

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 645 222**

51 Int. Cl.:

H01L 39/24 (2006.01)

C23C 18/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.01.2009 PCT/EP2009/000214**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.07.2009 WO09090062**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.01.2009 E 09701760 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.07.2017 EP 2247771**

54 Título: **Procedimiento de química húmeda para la preparación de un superconductor a alta temperatura**

30 Prioridad:

17.01.2008 DE 102008004818

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

04.12.2017

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**VAN DRIESSCHE, ISABEL;
VERMEIR, PIETER;
HOSTE, SERGE y
BÄCKER, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 645 222 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de química húmeda para la preparación de un superconductor a alta temperatura

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación mediante química húmeda de un superconductor a alta temperatura (SCAT), que ha sido texturizado, sobre un soporte, de preferencia con forma de tira. Para esto primero se prepara una solución precursora de SCAT disolviendo sales de TR, Ba y Cu. TR significa un símbolo de un elemento de tierras raras, por ejemplo Y (= itrio). La solución precursora de SCAT se aplica a continuación sobre un soporte preferentemente texturizado y preferentemente se seca al menos en su superficie. Durante el secado surge una capa amorfa que se compone de las sales. Durante el tratamiento térmico subsiguiente, las sales se transforman en un superconductor de cuprato texturizado.

10 SCAT texturizados sobre un soporte también se denominan SCAT de capa delgada y se distinguen de los SCAT habituales de filamentos múltiples, preparados según el procedimiento "Powder in Tube" y también de los SCAT preparados mediante prensado y sinterización subsiguiente de polvo de SCAT, principalmente porque el área de corte transversal superconductora de los SCAT de capa delgada es ostensiblemente más pequeña. Por esta razón, para los SCAT de capa delgada es esencial que la capa de SCAT sobre el soporte tenga una densidad de corriente crítica tan alta como sea posible. La densidad de corriente crítica depende de manera muy esencial de que el SCAT sobre el soporte, es decir la capa de SCAT, no presente en lo posible dislocaciones o similares y que tenga, por lo tanto, una textura tan uniforme como sea posible; es decir, que sea texturizado. La textura de una capa de SCAT puede determinarse, por ejemplo, mediante difracción de rayos X.

20 En la preparación mediante química húmeda de SCAT de capa delgada, la capa de SCAT tiene que depositarse de la manera más texturizada posible sobre el soporte. Esto se ve influenciado, entre otras cosas, por la composición de la solución precursora. Por lo tanto, en la preparación de la solución precursora de SCAT, además de al menos una sal orgánica y/o un disolvente orgánico y/o un formador orgánico de complejos, por lo regular se usa ácido trifluoroacético (TFA). Si a la solución precursora de SCAT no se adiciona ácido trifluoroacético (TFA), durante el tratamiento térmico posterior se genera carbonato de bario. El carbonato de bario es muy estable químicamente. Por lo tanto, el barrio enlazado como carbonato ya no se encuentra disponible para la formación del superconductor de $REBa_2Cu_3O_x$ y obstruye el transporte de corriente en los límites del grano. Sin embargo, si para las sales se usan solventes con ácido trifluoroacético, en lugar de carbonato de bario se genera fluoruro de bario el cual reacciona durante el tratamiento térmico con vapor de agua para generar óxido de bario y ácido fluorhídrico. El problema en este caso es que el vapor de agua se difundirá primero en la capa precursora de SCAT y el ácido fluorhídrico tiene que difundirse fuera de la capa. Por esto solamente pueden hacerse crecer capas comparativamente delgadas. Además, se generan poros en la capa de SCAT por la difusión. Otra desventaja al usar TFA es que el ácido fluorhídrico obtenido es muy venenoso y también muy cáustico al diluirse.

30 Según la publicación DE 10 2004 041 053 B4, la problemática del ácido fluorhídrico puede reducirse mediante un recubrimiento múltiple en el cual sobre el soporte primero se aplica una capa superior que contiene flúor, es decir una solución precursora a base de TFA. El flúor contenido en la capa superior es suficiente de modo tal que no surgirán cantidades relevantes de carbonato de bario en la capa inferior libre de flúor durante el tratamiento térmico.

Si bien se conocen procedimientos para la preparación de polvo de SCAT en los cuales no se usa TFA, por ejemplo por el artículo de Grader et al. (Physica C 290 (1997), 70-88), no es posible depositar una capa de SCAT texturizada sobre un soporte con ninguno de estos procedimientos "libres de TFA".

40 El objetivo fundamental de la invención es proporcionar un procedimiento para la preparación mediante química húmeda de un SCAT texturizado sobre un soporte sin usar disolventes que contengan flúor.

Este objetivo se logra gracias a un procedimiento según la reivindicación 1. Durante el tratamiento térmico de la capa precursora primero se descomponen los aniones de las sales. En esto se originan el carbonato de bario, el óxido de cobre y un óxido de las tierras raras usadas, por ejemplo óxido de itrio (Y_2O_3). A continuación, el precursor se calienta a una temperatura T_s en un intervalo en el cual la capa precursora se funde al menos parcialmente y la cual se encuentra por debajo de la temperatura a la cual se genera RE_2BaCuO_x (por ejemplo Y_2BaCuO_5) que no es superconductor. Es decir que en una reacción binaria de carbonato de bario y óxido de cobre se genera una masa al menos parcialmente fundida. Preferentemente se selecciona la temperatura T_s de manera tal que se obtenga una masa fundida completamente de carbonato de bario/óxido de cobre. La temperatura T_s depende de la atmósfera en el horno usado, principalmente de su contenido de oxígeno, del metal de tierras raras que se haya usado y de la estequiometría de los metales en la masa fundida. Si en el horno se encuentra, por ejemplo, una atmósfera de nitrógeno, como metal de tierras raras se utiliza itrio ($RE=Y$) y si la proporción de Y:Ba:Cu es 1:2:3, entonces T_s es preferentemente de aproximadamente 780 °C (masa parcialmente fundida a partir de aproximadamente 620 °C, formación de Y_2BaCuO_x desde aproximadamente 825 °C, lo que corresponde a aproximadamente 620 °C $\leq T_s \leq$ 825 °C). Si en el horno se encuentra, por ejemplo, aire (con $RE=Y$, Y:Ba:Cu como 1:2:3), entonces T_s es preferentemente de alrededor de 900 °C (posiblemente de alrededor de 780 °C $\leq T_s \leq$ 915 °C). Si en el horno se encuentra, por ejemplo, oxígeno puro (con $RE=Y$, Y:Ba:Cu tal como 1:2:3), entonces T_s es preferentemente de alrededor de 926 °C (posiblemente de alrededor de 810 °C $\leq T_s \leq$ 938 °C).

Al usar neodimio como metal de tierras raras, es decir RE=Nd, las temperaturas tienen que seleccionarse un poco más altas.

5 Gracias a la selección descrita de temperaturas, durante la preparación de la solución precursora de SCAT puede prescindirse de TFA y de otros aditivos que contengan flúor, es decir que la solución precursora de SCAT puede estar libre de TFA, porque el BaCO₃ en la masa fundida en presencia de CuO es inestable y se descompone en óxido de bario (BaO) y dióxido de carbono (CO₂). Esto es sorprendente porque hasta ahora los expertos habían supuesto que BaCO₃ se descomponía solamente a 1450 °C (cf. Handbook of Chemistry and Physics, 60. Ed., Chemical Rubber Company, 1980).

10 El CO₂ originado por la descomposición del BaCO₃ se escapa y el BaO remanente reacciona con el CuO y/o el óxido de tierras raras (por ejemplo Y₂O₃) para obtener REBa₂Cu₃O_x (por ejemplo YBa₂Cu₃O_x, también denominado YBCO). El REBa₂Cu₃O_x (por ejemplo YBCO) se cristaliza sobre el soporte, en cuyo caso se efectúa una transferencia de textura desde la capa (de regulador de pH) superior del soporte a la capa de REBa₂Cu₃O_x.

Como disolvente para la preparación de la solución precursora de SCAT preferentemente se usa agua. El agua puede acidificarse con ácido acético.

15 A la solución precursora de SCAT puede adicionarse preferiblemente trietanolamina (TEA) y/o tetraacetato de etilendiamina (EDTA). Al secar la solución precursora de SCAT, TEA y EDTA como formadores de complejos estabilizan los iones en la solución precursora de SCAT.

20 Como sales en la preparación de la solución precursora de SCAT pueden usarse principalmente nitratos, tartratos, citratos y/o preferiblemente acetatos. Estos pueden manejarse fácilmente y los aniones de estas sales pueden descomponerse mediante aplicación de calor.

En la preparación de la solución precursora de SCAT, las sales han de dosificarse preferentemente de manera tal que RE:Ba:Cu sea de 1:1,5-2,5:2,5-4, preferiblemente de 1:1,5-2:3-3,5.

25 A la solución precursora de SCAT se adicionan nanopartículas de óxido, estas forman en el SCAT posterior los llamados centros de pinning para mangueras de flujo magnético. De esta manera pueden incrementarse las densidades críticas de corriente. El mismo efecto puede lograrse adicionando otras sales de metal.

La solución precursora tiene preferentemente un valor de pH entre 3 y 9, principalmente de alrededor de pH = 6,75.

Después de que la solución precursora de SCAT haya sido aplicada sobre el soporte, su viscosidad se ajusta preferentemente a alrededor de 1mPas hasta alrededor de 30mPas, de modo particularmente preferido a alrededor de 10mPas.

30 En el tratamiento térmico, la temperatura a la cual el óxido de bario y el óxido de cobre forman una masa fundida pero no se origina RE₂BaCuO_x, se mantiene de preferencia durante al menos 25 minutos. A continuación, el SCAT puede enfriarse a una temperatura T_a entre aproximadamente 380 °C y aproximadamente 550 °C, preferentemente de alrededor de 400 °C. Esta temperatura se mantiene aproximadamente constante de preferencia al menos 20 minutos.

35 Mientras que el precursor de SCAT reacciona a la temperatura T_s para obtener REBa₂Cu₃O_x, la atmósfera en el horno usado tiene de preferencia un contenido de oxígeno de menos de 20 %, de modo particularmente preferido de menos de 5 %. De preferencia, el SCAT se somete a una carga con oxígeno de una atmósfera de al menos 50 %, de preferencia 100 % de oxígeno solamente cuando se enfría, por ejemplo si el horno se enfría a la temperatura T_a.

40 Como soporte habitualmente se usa una tira metálica con al menos una capa cerámica de regulador de pH, por ejemplo de zirconato de lantano, óxido de cerio o titanato de estroncio, o también un soporte cerámico puro, por ejemplo de titanato de estroncio o aluminato de lantano. Se prefiere el soporte texturizado, es decir que tiene una superficie texturizada sobre la cual se ha depositado el SCAT, en cuyo caso se efectúa una transferencia de textura desde el soporte al SCAT.

45 Obviamente pueden aplicarse varias capas del precursor de SCAT sobre el soporte y luego tratarse con calor. Igualmente sobre una capa de SCAT también puede aplicarse otra capa de SCAT.

Por medio de los siguientes ejemplos y de la única figura se explica nuevamente la invención:

Ejemplo 1:

50 Cocinando en reflujo fueron disueltos los acetatos de Y, Ba y Cu (Y:Ba:Cu de 1:2:3) en agua mezclada con ácido acético. A la solución precursora de SCAT preparada de esta manera fue adicionada trietanolamina (TEA) en calidad de formador de complejos. La proporción de la suma de los metales (Y, Ba, Cu) a TEA fue de 1:2,5. Adicionando amoníaco (alrededor de 25 % en peso) fue ajustado el valor de pH a alrededor de 6,75. La solución precursora de SCAT era clara y azul. Esta fue evaporada a aproximadamente 60 °C a una viscosidad de alrededor de 9 mPas y a continuación fue aplicada sobre un soporte limpiado y desengrasado hecho de SrTiO₃ pulido (100) sumergiendo el

soporte en la solución precursora de SCAT (velocidad de extracción aproximada de 50 mm/min). El soporte con la solución precursora de SCAT fue secada durante aproximadamente 1 hora a 60 °C. Después, la solución precursora de SCAT se hizo parecida a un gel. El tratamiento térmico subsiguiente se efectuó en un horno. El horno con las muestras del precursor de SCAT fue calentado con una velocidad de 10 °C/minuto desde temperatura ambiente hasta $T_s = 815$ °C (posiblemente de 800 °C - 835 °C). En el horno había una atmósfera de N_2 con una fracción de O_2 de aproximadamente 200 ppm. Después de alrededor de 150 minutos, la temperatura del horno se ajustó a aproximadamente 525 °C y la atmósfera del horno se cambió por O_2 . El horno fue enfriado a aproximadamente 400 °C y esta temperatura fue mantenida por alrededor de 30 minutos. Después de alrededor de 5 horas, el horno se apagó y después de enfriarse a temperatura ambiente se tomaron las muestras de SCAT. La caracterización de las muestras dio como resultado $T_c = 92$ K con $\Delta T_c = 5$ K y $J_c = 1,87$ MA/cm².

Ejemplo 2:

Una solución precursora de SCAT fue preparada según el ejemplo 1, se aplicó sobre un soporte y se secó. El tratamiento subsiguiente con calor también se efectuó de manera análoga, aunque en el horno con las muestras del precursor de SCAT había una atmósfera de N_2 con una fracción de O_2 de 1000 ppm. El horno fue calentado con una velocidad de 10 °C/minuto desde la temperatura ambiente hasta $T_s = 838$ °C (posiblemente alrededor de 810 °C - alrededor de 890 °C). Aproximadamente 150 minutos después de alcanzar T_s la temperatura del horno se disminuyó a aproximadamente 525 °C y la atmósfera del horno fue intercambiada por O_2 . El horno se enfrió a aproximadamente 400 °C y esta temperatura se mantuvo durante alrededor de 5 horas. Después se apagó el horno y después de enfriarse a temperatura ambiente se tomaron las muestras de SCAT. La caracterización de las muestras dio como resultado $T_c = 92$ K con $\Delta T_c = 2$ K y $J_c = 1,28$ MA/cm².

Ejemplo 3:

Cocinando en reflujo (1h, 90 °C) se disolvieron los acetatos de Y, Ba y Cu (Y:Ba:Cu de 1:2:3) en agua con 15 % en volumen de ácido acético. A continuación, adicionando amoníaco de aproximadamente 25 % en peso fue ajustado a 6 el valor del pH de la solución de SCAT. Como formador de complejos metálicos fue adicionada TEA, en cuyo caso la proporción de la suma de los iones metálicos (Y, Ba, Cu) a TEA fue de 1:0,5. La solución precursora de SCAT era clara, azul y tenía un pH de 6,2. A continuación fue aplicada sobre un soporte desengrasado hecho de $SrTiO_3$ pulido (100) sumergiendo el soporte en la solución precursora de SCAT (velocidad de salida alrededor de 50 mm/minuto). La solución precursora de SCAT sobre el soporte fue secada durante aproximadamente 1 hora a 60 °C. El subsiguiente tratamiento con calor se efectuó en un horno con una atmósfera de N_2 y 200 ppm de O_2 . El horno fue calentado con la muestra a aproximadamente 10 °C min⁻¹ hasta 815 °C. La temperatura final fue mantenida durante alrededor de 150 minutos. A continuación, el horno fue enfriado a una temperatura de 525 °C y la atmósfera fue intercambiada por O_2 . El horno fue enfriado a aproximadamente 400 °C y esta temperatura fue mantenida durante aproximadamente 5 horas. Después el horno fue apagado y después de enfriarse a temperatura ambiente se tomaron las muestras de SCAT. La caracterización de las muestras dio como resultado $T_c = 92$ K con $\Delta T_c = 4$ K y $J_c = 0,89$ MA/cm².

Ejemplo 4:

Una solución precursora de SCAT fue preparada según el ejemplo 3, aunque en lugar de TEA fue adicionado tetraacetato de etilendiamina (EDTA), en cuyo caso la proporción de la suma de los iones metálicos (Y, Ba, Cu) a EDTA fue de 1:0,5. La solución precursora fue aplicada sobre un soporte de $SrTiO_3$ tal como en el ejemplo 3 y fue tratada con calor. La caracterización de las muestras dio como resultado $T_c = 92$ K con $\Delta T_c = 4$ K y $J_c = 1,07$ MA/cm².

Ejemplo 5:

A una solución acuosa de nitrato de Nd, Ba y Cu (Nd:Ba:Cu de 1:2:3) con una concentración total de 0,6M fue adicionado ácido cítrico acuoso diluido (1,8 M) mientras se agitaba al aire. El pH se ajustó a 6 con solución acuosa de amonio para impedir una precipitación de los hidróxidos de metal y una recristalización durante los siguientes pasos. La solución precursora de SCAT fue aplicada sobre un soporte por inmersión de este soporte de $SrTiO_3$ pulido (100) y desengrasado (velocidad de salida alrededor de 170 mm/minuto). La solución precursora de SCAT sobre el soporte fue sometida durante varias horas a 60 °C en un horno libre de polvo hasta que la consistencia de la solución precursora o de la capa de SCAT se hizo similar a un gel. A continuación se efectuó un tratamiento con calor para generar un SCAT. Para esto, el soporte fue calentado en un horno con 1 °C/min primero hasta 500 °C y luego con 5 °C/min hasta 940 °C. El horno había una atmósfera de argón (Ar) con 1 % de O_2 . A continuación, la capa resultante de $NdBa_2Cu_3O_x$ se hizo arder 450 °C durante 5 horas en una atmósfera de O_2 y de esta manera fue cargada con oxígeno. La caracterización de las muestras dio como resultado $T_c = 89$ K con $\Delta T_c = 10$ K y $J_c = 0,3$ MA/cm². Un estudio de la capa de SCAT con un microscopio de fuerza atómica (AFM) dio como resultado un grosor de capa de aproximadamente 1 µm. El calentamiento comparativamente lento primero hasta 500 °C y luego hasta 940 °C fue necesario para que no se formaran fisuras en la capa precursora de SCAT.

Ejemplo 6:

Tal como en el ejemplo 1, fue preparada una solución precursora de SCAT, aplicada, secada y tratada con calor. Sin embargo, la muestra fue calentada hasta 850 °c. En este ensayo no se formó YBCO, sino Y_2BaCuO_5 que no es superconductor, el cual fue identificado con el microscopio de fuerza atómica por medio de su estructura acicular característica.

5

Ejemplo 7:

Tal como en el ejemplo 1, fue preparada una solución precursora de SCAT, aplicada sobre un soporte, secada y tratada con calor. Sin embargo, en el horno había una atmósfera de N_2 con 1000 ppm de O_2 y la muestra fue calentada hasta 880 °c. En este experimento no se formó YBCO, sino Y_2BaCuO_5 que no es superconductor, el cual fue identificado mediante microscopía de fuerza atómica por medio de su estructura acicular característica.

10

Figura 1:

En la única figura se encuentra graficado el contenido de oxígeno de la atmósfera del horno al calentar muestras de una serie de ensayos hasta su temperatura máxima respectiva en el tratamiento con calor frente a la temperatura máxima correspondiente. Cada muestra corresponde a una cruz. Los soportes de las muestras fueron recubiertos según el ejemplo 1 con una solución precursora de SCAT. Después del secado de la solución precursora de SCAT se efectuó un tratamiento con calor en un horno con una atmósfera de N_2 cuyo contenido de oxígeno había variado de muestra a muestra. El horno fue calentado con las muestras a aproximadamente 10 °c min^{-1} hasta la temperatura máxima respectiva. Esta temperatura fue mantenida aproximadamente durante 150 minutos. El enfriamiento y la carga de las muestras con oxígeno se efectuaron según el ejemplo 1. Solamente las muestras cuyas cruces se encuentran dentro de la región sombreada son superconductoras a alta temperatura. A la izquierda de la región sombreada se formó Y_2BaCuO_5 . Re de la región sombreada no se efectuó una reacción binaria de $BaCO_3$ con CuO con la formación de una masa fundida. El carbonato de bario se ha descompuesto y por lo tanto no se encontraba disponible para la formación de $YBa_2Cu_3O_x$.

15

20

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación mediante química húmeda de una capa texturizada de SCAT sobre un soporte, capa superior que está texturizada, que tiene los pasos:
- 5 a) preparar una solución precursora de SCAT disolviendo sales de RE, Ba y Cu, donde RE representa un símbolo de elemento de las tierras raras,
- b) aplicar sobre el soporte la solución precursora de SCAT como capa precursora de SCAT.
- c) tratamiento con calor
- caracterizado porque la solución precursora de SCAT está libre de flúor,
- 10 porque durante el tratamiento con calor la capa precursora de SCAT se calienta primero por encima de una temperatura T_2 por encima de las temperaturas de descomposición de los aniones de las sales para generar carbonato de bario y óxido de cobre,
- y porque la capa precursora de SCAT se calienta a continuación a una temperatura T_s a la cual el carbonato de bario y el óxido de cobre en una reacción binaria forman una masa fundida al menos parcial y que se encuentra por debajo de la temperatura a la cual se forma RE_2BaCuO_x .
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque al preparar la solución precursora de SCAT se usa agua como solvente.
3. Procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado porque a la solución precursora de SCAT se añade una amina, principalmente trietanolamina o tetraacetato de etilendiamina.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque en calidad de sales se usan nitratos, tartratos o citratos, principalmente acetatos.
5. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la proporción de RE:Ba:Cu en la solución precursora de SCAT es de 1:1,5-2,5:2,5-4.
6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque a la solución precursora de SCAT se añaden nanopartículas de óxido u otras sales de metal.
- 25 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque para el tratamiento con calor de la capa precursora de SCAT, esta última
- d) se somete al menos durante 25 minutos a la temperatura T_s , y luego
- e) se enfría a una temperatura T_s entre aproximadamente 380 °C y 550 °C, preferentemente alrededor de 400 °C y esta temperatura $T_a \pm 20$ °C se mantiene constante al menos durante 20 minutos.
- 30 8. Procedimiento según la reivindicación 7, caracterizado porque la capa precursora de SCAT mientras se somete a la temperatura T_s se encuentra en una atmósfera con un contenido de oxígeno <20 %.
9. Procedimiento según las reivindicaciones 7 o 8, caracterizado porque la capa precursora de SCAT mientras se somete a la temperatura T_a se encuentra en una atmósfera con un contenido de oxígeno de al menos el 50 % o de preferencia en una atmósfera de oxígeno.
- 35 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el valor de pH de la solución precursora de SCAT se ajusta a un valor de entre 3 y 9.
11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado porque la solución precursora de SCAT, después de haber sido aplicada sobre el soporte, se ajusta a una viscosidad de aproximadamente 1 mPas a aproximadamente 30 mPas.
- 40 12. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque se aplican sobre el soporte dos o más capas de la solución precursora de SCAT.
13. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la capa precursora de SCAT se seca al menos antes del calentamiento a la temperatura T_2 .
- 45 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizado porque para la preparación de la solución precursora de SCAT se usan al menos una sal orgánica y/o un disolvente orgánico y/o un formador de complejos orgánico para formar, mediante descomposición de las sales, carbonato de bario y óxido de cobre los cuales se calientan a una temperatura T_s a la que, a partir del carbonato de bario y del óxido de cobre, se origina una masa

fundida al menos parcialmente en la cual se descompone el carbonato de bario para dar óxido de bario y dióxido de carbono.

