

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

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
5 de Octubre de 2006 (05.10.2006)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2006/103302 A1

- (51) Clasificación Internacional de Patentes:
C23C 18/12 (2006.01) C30B 5/00 (2006.01)
- (21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2005/070054
- (22) Fecha de presentación internacional:
27 de Abril de 2005 (27.04.2005)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad:
P200500702 23 de Marzo de 2005 (23.03.2005) ES
- (71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US):
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS [ES/ES]; C/ SERRANO, 117, E-28006 MADRID (ES).
- (72) Inventores; e
- (75) Inventores/Solicitantes (para US solamente):
OBRADORS BERENGUER, Xavier [ES/ES]; Insto. Ciencia de Materiales de Barcelona, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Campus Universidad Autónoma, E-08193 Bellaterra (BARCELONA) (ES).
PUIG MOLINA, Teresa [ES/ES]; Insto. Ciencia de Materiales de Barcelona, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Campus Universidad Autónoma, E-08193 Bellaterra (BARCELONA) (ES).
SANDIUMENGE ORTIZ, Felip [ES/ES]; Insto. Ciencia de Materiales de Barcelona, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Campus Universidad Autónoma, E-08193 Bellaterra (BARCELONA) (ES).
PIÑOL VIDAL, Salvador [ES/ES]; Insto. Ciencia de Materiales de Barcelona, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Campus Universidad Autónoma, E-08193 Bellaterra

(BARCELONA) (ES). **MESTRES ANDREU, Narcís** [ES/ES]; Insto. Ciencia de Materiales de Barcelona, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Campus Universidad Autónoma, E-08193 Bellaterra (BARCELONA) (ES).
POMAR BARBEITO, Alberto [ES/ES]; Insto. Ciencia de Materiales de Barcelona, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Campus Universidad Autónoma, E-08193 Bellaterra (BARCELONA) (ES).
CASTAÑO LINARES, Oscar [ES/ES]; Insto. Ciencia de Materiales de Barcelona, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Campus Universidad Autónoma, E-08193 Bellaterra (BARCELONA) (ES).
CAVAL-LARO, Andrea [IT/ES]; Insto. Ciencia de Materiales de Barcelona, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Campus Universidad Autónoma, E-08193 Bellaterra (BARCELONA) (ES).
COLL BAU, Mariona [ES/ES]; Insto. Ciencia de Materiales de Barcelona, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Campus Universidad Autónoma, E-08193 Bellaterra (BARCELONA) (ES).
GAZQUEZ ALABART, Jaime [ES/ES]; Insto. Ciencia de Materiales de Barcelona, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Campus Universidad Autónoma, E-08193 Bellaterra (BARCELONA) (ES).
GONZÁLEZ GONZÁLEZ, Juan C. [PE/ES]; Insto. Ciencia de Materiales de Barcelona, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Campus Universidad Autónoma, E-08193 Bellaterra (BARCELONA) (ES).
GUTIERREZ ROYO, Joffre [ES/ES]; Insto. Ciencia de Materiales de Barcelona, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Campus Universidad Autónoma, E-08193 Bellaterra (BARCELONA) (ES).
PALAU MASOLIVER, Anna [ES/ES]; Insto. Ciencia de Materiales de Barcelona, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Campus Universidad Autónoma, E-08193 Bellaterra (BARCELONA) (ES).
HASSINI, Awatef [FR/ES]; Insto.

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: MULTILAYER SUPERCONDUCTING TAPES WHICH ARE PREPARED BY MEANS OF CHEMICAL SOLUTION DEPOSITION

(54) Título: CINTAS SUPERCONDUCTORAS MULTICAPA PREPARADAS MEDIANTE DEPOSICIÓN DE DISOLUCIONES QUÍMICAS

(57) Abstract: The invention relates to a novel method of obtaining a multilayer superconducting material using processes which involve only chemical solution deposition techniques and which preserve the structural quality and properties thereof. The production cost of said materials can be reduced through the use of production processes that are based entirely on the use of chemical solutions. The inventive method comprises the epitaxial growth of YBCO superconducting material on a multilayer structure containing a biaxially-textured metal substrate having an epitaxial template oxide on the surface thereof and one or more epitaxially-textured buffer films.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de obtención de material superconductor multicapa mediante procesos que involucran únicamente técnicas de deposición de soluciones químicas y que preservan su calidad estructural y sus propiedades. El uso de procesos de fabricación basados en su integridad en el uso de soluciones químicas permite reducir el coste de fabricación de dichos materiales. El procedimiento reivindicado se basa en el crecimiento epitaxial del material superconductor YBCO sobre una estructura multicapa que contiene un sustrato metálico con textura biaxial, que presenta un óxido plantilla epitaxial en su superficie, y una o más láminas tampón con una textura epitaxial.

WO 2006/103302 A1



Ciencia de Materiales de Barcelona, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Campus Universidad Autónoma, E-08193 Bellaterra (BARCELONA) (ES).
OBRADORS BERENGUER, Xavier [ES/ES]; Insto. Ciencia de Materiales de Barcelona, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Campus Universidad Autónoma, E-08193 Bellaterra (BARCELONA) (ES).

(81) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE,

SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— *con informe de búsqueda internacional*

Para códigos de dos letras y otras abreviaturas, véase la sección "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" que aparece al principio de cada número regular de la Gaceta del PCT.

TITULO**CINTAS SUPERCONDUCTORAS MULTICAPA PREPARADAS MEDIANTE DEPOSICIÓN DE DISOLUCIONES QUÍMICAS****5 SECTOR DE LA TÉCNICA**

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de obtención de material superconductor multicapa, en particular de cintas superconductoras multicapa, mediante procesos que involucran únicamente técnicas de deposición de soluciones químicas y que preservan su calidad estructural y sus propiedades.

10

Los objetos de la presente invención son de especial relevancia en los siguientes sectores:

- Sector Cerámico-metalúrgico: Deposición y crecimiento de recubrimientos cerámicos sobre sustratos metálicos.
- 15 - Sector Químico: Precursores metalorgánicos.
- Sector Energético: Mejora de la eficiencia del aparataje eléctrico existente y desarrollo de nuevos equipos eléctricos de potencia.
- Sector Biomedicina y Farmacéutico: Nuevos equipos de diagnóstico y nuevos espectrómetros de RMN para diseño molecular.

20

ESTADO DE LA TÉCNICA

La obtención de cintas superconductoras denominadas de segunda generación tiene un enorme interés para sus aplicaciones en el sector Energético y en Biomedicina. Dichas cintas superconductoras consisten, típicamente, de un sustrato metálico, una o
25 varias láminas delgadas epitaxiales tampón que protegen químicamente al sustrato, y una lámina delgada epitaxial superconductora de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ (YBCO). El sustrato metálico confiere estabilidad mecánica a este artículo multicapa.

Previamente se han propuesto diversas estrategias para la obtención de cintas superconductoras multicapa que difieren en el sustrato metálico utilizado, en las
30 láminas delgadas tampón o en los procesos de preparación de ambos. La presente invención se refiere a una nueva combinación sustrato metálico - lámina tampón - superconductor que puede fabricarse mediante las técnicas denominadas "Deposición de soluciones químicas". El interés de dicha técnica radica en que pueden prepararse cintas

superconductoras multicapa con elevadas prestaciones, en particular elevadas densidades de corriente crítica, en grandes longitudes a bajo coste. Dichas cintas superconductoras pueden producirse en forma flexible en longitudes kilométricas a la vez que las láminas delgadas depositadas conservan su estructura epitaxial.

- 5 Hasta la fecha han sido propuestas dos metodologías diferentes para la obtención de sustratos metálicos que pueden ser utilizadas con éxito para la posterior deposición de láminas delgadas epitaxiales. En el primer caso se utiliza un sustrato policristalino (p. ej. acero inoxidable, SS) sobre el cual se deposita una lámina delgada de un óxido como $Zr_{2-x}Y_xO_{2-p}$ (YSZ) mediante la técnica denominada IBAD (Ion beam assisted
10 deposition), descrita previamente (S.R. Foltyn, P. Tiwari, R.C. Dye, M.Q. Le, and S.D. Wu, "Pulsed laser deposition of thick $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ films with $J_c > 1 \text{ MA/cm}^2$ ", Applied Phys. Lett. 63, 1993, 1848-1850) y que permite obtener un crecimiento epitaxial. En el segundo caso el sustrato metálico es sometido a un proceso de laminación y recristalización que le confiere una textura cúbica del tipo (100)[001].
15 Dicho proceso se denomina RABiT (Rolling Assisted Biaxial Texturing) (A. Goyal, J.D. Budai, D.M. Kroeger, D.P. Norton, E.D. Specht, D.K. Christen, U.S. Pat. No. 5,741,377, (1998), "Structures Having Enhanced Biaxial Texture and Method of Fabricating Same"). Sobre ambos sustratos pueden depositarse láminas delgadas
20 tampón y láminas superconductoras de YBCO mediante técnicas diversas que requieren vacío, como por ejemplo ablación láser, sputtering, o evaporación térmica o por cañón de electrones. Las arquitecturas típicas que se han descrito en estos casos son YBCO/CeO₂/YSZ/SS (IBAD) o YBCO/CeO₂/YSZ/CeO₂/Ni (RABiT) en los cuales la lámina de CeO₂, con estructura fluorita, posee un buen encaje estructural con YBCO y la lámina YSZ permite mantener una protección efectiva del sustrato metálico contra la
25 oxidación (P.N. Arendt, X.D. Wu, S.R. Foltyn, U.S. Pat. No. 5,872,080, (1999), "High temperature superconducting thick films", Goyal et al., referida anteriormente, M. Paranthaman, D.F. Lee, D.M. Kroeger, A. Goyal, U.S. Pat. No. 6,159,610, (2000), "Buffer Layers On Metal Surfaces Having Biaxial Texture As Superconductor Substrates", y U.D. Schoop, S. Annavarapu, M.W. Rupich, X. Li, W. Zhang, E.J.
30 Siegal, Q. Li, U.S. Pat. No. 6,537,689 B2, (2003), "Multi-Layer Superconductor Having Buffer Layer With Oriented Termination Plane")

Una alternativa interesante para proteger el sustrato metálico de una oxidación desordenada en la superficie consiste en un proceso de crecimiento epitaxial de una

capa de óxido del propio metal del que se compone el sustrato. Dicho mecanismo ha sido descrito recientemente para Ni-RABiT en el que crecen unas micras de NiO con textura (001){100}. Dicha lámina de NiO puede actuar posteriormente como plantilla para crecer epitaxialmente una lámina superconductora de YBCO.

5 Más recientemente se han propuesto algunas metodologías de deposición de las láminas delgadas utilizando soluciones químicas que deberían permitir reducir el coste de producción de las cintas superconductoras. R.K. Williams et al. (R.K. Williams, M. Paranthaman, T.G. Chirayil, D.F. Lee, A. Goyal, R. Feenstra, U.S. Pat. No. 6,270,908 B1, (2001), "Rare Earth Zirconium Oxide Buffer Layers On Metal Substrates") han
10 propuesto depositar láminas tampón de $TR_2Zr_2O_7$ (TR=Tierra Rara), con estructura pirocloro, sobre sustratos RABiT de Ni, mientras que Clem et al. (P.G. Clem, M.A. Rodriguez, J.A. Voigt, C.S. Ashley, U.S. Pat. No. 6,231,666 B1, (2001), "Process For Forming Epitaxial Perovskite Thin Film Layers Using Halide Precursors") depositan $BaTiO_3$ o $SrTiO_3$, con estructura perovskita, sobre sustratos RABiT de Ni. Sobre
15 dichas láminas tampón se depositaron láminas superconductoras de YBCO, en el primer caso mediante técnicas de vacío y en el segundo caso mediante deposición de soluciones químicas de sales de ácido Trifluoroacético (TFA). Así mismo, la metodología de deposición de láminas delgadas de YBCO utilizando las sales de TFA en forma de solución química ha sido utilizada por otros autores en sustratos
20 monocristalinos (J. Smith, M.J. Cima, International Patent Classification H01L 39/24, International Publication Number WO 98/58415, "Controlled Conversion Of Metal Oxyfluorides Into Superconducting Oxides") o en sustratos metálicos con láminas tampón depositadas mediante técnicas de vacío.

Para conseguir una reducción del coste de fabricación de las cintas
25 superconductoras es deseable desarrollar procesos de fabricación basados en su integridad en el uso de soluciones químicas, los cuales deben adaptarse adecuadamente al sustrato metálico utilizado (IBAD o RABiT). La combinación de láminas delgadas tampón compatibles con la estructura cristalográfica del sustrato y el superconductor YBCO, a la vez que mantienen una compatibilidad química, no se ha descrito aún de
30 forma satisfactoria.

DESCRIPTIVA DE LA INVENCION

- Descripción breve

La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de obtención de material superconductor multicapa, en particular de cintas superconductoras multicapa, mediante procesos que involucran únicamente técnicas de deposición de soluciones químicas y que preservan su calidad estructural y sus propiedades.

El desarrollo de procesos de fabricación basados en su integridad en el uso de soluciones químicas permite conseguir una reducción del coste de fabricación

10

El procedimiento se basa en el crecimiento epitaxial del material superconductor YBCO sobre una estructura multicapa que contiene (véase la Figura 1) un sustrato metálico con textura biaxial (1), que presenta un óxido plantilla epitaxial en su superficie (2), y una o más láminas tampón (3a y 3b) con una textura epitaxial. Estas láminas tampón presentan dos funcionalidades diferenciadas. La primera, proporcionar una superficie de débil o nula reactividad química con YBCO para evitar la formación de impurezas en la interfase que perturben la calidad de la estructura cristalográfica de YBCO durante las etapas iniciales de su deposición y crecimiento. La segunda, proporcionar parámetros de red intermedios entre los del óxido del sustrato y el YBCO, que una vez más preserve la calidad de la estructura cristalográfica del YBCO y, en consecuencia, de su densidad de corriente crítica J_c .

20

Descripción detallada

Un objeto de la invención se refiere a un procedimiento de obtención del material superconductor basado en el crecimiento de una o más láminas delgadas tampón epitaxiales de óxidos con estructura perovskita o fluorita depositadas sobre sustratos metálicos los cuales ya tienen en su superficie una lámina epitaxial de un óxido que actúa como plantilla para inducir la epitaxia a las nuevas láminas depositadas. Este procedimiento conlleva asimismo el posterior crecimiento de la lámina superconductora sobre las láminas tampón depositadas previamente. El procedimiento para la deposición y posterior crecimiento de las distintas láminas se basa en su integridad en el empleo de soluciones químicas. El procedimiento proporciona una arquitectura de diferentes láminas epitaxiales crecidas sobre sustratos metálicos en la cual cada lámina tiene una

25

30

funcionalidad diferenciada.

5 Cualquier sustrato metálico que pueda tener un óxido plantilla epitaxial puede ser aceptable para el método propuesto. No obstante, las metodologías descritas anteriormente en el Estado de la Técnica, sea para sustratos de acero con una capa de YSZ depositada por IBAD, sea para sustratos de Ni texturados con una capa de óxido de Níquel (NiO) epitaxial de algunas micras de espesor, son las que se utilizan para ilustrar la invención realizada. Asimismo, puede emplearse como óxido plantilla cualquier óxido del mismo elemento que constituye el sustrato metálico.

10

Para llevar a cabo la deposición y posterior crecimiento de las diferentes láminas se emplean soluciones químicas que contienen los precursores químicos del óxido componente de las láminas tampón y de la lámina superconductora.

15

La metodología de deposición y crecimiento de la lámina superconductora es la de soluciones químicas metal-orgánicas. La particularidad de dicha técnica es que la reacción química que conduce a la formación de la lámina de YBCO ocurre en la interfase con el sustrato metálico, lo que puede provocar la formación de impurezas en la interfase que perturbarían la calidad de la estructura cristalográfica de la estructura del YBCO y, en consecuencia, reduciría su densidad de corriente crítica J_c . Por ello es esencial encontrar una lámina tampón que tenga una débil o nula reactividad química con YBCO para evitar este problema.

20

Un segundo parámetro que debe considerarse para la elección de la composición de la(s) lámina(s) delgada(s) que debe(n) actuar como tampón es su estructura cristalográfica, en particular la dimensión de su parámetro de red a_t , el cual debe ser lo más próximo posible al que posee la lámina de óxido plantilla existente en la superficie del sustrato metálico a_p . No obstante, dado que posteriormente deberá crecerse en la superficie de la lámina epitaxial del óxido tampón la lámina superconductora de YBCO, para así generar la estructura multicapa que constituye la cinta superconductora, debe considerarse asimismo que el parámetro de red de la estructura de la lámina tampón a_t sea lo más próximo posible al de la estructura de YBCO a_s .

30

Con el fin de cumplir estos requerimientos, en la presente invención se reivindican tres arquitecturas distintas, tal como se representa en la Figura 1. En todas ellas se parte de un sustrato de metálico policristalino con textura biaxial (1) que presenta un óxido plantilla epitaxial (2) en su superficie para inducir la epitaxia de las capas posteriores. En la primera de las arquitecturas (Figura 1(a)) al sustrato le sigue una única lámina delgada tampón de textura epitaxial consistente en un óxido de estructura perovskita. En la segunda (Figura 1(b)), se incluyen dos láminas delgadas tampón con textura epitaxial consistentes ambas en un óxido de estructura perovskita (3 a y 3b) con composiciones diferentes. Finalmente, en la tercera (Figura 1(c)), se incluye una única lámina delgada tampón con textura epitaxial consistente en este caso en un óxido de estructura fluorita.

Estas arquitecturas se han realizado de forma particular en los casos que se ilustran en la Figura 2. En las Figuras 2(a) y 2(d) se deposita encima de los óxidos plantilla una lámina de BaZrO_3 , con estructura perovskita, aunque óxidos similares con composición SrZrO_3 o CaZrO_3 podrían asimismo ser adecuados. El uso de las láminas tipo perovskita como primera lámina tampón en sustratos con plantillas de YSZ no ha sido descrito previamente en ningún caso y constituye por tanto una novedad de la presente invención. En el caso de los sustratos con plantillas NiO, se han consignado previamente por Kursumovic et al. (A. Kursumovic, R. Tomov, R. Hühne, B.A. Glowacki, J.E. Everts, A. Tuissi, E. Villa, B. Holzapfel, "High temperature growth kinetics and texture of surface-oxidised NiO for coated superconductor applications", *Physica C* 385, 2003, 307-345) aunque no mediante la metodología de preparación mediante soluciones químicas, como aquí se propone, sino mediante deposición con técnicas de vacío como PLD o sputtering. La metodología de obtención de dicha lámina tampón constituye pues asimismo una novedad.

En una segunda configuración, representada en las Figuras 2(b) y 2(e), se deposita encima de la anterior lámina tampón de BaZrO_3 una segunda lámina de óxido epitaxial con composición SrTiO_3 , aunque óxidos similares con composición CaTiO_3 o $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$ ($M = \text{Ba, Sr, Ca}$) podrían asimismo ser adecuados. La elección de los óxidos MZrO_3 ($M = \text{Ba, Sr, Ca}$) como primera lámina tampón se debe a que, tal como podrá apreciarse, estos óxidos crecen con la orientación correcta, la textura cúbica

(001){100}, en los óxidos plantilla YSZ y NiO. No obstante, tal como puede apreciarse en la Figura 3 en la que se comparan los parámetros de red de las láminas tampón a_t , las láminas plantilla a_p y el superconductor YBCO a_s , existe un desacuerdo estructural importante que puede corregirse si se depositan dos láminas tampón, una que tenga un buen acuerdo estructural con la lámina plantilla, y una segunda que tenga un mejor acuerdo estructural con YBCO, a la vez que no esté demasiado lejano de la primera lámina tampón. Dicha estrategia de depositar dos láminas tampón permite por lo tanto satisfacer al mismo tiempo los requerimientos del substrato y de la lámina superconductora.

10

Una tercera configuración de conductor multicapa que puede utilizarse es la que se muestra en la Figura 2(c) en la que la capa tampón corresponde a una estructura fluorita como la de CeO_2 la cual tiene un buen acuerdo estructural con YBCO y con YSZ. La novedad que presenta esta configuración respecto a los procesos descritos anteriormente por otros autores radica en la utilización de nuevos procesos térmicos que confieren una mejor calidad superficial al óxido y por lo tanto una mejor epitaxia a la capa superconductora que crece encima de ella.

15

El proceso de preparación de dichas estructuras multicapa pasa a describirse en detalle a continuación.

20

En las Figuras 4(a) y 4(b) se muestran diagramas de flujo de los procesos que deben seguirse para el crecimiento de una o dos láminas tampón, respectivamente. En ambos casos en primer lugar debe llevarse a cabo un proceso de preparación y limpieza de la superficie del substrato metálico que ya posee una lámina plantilla epitaxial. Típicamente se lleva a cabo un proceso de limpieza en el que debe eliminarse cualquier residuo o impureza orgánica. Cualquier método que resulte eficaz para dicho proceso podrá ser válido, no obstante someter el substrato a un baño de ultrasonidos dentro de una solución limpiadora (isopropanol) resulta suficiente. El tiempo necesario para dicho proceso puede extenderse hasta unos 60 minutos.

25
30

Paralelamente debe prepararse una solución química que contenga los elementos metálicos del óxido que quiere crecerse, en proporciones estequiométricas.

Existen distintos precursores químicos que pueden usarse para la preparación de soluciones químicas que puedan depositarse en el sustrato para el posterior crecimiento de una fase cristalina. Dichos precursores son los que usualmente se utilizan en las metodologías denominadas sol-gel o Descomposición metal-orgánica. En el primer caso los precursores son normalmente alcóxidos los cuales tienen buena solubilidad en alcoholes, aunque son sensibles a la humedad ambiental y por lo tanto deben manejarse durante todo el proceso en atmósfera inerte. En el segundo caso se utilizan carboxilatos (p. ej. acetatos, propionatos, hexanoatos) o pentadionatos (acetilacetonas) en solventes orgánicos, los cuales son menos sensibles a la humedad ambiental. También pueden utilizarse soluciones híbridas con precursores de ambos grupos.

En los casos que se consignan en la presente invención se han utilizado preferentemente mezclas de ambos tipos de precursores. Así se han utilizado carboxilatos, como los acetatos para la formación de los iones alcalino-térreos (Ba, Sr, Ca), pentadionatos como precursores de Zirconio y alcóxidos como los isopropóxidos como precursores de Titanio. Los solventes utilizados son ácido acético, metanol o ácido propiónico. De esta manera, para la preparación de solución precursora para el depósito de capas tampón de $MZrO_3$ sobre sustratos metálicos se emplea una mezcla de un acetato del elemento alcalino-térreo M respectivo disuelto en ácido acético glacial con un pentodiato de zirconio (IV). Para la preparación de solución precursora para el depósito de capas tampón de $MTiO_3$ se emplea una mezcla de un acetato del elemento alcalino-térreo M respectivo disuelto en ácido acético glacial con un alcóxido de Ti(IV) en metanol. Para la preparación de solución precursora para el depósito de capas tampón de $La_{1-x}M_xMnO_3$ (M=Ba, Sr, Ca) se emplea una mezcla estequiométrica de propionatos de La, Mn y M (M=Ba, Sr, Ca). Se obtienen en todos los casos soluciones incoloras y translúcidas listas para depositar. La concentración final de la solución fue ajustada entre 0.05 M y 0.8 M con el fin de modificar el espesor de la lámina delgada que quiere obtenerse. La deposición de la solución en el sustrato metálico puede efectuarse por cualquier método que permita controlar el grosor de la lámina obtenida a la vez que permite obtener un grosor homogéneo. Los métodos preferidos, por su sencillez, son "spin coating" y "dip coating" en los cuales deben controlarse parámetros como la velocidad de rotación y la celeración (sping coating) y la velocidad de desplazamiento

(dip coating). El primer método se adapta mejor a los ensayos en sustratos de pequeñas dimensiones mientras que el segundo caso se adapta mejor a la fabricación de cintas en continuo.

Los ejemplos que se consignarán en la presente invención corresponden a una deposición con un sistema "spin coater" aunque la invención no se reduce a este tipo de metodología de deposición.

La deposición de la solución con un sistema "spin coater" se realiza depositando un pequeño volumen de solución en un sustrato que se somete a una rotación, inicialmente con una aceleración constante de 3000 rpm/s, y finalmente a una velocidad de rotación constante entre de 6000 rpm (revoluciones por minuto) durante unos 60 s – 120 s.

Una vez depositada la solución en el sustrato se lleva a cabo un proceso de secado a temperaturas comprendidas entre 20 °C y 150 °C al aire o en atmósfera inerte (N₂, Ar). Dicho proceso tiene una duración de entre 5 y 20 minutos. Finalmente las láminas preparadas están en disposición de someterse a un tratamiento térmico para la cristalización del óxido.

Este tratamiento térmico debe efectuarse en un horno que permita controlar la temperatura, así como las rampas para sus cambios, mientras el sustrato se mantiene en una atmósfera controlada durante todo el proceso. Normalmente se usará un flujo de gases de carácter reductor que impida la oxidación del sustrato metálico aunque las atmósferas oxidantes (1 atm O₂) podrán también usarse cuando los sustratos metálicos estén protegidos de la oxidación (acero inoxidable recubierto con YSZ o Ni recubierto con NiO). La atmósfera reductora se conseguirá mediante una mezcla en la que se combina un 5% en volumen de Hidrógeno con un gas inerte como Argón o como Nitrógeno. El tratamiento térmico consta de dos fases. La primera consiste en un calentamiento hasta 300 °C-400°C con una rampa de 60 °C/h. En la segunda etapa debe alcanzarse una temperatura máxima que puede variarse en un amplio rango que oscila entre 500°C y 1000°C con rampas de subida con valores comprendidos entre 60°C/h y 1.500°C/h. La elección de la temperatura máxima a la que se efectúa el tratamiento térmico determinará básicamente dos características morfológicas de las láminas delgadas: el tamaño de grano del óxido y su rugosidad. El tiempo total que permanecerá la muestra a la temperatura máxima será normalmente de 4 horas, aunque puede

variarse en un margen más amplio (1 h a 24 h). La segunda fase consiste en un enfriamiento rápido hasta la temperatura ambiente a una velocidad de aproximadamente -200°C/h .

5 Una vez ha cristalizado el óxido se procederá, en el caso de querer obtener una arquitectura constituida por una segunda lámina tampón, a depositar la solución química que contiene los precursores del óxido constituyente de esta segunda lámina tampón sobre la primera lámina tampón y a partir de entonces se seguirá el mismo procedimiento que se ha descrito anteriormente para el crecimiento de la primera lámina
10 tampón en cuanto al proceso de secado y posterior tratamiento térmico.

Una vez ha cristalizado el óxido constituyente de la primera, o en su caso la segunda lámina tampón, se procederá a la deposición de la solución que contiene los precursores del óxido constituyente de la lámina superconductora (YBCO) sobre la
15 lámina tampón correspondiente. Los precursores que se utilizan para el crecimiento de YBCO son Trifluoroacetatos de Cu, Y y Ba los cuales se depositan con un grosor controlado mediante la técnica de spin coating o dip coating. Posteriormente se lleva a cabo un proceso de pirólisis de los precursores metalorgánicos utilizando un tratamiento térmico en atmósfera controlada, normalmente de O_2 a 1 bar con un 5% a 10% de
20 presión de vapor de agua. El tratamiento consiste en un calentamiento lento hasta una temperatura de 300°C , generalmente con rampas comprendidas entre 3°C y 300°C/h . A continuación se lleva a cabo un segundo tratamiento térmico a temperaturas más elevadas, entre 750°C y 830°C , también en atmósfera controlada, principalmente de
25 Nitrógeno con una presión parcial de oxígeno de 200 ppm y una presión de vapor de agua comprendida entre 0.5% y 12%, para proceder a la cristalización del óxido superconductor de YBCO. Dicha etapa tiene normalmente una duración de unos 150 minutos aunque puede cambiar ligeramente. El último estadio de la preparación consiste en la oxigenación de la fase YBCO la cual se lleva a cabo normalmente a una temperatura de 450°C en una atmósfera de oxígeno durante unos 90 minutos.

30

Una vez realizado el proceso térmico al que se someten las muestras debe consignarse cuál es la estructura y las características morfológicas que generan las láminas delgadas epitaxiales. Dichas determinaciones fueron realizadas a partir de

11

diagramas de difracción de rayos X, de Microscopía electrónica de Barrido y de Microscopía de Fuerzas Atómicas. La descripción de dichos análisis a los depósitos efectuados con una o dos láminas tampón sobre los sustratos metálicos YSZ/SS y NiO/Ni se describen en los ejemplos que se detallan a continuación.

5

Un último objeto de la presente invención lo constituye el material multicapa superconductor caracterizado porque para su fabricación se siguió el procedimiento descrito anteriormente y sus particularizaciones.

10

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1.- Estructura genérica de capas de los tres tipos de material multicapa superconductor considerados en la presente invención. La Figura 1(a) muestra la estructura con una sola lámina delgada tampón con textura epitaxial consistente en un óxido de estructura perovskita. La Figura 1(b) muestra la estructura con dos láminas delgada tampón con textura epitaxial consistentes en óxidos de estructura perovskita de distinta composición. La Figura 1 (c) muestra la estructura con una sola lámina delgada tampón con textura epitaxial consistente en un óxido de estructura fluorita.

Figura 2(a).- Arquitectura de lámina delgada tampón epitaxial sobre sustrato metálico policristalino de acero u otra aleación con un óxido plantilla texturado de YSZ mediante IBAD.

Figura 2(b).- Arquitectura de dos láminas delgadas tampón epitaxial sobre sustrato metálico policristalino de acero u otra aleación con un óxido plantilla texturado de YSZ mediante IBAD.

Figura 2(c).- Arquitectura de una lámina delgada tampón epitaxial sobre sustrato metálico policristalino de acero u otra aleación con un óxido plantilla texturado de YSZ mediante IBAD.

Figura 2(d).- Arquitectura de lámina delgada tampón epitaxial sobre sustrato metálico texturado recubierto de una lámina de óxido texturado que actúa como plantilla.

Figura 2(e).- Arquitectura de dos láminas delgadas tampón epitaxial sobre sustrato metálico texturado recubierto de una lámina de óxido texturado que actúa como plantilla.

Figura 3.- Comparación de los parámetros de red y distancias de acoplo estructural de las distintas estructuras que forma la estructura multicapa.

Figura 4(a).- Diagrama de flujo que ilustra las distintas etapas del proceso de preparación de las cintas con una sola capa tampón.

Figura 4(b).- Diagrama de flujo que ilustra las distintas etapas del proceso de preparación de las cintas con dos capas tampón.

Figura 5.- Diagrama de difracción de rayos X theta-dos theta de una lámina tampón de BaZrO₃ sobre un sustrato metálico de YSZ/SS.

Figura 6.- Barrido Omega de la reflexión (200) de una lámina de 30 nm de grosor de BaZrO₃ sobre YSZ/SS.

Figura 7.- Barrido Phi de la reflexión (101) de una lámina de 30 nm de grosor de

BaZrO₃ sobre YSZ/SS y de la reflexión (111) de la plantilla texturada de YSZ.

Figura 8.- Diagrama de polos (101) de una lámina de BaZrO₃ depositada sobre un sustrato metálico de YSZ/SS.

Figura 9.- Imagen obtenida mediante MFA de la superficie de una lámina delgada de BaZrO₃ crecida sobre un sustrato de YSZ/SS.

Figura 10.-Diagrama de difracción de rayos x theta-dos theta de dos láminas tampón de BaZrO₃ y SrTiO₃ sobre un sustrato metálico de YSZ/SS.

Figura 11.-Barrido Omega de la reflexión (200) de la lámina de SrTiO₃ depositada sobre una lámina de BaZrO₃, depositada a su vez sobre un sustrato metálico de YSZ/SS.

Figura 12.-Barrido Phi de la reflexión (220) de la lámina delgada de SrTiO₃ depositada a la vez sobre una lámina de BaZrO₃ y sobre el sustrato YSZ/SS.

Figura 13.-Imagen obtenida mediante MFA de la superficie de una lámina delgada de SrTiO₃ crecida sobre una lámina de BaZrO₃ crecida sobre un sustrato de YSZ/SS.

Figura 14.-Diagrama theta-dos theta de una lámina tampón de BaZrO₃ depositada sobre una cinta metálica de NiO/Ni.

Figura 15.-Barrido omega de la reflexión (200) de las láminas delgadas de NiO y BaZrO₃.

Figura 16.-Barrido Phi de la reflexión (101) de la lámina delgada de BaZrO₃ depositada sobre NiO/Ni.

Figura 17.-Diagrama theta-dos theta de dos láminas tampón de BaZrO₃ y SrTiO₃ depositadas sobre una cinta metálica de NiO/Ni.

Figura 18.-Barrido omega de la reflexión (200) de la lámina delgada de SrTiO₃ depositada a la vez sobre una lámina de BaZrO₃ y sobre cinta de NiO/Ni.

Figura 19.-Barrido Phi de la reflexión (101) de la lámina delgada de SrTiO₃ depositada sobre BaZrO₃, a su vez depositada sobre NiO/Ni.

Figura 20.-Diagrama theta-dos theta de una lámina tampón de CeO₂ depositada sobre una cinta metálica de YSZ/SS

Figura 21.- Barrido Omega de la reflexión (200) de la lámina de CeO₂ depositada sobre un sustrato metálico de YSZ/SS.

Figura 22.- Barrido Phi de la reflexión (111) de la lámina delgada de CeO₂ depositada a la vez sobre el sustrato YSZ/SS

Figura 23.- Imagen obtenida mediante MFA de la superficie de una lámina delgada de

CeO₂ crecida sobre un substrato de YSZ/SS.

Figura 24.- Barrido Phi de la reflexión (103) de una lámina de YBCO depositada sobre un artículo SrTiO₃/BaZrO₃/YSZ/SS.

Figura 25.- Dependencia con la temperatura de la resistividad de una lámina superconductora de YBCO de 400nm de grosor crecida sobre un substrato tipo
5 SrTiO₃(30 nm) /BaZrO₃(30 nm) /YSZ(800 nm)/SS.

Figura 26.- Dependencia con la temperatura de la densidad de corriente crítica J_c para una lámina de YBCO (400 nm) crecida mediante precursores TFA sobre láminas delgadas SrTiO₃(30 nm) /BaZrO₃(30 nm) crecidas a su vez sobre un monocristal de
10 LaAlO₃. (J_c = 4 10⁶ A/cm² a 5K) y J_c~ 4 10⁵ A/cm² a 77K)

Figura 27.- Barrido Phi de la reflexión (102) de una lámina de YBCO depositada sobre un artículo CeO₂ /YSZ/SS

Figura 28.- Dependencia con la temperatura de la densidad de corriente crítica J_c para una lámina de YBCO (250 nm) crecida mediante precursores TFA sobre láminas
15 delgadas CeO₂ (30 nm) /YSZ/SS

EJEMPLOS DE REALIZACIÓN DE LA INVENCION

Ejemplo I

Se preparó una capa tampón de BaZrO₃ de unos 30 nm sobre un sustrato de YSZ/SS de la manera siguiente.

5

Se preparó una solución precursora de BaZrO₃ de la manera siguiente. A una temperatura de aproximadamente 40°C se disuelven en ácido acético cantidades estequiométricas de acetato de Bario y pentadionato de Zirconio. La molaridad final de la solución precursora es 0.3 M. La solución precursora se depositó sobre un sustrato de YSZ/SS preparado como se describe en et al. (J. Dzick, S. Sievers, J. Hoffmann, K. Thiele, F. García-Moreno, A. Usoskin, C. Jooss and H.C. Freyhardt, 2000 Biaxially textured buffer layers on large-area polycrystalline substrates Fundamental Mechanisms of Low-Energy-Beam-Modified Surface Growth and Processing (MRS Proceedings, vol 10 585) pp 55-66) por el método de "spin coating" a una velocidad de 5000 revoluciones por minuto (rpm) durante 2 minutos y con una aceleración inicial de 3000 rpm/s. El sustrato se calentó a 60°C/h hasta 250°C y se mantuvo a esa temperatura durante 30 minutos. Se calentó a 200°C/h hasta 800°C y se mantuvo a esta temperatura durante 240 minutos. Se dejó enfriar hasta temperatura ambiente a -200°C/h. Durante este proceso térmico el sustrato se mantuvo en una atmósfera formada por gas de composición 20 95%Ar/5%H₂ a una presión de aproximadamente 1 atm. La figura 5 es un difractograma de rayos-x en la configuración theta-2theta de la capa de BaZrO₃ depositada sobre sustratos metálico YSZ/SS donde solo se aprecian picos correspondientes a reflexiones (001). La figura 6 es un barrido omega de la reflexion (200) de la capa de BaZrO₃ que muestra la calidad de la textura fuera del plano. La figura 7 es un barrido en phi de la reflexión (101) de la lámina de BaZrO₃ y de la reflexión (111) de la plantilla texturaza de YSZ que muestra la calidad de la textura en el plano. La Figura 8 es un diagrama de polos (101) de la capa de BaZrO₃. La figura 9 es una imagen de microscopio de fuerzas atómicas (MFA) de la superficie de la capa de BaZrO₃ depositada a partir de la cual podemos concluir que ésta posee una baja rugosidad y un tamaño de grano nanométrico.

30

Ejemplo II

Se preparó una multicapa tampón SrTiO₃/BaZrO₃ sobre un sustrato de YSZ/SS de la manera siguiente.

Se preparó una solución precursora de SrTiO_3 de la manera siguiente. A la temperatura de 40°C se disuelven en ácido acético una cantidad estequiométrica de acetato de Estroncio y en metanol una cantidad estequiométrica de isopropóxido de titanio. Se mezclan las dos soluciones. La molaridad final de la solución precursora de SrTiO_3 es 0.25 M. Esta solución precursora se depositó sobre un artículo preparado como en el Ejemplo I y se sometió a un tratamiento térmico análogo al descrito en el Ejemplo I. La figura 10 es un difractograma de rayos-x en la configuración theta-2theta de las dos capas tampón $\text{SrTiO}_3/\text{BaZrO}_3$ sobre sustrato metálico YSZ/SS donde solo se aprecian picos correspondientes a reflexiones (001). La figura 11 es un barrido omega de la reflexión (200) de la capa de SrTiO_3 que muestra la calidad de la textura fuera del plano. La figura 12 es un barrido en phi de la reflexión (101) de la lámina de SrTiO_3 . La figura 13 es una imagen de microscopio de fuerzas atómicas (MFA) de la superficie de la capa de SrTiO_3 depositada en la cual se aprecia que tanto la rugosidad como el tamaño de grano tienen características similares a la primera capa de BaZrO_3 depositada.

Ejemplo III

Se preparó una capa tampón de BaZrO_3 sobre un sustrato de NiO/Ni de la manera siguiente.

Sobre un sustrato de NiO/Ni preparado como se describe en Kursumovic et al. se depositó una solución precursora de BaZrO_3 siguiendo el procedimiento descrito en el Ejemplo I. La figura 14 es un difractograma de rayos-x en la configuración theta-2theta de la capa de BaZrO_3 depositada sobre una cinta metálica de NiO/Ni donde solo se aprecian picos correspondientes a reflexiones (001). La figura 15 es un barrido omega de la reflexión (200) de las láminas delgadas de BaZrO_3 y NiO que muestra la calidad de la textura fuera del plano. La figura 16 es un barrido en phi de la reflexión (101) de la lámina de BaZrO_3 depositada sobre NiO/Ni .

Ejemplo IV

Se preparó una multicapa tampón SrTiO₃/ BaZrO₃ sobre un sustrato de NiO/Ni de la manera siguiente.

5 Sobre un artículo preparado como en el Ejemplo III se depositó la solución precursora de SrTiO₃ del Ejemplo II y se sometió al tratamiento térmico descrito en el Ejemplo I. La figura 17 es un difractograma de rayos-x en la configuración theta-2theta de dos capas tampón SrTiO₃/BaZrO₃ depositadas sobre una cinta metálica de NiO/Ni. La figura 18 es un barrido omega de la reflexión (200) de la capa de SrTiO₃. La figura 19 es un barrido en phi de la reflexión (101) de la lámina de SrTiO₃ depositada sobre
10 NiO/Ni. Todos los análisis muestran que la textura de la multicapa se mantiene elevada.

Ejemplo V

Se preparó una capa tampón de CeO₂ de unos 30 nm sobre un sustrato de YSZ/SS de la manera siguiente.

15

Se preparó una solución precursora de CeO₂ de la manera siguiente. A una temperatura de aproximadamente 40°C se disuelve en ácido acético pentadionato de Cerio. La molaridad final de la solución precursora es 0.3 M. La solución precursora se depositó sobre un sustrato de YSZ/SS preparado como se describe en Dzick et al. por el
20 método de spin coating a una velocidad de 5000 revoluciones por minuto (rpm) durante 2 minutos y con una aceleración inicial de 3000 rpm/s. El sustrato se calentó a 60°C/h hasta 250°C y se mantuvo a esa temperatura durante 30 minutos. Se calentó a 200°C/h hasta 900°C y se mantuvo a esta temperatura durante 240 minutos. Se dejó enfriar hasta temperatura ambiente a -200°C/h. Durante este proceso térmico el sustrato se mantuvo
25 en una atmósfera formada por oxígeno a una presión de aproximadamente 1 atm. La figura 20 es un difractograma de rayos-x en la configuración theta-2theta de la capa de CeO₂ depositada sobre un sustrato metálico YSZ/SS donde solo se aprecian picos correspondientes a reflexiones (001). La figura 21 es un barrido omega de la reflexión (200) de la capa de CeO₂ que muestra la calidad de la textura fuera del plano. La figura
30 22 es un barrido en phi de la reflexión (111) de la lámina de CeO₂ y de la reflexión (111) de la plantilla texturada de YSZ que muestra la calidad de la textura en el plano. La figura 23 es una imagen de microscopio de fuerzas atómicas (MFA) de la superficie

de la capa de CeO_2 depositada a partir de la cual podemos concluir que ésta posee una baja rugosidad y un tamaño de grano nanométrico .

Ejemplo VI

5 Una capa superconductora con una arquitectura basada en dos láminas tampón fue preparada de la manera siguiente.

Se prepararon dos capas tampón de SrTiO_3 y BaZrO_3 como en el Ejemplo II. Sobre esta capa se depositó una capa de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ de la manera siguiente. Se preparó una solución precursora de Trifluoroacetatos de Y, Ba y Cu en proporción estequiométrica de la siguiente manera. Se disuelven acetatos de Y, Ba y Cu en una solución acuosa de ácido trifluoroacético la cual se mantiene en un reflujo a 75°C durante unas 4 horas. Una vez secada dicha solución se disuelve en metanol hasta una concentración 1.5 M. Posteriormente la solución fue depositada por spin coating en el sustrato a una velocidad de 4000 rpm durante dos minutos con una aceleración inicial de 2000rpm/s. La muestra se calentó desde temperatura ambiente hasta 100°C a $600^\circ\text{C}/\text{h}$. Se calentó hasta 190°C a $300^\circ\text{C}/\text{h}$, luego hasta 200°C a $120^\circ\text{C}/\text{h}$. La temperatura se incrementó hasta 250°C a $3^\circ\text{C}/\text{h}$, luego a 300°C a $30^\circ\text{C}/\text{h}$ y finalmente hasta 410°C a $300^\circ\text{C}/\text{h}$. La muestra se dejó enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente. Durante este proceso térmico la muestra se mantuvo en una atmósfera compuesta por un gas a una presión de aproximadamente 1 atm compuesto principalmente por oxígeno y con una presión de vapor de agua del 7.3%. La muestra a continuación fue calentada hasta 795°C a $1500^\circ\text{C}/\text{h}$ y se mantuvo hasta esta temperatura durante 150 minutos en una atmósfera formada principalmente por nitrógeno (con una presión vapor de agua del 0.6% y una presión de oxígeno de 200ppm). A continuación se mantuvo 30 minutos a 795°C en una atmósfera formada principalmente por nitrógeno (con una presión de oxígeno de 200ppm). La muestra se enfrió hasta 450°C en el mismo gas. Se mantuvo durante 90 minutos a 450°C en una atmósfera de oxígeno y finalmente se dejó enfriar a temperatura ambiente.

30 El resultado final de este proceso es una capa superconductora de unos centenares de nm de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

La figura 24 es un barrido en phi de la reflexión (103) de la lámina de YBCO crecida sobre SrTiO₃/BaZrO₃/YSZ/SS. La Figura 25 es la dependencia con la temperatura de la resistividad de la capa superconductora de YBCO crecida sobre SrTiO₃/BaZrO₃/YSZ/SS. La Figura 26 presenta la dependencia con la temperatura de la densidad de corriente crítica de una capa superconductora YBCO crecida sobre una estructura de láminas tampón SrTiO₃/BaZrO₃ crecidas a su vez sobre un monocristal de LaAlO₃.

Ejemplo VII

Una capa superconductora con una arquitectura basada en una lámina tampón fue preparada de la manera siguiente.

Se preparó una capa tampón de CeO₂ como en el Ejemplo V. Sobre esta capa se depositó una capa de YBa₂Cu₃O₇ de la manera siguiente. Se preparó una solución precursora de Trifluoroacetatos de Y, Ba y Cu en proporción estequiométrica de la siguiente manera. Se disuelven acetatos de Y, Ba y Cu en una solución acuosa de ácido trifluoroacético la cual se mantiene en un reflujo a 75°C durante unas 4 horas. Una vez secada dicha solución se disuelve en metanol hasta una concentración 1.5 M. Posteriormente la solución fue depositada por “spin coating” en el sustrato a una velocidad de 4000 rpm durante dos minutos con una aceleración inicial de 2000rpm/s. La muestra se calentó desde temperatura ambiente hasta 100°C a 600°C/h. Se calentó hasta 190°C a 300°C/h, luego hasta 200°C a 120 °C/h. La temperatura se incrementó hasta 250°C a 3°C/h, luego a 300°C a 30°C/h y finalmente hasta 410°C a 300°C/h. La muestra se dejó enfriar hasta alcanzar temperatura ambiente. Durante este proceso térmico la muestra se mantuvo en una atmósfera compuesta por un gas a una presión de aproximadamente 1 atm compuesto principalmente por oxígeno y con una presión de vapor de agua del 7.3%. La muestra a continuación fue calentada hasta 750°C a 1500°C/h y se mantuvo hasta esta temperatura durante 150 minutos en una atmósfera formada principalmente por nitrógeno (con una presión vapor de agua del 0.6% y una presión de oxígeno de 200ppm). A continuación se mantuvo 30 minutos a 750°C en una atmósfera formada principalmente por nitrógeno (con una presión de oxígeno de 200ppm). La muestra se enfrió hasta 450°C en el mismo gas. Se mantuvo durante 90

minutos a 450°C en una atmósfera de oxígeno y finalmente se dejó enfriar a temperatura ambiente.

El resultado final de este proceso es una capa superconductora de unos centenares
5 de nm de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$.

La figura 27 es un barrido en phi de la reflexión (102) de la lámina de YBCO crecida sobre $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{SS}$. La Figura 28 presenta la dependencia con la temperatura de la densidad de corriente crítica de una capa superconductora YBCO crecida sobre un
10 sustrato metálico de $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{SS}$.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento de obtención de material superconductor multicapa basado en el crecimiento epitaxial sobre un sustrato, consistente en un metal policristalino con textura biaxial (1) que presenta un óxido plantilla epitaxial en su superficie (2), de una lámina delgada tampón con textura epitaxial (3a), sobre la que se deposita una lámina delgada superconductora (4) de estructura $TRBa_2Cu_3O_7$, siendo TR cualquier elemento de las tierras raras (ver Figuras 1a y 1c), y caracterizado por las siguientes etapas:
- 5
- a) limpieza de la superficie del sustrato,
 - 10 b) deposición de la solución química que contiene los elementos metálicos del óxido componente de la lámina tampón (3a) sobre el sustrato,
 - c) secado de la solución química de b),
 - d) tratamiento térmico para la cristalización del óxido componente de la lámina tampón (3a),
 - 15 e) deposición de la solución química que contiene los elementos metálicos del óxido componente de la lámina superconductora (4) sobre la lámina tampón (3a),
 - f) secado de la solución química de e), y
 - g) tratamiento térmico para la cristalización del óxido componente de la lámina superconductora (4).
 - 20
- 2.- Procedimiento de obtención de material superconductor multicapa según la reivindicación 1 caracterizado porque el sustrato metálico policristalino (1) es acero.
- 3.- Procedimiento de obtención de material superconductor multicapa según la reivindicación 1 caracterizado porque el sustrato metálico policristalino (1) es acero inoxidable.
- 25
- 4.- Procedimiento de obtención de material superconductor multicapa según la reivindicación 1 caracterizado porque el sustrato metálico policristalino (1) es una aleación.

- 5.- Procedimiento de obtención de material superconductor multicapa según las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado porque el óxido plantilla (2) epitaxial en la superficie del sustrato metálico policristalino (1) es $Zr_{2-x}Y_xO_{2-p}$ (YSZ).
- 6.- Procedimiento de obtención de material superconductor multicapa según la reivindicación 6 caracterizado porque el $Zr_{2-x}Y_xO_{2-p}$ (YSZ) ha sido depositado mediante las técnicas de IBAD.
- 7.- Procedimiento de obtención de material superconductor multicapa según la reivindicación 6 caracterizado porque el $Zr_{2-x}Y_xO_{2-p}$ (YSZ) ha sido depositado mediante las técnicas de RABiT.
- 8.- Procedimiento de obtención de material superconductor multicapa según la reivindicación 1 caracterizado porque el sustrato metálico policristalino (1) es níquel y el óxido plantilla (2) epitaxial en su superficie es un óxido del propio material del que se compone el sustrato caracterizado porque es NiO.
- 9.- Procedimiento de obtención de material superconductor multicapa según la reivindicación 8 caracterizado porque el NiO ha sido obtenido mediante las técnicas de RABiT.
- 10.- Procedimiento de obtención de material superconductor multicapa según las reivindicaciones 1 a 9 caracterizado porque la lámina delgada tampón con textura epitaxial (3a) consiste en un óxido de estructura perovskita (ver Figura 1a).
- 11.- Procedimiento de obtención de material superconductor multicapa según la reivindicación 10 caracterizado porque la lámina tampón (3a) depositada sobre el sustrato es de un material con la fórmula genérica $MZrO_3$, siendo M un elemento alcalino-térreo como Ba, Sr o Ca.
- 12.- Procedimiento de obtención de material superconductor multicapa según las reivindicaciones 1 a 10 caracterizado porque sobre la lámina delgada tampón con textura epitaxial consistente en un óxido de estructura perovskita, (3a), y antes de depositar la lámina delgada superconductora de textura epitaxial (4), se deposita otra lámina delgada tampón con textura epitaxial consistente en un óxido de estructura perovskita (3b) de composición diferente a la de (3a) (ver figura 1b), y porque se siguen las siguientes etapas:
- limpieza de la superficie del sustrato,

- b) deposición de la solución química que contiene los elementos metálicos del óxido componente de la lámina tampón (3a) sobre el sustrato,
- c) secado de la solución química de b),
- d) tratamiento térmico para la cristalización del óxido componente de la lámina
5 tampón (3a),
- e) deposición de la solución química que contiene los elementos metálicos del óxido componente de la lámina tampón (3b) sobre el la lámina tampón (3a),
- f) secado de la solución química de e),
- g) tratamiento térmico para la cristalización del óxido componente de la lámina
10 tampón (3b),
- h) deposición de la solución química que contiene los elementos metálicos del óxido componente de la lámina superconductora (4) sobre la lámina tampón (3a),
- i) secado de la solución química de h), y
- 15 j) tratamiento térmico para la cristalización del óxido componente de la lámina superconductora (4).
- 13.- Procedimiento de obtención de material superconductor multicapa según la reivindicación 12 caracterizado porque la lámina tampón (3b) depositada sobre la primera lámina tampón (3a) es de un material con la fórmula molecular $M'M''O_3$ o $LaM''O_3$, siendo M' Ba, Sr, Ca, y siendo M'' Ti o Mn.
- 20
- 14.- Procedimiento de obtención de material superconductor multicapa según las reivindicaciones 1 a 9 caracterizado porque la lámina delgada tampón con textura epitaxial (3a) consiste en un óxido de estructura fluorita (ver Figura 1c).
- 15.- Procedimiento de obtención de material superconductor multicapa según la
25 reivindicación 14 caracterizado porque óxido de estructura fluorita es CeO_2 .
- 16.- Procedimiento de obtención de material superconductor multicapa según las reivindicaciones 1 a 15 caracterizado porque la limpieza del sustrato de la etapa a) se lleva a cabo sumergiéndolo dentro de una solución limpiadora de isopropanol y sometiéndolo a un baño de ultrasonidos durante un tiempo que puede extenderse
30 hasta 60 minutos.

- 17.- Procedimiento de obtención de material superconductor multicapa según las reivindicaciones 1 a 16 caracterizado porque las soluciones químicas se preparan mediante las metodologías sol-gel o descomposición metal-orgánica, siendo los precursores para la preparación de estas soluciones:
- 5 a) Carboxilatos, para la introducción de los iones alcalino-térreos M, M', M'' y Lantano,
- b) pentadionatos, para la formación de Zr (IV) y Ce (IV), y
- c) alcóxidos, para la formación de Ti (IV), y
- d) propionatos, entre los que se incluyen los de Mn, La, Sr, Ba y Ca,
- 10 y siendo los disolventes ácido acético, metanol o ácido propiónico.
- 18.- Procedimiento de obtención de material superconductor multicapa según la reivindicación 17 caracterizado porque los carboxilatos de a) son acetatos.
- 19.- Procedimiento de obtención de material superconductor multicapa según las reivindicaciones 17 caracterizado porque los carboxilatos de a) son hexanoatos.
- 15 20.- Procedimiento de obtención de material superconductor multicapa según las reivindicaciones 17 a 19 caracterizado porque los pentadionatos de b) son acetilacetonas.
- 21.- Procedimiento de obtención de material multicapa según las reivindicaciones 29 a 32 caracterizado porque los alcóxidos de c) son isopropóxidos.
- 20 22.- Procedimiento de obtención de material multicapa superconductor según las reivindicaciones 17 a 21 caracterizado porque:
- a) la solución que proporciona la lámina tampón de estructura $MZrO_3$ se obtiene a partir de la mezcla de los precursores 17a) y 17b) en ácido acético glacial,
- b) la solución que proporciona la lámina tampón de estructura $M''TiO_3$ se obtiene a partir de la mezcla de los precursores 17a) y 17c) en ácido acético o metanol,
- 25 c) la solución que proporciona la lámina tampón de estructura $La_{1-x}M'_xMnO_3$ ($M'=Ba, Sr, o Ca$) se obtiene a partir de los precursores 17d) en metanol o ácido propiónico, y

- d) la solución que proporciona la de la lámina tampón CeO_2 se obtiene a partir de los precursores 17b) en ácido acético
- 23.- Procedimiento de obtención de material multicapa superconductor según las reivindicaciones 17 a 22 caracterizado porque las soluciones químicas tienen una concentración comprendida entre 0.05 M y 0.8 M, dependiendo del espesor de lámina deseado.
- 24.- Procedimiento de obtención de material multicapa superconductor según las reivindicaciones 17 a 23 caracterizado porque la deposición de las soluciones químicas se realiza mediante las técnicas de "spin coating" ó "dip coating".
- 25.- Procedimiento de obtención de material multicapa superconductor según las reivindicaciones 17 a 24 caracterizado porque el proceso de secado de las soluciones químicas se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 20°C y 150°C, en aire o atmósfera inerte y durante 5 a 20 minutos.
- 26.- Procedimiento de obtención de material multicapa superconductor según las reivindicaciones 17 a 25 caracterizado porque el tratamiento térmico para la cristalización del óxido componente de las láminas tampón se lleva a cabo en un horno y bajo una atmósfera controlada de carácter reductor, y porque comprende las siguientes fases:
- a) un calentamiento en varias etapas hasta alcanzar una temperatura máxima que puede variarse en un amplio rango que oscila entre 500 y 1000°C con rampas de subida con valores comprendidos entre 60°C/h y 200°C/h y permaneciendo a esa temperatura máxima un tiempo aproximado de 4 horas, y
- b) un enfriamiento rápido hasta temperatura ambiente a una velocidad de aproximadamente -200°C/h.
- 27.- Procedimiento de obtención de material multicapa superconductor según la reivindicación 26 caracterizado porque la atmósfera controlada de carácter reductor es una mezcla generada al combinar un 5% en volumen de hidrógeno con un gas inerte como argón o nitrógeno.
- 28.- Procedimiento de obtención de material multicapa superconductor según las reivindicaciones 17 a 25 caracterizado porque el tratamiento térmico para la cristalización del óxido componente de las láminas tampón se lleva a cabo en un

horno y bajo una atmósfera controlada de carácter oxidante al utilizar oxígeno, y porque comprende las siguientes fases:

- 5 a) un calentamiento en varias etapas hasta alcanzar una temperatura máxima que puede variarse en un amplio rango que oscila entre 500 y 1000°C con rampas de subida con valores comprendidos entre 60°C/h y 200°C/h y permaneciendo a esa temperatura máxima un tiempo aproximado de 4 horas, y
- b) un enfriamiento rápido hasta temperatura ambiente a una velocidad de aproximadamente -200°C/h.

10 29.- Procedimiento de obtención de material multicapa superconductor según la reivindicación 28 caracterizado porque la atmósfera controlada de carácter oxidante es de oxígeno.

15 30.- Procedimiento de obtención de material multicapa superconductor según las reivindicaciones 1 a 29 caracterizado por el uso de soluciones químicas tipo Trifluoroacetato de Cu, Y y Ba para el depósito de la lámina superconductora y un tratamiento térmico para la cristalización que se lleva a cabo en un horno en atmósfera controlada y que comprende las siguientes fases:

- a) una primera etapa de calentamiento bajo una atmósfera húmeda de oxígeno (presión de vapor de agua entre 5% y 10 %) hasta una temperatura próxima a los 400°C siguiendo unas rampas comprendidas entre 3°C/h y 30 °C/h,
- 20 b) una segunda etapa de calentamiento bajo una atmósfera formada principalmente por nitrógeno (con una presión vapor de agua entre 0.6% y 10% y una presión de oxígeno entre 100ppm y 1000 ppm) hasta una temperatura comprendida entre 750 °C y 820 °C y permaneciendo en esta temperatura aproximadamente unos 90 minutos, y
- 25 c) una tercera etapa de calentamiento a una temperatura comprendida entre 500 °C y 300 °C en una atmósfera de oxígeno durante un tiempo inferior a unas 6 horas seguida finalmente por un proceso de enfriamiento hasta temperatura ambiente.

31.- Material multicapa superconductor caracterizado porque para su fabricación se siguió el procedimiento descrito en las reivindicaciones 1 a 30.

Figura 1

(4) Lámina delgada superconductora de estructura $\text{TRBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	(4) Lámina delgada superconductora de estructura $\text{TRBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$	(4) Lámina delgada superconductora de estructura $\text{TRBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$
(3a) Lámina delgada tampón con textura epitaxial consistente en un óxido de estructura perovskita	(3b) Lámina delgada tampón con textura epitaxial consistente en un óxido de estructura perovskita	(3a) Lámina delgada tampón con textura epitaxial consistente en un óxido de estructura fluorita
(2) Óxido plantilla epitaxial	(3a) Lámina delgada tampón con textura epitaxial consistente en un óxido de estructura perovskita	(2) Óxido plantilla epitaxial
(1) Substrato metálico policristalino con textura biaxial	(2) Óxido plantilla epitaxial	(1) Substrato metálico policristalino con textura biaxial

Arquitectura I

Arquitectura II

Arquitectura III

Fig. 1(a)

Fig. 1(b)

Fig.1(c)

Figura 2

CSD BaZrO ₃
YSZ- IBAD
Acero Inoxidable policristalino

Fig. 2(a)

CSD SrTiO ₃
CSD BaZrO ₃
YSZ- IBAD
Acero Inoxidable policristalino

Fig. 2(b)

CSD CeO ₂
YSZ- IBAD
Acero Inoxidable policristalino

Fig. 2(c)

CSD BaZrO ₃
SOE - NiO
Metal o aleación con textura biaxial

Fig. 2(d)

CSD SrTiO ₃
CSD BaZrO ₃
SOE - NiO
Metal o aleación con textura biaxial

Fig. 2(e)

Figura 3

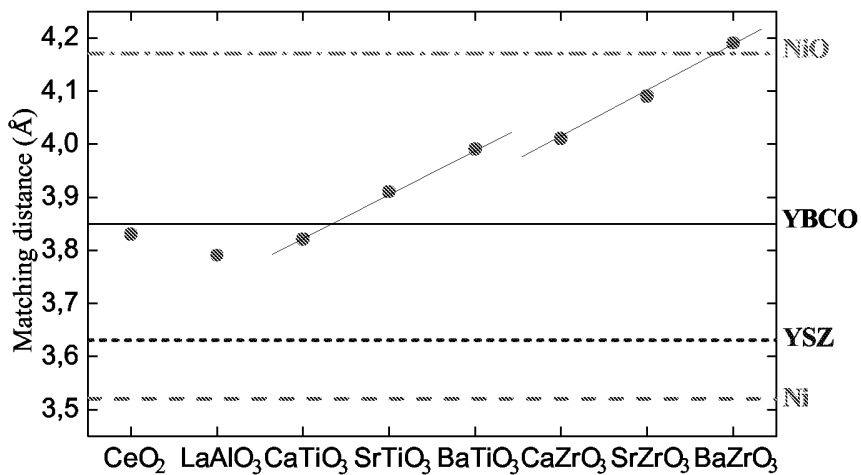


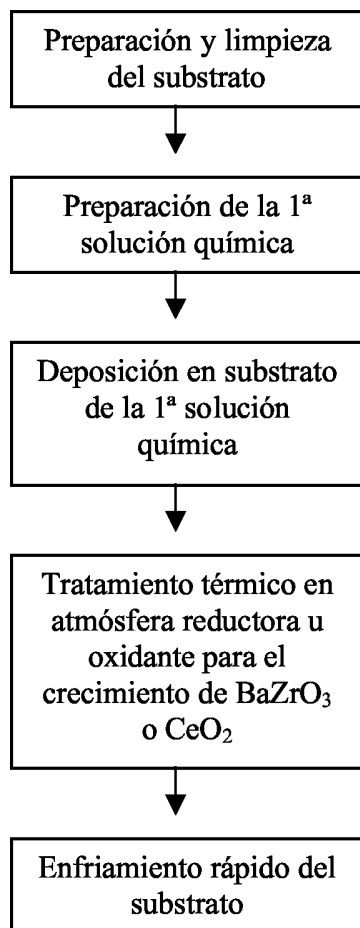
Figura 4

Figura 4(a)

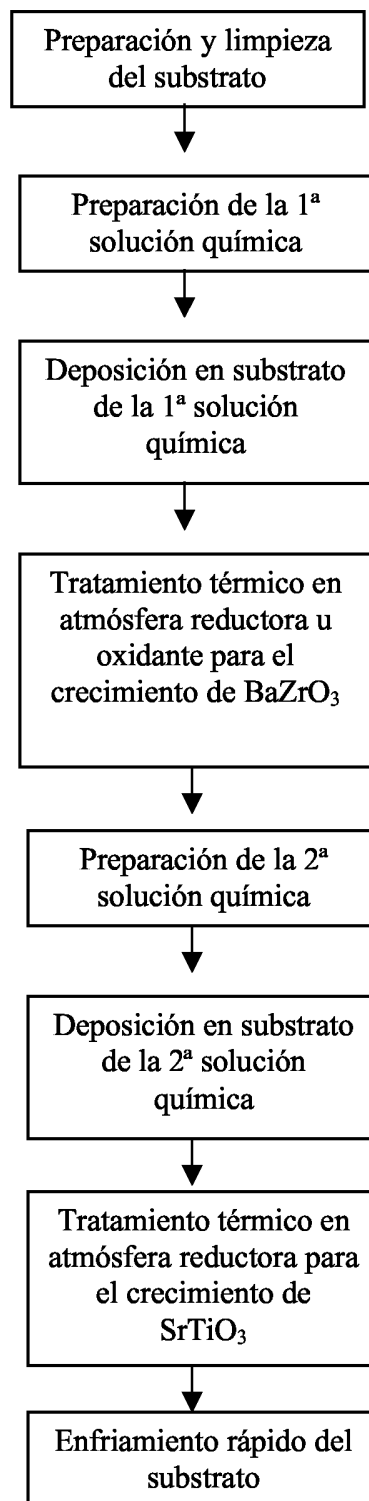


Figura 4(b)

Figura 5

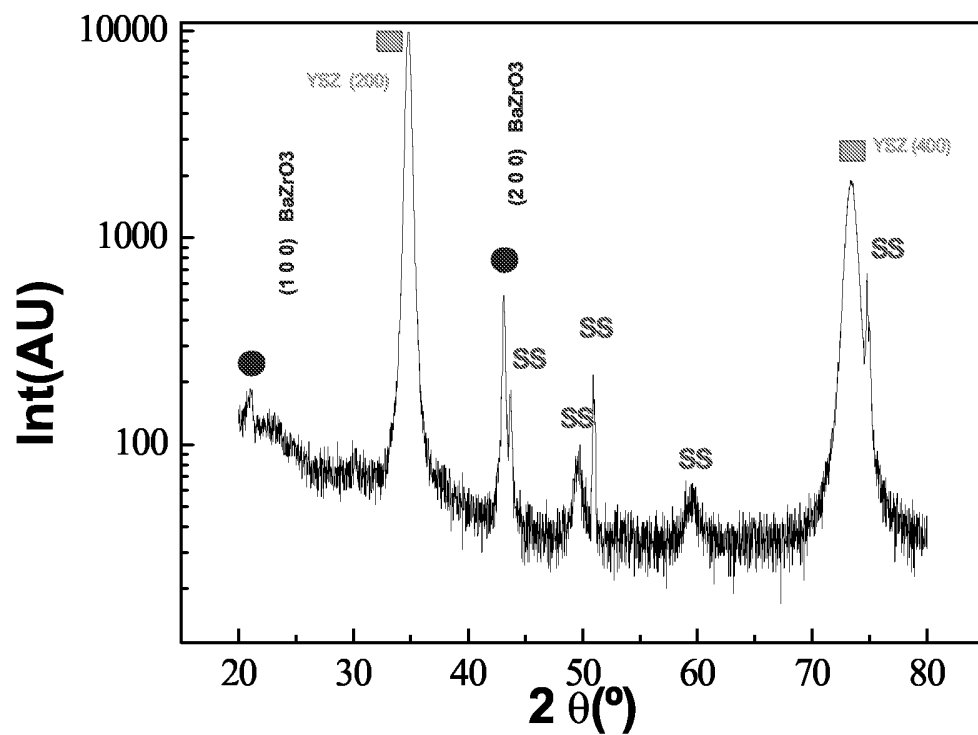


Figura 6

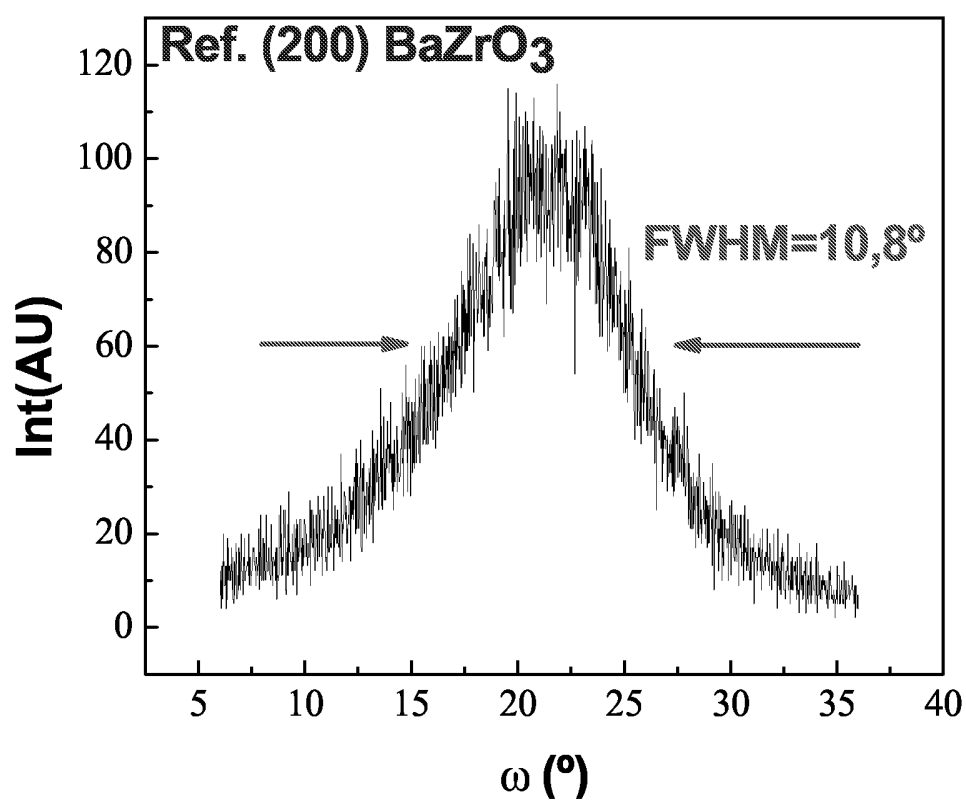


Figura 7

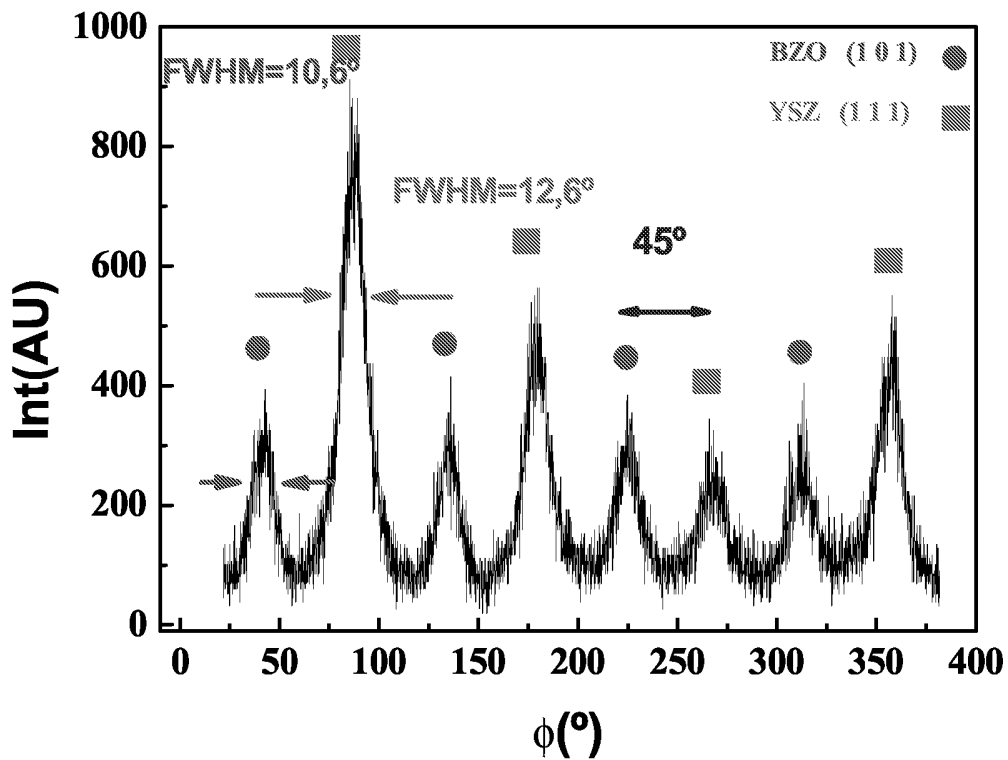


Figura 8

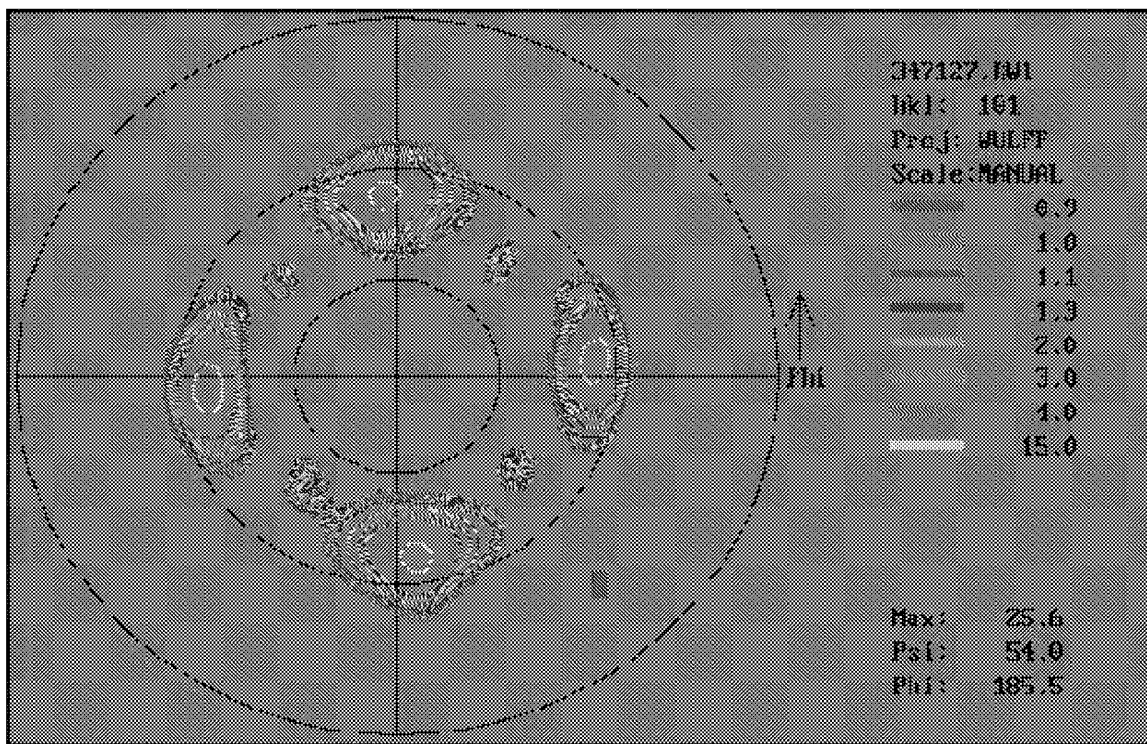


Figura 9

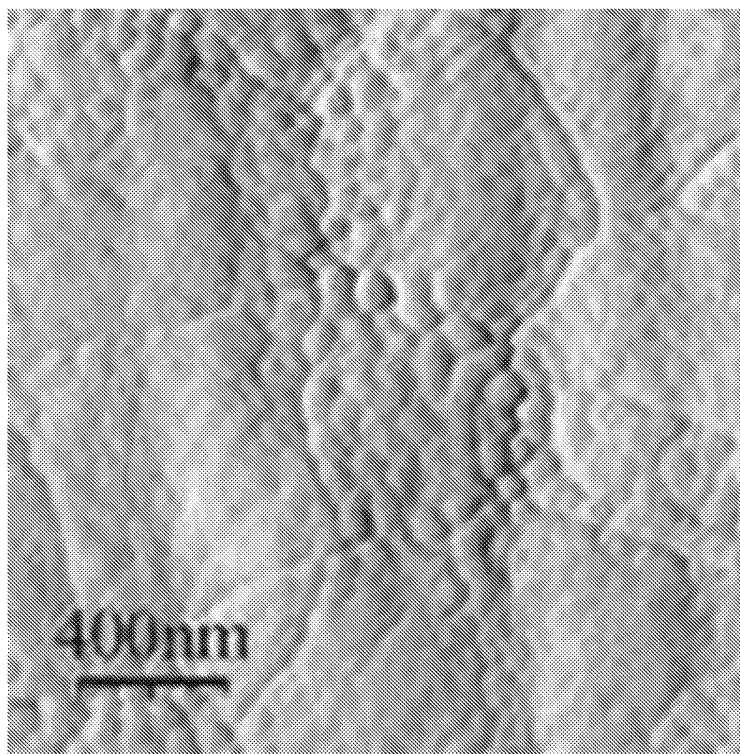
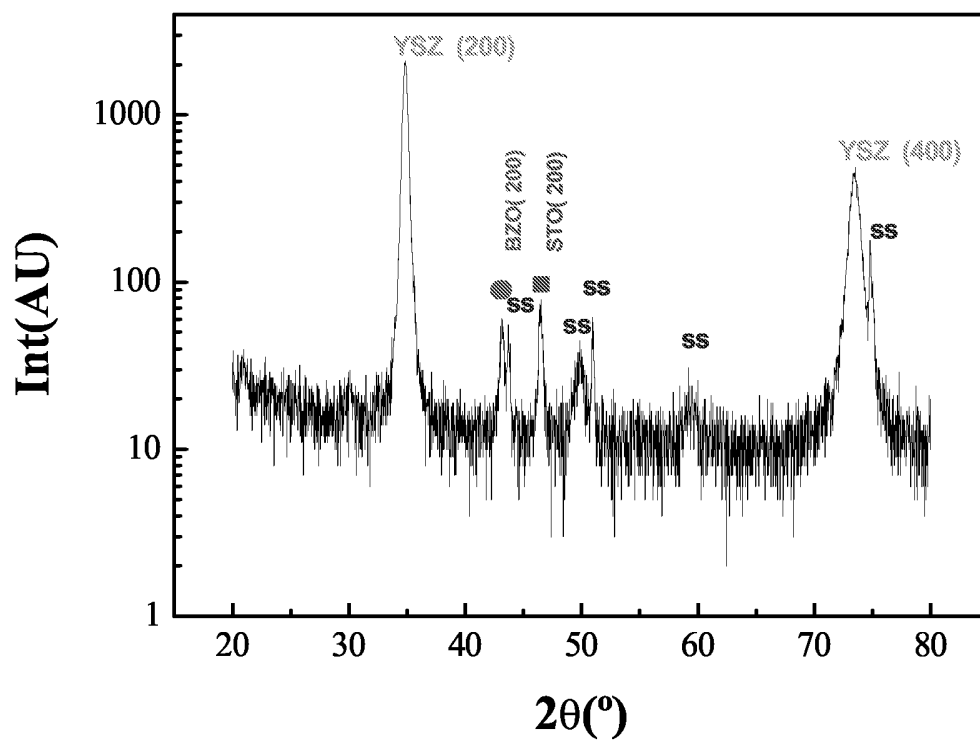


Figura 10



8/17

Figura 11

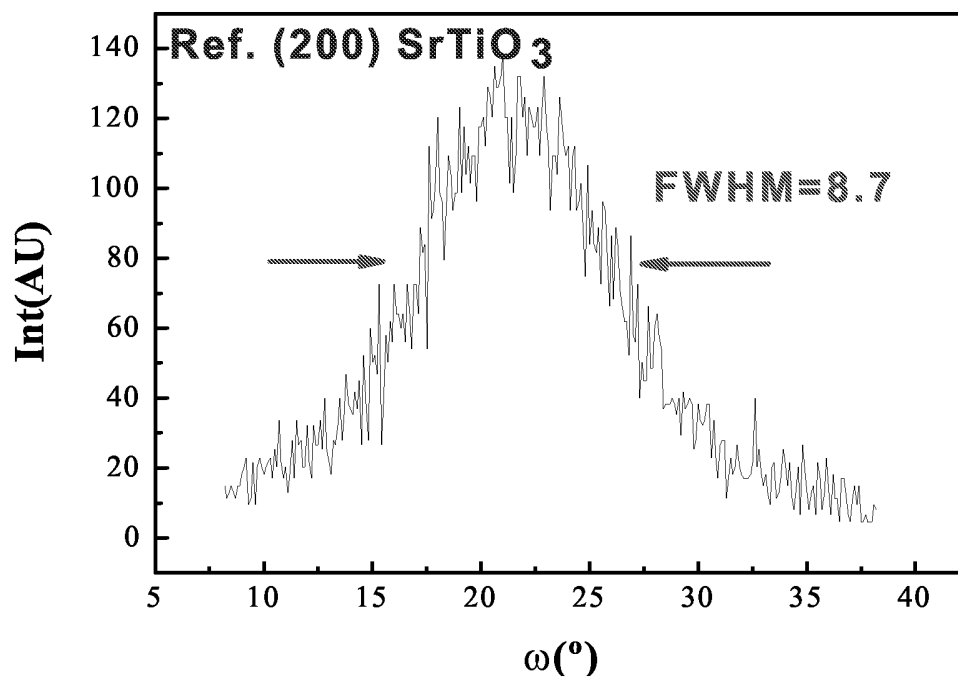


Figura 12

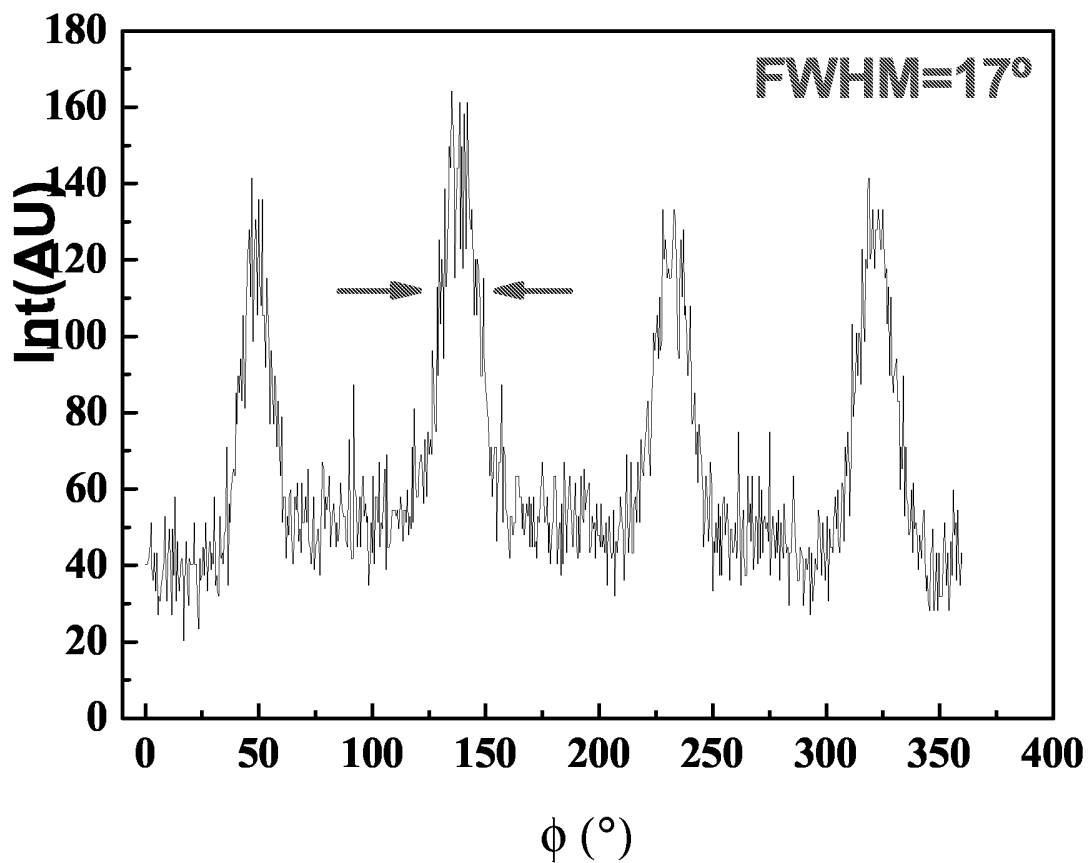


Figura 13

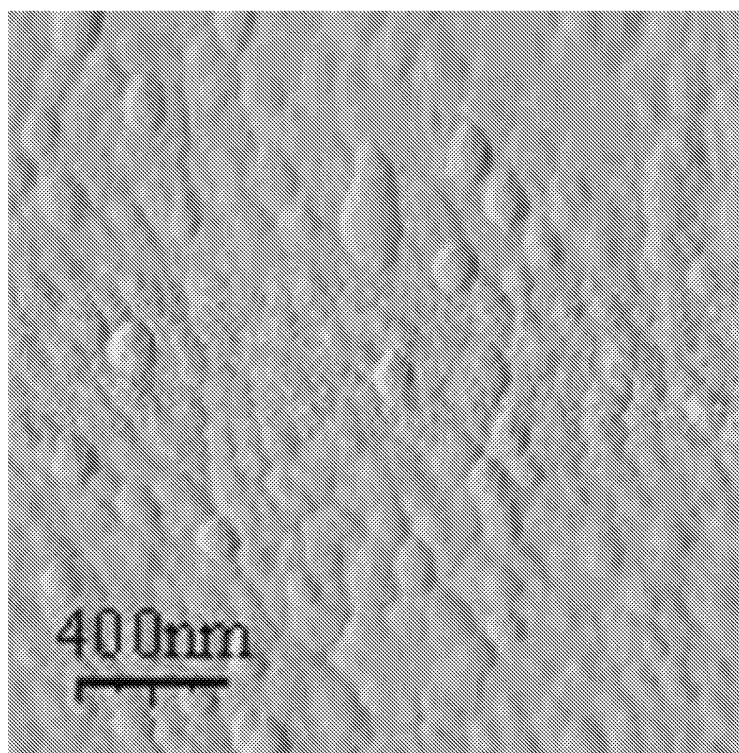


Figura 14

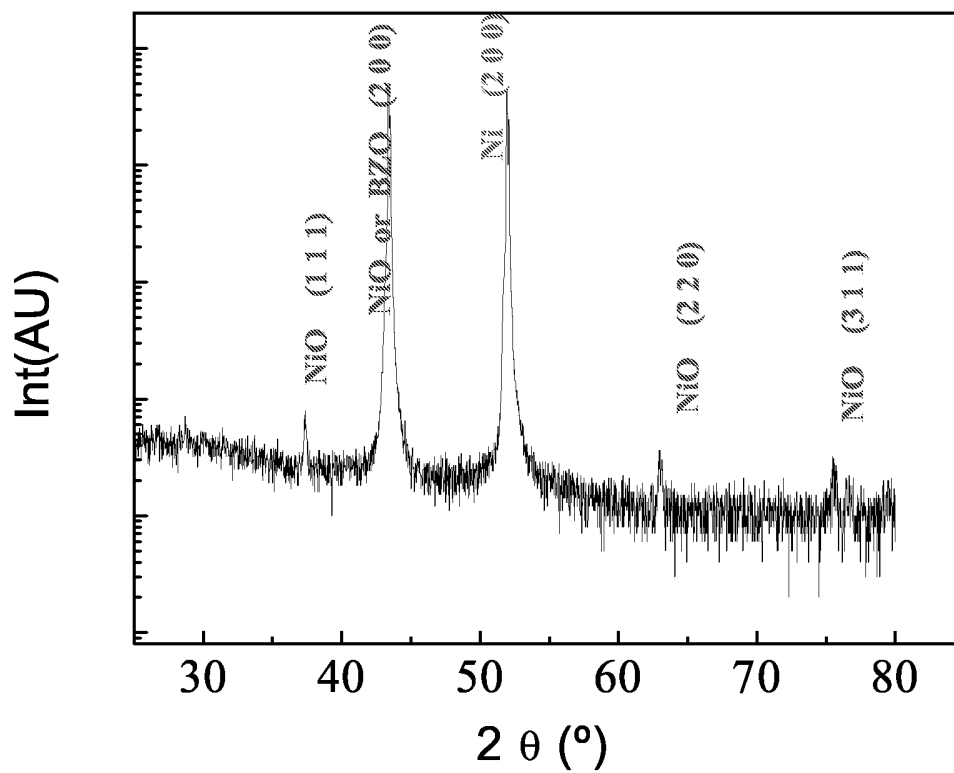


Figura 15

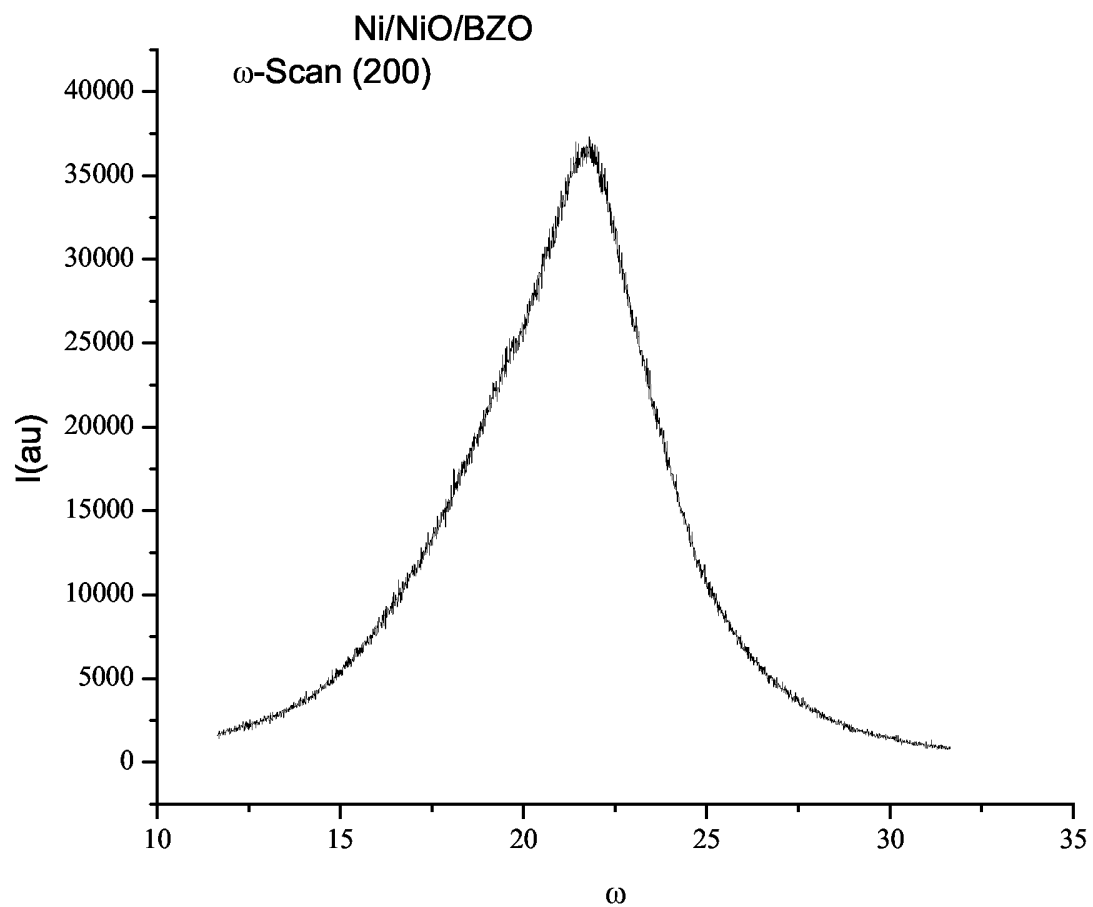


Figura 16

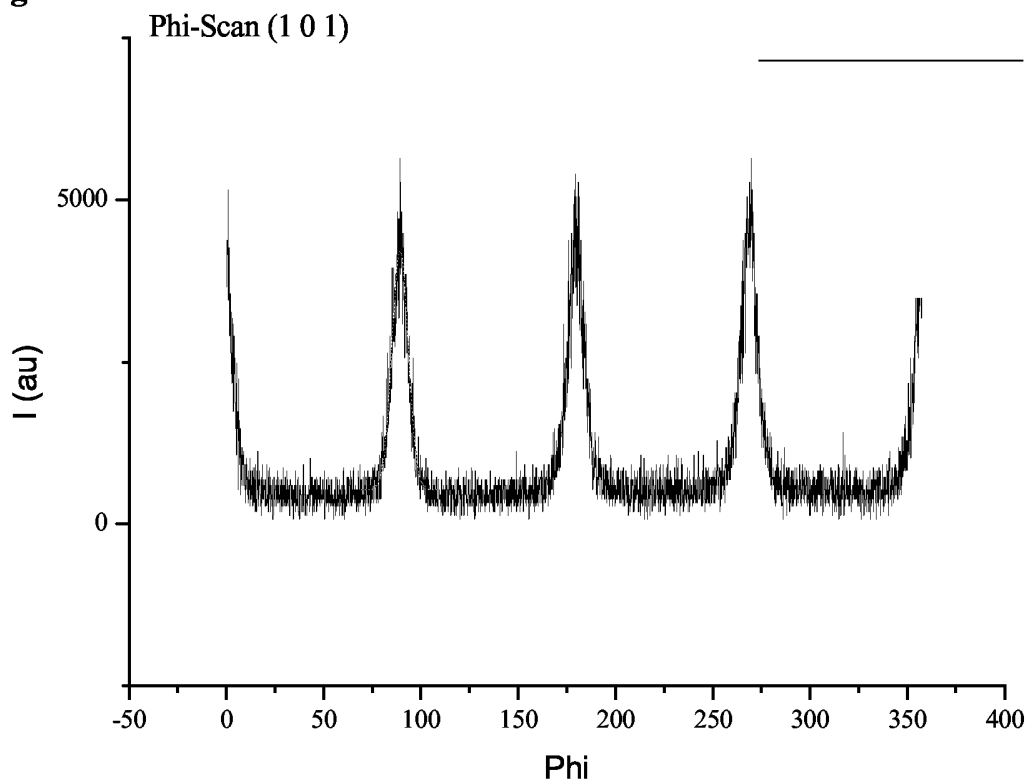
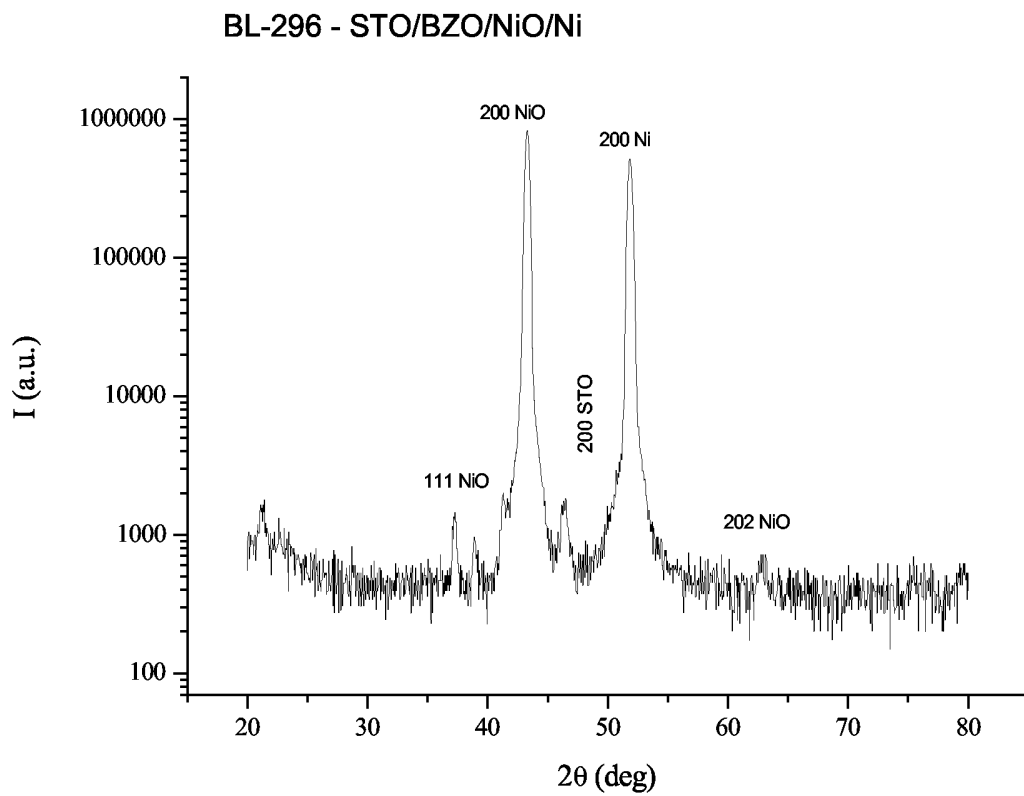


Figura 17



12/17

Figura 18

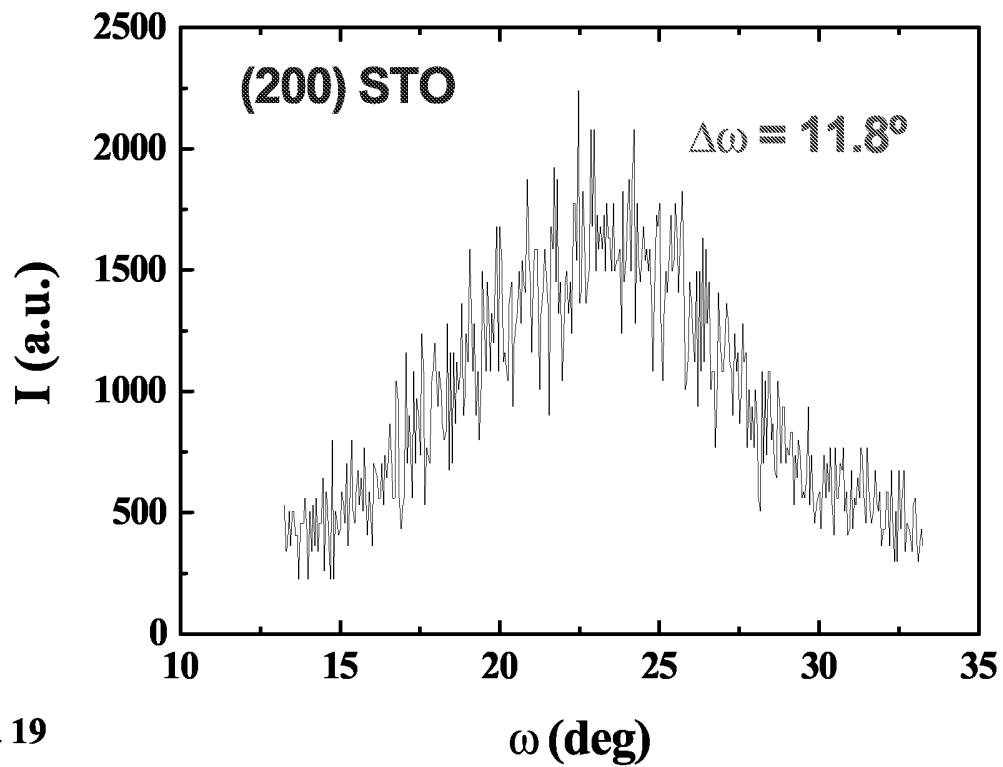


Figura 19

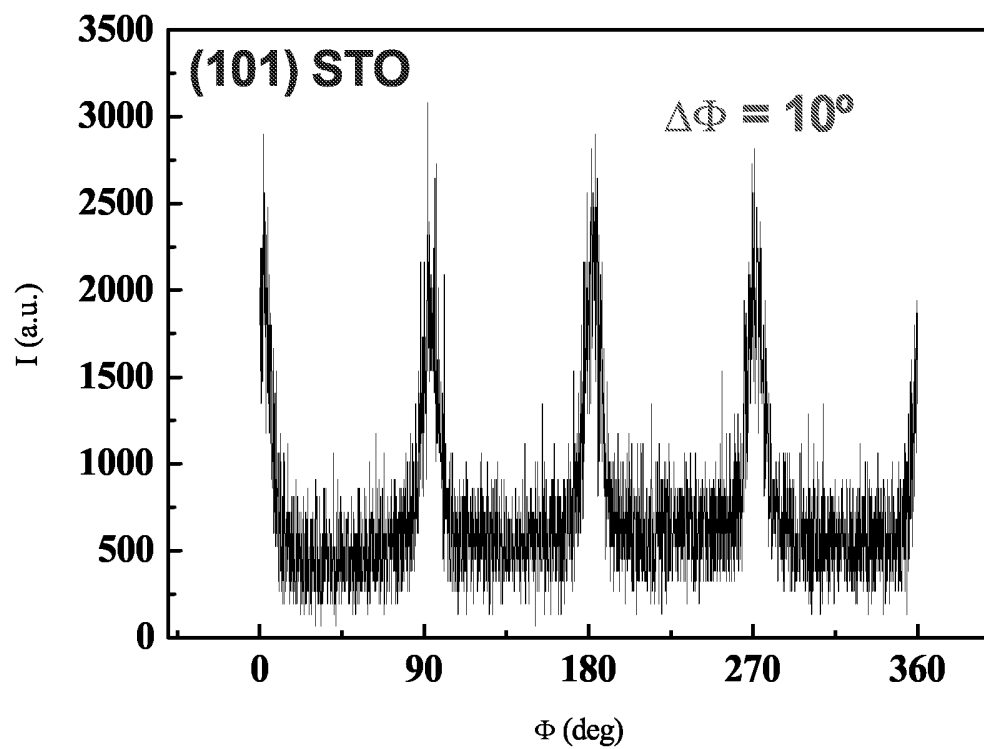


Figura 20

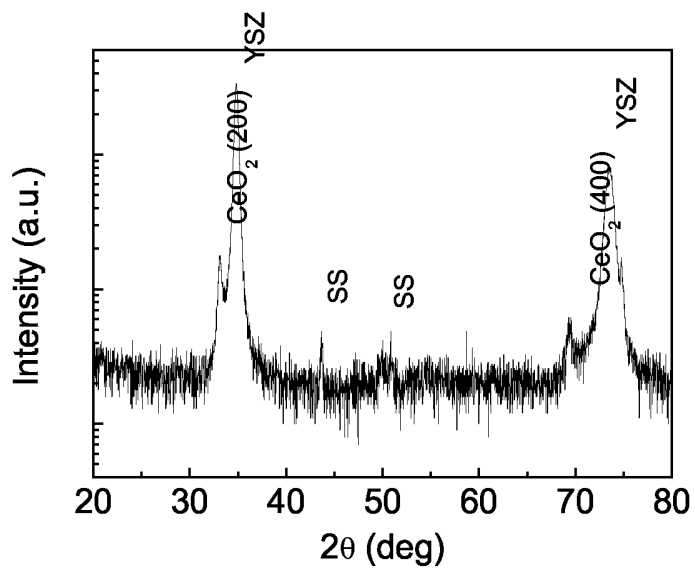
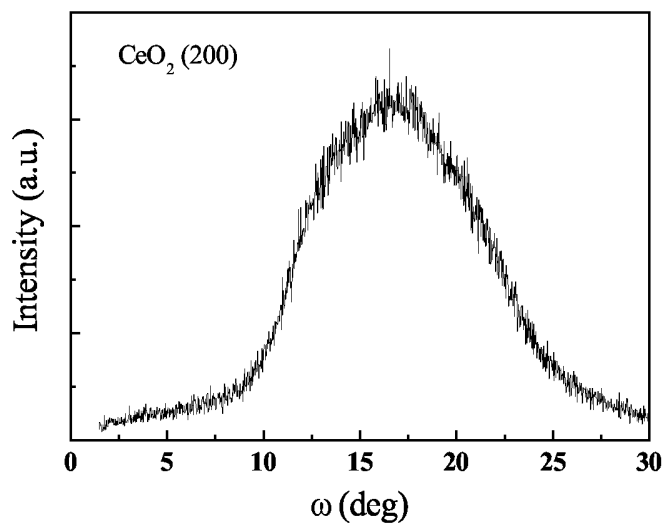


Figura 21



14/17

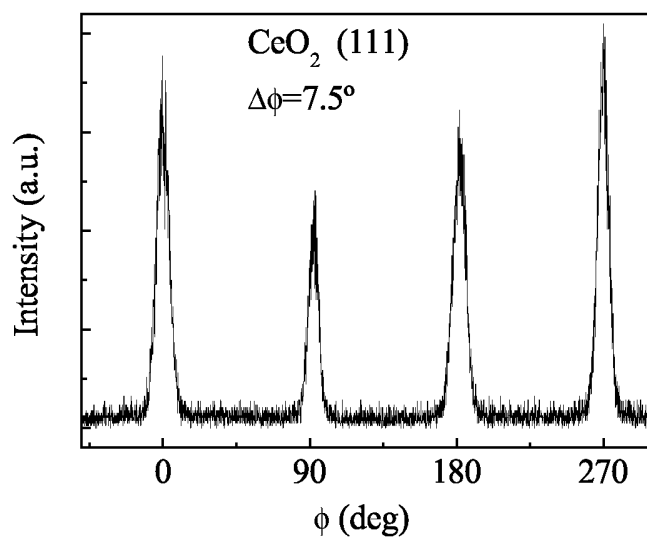
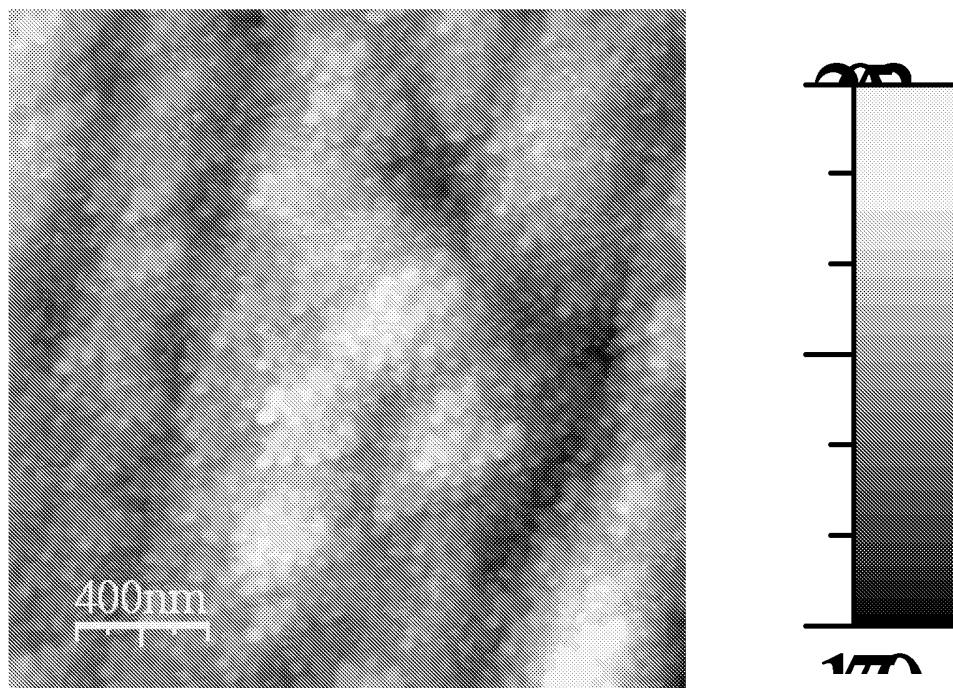
Figura 22**Figura 23**

Figura 24

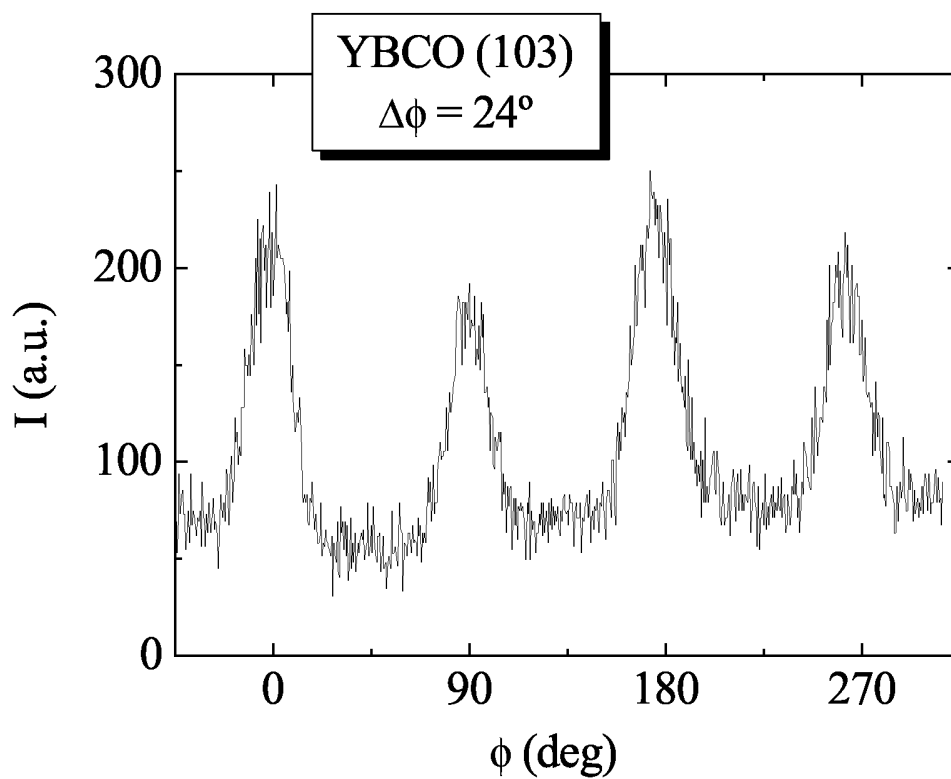


Figura 25

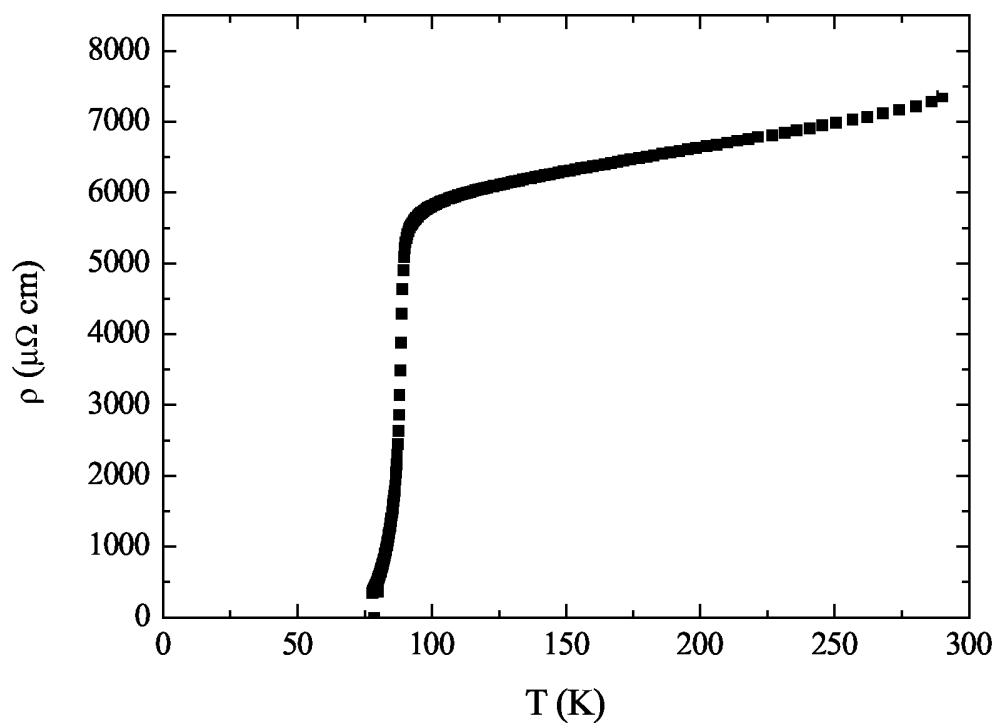


Figura 26

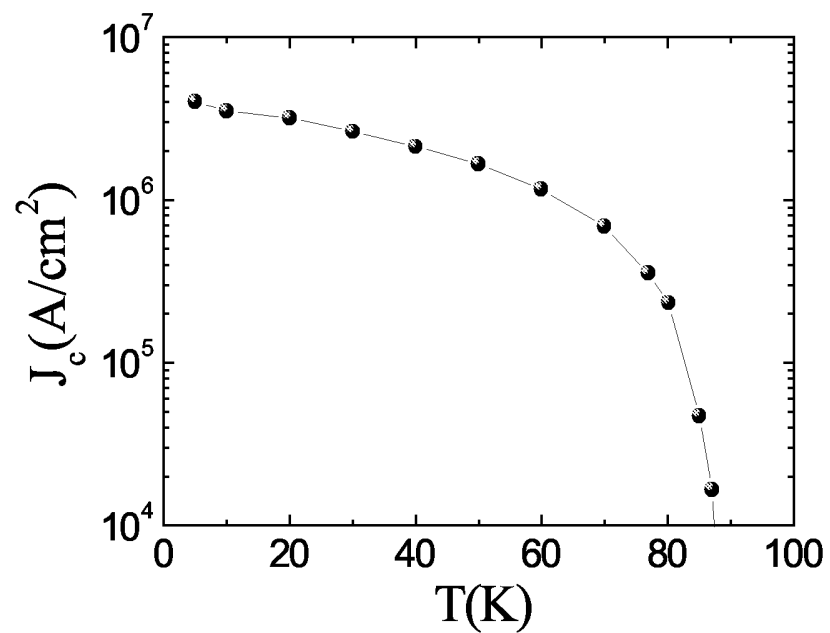


Figura 27

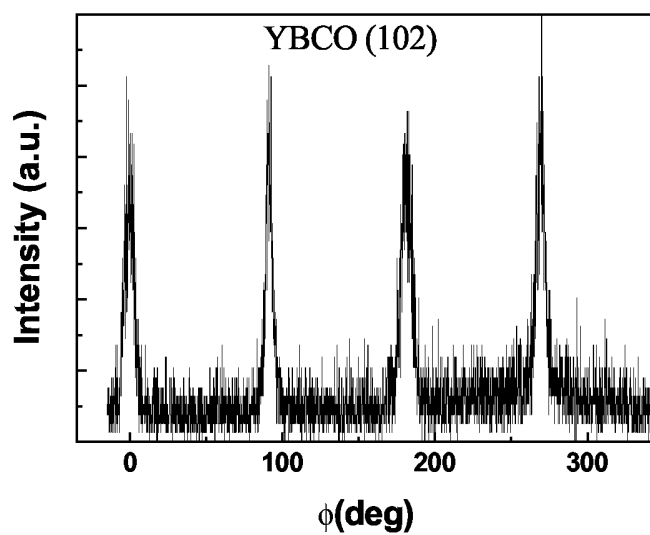
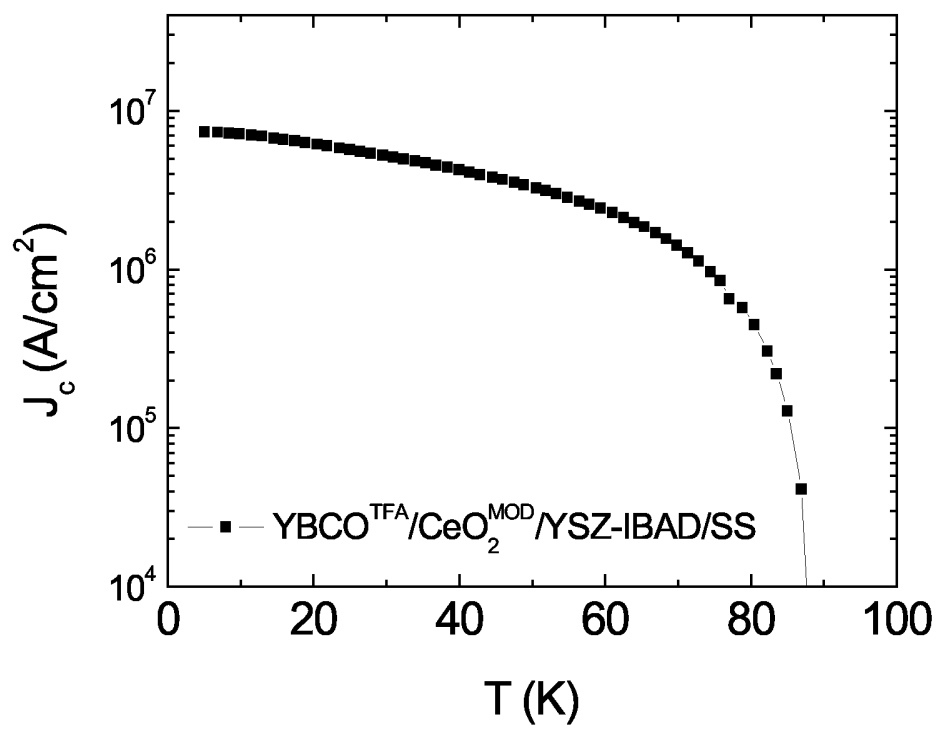


Figura 28



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2005/070054

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
See additional 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)		
C23C, C30B		
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)		
CIBEPAT,EPODOC, WPI, XPESP		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 6663976 B2 (BEACH ET AL.) 16-12-2003	1-4,8,9,14-17, 19-21,23-25,31
Y	The whole document	1-7,10-12
Y	US 2003143438 A1 (NORTON ET AL.) 31-07-2003	1-7,10-12
	The whole document	
X	US 6077344 A (SHOUP ET AL.) 20-06-2000	1-5,8,9,12,13, 16,31
	The whole document	
X	US 6399154 B1 (WILLIAMS ET AL.) 04-06-2002	1-4,14,16,17, 24,25,31
	The whole document	
X	US 2002076567 A1 (HONJO ET AL.) 20-06-2002	1-7,17,18-21,31
	The whole document	
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents:		
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E"	earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"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 such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	
Date of the actual completion of the international search	01 DEC 2005 (01.12.05)	Date of mailing of the international search report
		28 DEC 2005 (28.12.05)
Name and mailing address of the ISA/	S.P.T.O.	Authorized officer
Facsimile No.		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/ ES 2005/070054

US 6663976 B	16.12.2003	US 6077344 A	20.06.2000
		US 6235402 B	22.05.2001
		US 6270908 B	07.08.2001
		US 6399154 B	04.06.2002
		US 6440211 B	27.08.2002
		US 6451450 B	17.09.2002
		US 2002134300 A	26.09.2002
		US 2002178999 A	05.12.2002
		US 2002192508 A	19.12.2002
-----	-----	-----	-----
US 2003143438 A	31.07.2003	US 2002192508 A	19.12.2002
		US 6716795 B	06.04.2004
-----	-----	-----	-----
US 6077344 A	20.06.2000	US 6235402 B	22.05.2001
		US 6270908 B	07.08.2001
		US 6399154 B	04.06.2002
		US 6440211 B	27.08.2002
		US 6451450 B	17.09.2002
		US 2002134300 A	26.09.2002
		US 2002178999 A	05.12.2002
		US 6663976 B	16.12.2003
		US 2002192508 A	19.12.2002
-----	-----	-----	-----
US 6399154 B	04.06.2002	US 6077344 A	20.06.2000
		US 6235402 B	22.05.2001
		US 6270908 B	07.08.2001
		US 6440211 B	27.08.2002
		US 6451450 B	17.09.2002
		US 2002134300 A	26.09.2002
		US 2002178999 A	05.12.2002
		US 6663976 B	16.12.2003
		US 2002192508 A	19.12.2002
-----	-----	-----	-----
US 2002076567 A	20.06.2002	US 6610632 B	26.08.2003
		JP 2002203439 A	19.07.2002
-----	-----	-----	-----

IPC 8

C23C 18/12 (2006.01)

C30B 5/00 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ ES 2005/070054

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 la CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
C23C, C30B

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)

CIBEPAT, EPODOC, WPI, XPESP

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	US 6663976 B2 (BEACH ET AL.) 16-12-2003 Todo el documento.	1-4,8,9,14-17, 19-21,23-25,31
Y		1-7,10-12
Y	US 2003143438 A1 (NORTON ET AL.) 31-07-2003 Todo el documento.	1-7,10-12
X	US 6077344 A (SHOUP ET AL.) 20-06-2000 Todo el documento.	1-5,8,9,12,13, 16,31
X	US 6399154 B1 (WILLIAMS ET AL.) 04-06-2002 Todo el documento.	1-4,14,16,17, 24,25,31
X	US 2002076567 A1 (HONJO ET AL.) 20-06-2002 Todo el documento.	1-7,17,18-21,31

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:	"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.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"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.
"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).	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"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.		

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

01 Diciembre 2005 (01.12.2005)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

28 DICIEMBRE 2005 (28.12.2005)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional

O.E.P.M.

Funcionario autorizado

V. Balmaseda Valencia

C/Panamá 1, 28071 Madrid, España.

Nº de fax 34 91 3495304

Nº de teléfono + 34 91 3493048

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ ES 2005/070054

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de publicación
US 6663976 B	16.12.2003	US 6077344 A	20.06.2000
		US 6235402 B	22.05.2001
		US 6270908 B	07.08.2001
		US 6399154 B	04.06.2002
		US 6440211 B	27.08.2002
		US 6451450 B	17.09.2002
		US 2002134300 A	26.09.2002
		US 2002178999 A	05.12.2002
		US 2002192508 A	19.12.2002
		-----	-----
US 2003143438 A	31.07.2003	US 2002192508 A	19.12.2002
		US 6716795 B	06.04.2004
-----	-----	-----	-----
US 6077344 A	20.06.2000	US 6235402 B	22.05.2001
		US 6270908 B	07.08.2001
		US 6399154 B	04.06.2002
		US 6440211 B	27.08.2002
		US 6451450 B	17.09.2002
		US 2002134300 A	26.09.2002
		US 2002178999 A	05.12.2002
		US 6663976 B	16.12.2003
		US 2002192508 A	19.12.2002
		-----	-----
US 6399154 B	04.06.2002	US 6077344 A	20.06.2000
		US 6235402 B	22.05.2001
		US 6270908 B	07.08.2001
		US 6440211 B	27.08.2002
		US 6451450 B	17.09.2002
		US 2002134300 A	26.09.2002
		US 2002178999 A	05.12.2002
		US 6663976 B	16.12.2003
		US 2002192508 A	19.12.2002
		-----	-----
US 2002076567 A	20.06.2002	US 6610632 B	26.08.2003
		JP 2002203439 A	19.07.2002
-----	-----	-----	-----

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C23C 18/12 (2006.01)

C30B 5/00 (2006.01)