblemente el aditivo estabilizante se adiciona a la solución en una proporción del 2 al 20% en peso.

20 La reducción de la cantidad de flúor presente en el proceso estándar trae como consecuencia la disminución de gases tóxicos y corrosivos, con lo que facilita la aplicación industrial del proceso.

La presencia de aditivos en la solución inicial hace a la cinta superconductora menos sensible frente a condiciones ambientales como la 25 humedad. En consecuencia, es estable en tiempos largos de almacenamiento, y los requerimientos ambientales para su deposición disminuyen respecto a las condiciones usuales descritas.

El procedimiento de la presente invención está caracterizado porque preferiblemente comprende la descomposición y crecimiento cristalino del producto depositado. Dicho tratamiento térmico se va a efectuar en una única etapa, más preferiblemente a una temperatura entre 70 y 900 °C. Y

5 aún más preferiblemente dicho tratamiento se caracteriza por llevarse a cabo en un horno en atmósfera controlada y comprende: un primer calentamiento que se lleva a cabo en atmósfera de nitrógeno, con una presión de vapor de agua entre 7 y 100 mbar y una presión de oxígeno entre 0,1 y 1 mbar, hasta una temperatura entre 750 y 820 °C; y un

10 segundo calentamiento a una temperatura entre 300 y 500 °C a una presión de oxígeno de 1 bar durante un periodo de tiempo inferior a 8 h, seguido de un enfriamiento hasta temperatura ambiente.

El procedimiento tiene lugar en una sola rampa de temperatura de 5 a 100 °C/min hasta la temperatura de 750 a 820 °C.

15 De este modo, la descomposición o pirólisis de las sales metalorgánicas de partida y el crecimiento posterior de la estructura cristalina que da lugar a la capa superconductora tienen lugar en una sola etapa. Ello conlleva una simplificación global del proceso y una disminución de los tiempos de tratamiento para su posible aplicación a gran escala.

20 El material superconductor va a tener preferiblemente una composición $AA'_2Cu_3O_{7-x}$, donde A es una tierra rara o Y (itrio), A' es un alcalino térreo y x está entre 0 y 1, donde más preferiblemente A se selecciona entre Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu o cualquiera de sus combinaciones, siendo aún más preferiblemente a itrio. Por otra parte, A'

25 se selecciona más preferiblemente entre Ba, Sr, Ca y cualquiera de sus combinaciones, siendo aún más preferiblemente A' bario.

Preferiblemente el material superconductor tiene fórmula una fórmula $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, donde x está entre 0 y 1.

La solución en una realización preferida se deposita sobre un sustrato monocristalino o con textura biaxial, y en una realización más preferida el sustrato se selecciona entre: una sal u óxido de una tierra rara; una sal u óxido de un alcalino térreo; una sal u óxido de un metal de transición, y
5 cualquiera de sus combinaciones; y en una realización aún más preferida el sustrato se selecciona de una lista que comprende monocristales de SrTiO_3 , LaAlO_3 , circona, circona estabilizada (YSZ), MgO , óxidos de tierras raras y cintas metálicas biaxialmente texturadas.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un material
10 superconductor obtenible según el procedimiento descrito anteriormente en la presente invención.

Preferiblemente el material superconductor va a tener la fórmula $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Dicho material está caracterizado por poseer más preferiblemente una corriente crítica entre 2 y 4 MA/cm^2 a 77 K y en
15 ausencia de campo magnético externo, esto es, con el campo magnético producido por la propia muestra o autocampo.

En un tercer aspecto, la presente invención se refiere a una solución que comprende al menos una sal de una tierra rara o de itrio, al menos una sal de un metal alcalinotérreo, y al menos una sal de un metal de transición,
20 con un contenido en flúor en la solución de dichas sales menor del 10% en peso.

En una realización preferida dichas sales comprenden además un aditivo estabilizante como los descritos anteriormente.

Un cuarto aspecto de la presente invención se refiere al uso de la solución
25 para la obtención de un material superconductor.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Fig. 1. Tratamientos térmicos de las soluciones anhidras estándar.

10 **Fig. 2.** Tratamientos térmicos de la solución modificada con bajo contenido en flúor.

Fig. 3. Imagen de SEM de una capa de YBCO crecida a partir de la solución modificada con bajo contenido en flúor.

EJEMPLOS

15 A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que ponen de manifiesto la especificidad y efectividad del procedimiento para la obtención de materiales superconductores a través del uso de una solución de precursores metalorgánicos con un menor contenido en flúor.

20 Ejemplo I

Se preparó una solución de 50 ml de trifluoroacetato de Y, 2,4-pentadionato de Ba y acetato de Cu con una concentración total de metales de 1,5 M (relación Y:Ba:Cu de 1:2:3). Para ello se pesaron 5,35 g ($1,25 \times 10^{-2}$ moles) de $Y(TFA)_3$, 10,59 g ($2,5 \times 10^{-2}$ moles) de $Ba(acac)_2$ y 25 6,81 g ($1,75 \times 10^{-2}$ moles) de $Cu(AcO)_2$ previamente secados durante 16 horas en una estufa de vacío a 70°C. Las sales se disolvieron en 20 ml de

metanol y sobre la mezcla se adicionaron 10 mL ($7,5 \times 10^{-2}$ moles) de trietanolamina (TEA) ajustándose el volumen final a 50 mL con metanol.

Esta solución se depositó por una técnica de *spin coating* en un sustrato monocristalino de LaAlO_3 de dimensiones 5×5 mm, grosor 0,5 mm y orientación (100). A continuación 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 ($25 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$) hasta llegar a temperaturas en el rango $790\text{-}815 \text{ }^\circ\text{C}$. Dicha temperatura se mantuvo durante 180 minutos (los 30 últimos minutos en seco) y luego se aplicó una rampa descendente a una velocidad de $2,5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta la temperatura ambiente. En este caso se utilizó una presión de 0,2 mbar de O_2 y 7 mbar de presión de agua. El flujo del gas fue el permitido por 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. Se subió a $450 \text{ }^\circ\text{C}$, se cambió el gas portador por O_2 seco a 1 bar de presión y se mantuvo a esta temperatura por un tiempo de 90 minutos. A continuación se realizó una rampa descendente a $300 \text{ }^\circ\text{C}/\text{h}$ hasta temperatura ambiente. La capa resultante es de aproximadamente 275 nm de espesor.

La caracterización de la muestra se realizó mediante difracción de rayos X, imágenes de SEM, y mediciones de la corriente crítica a 77 K y autocampo ($J_c = 3,6 \times 10^6 \text{ A}/\text{cm}^2$). Como valores de referencia, se caracterizó la dependencia de la corriente crítica en función del campo magnético aplicado perpendicular al sustrato a 65 K. Se encontró que $J_c = 0,45 \times 10^6 \text{ A}/\text{cm}^2$ a 65 K y $H=1 \text{ T}$.

Ejemplo II

En un vial con tapón tipo septum se pesaron 6,60 g de N,N-dimetilurea ($7,5 \times 10^{-2}$ moles) y sobre ellos se adicionaron 20 ml de la solución metanólica de YBCO preparada como en el ejemplo I, se agitó la mezcla a
5 temperatura ambiente y se filtró a través de un filtro de $0,45 \mu\text{m}$. La mezcla así preparada se conservó en atmósfera de Ar.

A partir de esta solución de sales de Y, Ba y Cu, que contenía un 20% de N,N-dimetilurea se realizó su depósito en un sustrato de LAO en las mismas condiciones que las indicadas en el Ejemplo I. Con la muestra
10 depositada se realizó el tratamiento térmico descrito en el Ejemplo I para conseguir la formación de la fase de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. La capa resultante es de 200 nm de espesor. La muestra se caracterizó por microscopía electrónica de barrido y por difracción de rayos X (Fig. 3).

Ejemplo III

15 El mismo procedimiento descrito en el Ejemplo I donde se usa como disolvente etanol.

A partir de esta solución de sales de Y, Ba y Cu, que contenía un 20% de TEA se realizó su depósito en un sustrato de LAO en las mismas condiciones que las indicadas en el Ejemplo I. Con la muestra depositada
20 se realizó el tratamiento térmico descrito en el Ejemplo I para conseguir la formación de la fase de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. La capa resultante es de 200 nm de espesor. La muestra se caracterizó por microscopía electrónica de barrido y por difracción de rayos X (Fig. 3).

Ejemplo IV

El mismo procedimiento descrito en el Ejemplo II donde se usa como disolvente etanol.

A partir de esta solución de sales de Y, Ba y Cu, que contenía un 20% de
5 TEA se realizó su depósito en un sustrato de LAO en las mismas
condiciones que las indicadas en el Ejemplo I. Con la muestra depositada
se realizó el tratamiento térmico descrito en el Ejemplo I para conseguir la
formación de la fase de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. La capa resultante es de 200 nm de
espesor. La muestra se caracterizó por microscopía electrónica de barrido
10 y por difracción de rayos X (Fig. 3).

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de obtención de un material superconductor, que comprende la deposición de una solución precursora que comprende al menos una sal de una tierra rara o itrio, al menos una sal de un metal alcalinotérreo y al menos una sal de un metal de transición, caracterizada porque la proporción máxima de flúor es del 10% en peso respecto a la suma de sales precursoras.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, donde la concentración total de iones metálicos de la solución es entre 0,5 y 2,5 M.
3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde la sal de tierra rara comprende al menos un elemento que se selecciona entre Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu o cualquiera de sus combinaciones.
4. Procedimiento según la reivindicación 3, donde la sal es de Y, Gd, Eu, Dy o cualquiera de sus combinaciones.
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 3 ó 4, donde la sal de la tierra rara o de itrio se selecciona entre monofluorocarboxilato, difluorocarboxilato, trifluoroacetato, carboxilato no fluorado o combinaciones de los mismos.
6. Procedimiento según la reivindicación 5, donde la sal de tierra rara o de itrio es trifluoroacetato.
7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el metal alcalinotérreo se selecciona entre Ba, Sr, Ca y cualquiera de sus combinaciones.
8. Procedimiento según la reivindicación 7, donde el metal alcalinotérreo es Ba.
9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 7u 8, donde la sal del metal alcalinotérreo es un carboxilato no fluorado.

- 10.Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde el metal de transición es Cu.
- 11.Procedimiento según la reivindicación 10, donde la sal del metal de transición es un carboxilato no fluorado.
- 5 12.Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, donde la solución comprende al menos un disolvente que se selecciona entre ácido acético, acetona, acetonitrilo, benceno, 1-butanol, 2-butanol, 2-butazona, pentazona, alcohol t-butílico, tetracloruro de carbono, clorobenceno, cloroformo, ciclohexano, 1,2-dicloroetano, dietil éter, dietilenglicol, dietilén glicol dimetil éter, 1,2-dimetoxietano, dimetiléter, 10 dimetil-formamida, dimetilsulfóxido, dioxano, etanol, acetato de etilo, etilenglicol, glicerina, heptano, triamida, hexano, metanol, metil t-butiléter, diclorometano, N-metil-2-pirrolidinona, N-metilpirrolidina, nitrometano, pentano, éter del petróleo, 1-propanol, 2-propanol, piridina, tetrahidrofurano, tolueno, trietilamina, o-xileno, m-xileno, p-xileno y 15 cualquiera de sus combinaciones.
- 13.Procedimiento según la reivindicación 12, donde la solución comprende al menos un disolvente que se selecciona entre metanol, etanol, isopropanol y cualquiera de sus combinaciones.
- 20 14.Procedimiento según la reivindicación 13, donde el disolvente es etanol.
- 15.Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, donde la solución comprende al menos un aditivo estabilizante constituido por cadenas carbonadas funcionalizadas con grupos alcohol, amino, éter, y carbonilo aislados o con combinaciones de los mismos o formando parte 25 de cadenas poliméricas.
- 16.Procedimiento según la reivindicación 15, donde el aditivo se selecciona de la lista que comprende aminoalcoholes, aminoácidos, ureas o cualquiera de sus combinaciones.
- 17.Procedimiento según la reivindicación 16, donde el aminoalcohol es 30 trietanolamina.

18. Procedimiento según la reivindicación 16, donde la urea es N,N-dimetilurea.
19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18, donde el aditivo estabilizante se añade a la solución en una proporción del 2 al 20% en peso.
20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, caracterizado porque comprende la descomposición y crecimiento cristalino del producto depositado.
21. Procedimiento según la reivindicación 20, donde la descomposición y crecimiento cristalino tienen lugar entre 70 y 900 °C.
22. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 20 ó 21, caracterizado porque la descomposición y el crecimiento cristalino se lleva a cabo en un horno en atmósfera controlada y comprende: un primer calentamiento que se lleva a cabo en atmósfera de nitrógeno, con una presión de vapor de agua entre 7 y 100 mbar y una presión de oxígeno entre 0,1 y 1 mbar, hasta una temperatura entre 750 y 820 °C; y un segundo calentamiento a una temperatura entre 300 y 500 °C a una presión de oxígeno de 1 bar durante un periodo de tiempo inferior a 8 h, seguido de un enfriamiento hasta temperatura ambiente.
23. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 22, donde el material superconductor tiene una composición $AA'_2Cu_3O_{7-x}$, donde A es una tierra rara o Y, A' es un alcalino térreo y x está entre 0 y 1.
24. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, donde A se selecciona entre Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu y cualquiera de sus combinaciones.
25. Procedimiento según la reivindicación 24, donde A es Y
26. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 23 a 25, donde A' se selecciona entre Ba, Sr, Ca y cualquiera de sus combinaciones.

27. Procedimiento según la reivindicación 26, donde A' es Ba.
28. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 23 a 27, donde el material superconductor tiene una fórmula $YBa_2Cu_3O_{7-x}$, y x está entre 0 y 1.
- 5 29. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28, donde la solución se deposita sobre un sustrato monocristalino o con textura biaxial.
- 10 30. Procedimiento según la reivindicación 29, donde el sustrato se selecciona entre: una sal u óxido de una tierra rara; una sal u óxido de un alcalino térreo; una sal u óxido de un metal de transición; y cualquiera de sus combinaciones.
- 15 31. Procedimiento según la reivindicación 30, donde el sustrato se selecciona de una lista que comprende monocristales de $SrTiO_3$, $LaAlO_3$, circonita, circonita estabilizada (YSZ), MgO, óxidos de tierras raras y cintas metálicas biaxialmente texturadas.
32. Un material superconductor obtenible como se describe en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 31.
- 20 33. Una solución que comprende al menos una sal de una tierra rara o de itrio, al menos una sal de un metal alcalinotérreo, al menos una sal de un metal de transición, con un contenido en flúor en dichas sales menor del 10%.
34. Una solución según la reivindicación 33, donde además comprende un aditivo estabilizante.
- 25 35. Uso de la solución según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 34 para la obtención de un material superconductor.
36. Un material superconductor de fórmula $YBa_2Cu_3O_7$ obtenible como se describe en cualquier de las reivindicaciones 1 a 35.

37. El material superconductor según la reivindicación 36 caracterizado por poseer una densidad de corriente crítica entre 2 y 4 MA/cm² a 77 K y autocampo.

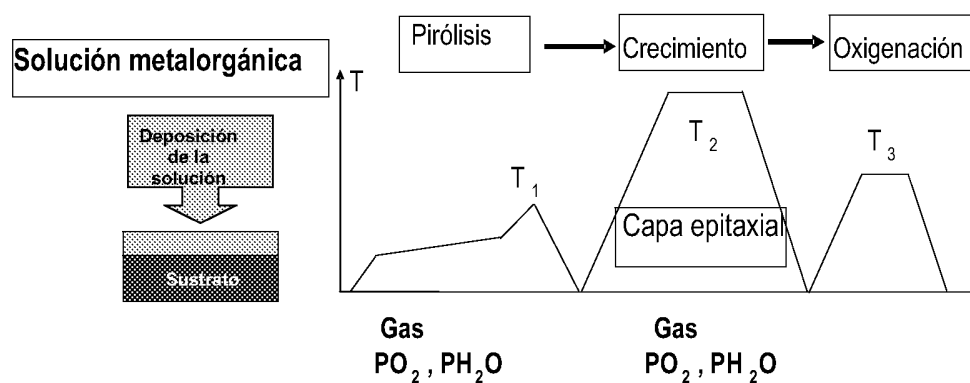


Fig. 1

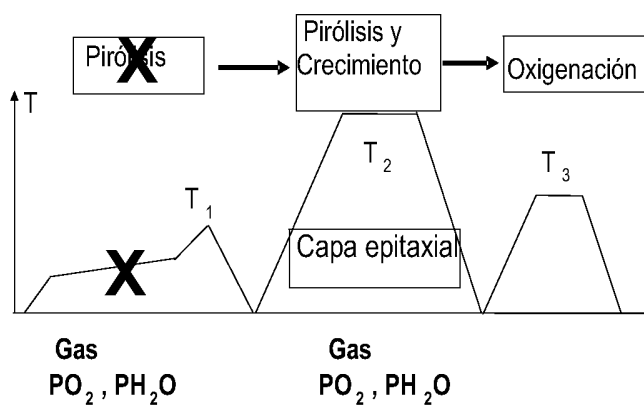


Fig. 2

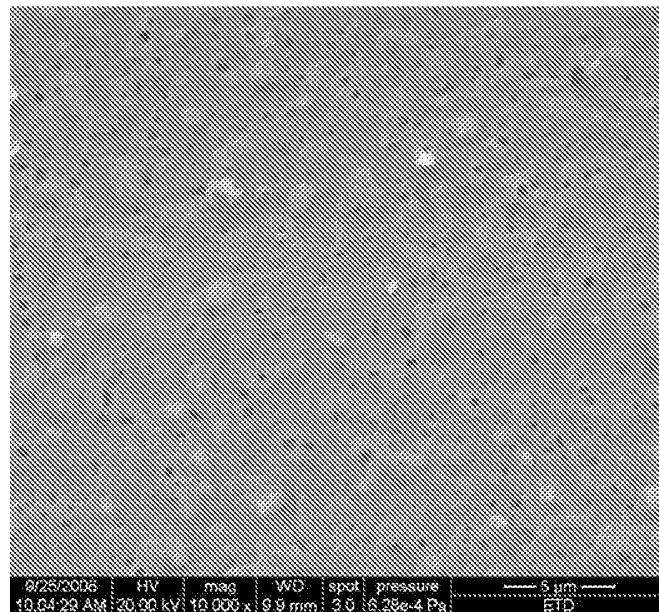


Fig. 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2010/070798

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01L, C23C, C01F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI, NPL, XPESP, INSPEC, HCAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ZHAO H. et al. Effect of precursor stoichiometry on the superconducting properties of fluorine-free sol-gel YBCO thin films. Physica C. Vol. 386, pp 348-352. (15.04.2003)	1-15, 19-21, 23-37
X	YAO H. ET AL. Fluorine-free sol gel deposition of epitaxial YBCO thin films for coated conductors. Physica C. Vol. 392-396, pp. 941-945. (01.10.2003)	1-15, 19-21, 23-37
A	SIEGAL ET AL. Improving chemical solution deposited $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ film properties via high heating rates. Physica C. Vol. 399, NO. 3-4, pp. 143-150 (01.12.2003)	1-37

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search
29/11/2010

Date of mailing of the international search report
(08/03/2011)

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer
J. Peces Aguado

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Telephone No. 91 3496870

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2010/070798

C (continuation).		DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	XU Y ET AL. High performance YBCO films by the hybrid of non-fluorine yttrium and copper salts with Ba-TFA. Physica C. Vol. 421, NO.1-4, pp. 67-72 (01.05.2005)	1-37

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2010/070798

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01L39/24 (01.01.2006)

C23C18/02 (01.01.2006)

C01F17/00 (01.01.2006)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2010/070798

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

H01L, C23C, C01F

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES, WPI, NPL, XPESP, INSPEC, HCAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	ZHAO H. et al. Effect of precursor stoichiometry on the superconducting properties of fluorine-free sol-gel YBCO thin films. Physica C. Vol. 386, pp 348-352. (15.04.2003)	1-15, 19-21, 23-37
X	YAO H. ET AL. Fluorine-free sol gel deposition of epitaxial YBCO thin films for coated conductors. Physica C. Vol. 392-396, pp. 941-945. (01.10.2003)	1-15, 19-21, 23-37
A	SIEGAL ET AL. Improving chemical solution deposited YBa ₂ Cu ₃ O _{7-δ} film properties via high heating rates. Physica C. Vol. 399, NO. 3-4, pp. 143-150 (01.12.2003)	1-37

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
29/11/2010

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
08 de marzo de 2011 (08/03/2011)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado
J. Peces Aguado

Nº de teléfono 91 3496870

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ES2010/070798

C (Continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
A	XU Y ET AL. High performance YBCO films by the hybrid of non-fluorine yttrium and copper salts with Ba-TFA. Physica C. Vol. 421, NO.1-4, pp. 67-72 (01.05.2005)	1-37

CLASIFICACIONES DE INVENCION

H01L39/24 (01.01.2006)

C23C18/02 (01.01.2006)

C01F17/00 (01.01.2006)