



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 355 222**

⑫ Número de solicitud: 200930679

⑮ Int. Cl.:
C01B 13/32 (2006.01)
C01G 1/00 (2006.01)
C30B 29/22 (2006.01)
H01L 39/24 (2006.01)

⑫

SOLICITUD DE PATENTE

A1

⑫ Fecha de presentación: **11.09.2009**

⑬ Fecha de publicación de la solicitud: **24.03.2011**

⑭ Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
24.03.2011

⑰ Solicitante/s: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)**
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES

⑱ Inventor/es: **Ricart Miró, Susana;**
Puig Molina, Teresa;
Pomar Barbeito, Alberto;
Palau Masoliver, Anna;
Obradors Berenguer, Xavier y
Martínez Julián, Fernando Javier

⑲ Agente: **Pons Ariño, Ángel**

⑳ Título: **Cintas superconductoras formadas a partir de soluciones metalorgánicas que contienen dos metales de transición.**

㉑ Resumen:

Cintas superconductoras formadas a partir de soluciones metalorgánicas que contienen dos metales de transición. La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un material superconductor, que comprende la deposición de una solución que comprende al menos una sal de una tierra rara o itrio, al menos una sal de un metal alcalinotérreo, al menos una sal de un metal de transición y al menos una sal de Ag(I). Además, la invención se refiere al material superconductor obtenible mediante dicho procedimiento y más preferiblemente un material superconductor de fórmula $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

ES 2 355 222 A1

DESCRIPCIÓN

Cintas superconductoras formadas a partir de soluciones metalorgánicas que contienen dos metales de transición.

- 5 La presente invención se refiere a la obtención de una nueva solución de precursores metalorgánicos utilizando como punto de partida la solución previamente descrita en la patente ES2259919 B1. Dicha modificación permite obtener mejoras en el tratamiento térmico de las capas superconductoras, tales como ausencia de defectos (grietas y plegamientos) y posibilidad de trabajar a distintas temperaturas finales de crecimiento (desde 720 hasta 810°C). Ello permite además controlar las tensiones en la capa final y en consecuencia modular sus propiedades. El uso de la
10 solución modificada en la presente invención permite además la obtención de capas superconductoras extremadamente planas con escalones del orden de la celda unidad de YBCO.

Estado de la técnica anterior

- 15 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
20 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 epitaxiales (CSE o “coated conductors”).

- Durante los últimos años se han desarrollado diversas metodologías de obtención de los CSE basándose en diversas
25 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 plantilla 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
30 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
35 multicapa que actúan como tampón a la difusión atómica y la oxidación de la capa superconductora REBCO 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.

- 40 La demostración de la posibilidad de utilizar precursores de trifluoroacetatos (TFA) para crecer el superconductor de YBCO 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 prepared from metal trifluoroacetate precursors” Appl. Phys. Lett. 52, 1988, 2077; P. C. McIntyre, M. J. Cima, and
45 M. F. Ng, “Metalorganic deposition of high-J Ba YCu O thin films from trifluoroacetate precursors onto (100) SrTiO” J. Appl. Phys. 68, 1990, 4183). Estos precursores tienen BaF₂, Y₂O₃ y CuO como productos finales después de la descomposición de los precursores metalorgánicos, proceso llamado también pirólisis por los expertos en la materia, y evitan, por lo tanto, la formación de BaCO₃, 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
50 que permiten obtener láminas de elevada calidad, a la vez que se reduce el tiempo requerido para el procesamiento de las láminas y se aumenta la estabilidad de la solución de los precursores (X. Obradors, T. Puig, S. Ricart, N. Romà, 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 cintas superconductoras” 2005, patente ES2259919 B1; N. Roma, S. Morlens, S. Ricart, K. Zalamova, J. M. Moreto, A. Pomar, T. Puig and X Obradors, “Acid anhydrides: a
55 simple route to highly puré organometallic solutions for superconducting films” Supercond. Sci. Technol. 2006, 19, 521-527). 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, Romà, J. Gázquez, J. C. González, O. Castaño, J. Gutiérrez, 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
60 YBCO coated conductors” Supercond. Sci. Technol. 2006, 19 S13-S26).

- Existen otras soluciones metalorgánicas que dan lugar a cintas superconductoras con buenas propiedades. Normalmente son soluciones de trifluoroacetatos de itrio, bario y cobre en proporción 1:2:3 en soluciones de concentraciones entre 1,5 y 2 M en metanol como disolvente. En concreto, se puede citar las patentes ES2259919 B1 del mismo grupo
65 al que pertenece la presente invención y la US7326434 de American Superconductor Corporation, el contenido de las cuales se incorpora en la presente solicitud por referencia.

Descripción de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento para la obtención de materiales superconductores a través del uso de una nueva solución de precursores metalorgánicos que comprende sales del Ag(I). El nuevo proceso permite obtener materiales superconductores de mayor calidad fácilmente. Por ejemplo se obtienen mejoras en el tratamiento térmico de las capas superconductoras, tales como ausencia de defectos (grietas y plegamientos) y posibilidad de trabajar a distintas temperaturas finales de crecimiento (desde 720 hasta 810°C). Ello permite además controlar las tensiones en la capa final y en consecuencia modular sus propiedades. El uso de la solución modificada en la presente invención permite además la obtención de capas superconductoras extremadamente planas con escalones del orden de la celda unidad de YBCO. La presente invención también es útil para la preparación de cintas superconductoras.

Por tanto, en un primer aspecto la presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un material superconductor (en adelante procedimiento de la invención), que comprende la deposición de una solución que comprende al menos una sal de una tierra rara o itrio, al menos una sal de un metal alcalinotérreo, al menos una sal de un metal de transición y al menos una sal de Ag(I).

La invención muestra que en la formación de capas de ciertos óxidos mixtos de en la preparación del material superconductor, como los compuestos de YBCO ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$), pueden reducirse o prevenirse la formación de defectos y mejorarse las condiciones del proceso adicionando sales de Ag(I) en las soluciones de los precursores de dichos óxidos. Dichas soluciones precursoras modificadas se pueden usar para formar las capas de óxidos y oxifluoruros intermedios con una alta calidad (ausencia de grietas y plegamientos) y relativamente gruesas (alrededor de 700 nm) en las mismas condiciones previamente usadas, como por ejemplo en la solicitud internacional de patente WO 2006/103303 A1. Mediante este procedimiento se obtiene además una capa intermedia que permite el crecimiento final para formar el óxido superconductor, como por ejemplo de YBCO ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$) en un rango mayor de temperaturas (720-810°C) resultando con buenas prestaciones en corrientes críticas en todo el rango (J_c de 2-4 10^6 A cm^{-2}). Por otra parte se mejora el resultado final en la superficie de las capas aumentando significativamente la planaridad de las mismas con escalones del orden de la celda unidad del óxido mixto formado. Ello permite, por ejemplo, la formación de multicapas de distintas composiciones.

En una realización preferida del procedimiento de la invención, la proporción de sal de Ag(I) está entre un 0,5% y un 25% en peso del total de la solución. Preferiblemente, la proporción de sal de Ag(I) está entre un 1% y un 15% en peso del total de la solución. Más preferiblemente, la proporción de sal de Ag(I) está entre un 1% y un 10% en peso del total de la solución, y aún más preferiblemente está entre un 2.5% y un 10%. Relaciones en peso del 5 al 10% dan los mejores resultados en propiedades finales de las capas.

La idoneidad estriba principalmente en la solubilidad de las sales de plata en el medio. Por ejemplo, las sales de Ag(I) útiles se pueden seleccionar de la lista que comprende trifluoroacetato, nitrato, acetil acetato, benzoato, carboxilatos, acetilacetatos, nitratos, aminas, sulfocianuros, cianuros o sales complejadas con ácidos poliaminocarboxílicos (EDTA, EGTA, DTPA, etc.), poliiminas u otros complejantes al uso; y cualquiera de sus combinaciones. Preferiblemente, la sal de Ag(I) se selecciona de la lista que comprende trifluoroacetato, nitrato, acetilacetato y cualquiera de sus combinaciones. Las sales con mayores productos de solubilidad en el medio deseado son las más adecuadas por cuanto se pueden solubilizar fácilmente y en mayor concentración.

Los materiales con mayor eficacia se obtienen cuando la solución es anhidra, entendiéndose por anhidra un contenido de agua inferior al 1,0%. Contenidos mayores de agua conducen a capas poco homogéneas.

Además, en otra realización preferida, la concentración total de iones metálicos de la solución está entre 0.1 y 4.0 M, preferiblemente está entre 0.5 y 3.0 M, más preferiblemente está entre 1.5 y 2.5 M, y aún más preferiblemente es inferior a 2.0 M. Las concentraciones usadas condicionan el grosor de la capa final de forma que para capas de grosores del orden de 300-400 nm las concentraciones totales de iones metálicos han de ser del orden de 1.5 a 1.7 M.

En otra realización preferida del procedimiento, la concentración de Ag(I) está entre 0.01 y 1 M, preferiblemente está entre 0.1 y 0.2 M.

En otra realización preferida del procedimiento de la invención, 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, 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. Preferiblemente, la solución comprende al menos un disolvente que se selecciona entre metanol, etanol, isopropanol y cualquiera de sus combinaciones, más preferiblemente la solución comprende metanol. El metanol resulta ser el disolvente más adecuado debido a su polaridad (índice de polaridad 6.6), lo que permite la disolución de las cantidades convenientes de las sales metalorgánicas teniendo además un punto de ebullición suficientemente bajo (65°C) para que el secado inicial de la solución depositada sea rápido.

ES 2 355 222 A1

Otra realización preferida de dicho procedimiento comprende al menos un elemento que se selecciona entre Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu y cualquiera de sus combinaciones. Preferiblemente comprende una sal que se selecciona entre sales de Y, Gd, Eu, Dy y cualquiera de sus combinaciones.

En otra realización preferida del procedimiento, la sal de la tierra rara o de itrio se selecciona entre trifluoroacetato, acetato, acetilacetato, naftenatos, trifluoroacetilacetato, etilhexanoato; nitratos, sales complejadas tipo amina, cianuro, sulfocianuro, poliaminocarboxilatos, poliiminas u otros complejantes al uso; y cualquier de sus combinaciones. Preferiblemente se emplea trifluoroacetato. Los trifluoroacetatos son solubles en el disolvente usualmente utilizado (metanol) y además son necesarios en el proceso de pirólisis para la generación del fluoruro de bario.

En otra realización preferida del procedimiento, el metal alcalinotérreo se selecciona entre Ba, Sr, Ca y cualquiera de sus combinaciones. Preferiblemente, el metal alcalinotérreo es Ba.

En otra realización preferida de dicho procedimiento, la sal del metal alcalinotérreo se selecciona entre trifluoroacetato, acetato, acetilacetato, naftenatos, trifluoroacetilacetato, etilhexanoato, nitratos, sales complejadas tipo amina, cianuro, sulfocianuro, poliaminocarboxilatos, poliiminas u otros complejantes al uso; y cualquier de sus combinaciones, preferiblemente trifluoroacetato.

En otra realización preferida del procedimiento, el metal de transición es Cu.

En otra realización preferida del procedimiento, la sal de Cu se selecciona entre trifluoroacetato, acetato, acetilacetato, naftenatos, trifluoroacetilacetato, etilhexanoato; nitratos, sales complejadas tipo amina, cianuro, sulfocianuro, poliaminocarboxilatos, poliiminas u otros complejantes al uso; y cualquiera de sus combinaciones, preferiblemente trifluoroacetato.

Otra realización preferida del procedimiento comprende la descomposición del producto depositado. Preferiblemente, la descomposición tiene lugar entre 100 y 500°C, y más preferiblemente entre 250 y 400°C. Las temperaturas de descomposición usuales de las sales metalorgánicas suelen oscilar entre estos dos valores. Particularmente los trifluoroacetatos de itrio, bario y cobre usados en el procedimiento tienen una temperatura de descomposición combinada, controlada mediante análisis termogravimétrico (medida de pérdida de peso por tratamiento térmico) que comienza a 250°C y acaba a 320°C.

En otra realización preferida del procedimiento, la descomposición se lleva a cabo en atmósfera controlada de oxígeno, nitrógeno o cualquiera de sus combinaciones a una presión de 1 bar, usando un flujo de gas controlado con a una velocidad entre 0.80 y 24 mm/s, a la vez que se realiza un aumento de temperatura desde 250°C hasta una temperatura entre 300 y 350°C, con una rampa de calentamiento entre 30 y 600°C/h, permaneciendo a esta temperatura durante un periodo de tiempo entre 10 y 90 min.

Otra realización preferida del procedimiento comprende el crecimiento cristalino del producto depositado.

En otra realización preferida del procedimiento, el crecimiento cristalino tiene lugar a temperatura entre a 400 y 1000°C, preferiblemente entre 600 y 900°C, y más preferiblemente entre 700 y 820°C.

Una ventaja del proceso de la siguiente invención es la mejora en el resultado de la pirólisis, que es mucho menos dependiente de las condiciones ambientales, dando además capas pirolizadas con pocos defectos, lo que facilitará la multideposición y en consecuencia, la obtención de capas finales más gruesas.

En otra realización preferida del procedimiento, el crecimiento cristalino se lleva a cabo en un horno en atmósfera controlada y comprende: un primer calentamiento que se lleva a cabo en una atmósfera que comprende 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 700 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.

Por ejemplo se ha comprobado que para el crecimiento de la lámina delgada de YBCO el uso de las condiciones previamente descritas (atmósfera de N₂ con 200 ppm de O₂ y rampas de 25°C/min hasta temperaturas del orden de 810°C típicamente), se obtienen capas superconductoras con buenas propiedades y con una elevada planaridad (Figura 2 y 4). Se comprueba también que la utilización del proceso de la presente invención permite ampliar el rango de temperaturas máximas de crecimiento, permitiendo obtener capas con buenas prestaciones a temperaturas mucho más bajas (desde 720°C hasta 810°C, Figura 3) lo que disminuye el problema de su reactividad con las láminas también y el de la degradación de los sustratos metálicos.

En otra realización preferida del procedimiento, el material superconductor tiene una composición AA'₂Cu₃O_{7+x}, donde A es una tierra rara o Y, A' es un metal alcalinotérreo y x está entre -1 y 0.

Preferiblemente, A se selecciona entre Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu y cualquiera de sus combinaciones. Y más preferiblemente, A es Y.

Preferiblemente, A' se selecciona entre Ba, Sr, Ca y cualquiera de sus combinaciones. Y más preferiblemente, A' es Ba.

En otra realización preferida del procedimiento, el material superconductor tiene una fórmula $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

En otra realización preferida del procedimiento, la disolución comprende además al menos una sal que se selecciona entre sales diversas de Zr, Ce, Sn, Ru, La, Mn, Sr, Ca y cualquiera de sus combinaciones. Estas sales forman una fase secundaria distribuida al azar en el seno de la matriz de manera que se modifica profundamente la estructura del superconductor mejorando sus características. Dichas fases pueden ser BaZrO_3 , CeO_2 , BaSnO_3 , BaCeO_3 , SrRuO_3 , $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$, Re_2O_3 , o $\text{Re}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$, donde Re es una tierra rara o Y. Las sales que son capaces de formar esta fase secundaria están descritas en la WO/2008/071829, la cual se incorpora en su totalidad por referencia.

En otra realización preferida del procedimiento, el material que se deposita tiene una composición $(\text{La}_{1-y}\text{Z}_y)_2\text{CuO}_{4-z}$, donde Z es un alcalinotérreo, y es un número entre 0 y 0.2 y z es un número entre 0 y 1.

En otra realización preferida del procedimiento, la solución se deposita sobre un sustrato monocristalino o con textura biaxial. Los sustratos suelen ser óxidos muy diversos (LaAlO_3 , SrTiO_3 , NdTiO_3 , Al_2O_3), siendo esencial que tengan una buena orientación cristalográfica, es decir poca desviación en la orientación de los cristales dentro y fuera del plano de la capa (monocristales o materiales con textura biaxial). Dichos sustratos pueden estar recubiertos previamente por capas barrera tipo óxidos de YSZ (circona estabilizada con itrio), $(\text{Ce}, \text{M})\text{O}_{2-x}$ (M=Tierra Rara), ATiO_3 (A=Ca, Sr, Ba), TR_2O_3 (TR=Tierra Rara), ABiO_3 (A=Ca, Sr, Ba), MgO , Al_2O_3 , TiN (nitruro de titanio) y combinaciones de ellos.

Preferiblemente, dicho sustrato se selecciona entre: una sal u óxido de una tierra rara; una sal u óxido de un metal alcalinotérreo; una sal u óxido de un metal de transición; y cualquiera de sus combinaciones. Más preferiblemente, el sustrato se selecciona de la lista que comprende monocristales de SrTiO_3 , LaAlO_3 , YSZ y cintas metálicas biaxialmente texturadas. Y aún más preferiblemente, dichos sustratos pueden estar recubiertos previamente por capas de YSZ (zircona estabilizada con itrio), $(\text{Ce}, \text{M})\text{O}_{2-x}$ (M=Tierra Rara), ATiO_3 (A=Ca, Sr, Ba), TR_2O_3 (TR=Tierra Rara), ABiO_3 (A=Ca, Sr, Ba), MgO , Al_2O_3 , TiN (nitruro de titanio) y cualquiera de sus combinaciones. Los sustratos pueden ser de una sola capa o de multicapas.

En una realización particular de la presente invención las soluciones precursoras se utilizan para la obtención de capas superconductoras de YBCO. Esta solución se deposita sobre monocristal de LaAlO_3 o sobre cinta metálica protegida por algún tipo de capa tampón. Los tratamientos térmicos a los que se someten consisten en una calcinación hasta 350°C en un tiempo reducido, como por ejemplo de 1,5 h, para la obtención de los óxidos y oxifluoruros intermedios. Las capas pirolizadas así obtenidas poseen la característica de estar exentas de grietas y presentar mucha menor cantidad de plegamientos que las conseguidas utilizando la solución no modificada debido a la menor sensibilidad de la presente solución a las condiciones ambientales. Por otra parte, la imagen de SEM permite ver que presentan una menor porosidad en la estructura (Figura 2). La presencia del segundo metal de transición (Ag) en la solución compitiendo con el cobre podría disminuir la coordinación cruzada de éste con moléculas de oxígeno o flúor y en consecuencia, disminuir la presencia de defectos que en algunos casos se han atribuido a una excesiva coordinación cruzada del cobre.

En otra realización de la presente invención respecto a la preparación de la solución anhidra de trifluoroacetatos de itrio, bario y cobre preparados según el procedimiento descrito en la invención de solicitud internacional de patente WO 2006/103303 A1, se introduce la modificación consistente en la adición en cantidades variables como se describen en las realizaciones preferentes ya citadas (desde el 2.5% hasta el 20% en peso) de sales de plata (trifluoroacetatos, nitratos, acetilacetatos, etc.) preferiblemente solubles en el medio. Con ello se consiguen soluciones homogéneas de sales metalorgánicas consistentes en sales de una tierra rara, un metal alcalinotérreo y al menos dos metales de transición con una concentración global expresada como suma de metales de hasta 2 M.

Por tanto, en un segundo aspecto la presente invención se refiere al material superconductor que se obtiene por el procedimiento de la invención (en adelante material de la invención).

Además, en un tercer aspecto la presente invención se refiere a conductores superconductores epitaxiales multicapa y a obleas cerámicas recubiertas con capas superconductoras que comprende el material de la invención.

En un cuarto aspecto la presente invención se refiere a la solución (en adelante solución de la invención) 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 y al menos una sal de Ag(I).

En un quinto aspecto la presente invención se refiere al uso de la solución de la invención para la obtención de un material superconductor.

Y en un último aspecto la presente invención se refiere al material superconductor de fórmula $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, que posee una rugosidad de entre 0,5 y 3,0 nm rms. Dicha rugosidad se obtiene por la obtención de la topografía de la capa por microscopía de fuerzas atómicas en una superficie cuadrada no inferior a 5 micras de lado y calculando la desviación promediada de las alturas en dicha superficie respecto a un valor medio por el método de los mínimos cuadrados.

Preferiblemente, dicho material superconductor posee una densidad de corriente crítica superior a 1 MA/cm² y más preferiblemente, entre 1 y 4 MA/cm² a 77 K y autocampo). Dicha densidad de corriente crítica se obtiene a partir de las curvas de magnetización respecto al campo magnético a una temperatura de 77 K y aplicando modelos de penetración del campo magnético en la muestra superconductora conocidos por los expertos en la materia, como por ejemplo el modelo de Bean.

Las láminas de material superconductor con altas prestaciones proporcionadas por la presente invención son de especial relevancia por ejemplo en los siguientes sectores:

- Sector químico: precursores químicos metalorgánicos complejos solubles.

- Sector cerámico-metalúrgico: deposición y crecimiento de recubrimientos cerámicos sobre sustratos metálicos o cerámicos.

- Sector energético, electromecánico y de transporte: mejora de la eficiencia del sistema 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.

- Sector biomedicina y farmacéutico: nuevos equipos, más potentes y capaces de funcionar a temperaturas mayores, de diagnóstico por resonancia magnética, 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.

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.- Imágenes de microscopía óptica de las capas después de pirólisis a partir de la solución modificada a) sobre monocristal de LaAlO₃; b) sobre cinta metálica texturada.

Fig. 2.- Imagen de SEM de una capa de YBCO crecida a partir de la solución modificada en la que se puede apreciar una disminución considerable de la porosidad y una elevada planaridad en la superficie.

Fig. 3. Comparación de las densidades de corriente a distintas temperaturas entre la solución sin modificar y la modificada según la presente invención.

Fig. 4.- Medida de AFM que muestra la elevada planaridad de una capa de YBCO crecida a partir de la solución modificada. Se aprecia en el perfil de la derecha que se consiguen escalones correspondientes a la celda unidad de YBCO.

Ejemplos

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la especificidad y efectividad de las cintas superconductoras formadas a partir de soluciones metalorgánicas que contienen dos metales de transición.

Ejemplo 1

Se preparó una solución de 50 ml de trifluoroacetatos de Y, Ba y Cu con una concentración total de metales de 1.5 M (relación Y:Ba:Cu de 1:2:3). Para ello se pesaron 8.334 g (0.0125 mol) de YBa₂Cu₃O₇ 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 mol) (adición lenta para evitar sobrecalentamientos) y 5 ml de ácido trifluoroacético. La mezcla se calentó a 50°C durante 72 h 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 h) 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 la técnica de spin coating en un sustrato monocristalino cuadrado 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 coloca 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 min. 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 capa 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 790-815°C. Dicha temperatura se mantuvo durante 180 min (los últimos 30 min 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. Se subió a 450°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 min. A continuación se realizó una rampa a 300°C/h hasta temperatura ambiente. La capa resultante es de aproximadamente 300 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 ($J_c = 3.5 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$). 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 $J_c = 0.45 \cdot 10^6 \text{ A/cm}^2$ a 65 K y $H = 1 \text{ T}$.

Ejemplo 2

En un vial con tapón tipo septum se pesaron 27.6 mg de Ag (TFA) ($12.5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$) y sobre ellos se adicionaron 10 ml de la solución metanólica de YBCO preparada como en el Ejemplo 1, 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.

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 sal de plata.

A partir de esta solución trifluoroacetatos de Y, Ba y Cu, que contenían un 5% de sal de Ag, se realizó su depósito en un sustrato de LaAlO_3 en las mismas condiciones que las indicadas en el Ejemplo 1. La muestra depositada se descompuso siguiendo un proceso de pirólisis como el descrito en el Ejemplo 1. La muestra así pirolizada se caracterizó por microscopía óptica para comprobar que es homogénea y libre de grietas y rugosidades (Figura 1).

A partir de la muestra pirolizada se realizó el tratamiento térmico descrito en el Ejemplo 1 pero dentro de un rango de temperaturas mayor, entre 700 y 810°C para conseguir la formación de la fase de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. La capa resultante es de 300 nm de espesor. La muestra se caracterizó por microscopía electrónica de barrido (Figura 2) y por difracción de rayos X.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la obtención de un material superconductor, que comprende la deposición de una solución que comprende al menos una sal de una tierra rara o itrio, al menos una sal de un metal alcalinotérreo, al menos una sal de un metal de transición y al menos una sal de Ag(I).
2. El procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado** porque la proporción de sal de Ag(I) está entre un 0.5% y un 25% en peso del total de la solución.
3. El procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado** porque la proporción de sal de Ag(I) está entre un 1% y un 15% en peso del total de la solución.
4. El procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado** porque la proporción de sal de Ag(I) está entre un 1% y un 10% en peso del total de la solución.
5. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la sal de Ag(I) se selecciona de la lista que comprende trifluoroacetato, nitrato, acetil acetato, benzoato, carboxilatos, acetilacetatos, nitratos, aminas, sulfocianuros, cianuros o sales complejadas con ácidos poliaminocarboxílicos, poliiminas u otros complejantes al uso; y cualquiera de sus combinaciones.
6. El procedimiento según la reivindicación anterior, donde la sal de Ag(I) se selecciona de la lista que comprende trifluoroacetato, nitrato, acetil acetato y cualquiera de sus combinaciones.
7. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el contenido de agua de la solución es inferior al 1.0%.
8. El procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado** porque la concentración total de iones metálicos de la solución está entre 0.1 y 4.0 M.
9. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la concentración de Ag(I) está entre 0.01 y 1 M.
10. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque 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, 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, tetrahydrofurano, tolueno, trietilamina, o-xileno, m-xileno, p-xileno y cualquiera de sus combinaciones.
11. El procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado** porque la solución comprende al menos un disolvente que se selecciona entre metanol, etanol, isopropanol y cualquiera de sus combinaciones.
12. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque comprende al menos un elemento que se selecciona entre Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu y cualquiera de sus combinaciones.
13. El procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado** porque comprende una sal que se selecciona entre sales de Y, Gd, Eu, Dy y cualquiera de sus combinaciones.
14. El procedimiento según cualquiera de las dos reivindicaciones anteriores, donde la sal de la tierra rara o de itrio se selecciona entre trifluoroacetato, acetato, acetil acetato, naftenatos, trifluoroacetilacetato, etilhexanoato; nitratos, sales complejadas tipo amina, cianuro, sulfocianuro, poliaminocarboxilatos, poliiminas u otros complejantes al uso; y cualquier de sus combinaciones.
15. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el metal alcalinotérreo se selecciona entre Ba, Sr, Ca y cualquiera de sus combinaciones.
16. El procedimiento según la reivindicación anterior, donde el metal alcalinotérreo es Ba.
17. El procedimiento según cualquiera de las dos reivindicaciones anteriores, donde la sal del metal alcalinotérreo se selecciona entre trifluoroacetato, acetato, acetil acetato, naftenatos, trifluoroacetilacetato, etilhexanoato; nitratos, sales complejadas tipo amina, cianuro, sulfocianuro, poliaminocarboxilatos, poliiminas u otros complejantes al uso; y cualquier de sus combinaciones.
18. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el metal de transición es Cu.

ES 2 355 222 A1

19. El procedimiento según la reivindicación anterior, donde la sal de Cu se selecciona entre trifluoroacetato, acetato, acetilacetato, naftenatos, trifluoroacetilacetato, etilhexanoato; nitratos, sales complejadas tipo amina, cianuro, sulfocianuro, poliaminocarboxilatos, poliiminas u otros complejantes al uso; y cualquiera de sus combinaciones.

20. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque comprende la descomposición del producto depositado.

21. El procedimiento según la reivindicación anterior, donde la descomposición tiene lugar entre 100 y 500°C.

22. El procedimiento según cualquiera de las dos reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la descomposición se lleva a cabo en atmósfera controlada de oxígeno, nitrógeno o cualquiera de sus combinaciones a una presión de 1 bar, usando un flujo de gas controlado con una velocidad entre 0.80 y 24 mm/s, a la vez que se realiza un aumento de temperatura desde 250°C hasta una temperatura entre 300 y 350°C, con una rampa de calentamiento entre 30 y 600°C/h, permaneciendo a esta temperatura durante un periodo de tiempo entre 10 y 90 min.

23. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque comprende el crecimiento cristalino del producto depositado.

24. El procedimiento según la reivindicación anterior, donde el crecimiento cristalino tiene lugar a temperatura entre 400 y 1000°C.

25. El procedimiento según cualquiera de las dos reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el crecimiento cristalino se lleva a cabo en un horno en atmósfera controlada y comprende: un primer calentamiento que se lleva a cabo en una atmósfera que comprende 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 700 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.

26. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el material superconductor tiene una composición $AA'A'_2Cu_3O_{7+x}$, donde A es una tierra rara o Y, A' es un alcalinotérreo y x está entre -1 y 0.

27. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque A se selecciona entre Y, La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Lu y cualquiera de sus combinaciones.

28. El procedimiento según la reivindicación anterior, donde A es Y.

29. El procedimiento según cualquiera de las tres reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque A' se selecciona entre Ba, Sr, Ca y cualquiera de sus combinaciones.

30. El procedimiento según la reivindicación anterior, donde A' es Ba.

31. El procedimiento según cualquiera de las cinco reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque el material superconductor tiene una fórmula $YBa_2Cu_3O_7$.

32. El procedimiento según cualquiera de las seis reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la disolución comprende una sal que se selecciona entre sales diversas de Zr, Ce, Sn, Ru, La, Mn, Sr, Ca y cualquiera de sus combinaciones.

33. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, **caracterizado** porque el material que se deposita tiene una composición $(La_{1-y}Zr_y)_2CuO_{4-z}$, donde Z es un alcalinotérreo, y es un número entre 0 y 0.2 y z es un número entre 0 y 1.

34. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la solución se deposita sobre un sustrato monocristalino o con textura biaxial.

35. El procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado** porque el sustrato se selecciona entre: una sal u óxido de una tierra rara; una sal u óxido de un alcalinotérreo; una sal u óxido de un metal de transición; y cualquiera de sus combinaciones.

36. El procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado** porque el sustrato se selecciona de la lista que comprende monocristales de $SrTiO_3$, $LaAlO_3$, YSZ y cintas metálicas biaxialmente texturadas.

37. Un material superconductor obtenible como se describe en cualquiera de las reivindicaciones anteriores.

38. Un producto en multicapa que comprende el material de la reivindicación anterior.

ES 2 355 222 A1

39. Una solución que comprende al menos una sal de una tierra rara o de itrio, al menos sal de un metal alcalino-térreo, al menos una sal de un metal de transición y al menos una sal de Ag(I).

5 40. Uso de la solución según cualquiera de las reivindicaciones anteriores para la obtención de un material superconductor.

41. Un material superconductor de fórmula $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$, **caracterizado** por poseer una rugosidad de entre 0.5 y 3.0 nm rms.

10 42. El material superconductor según la reivindicación anterior **caracterizado** por poseer una densidad de corriente crítica superior a 1 MA/cm².

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

FIG. 1

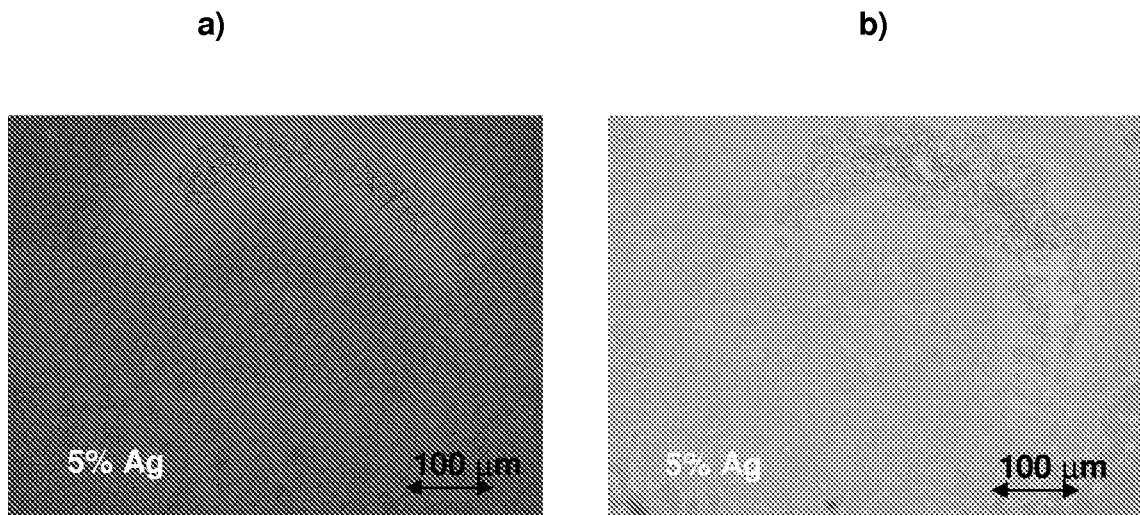


FIG. 2

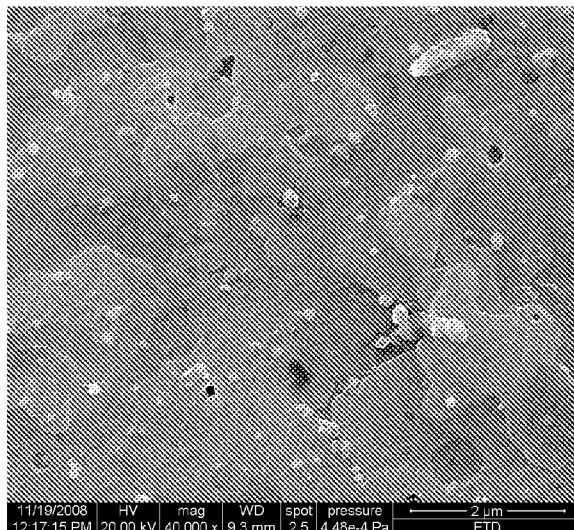


FIG. 3

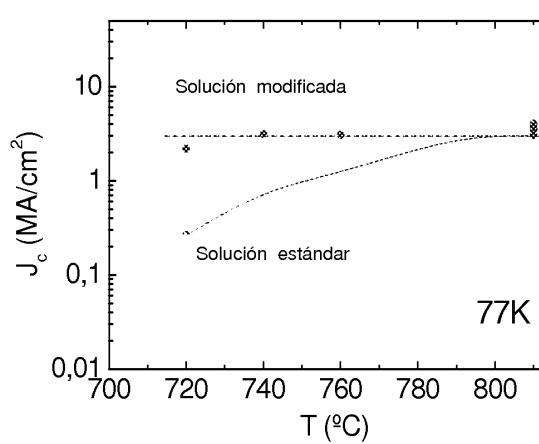
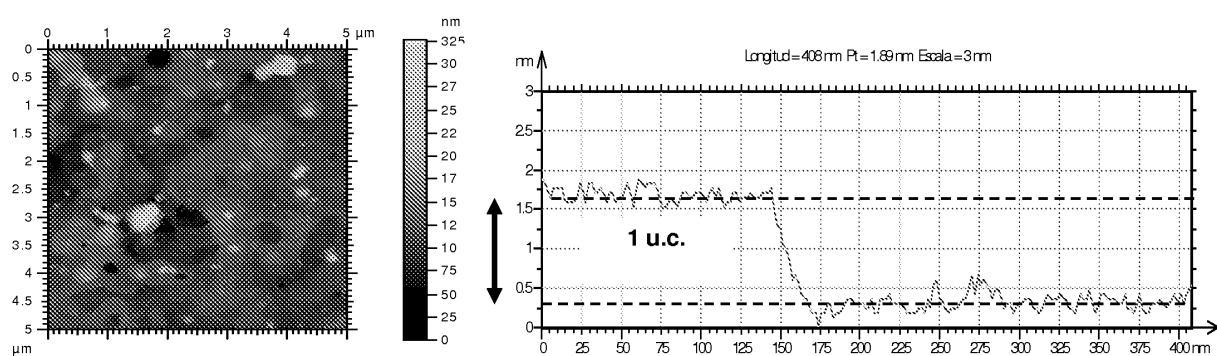


FIG. 4





OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 200930679

②② Fecha de presentación de la solicitud: 11.09.2009

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 2005081710 A2 (AMERICAN SUPERCONDUCTORCORP et al.) 09.09.2005, todo el documento.	1-25,34-40
X	US 2006094603 A1 (LI XIAOPING et al.) 04.05.2006, párrafos [0010],[0016],[0017],[0021].	1
X	CARIM, A.H., et al., NanocrystallineYBa ₂ Cu ₃ O _{7-delta} /Ag composite particles produced by aerosol decomposition, Materials Letters, 1989, Vol.8, pps. 335-339, apartados "1.Introduction" y "2.Experimental procedure".	1
X	TIERNAN, W.M., et al., Transport properties of Ag-YBa ₂ Cu ₃ O _{7-x} , Physica C, 1990, Vol. 168, págs.189-194, páginas 189 y 190.	1

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
17.01.2011

Examinador
M. García Poza

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C01B13/32 (01.01.2006)**C01G1/00** (01.01.2006)**C30B29/22** (01.01.2006)**H01L39/24** (01.01.2006)

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

C01B, C01G, C30B, H01L

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

INVENES, EPODOC, WPI, CAPLUS, XPESP

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 17.01.2011

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 2-4,26-33,41,42	SI
	Reivindicaciones 1,5-25,34-40	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 26-33,41,42	SI
	Reivindicaciones 1-25, 34-40	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 2005081710 A2 (AMERICAN SUPERCONDUCTORCORP et al.)	09.09.2005
D02	US 2006094603 A1 (LI XIAOPING et al.)	04.05.2006
D03	CARIM, A.H., et al., Nanocrystalline $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\text{delta}}$ /Ag composite particles produced by aerosol decomposition, Materials Letters, 1989, Vol.8, págs.335-339.	
D04	TIERNAN, W.M., et al., Transport properties of $\text{Ag-YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, Physica C, 1990, Vol. 168, págs.189-194.	

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un procedimiento para la obtención de un material superconductor a partir de una solución precursora.

- Novedad (Art. 6.1 LP):

En el estado de la técnica, constituido por los elementos D01 a D04 tomados de forma independiente, se divulgan las características técnicas de la invención recogidas en la reivindicación 1, esto es, un procedimiento para la obtención de un material superconductor que comprende la deposición de una solución que comprende al menos una sal de tierra rara o itrio, al menos una sal de un material alcalinotérreo, al menos una sal de un metal de transición y al menos una sal de Ag(I) (véanse documento D01, página 7, línea 31-página 9, línea 26; reivindicaciones 1, 21, 46; documento D02, párrafos [0010], [0016], [0017], [0021], documento D03, apartados "1.Introduction" y "2.Experimental procedure", y documento D04, páginas 189 y 190). Por lo tanto, el objeto de la invención recogido en dicha reivindicación carece de novedad.

Con respecto a las reivindicaciones dependientes, el documento D01 (ejemplo 6) divulga, una solución precursora del material superconductor YBCO, preparada disolviendo 0,83 gramos de trifluoroacetato de itrio, 1,60 gramos de trifluoroacetato de bario, 1,28 gramos de propionato cúprico y 0,02 gramos de trifluoroacetato de plata en 4,85 ml de metanol y 0,15 ml de ácido propílico. A la vista de la información divulgada en este documento el objeto de la invención según se recoge en las reivindicaciones 5 a 19 carece de novedad.

En el documento D01 (páginas 12 a 19; ejemplos 1 y 6; reivindicaciones 6, 7, 10-38) también se divulga que la solución precursora anteriormente mencionada se deposita sobre un sustrato con textura biaxial que es una combinación de óxido de tierra rara, con una sal de tierra rara. Una vez depositado el producto este se descompone a una temperatura de 400°C. Una vez que el depósito se ha descompuesto se calienta hasta 785°C para obtener el superconductor cristalino. Ambas etapas de calentamiento se realizan en atmósferas controladas y utilizando rampas de calentamiento adecuadas. Por tanto, a la vista de dicha información, el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 20 a 25 y 34 a 40 carece de novedad.

- Actividad inventiva (Art. 8.1 LP):

La diferencia entre el procedimiento divulgado en el documento D01 y el recogido en las reivindicaciones 2 a 4 está en la concentración de la sal de plata. Si bien en este documento no se divulga explícitamente las mismas concentraciones, se consigue mediante idéntico procedimiento una lámina superconductora con una baja rugosidad. Si bien es posible reconocer novedad al objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 2 a 4, no es posible reconocer actividad inventiva, ya que no es posible apreciar un efecto técnico distinto al divulgado.

Por último, no se ha encontrado en la técnica un procedimiento para la preparación de un material semiconductor de fórmula $\text{AA}'_2\text{Cu}_3\text{O}_{7+x}$, siendo A una tierra rara, A' un alcalinotérreo, y x estando entre -1 y 10, en el que la solución precursora comprenda al menos una sal de tierra rara o itrio, al menos una sal de un material alcalinotérreo, al menos una sal de un metal de transición y al menos una sal de Ag(I) . Por lo tanto, a la vista del estado de la técnica, el objeto de la invención tal y como se recoge en las reivindicaciones 26 a 33 y 41 y 42 presenta novedad y actividad inventiva (Arts. 6.1 y 8.1 LP).