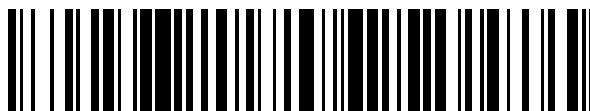


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 884**

51 Int. Cl.:

C23C 14/54 (2006.01)
C23C 14/30 (2006.01)
C23C 14/08 (2006.01)
C23C 14/58 (2006.01)
H01M 8/1213 (2006.01)
H01M 8/1246 (2006.01)
H01M 4/88 (2006.01)
H01M 4/90 (2006.01)
H01M 8/124 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2014** **E 14199052 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.11.2016** **EP 2886678**

54 Título: **Método para la deposición de películas de óxidos mixtos sobre sustratos de material compuesto**

30 Prioridad:

18.12.2013 IT MI20132125

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

16.03.2017

73 Titular/es:

EDISON S.P.A. (100.0%)
Foro Buonaparte 31
20121 Milano, IT

72 Inventor/es:

BINDI, MASSIMILIANO

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

ES 2 605 884 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

Método para la deposición de películas de óxidos mixtos sobre sustratos de material compuesto

5 La presente invención se refiere a un método para la deposición de películas de óxidos mixtos sobre sustratos de material compuesto.

En particular, la invención se refiere a un método para la deposición de películas de óxidos mixtos sobre sustratos de material compuesto para el crecimiento de delgadas capas electrolíticas o catódicas para células de combustible de óxido sólido (SOFC), en donde las películas de óxidos mixtos se depositan sobre sustratos de metal/óxido u óxido1/óxido2, esta última ya cubierta si es necesario con una capa electrolítica.

Con mayor detalle, la invención se refiere a la formación, sobre dichos sustratos de compuesto que tienen típicamente la función de electrodo ánodo, de una delgada capa que tiene la función de electrolito o, si la delgada capa se deposita sobre un electrolito, de electrodo cátodo.

Las células de combustible basadas en membranas de óxidos sólidos (SOFC) constituyen sistemas altamente eficientes compatibles ecológicamente para la generación de energía eléctrica. Sin embargo, su uso a media y gran escala ha sido impedido hasta el momento por los generalmente altos costes y problemas con el rendimiento, que aparecen por encima de todo en configuraciones en donde se busca limitación de coste.

Las mayores dificultades encontradas en el desarrollo de unas SOFC eficientes se refieren a los requisitos a ser cumplidos por la capa electrolítica que:

- 25 - debe tener alta densidad;
- debe tener una composición química uniforme para tener una buena conducción iónica a temperaturas de funcionamiento;
- debe ser delgada para reducir la resistencia iónica;
- debe ser extensa para maximizar la densidad de corriente;
- 30 - debe ser resistente a choques térmicos.

Las técnicas actuales usadas a nivel industrial para producir estas capas (por ejemplo, prensado y recocido de polvos muy finos, serigrafía, colado en cinta y otros) no permiten la fabricación de capas suficientemente finas que se extienden sobre vastas áreas, y esto ha inducido a la comunidad científica internacional a investigar la efectividad de tecnologías físicas avanzadas (Deposición Física por Vapor, PVD) para la deposición de películas delgadas (grosos más bajos de o del orden de 10 µm) de los diversos componentes activos de las SOFC.

Otro aspecto crítico para el desarrollo de buenas SOFC es la temperatura de operación: idealmente es deseable obtener células que puedan funcionar a temperaturas mucho más bajas que los 850-1.000 °C actuales. Una reducción en las temperaturas de funcionamiento permitiría también, entre otras cosas, el uso de materiales de interconexión metálica de bajo coste en comparación con los actualmente requeridos, y el uso de estructuras de soporte y retención de gas más simples para las pilas de células.

En breve, el desarrollo de las SOFC requiere la identificación de materiales cerámicos apropiados y en particular electrolíticos y la consecuente configuración de procedimientos fiables para la deposición de dichos materiales en la forma de películas delgadas.

Un objeto de la presente invención es proporcionar un método para la deposición de una película de óxido mixto capaz de cumplir con los requisitos anteriormente mencionados.

50 Dicho objeto se consigue mediante la presente invención, dado que se refiere a un método de acuerdo con la reivindicación 1.

El método de la invención es, en su conjunto, particularmente simple y fiable y permite obtener, por encima de todo, delgadas películas electrolíticas o catódicas perfectamente funcionales, por ejemplo, para su uso dentro de una SOFC.

Adicionalmente, el equipo necesario para la implementación del método de acuerdo con la presente invención es relativamente más simple y más barato que el que se requiere para otras técnicas de deposición por vacío. La técnica de deposición por medio de cañón de electrones ha probado ser sorprendentemente flexible y muy adecuada para dicha aplicación.

La invención se describe adicionalmente en los siguientes ejemplos de implementación no limitativos, con referencia a las figuras adjuntas en las que:

- 65 - la figura 1 es un difractograma de rayos X de una película delgada de óxido mixto obtenida de acuerdo con el

método de la presente invención, y

- la figura 2 es una micrografía SEM de una sección de una película de óxido mixto de circonio e itrio representada por la fórmula $(Y_2O_3)_{0,08}(ZrO_2)_{0,92}$ (8-YSZ), obtenida de acuerdo con el método de la presente invención.

5 La presente invención se refiere a un método para la deposición de una película de óxido mixto sobre un sustrato de material compuesto (sustrato compuesto).

En particular, la película de óxido mixto depositada sobre el sustrato constituye una delgada capa electrolítica de una SOFC, y el sustrato es un sustrato de compuesto anódico de dicha SOFC.

10 El sustrato es preferentemente un sustrato plano, por ejemplo de forma circular o poligonal y en cualquier caso preferentemente ya conformado para la aplicación final, de un material compuesto típicamente usado como ánodo en las SOFC. En particular, el sustrato consiste en un material compuesto metal/óxido, óxido1/óxido2, o uno de los últimos ya cubierto con una capa electrolítica para SOFC.

15 Por ejemplo, el sustrato se fabrica de un material compuesto de granos de óxido de níquel y granos de un óxido de elementos de transición, incluso el mismo como el óxido mixto a depositar. El sustrato se caracteriza por un cierto grado de porosidad y rugosidad superficial.

20 El óxido mixto con el que se produce la película sobre el sustrato se selecciona preferentemente entre el grupo que consiste en: $BaCe_{0,9}Y_{0,1}O_{3-d}$ (BCY-10), $BaCe_{0,8}Y_{0,2}O_{3-d}$ (BCY-20), $(La_{0,8}Sr_{0,2})_{0,95}CoO_{3-d}$ (LSC), $(Y_2O_3)_{0,06}(ZrO_2)_{0,92}$ (8-YSZ), $Gd_{0,1}Ce_{0,9}O_{2-d}$ (10-GDC), $Gd_{0,2}Ce_{0,8}O_{2-d}$ (20-GDC), $Sm_{0,15}Ce_{0,85}O_{2-d}$ (15-SDC), $Sm_{0,2}Ce_{0,8}O_{2-d}$ (20-SDC), $(Sc_2O_3)_{0,1}(ZrO_2)_{0,9}$ (10-ScSZ), $Ba(Ce_xZr_{1-x})_{0,9}Y_{0,1}O_{3-d}$ (BZY-10), $Ba_2In_{1,8}Ti_{0,2}O_{5+d}$ (BIT-02), $Ba_{0,3}Ti_{0,7}O_{3-d}$ (BIT-07), $Nd_2NiO_{4+\delta}$, $Pr_2NiO_{4+\delta}$, $Er_{0,4}Bi_{1,6}O_3$ (ESB), $Dy_{0,08}W_{0,04}Bi_{0,88}O_{1,56}$ (DWSB).

25 En particular, el sustrato tiene (datos del análisis superficial mediante microscopía de fuerza atómica - AFM) las siguientes características:

- en un área of 50 mm x 50 mm:

30

- máxima altura de granos: < 4500 nm;
- rugosidad superficial media: < 600 nm;

- en dicha área, ampliada a 6 mm x 6 mm:

35

- máxima altura de granos: < 1800 nm;
- rugosidad superficial media: < 300 nm;

- en dicha área (6 mm x 6 mm), adicionalmente ampliada a 800 nm x 800 nm:

40

- máxima altura de granos: < 400 nm;
- rugosidad superficial media: < 70 nm;

- tamaño de poros: menor de 600 nm.

45 En general, el método de la invención comprende:

- una etapa para proporcionar en una cámara de deposición, en la que puede crearse un vacío, por ejemplo por medio de una bomba de vacío: un sustrato fabricado de un material compuesto sobre el que se ha de depositar una película de óxido mixto; y un objetivo de óxido mixto fabricado de un material que tiene la misma composición estequiométrica que la película a depositar;
- una etapa de evaporación-deposición del material objetivo (óxido mixto), en la que el objetivo se bombardea, por medio de un cañón de electrones (técnica EB-PVD), con un haz de electrones de una cierta potencia de modo que provoque la evaporación del material desde el objetivo y la deposición del material evaporado sobre el sustrato para formar una película de óxido;
- una etapa de tratamiento térmico y recocido *in situ* de la película de óxido mixto, para densificar adicionalmente la película delgada obtenida y/o para garantizar el contenido correcto de oxígeno en la película delgada.

60 El objetivo está, por ejemplo, en la forma de bolitas, colocadas en un crisol (fuente de evaporación) situado en oposición al cañón de electrones en la cámara de deposición. Preferentemente, las bolitas están fabricadas de un óxido mixto con una pureza de al menos el 99,00 %.

65 En la etapa de evaporación-deposición por medio del haz de electrones, el óxido mixto se evapora bajo un alto vacío y se deposita sobre el sustrato en una cantidad suficiente para garantizar una uniformidad sustancial en términos de composición y grosor de la película.

Preferentemente, la etapa de evaporación-deposición comprende a su vez las etapas de:

- reducir la presión dentro de la cámara de deposición por debajo de 10^{-4} mbar;
- calentar el sustrato a una temperatura en el intervalo entre 300 °C y 800 °C;
- activar el cañón de electrones de modo que evapore y deposite una película de óxido mixto sobre el sustrato, obteniendo un sustrato pretratado.

Preferentemente, el sustrato se calienta a una temperatura en el intervalo entre 450 y 750 °C, más preferentemente a una temperatura de aproximadamente 700 °C.

La obtención de una uniformidad adecuada en términos de composición puede regularse adicionalmente mediante la modificación de la distancia entre el objetivo y el sustrato, teniendo en cuenta que un incremento en dicha distancia promueve uniformidad a expensas de un aprovechamiento menos eficiente del material objetivo, una parte del cual se deposita sobre las paredes de la cámara de deposición.

Claramente, cuando se opera con cañones de electrones con crisol incorporado, el contenido ha de restablecerse a lo largo del tiempo, y esto puede obtenerse fácilmente proporcionando, dentro de la cámara de deposición, tanques y transportadores de vibración u otros tipos de transportadores para el transporte de nuevo material.

En la práctica, cuando el sustrato se ha calentado a la temperatura deseada, se activa el cañón de electrones haciendo que circule una corriente eléctrica apropiada a través de un filamento de tungsteno. Mediante la aplicación de una diferencia de potencial apropiada entre el filamento anteriormente mencionado y una parte metálica puesta a tierra en la proximidad del mismo, se extrae el haz de electrones. Campos magnéticos apropiados desvían el haz de electrones, provocando que impacte sobre el objetivo de óxido mixto, provocando así el calentamiento y evaporación del mismo. Es claro que el material del crisol, que contiene las bolitas de inicio densificadas sólidas de óxido mixto, debe ser químicamente inerte en relación al material a evaporar y depositar.

De acuerdo con la invención, la etapa de evaporación-deposición se lleva a cabo a una tasa de deposición creciente, medida sobre el sustrato; en particular, la etapa de evaporación-deposición comprende el menos una primera etapa de crecimiento llevada a cabo a una tasa de deposición (medida sobre el sustrato) más baja que o igual a un umbral predeterminado, y al menos una segunda etapa de crecimiento llevada a cabo con una tasa de deposición mayor que dicho umbral. Dicha primera etapa de crecimiento, llevada a cabo a una tasa de deposición más baja que o igual al umbral predeterminado, tiene la finalidad de disminuir la rugosidad superficial y nivel de porosidad del sustrato y por ello preparar el sustrato para un crecimiento homogéneo de la película de óxido mixto, durante las siguientes etapas de crecimiento.

En particular, el umbral es de 0,03 nm/s.

El incremento de la tasa de deposición puede obtenerse de diferentes maneras, en particular por medio de incrementos discretos o progresivos o combinaciones de incrementos progresivos e incrementos discretos.

Por ejemplo, la etapa de evaporación-deposición comprende:

- dos o más etapas de crecimiento en las que la tasa de deposición es constante, y la tasa de deposición se incrementa desde al menos una etapa de crecimiento a la siguiente; y/o
- al menos una etapa de crecimiento en la que la tasa de deposición se incrementa gradualmente; y/o
- una pluralidad de etapas de crecimiento en algunas de las que la tasa de deposición se mantiene constante, y en otras se incrementa, incrementándose opcionalmente en una forma diferente en etapas respectivas de crecimiento;
- diferentes combinaciones de etapas de crecimiento en las que la tasa de deposición es constante, incrementos con un gradiente constante, incrementos con un gradiente diferente en diferentes etapas de crecimiento.

El número etapas de crecimiento necesarias se selecciona en función el grosor final deseado de la película de óxido mixto.

Para controlar la tasa de deposición, puede proporcionarse un sistema de control por realimentación basado en la supervisión, por ejemplo, por medio de cristales oscilantes, del grosor de la capa depositada sobre el sustrato. Debería tomarse nota que la tasa de evaporación de las especies metálicas es proporcional a la densidad del vapor y a la velocidad de propagación de los átomos en el vapor que su vez depende sustancialmente de la temperatura de la fuente de evaporación. Dichos parámetros pueden controlarse mediante el ajuste de la potencia del cañón de electrones, y por lo tanto los valores de la corriente eléctrica emitida y la tensión eléctrica de extracción/aceleración del haz de electrones producido. Es posible por lo tanto calibrar apropiadamente, a lo largo del tiempo, la tasa de evaporación y por lo tanto la tasa de deposición y, en consecuencia, el grosor del material que se deposita sobre el sustrato.

Usando instrumentos de control apropiados para el control de la potencia del cañón de electrones, es posible fijar

automáticamente perfiles de potencia a lo largo del tiempo (y por lo tanto variar la velocidad de deposición).

La etapa de evaporación-deposición se lleva a cabo durante un tiempo suficiente para formar, sobre el sustrato a cubrir, una capa superficial del grosor deseado. Es posible adicionalmente proporcionar la inserción de un flujo de gas de proceso desde el exterior, por ejemplo oxígeno, de modo que la presión en la cámara de deposición no se incremente más allá de 2×10^{-4} mbar.

Se describen a continuación dos realizaciones preferidas del método de la invención, puramente a modo de ejemplo no limitativo. Las dos realizaciones descritas difieren en la etapa de evaporación-deposición, más precisamente en la tasa a la que se deposita la película de óxido mixto.

En una primera realización, dado el estado de porosidad y rugosidad superficial del sustrato de ánodo de compuesto típicamente usado en las SOFC, para obtener capas compactas homogéneas de óxidos mixtos con grosores mayores de $1,5 \mu\text{m}$, la etapa de evaporación-deposición comprende cuatro etapas de crecimiento, en cada una de las cuales la tasa de deposición se mantiene constante durante un tiempo predeterminado que varía desde aproximadamente 60 a aproximadamente 90 minutos. La tasa de deposición en cada etapa de crecimiento es mayor que o igual a la tasa de deposición de la etapa previa de crecimiento y más baja que o igual a la tasa de deposición de la siguiente etapa de crecimiento, y la tasa de deposición se incrementa entre al menos una etapa de crecimiento y la siguiente.

En particular, la etapa de evaporación-deposición comprende:

- una primera etapa de crecimiento con tasa de deposición constante en el intervalo entre 0,01 y 0,03 nm/s;
- una segunda etapa de crecimiento con tasa de deposición constante en el intervalo entre 0,01 y 0,03 nm/s;
- una tercera etapa de crecimiento con tasa de deposición constante en el intervalo entre 0,04 y 0,06 nm/s;
- una cuarta etapa de crecimiento con tasa de deposición constante en el intervalo entre 0,09 y 0,11 nm/s.

Para obtener capas compactas homogéneas de óxidos mixtos que tengan grosores menores que o iguales a $1,0 \mu\text{m}$, la etapa de evaporación-deposición comprende una primera y una segunda etapas de crecimiento, en cada una de las que la tasa de deposición se mantiene constante durante un tiempo predeterminado en el intervalo entre aproximadamente 60 y aproximadamente 90 minutos. La tasa de deposición es constante en el intervalo entre 0,01 y 0,03 nm/s en la primera etapa de crecimiento; y es constante en el intervalo entre 0,09 y 0,15 nm/s en la segunda etapa de crecimiento.

En ambos casos, la primera etapa de crecimiento se lleva a cabo con una tasa de deposición no más alta que 0,03 nm/s.

En general, de acuerdo con el grosor final deseado de la película, el número de etapas de crecimiento necesarias se fija cada vez, en donde la primera etapa de crecimiento se caracteriza por una tasa de deposición sobre el sustrato no más alta que 0,03 nm/s.

En una segunda realización, para obtener sobre el sustrato una película compacta homogénea de óxido mixto con grosores mayores que $1,5 \mu\text{m}$, la etapa de evaporación-deposición comprende cuatro etapas de crecimiento, en cada una de las cuales la tasa de evaporación-deposición se mantiene constante durante un tiempo predeterminado que varía entre aproximadamente 10 y 15 minutos. La tasa de deposición en cada etapa de crecimiento es mayor que o igual a la tasa de deposición de la etapa previa de crecimiento y más baja que o igual a la tasa de deposición de la etapa siguiente de crecimiento, y la tasa de deposición se incrementa entre al menos una etapa de crecimiento y la siguiente.

En particular, la etapa de evaporación-deposición comprende:

- una primera etapa de crecimiento con tasa de deposición constante en el intervalo entre 0,01 y 0,03 nm/s;
- una segunda etapa de crecimiento con tasa de deposición constante en el intervalo entre 0,2 y 0,4 nm/s;
- una tercera etapa de crecimiento con tasa de deposición constante en el intervalo entre 0,7 y 1,0 nm/s;
- una cuarta etapa de crecimiento con tasa de deposición constante en el intervalo entre 1,6 y 2,0 nm/s.

Para obtener capas compactas homogéneas con grosores menores que o iguales a $1,0 \mu\text{m}$, la etapa de evaporación-deposición comprende dos etapas de crecimiento, durante cada una de las que la tasa de deposición se mantiene constante durante un tiempo que varía desde aproximadamente 10 a 15 minutos. La tasa de deposición es constante en el intervalo entre 0,01 y 0,03 nm/s en la primera etapa de crecimiento; y es constante en el intervalo entre 2,0 y 2,5 nm/s en la segunda etapa (siguiente) de crecimiento.

En general, de acuerdo con los grosores finales deseados de la película, el número de etapas de crecimiento necesarias se fija cada vez, en donde la primera etapa de crecimiento se caracteriza por una tasa de deposición sobre el sustrato no más alta que 0,03 nm/s.

En todas las realizaciones, la etapa de evaporación-deposición comprende adicionalmente y ventajosamente, entre dos etapas sucesivas de crecimiento, una etapa de restablecimiento del objetivo, en la que el material de óxido mixto del objetivo se restablece (es decir el crisol —la fuente de evaporación— se realimenta con bolitas de óxido mixto).

5 En todas las realizaciones de la invención, la etapa de evaporación-deposición es seguida por la etapa de tratamiento térmico y recocido que, preferentemente, se lleva a cabo *in situ*, en la misma cámara de deposición en la que tiene lugar la etapa de evaporación-deposición, en una atmósfera inerte (por ejemplo de argón o nitrógeno), o en una atmósfera oxidante (por ejemplo en oxígeno puro).

10 Por ejemplo, la etapa de tratamiento térmico y recocido *in situ* comprende a su vez las etapas de: llevar la temperatura del sustrato pretratado a una temperatura en el intervalo entre 500 °C y 800 °C, introduciendo al mismo tiempo un flujo de gas en la cámara de deposición, al menos en la proximidad del sustrato, hasta alcanzar en la cámara de deposición una presión parcial en el intervalo entre 200 mbar y 1.000 mbar; y a continuación mantener la presión y temperatura constantes en la cámara de deposición durante un tiempo que varía desde aproximadamente 30 a 60 minutos.

En la práctica, una vez se ha completado la transferencia del óxido mixto sobre el sustrato, la bomba de vacío y el cañón de electrones se desconectan.

20 Mientras que la etapa de tratamiento térmico y recocido de la película de óxido mixto se lleva a cabo *in situ* (sin necesidad de abrir la cámara de deposición), los valores de temperatura del sustrato y los valores de presión (parcial) del gas de tratamiento en la cámara deposición, una vez ajustados, se mantienen sustancialmente constantes durante un tiempo que varía desde aproximadamente 30 a 60 minutos.

25 Preferentemente, el sustrato pretratado obtenido a partir de la etapa de evaporación-deposición se lleva a una temperatura en el intervalo entre 650 y 750 °C, más preferentemente a una temperatura de aproximadamente 700 °C.

30 La presión final del gas de tratamiento dentro de la cámara de deposición está preferentemente en el intervalo entre 500 y 1.000 mbar.

La invención se describe adicionalmente en los siguientes ejemplos de implementación no limitativos.

Ejemplo 1

35 El crisol del cañón de electrones se llenó con 4 gramos de bolitas de material sintetizado $(Y_2O_3)_{0,08}(ZrO_2)_{0,92}$ (8-YSZ), que tenía unas dimensiones: 2 mm de diámetro, 5 mm de altura.

Se proporcionó un sustrato de compuesto plano de NiO/8-YSZ con diámetro de 80 mm y grosor de 0,3 mm.

40 El sustrato se dispuso en una cámara de deposición en la que la presión se llevó a aproximadamente $2,0 \times 10^{-5}$ mbar, por debajo de un dispositivo de calentamiento dispuesto a una altura de aproximadamente 25 cm por encima del crisol del cañón de electrones.

45 La tasa de deposición de 8-YSZ se mantuvo bajo control mediante el ajuste de la potencia del haz de electrones, en cuatro etapas de crecimiento de 90 minutos cada una, de acuerdo con los siguientes valores, medidos sobre el sustrato:

- etapa 1): 0,02 nm/s;
- 50 - etapa 2): 0,02 nm/s;
- etapa 3): 0,1 nm/s;
- etapa 4): 0,1 nm/s

55 Durante las dos primeras etapas de crecimiento, no se envió ningún flujo de gas a la cámara de deposición desde el exterior, mientras que durante la tercera y cuarta etapas de crecimiento, se envió un flujo de oxígeno de modo que la presión en el interior de la cámara de deposición fue aproximadamente constante de 10^{-4} mbar.

Se usaron los siguientes parámetros operativos:

- 60 - temperatura de sustrato: 700 °C
- tiempo de deposición: 90 min/etapa

Se usaron los siguientes parámetros operativos para la etapa de tratamiento térmico y recocido;

- 65 - temperatura de sustrato: 700 °C
- presión de oxígeno: 500 mbar

- tiempo de recocido: 60 min

5 Sobre la muestra producida de acuerdo con los métodos descritos anteriormente, se llevaron a cabo análisis estructurales usando difracción por rayos X directamente sobre la película delgada depositada (figura 1). Los análisis realizados usando microscopía por barrido electrónico (figura 2) revelaron un alto grado de compacidad, particularmente adecuada para la función electrolítica planificada dentro de una SOFC.

Ejemplos adicionales

10 Usando métodos análogos a los descritos previamente, se prepararon muestras de 20-GDC y BCY-20.

Se obtuvieron resultados igualmente satisfactorios, tanto en términos de pureza composicional obtenida como en términos de compacidad de la capa de cobertura.

15 Se prepararon muestras adicionales, variando el procedimiento para llevar a cabo el método de la invención de acuerdo con la descripción precedente, obteniendo siempre resultados satisfactorios.

20 Finalmente se entiende que pueden realizarse modificaciones y variaciones adicionales, que no se aparten del alcance de las reivindicaciones adjuntas, al método para la deposición de películas de óxido mixto sobre sustratos de material compuesto descrito e ilustrado en el presente documento.

REIVINDICACIONES

1. Un método para la deposición de una película de óxido mixto sobre un sustrato de material compuesto, que comprende una etapa de evaporación-deposición de un óxido mixto, en la que se envía un haz de electrones sobre un objetivo de un óxido mixto que tiene la misma composición estequiométrica que la película a depositar, de modo que provoque la evaporación del material desde el objetivo y la deposición del material evaporado sobre un sustrato fabricado de material compuesto; estando el método **caracterizado por que** la etapa de evaporación-deposición se lleva a cabo con una tasa de deposición, medida sobre el sustrato, creciente durante dicha etapa de evaporación-deposición.
2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha etapa de evaporación-deposición comprende al menos una primera etapa de crecimiento llevada a cabo con una tasa de deposición más baja que o igual a un umbral predeterminado, y al menos una segunda etapa de crecimiento llevada a cabo con una tasa de deposición mayor que dicho umbral, siendo dicho umbral en particular 0,03 nm/s.
3. Un método de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la etapa de evaporación-deposición comprende dos o más etapas de crecimiento en las que la tasa de deposición es constante, y la tasa de deposición se incrementa desde al menos una etapa de crecimiento a la siguiente.
4. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa de evaporación-deposición comprende al menos una etapa de crecimiento en la que la tasa de deposición se incrementa gradualmente.
5. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que en cada etapa de crecimiento se mantiene constante la tasa de deposición, o se incrementa, opcionalmente creciente en una forma diferente en etapas respectivas de crecimiento.
6. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, que comprende una etapa de selección del número necesario de etapas de crecimiento en función del grosor final deseado de la película de óxido mixto.
7. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que, para la obtención sobre el sustrato de una película compacta y homogénea de óxido mixto que tenga un grosor mayor de 1,5 μm , la etapa de evaporación-deposición comprende al menos cuatro etapas de crecimiento, en cada una de las que se mantiene la tasa de deposición constante durante un tiempo predeterminado que varía entre 60 y 90 minutos; y en el que la tasa de deposición en cada etapa de crecimiento es mayor que o igual a la tasa de deposición en la etapa previa de crecimiento y más baja que o igual a la tasa de deposición en la etapa siguiente de crecimiento, y la tasa de deposición se incrementa entre al menos una etapa de crecimiento y la siguiente.
8. Un método de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la etapa de evaporación-deposición comprende:
 - una primera etapa de crecimiento con una tasa de deposición constante en el intervalo entre 0,01 y 0,03 nm/s;
 - una segunda etapa de crecimiento con una tasa de deposición constante en el intervalo entre 0,01 y 0,03 nm/s;
 - una tercera etapa de crecimiento con una tasa de deposición constante en el intervalo entre 0,04 y 0,06 nm/s;
 - una cuarta etapa de crecimiento con una tasa de deposición constante en el intervalo entre 0,09 y 0,11 nm/s.
9. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones de 1 a 6, en el que, para la obtención sobre el sustrato de una película compacta y homogénea de óxido mixto que tenga un grosor más bajo que o igual a 1,0 μm , la etapa de evaporación-deposición comprende una primera y una segunda etapas de crecimiento, en cada una de las que la tasa de deposición se mantiene constante durante un tiempo predeterminado que varía entre 60 y 90 minutos; en el que la tasa de deposición es constante en el intervalo entre 0,01 y 0,03 nm/s en la primera etapa de crecimiento; y es constante en el intervalo entre 0,09 y 0,15 nm/s en la segunda etapa de crecimiento.
10. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones de 7 a 9, en el que la primera etapa de crecimiento se lleva a cabo con una tasa de deposición no más baja que 0,01 nm/s.
11. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones de 1 a 6, en el que, para la obtención sobre el sustrato de una película compacta y homogénea de óxido mixto que tenga un grosor mayor de 1,5 μm , la etapa de evaporación-deposición comprende cuatro etapas de crecimiento, en cada una de las que la tasa de evaporación-deposición se mantiene constante durante un tiempo predeterminado que varía entre 10 y 15 minutos; y en el que la tasa de deposición en cada etapa de crecimiento es mayor que o igual a la tasa de deposición en la etapa previa de crecimiento y más baja que o igual a la tasa de deposición en la etapa siguiente de crecimiento; y la tasa de deposición se incrementa entre al menos una etapa de crecimiento y la siguiente.
12. Un método de acuerdo con la reivindicación 11, en el que la etapa de evaporación-deposición comprende:
 - una primera etapa de crecimiento con una tasa de deposición constante en el intervalo entre 0,01 y 0,03 nm/s;

- una segunda etapa de crecimiento con una tasa de deposición constante en el intervalo entre 0,2 y 0,4 nm/s;
- una tercera etapa de crecimiento con una tasa de deposición constante en el intervalo entre 0,7 y 1,0 nm/s;
- una cuarta etapa de crecimiento con una tasa de deposición constante en el intervalo entre 1,6 y 2,0 nm/s.

- 5 13. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones de 1 a 6, en el que, para la obtención de una capa compacta y homogénea que tenga un grosor más bajo que o igual a 1,0 μm , la etapa de evaporación-deposición comprende una primera y una segunda etapas de crecimiento, en cada una de las que la tasa de deposición se mantiene constante durante un tiempo predeterminado que varía entre 10 y 15 minutos; y en el que la tasa de deposición es constante en el intervalo entre 0,01 y 0,03 nm/s en la primera etapa de crecimiento; y es constante en el intervalo entre 2,0 y 2,5 nm/s en la segunda etapa de crecimiento.
- 10 14. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones de 11 a 13, en el que la primera etapa de crecimiento tiene una tasa de deposición no más baja que 0,03 nm/s.
- 15 15. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa de evaporación-deposición comprende, entre dos etapas sucesivas de crecimiento, una etapa de restablecimiento del objetivo, en la que el objetivo es alimentado con óxido mixto.
- 20 16. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que el sustrato es fabricado de un material compuesto metal/óxido, óxido1/óxido2, o uno de los últimos ya cubierto con una capa electrolítica para las SOFC.
- 25 17. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, que comprende una etapa de tratamiento térmico y recocido *in situ* de la película de óxido mixto, llevado a cabo en la misma cámara de deposición en la que se envía el haz de electrones sobre el objetivo para evaporar el material que se deposita sobre el sustrato; y en el que la etapa de tratamiento térmico y recocido de la película de óxido mixto depositado sobre el sustrato en la etapa de evaporación-deposición se trata térmicamente y recuece en atmósfera inerte o en atmósfera oxidante.
- 30 18. Un método de acuerdo con la reivindicación 17, en el que la etapa de tratamiento térmico y recocido *in situ* de la película de óxido mixto comprende las etapas de: llevar la temperatura del sustrato pretratado a una temperatura en el intervalo entre 500 °C y 800 °C, mientras se introduce en la cámara de deposición, al menos en la proximidad del sustrato, un flujo de gas, hasta alcanzar en la cámara de deposición una presión parcial en el intervalo entre 200 mbar y 1.000 mbar; y a continuación mantener constantes la presión y temperatura en la cámara de deposición durante un tiempo en el intervalo entre 30 y 60 minutos.
- 35 19. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que el óxido mixto se selecciona de entre el grupo que consiste en: $\text{BaCe}_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-d}$ (BCY-10), $\text{BaCe}_{0,8}\text{Y}_{0,2}\text{O}_{3-d}$ (BCY-20), $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,95}\text{CoO}_{3-d}$ (LSC), $(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0,08}(\text{ZrO}_2)_{0,92}$ (8-YSZ), $\text{Gd}_{0,1}\text{Ce}_{0,9}\text{O}_{2-d}$ (10-GDC), $\text{Gd}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-d}$ (20-GDC), $\text{Sm}_{0,15}\text{Ce}_{0,85}\text{O}_{2-d}$ (15-SDC), $\text{Sm}_{0,2}\text{Ce}_{0,8}\text{O}_{2-d}$ (20-SDC), $(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0,1}(\text{ZrO}_2)_{0,9}$ (10-ScSZ), $\text{Ba}(\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x})_{0,9}\text{Y}_{0,1}\text{O}_{3-d}$ (BZY-10), $\text{Ba}_2\text{In}_{1,8}\text{Ti}_{0,2}\text{O}_{5+d}$ (BIT-02), $\text{BaIn}_{0,3}\text{Ti}_{0,7}\text{O}_{3-d}$ (BIT-07), $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$, $\text{Er}_{0,4}\text{Bi}_{1,6}\text{O}_3$ (ESB), $\text{Dy}_{0,08}\text{W}_{0,04}\text{Bi}_{0,88}\text{O}_{1,56}$ (DWSB).
- 40 20. Un método de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que la película de óxido mixto es una capa delgada electrolítica o catódica de una SOFC, y el sustrato es un sustrato anódico compuesto de dicha SOFC.

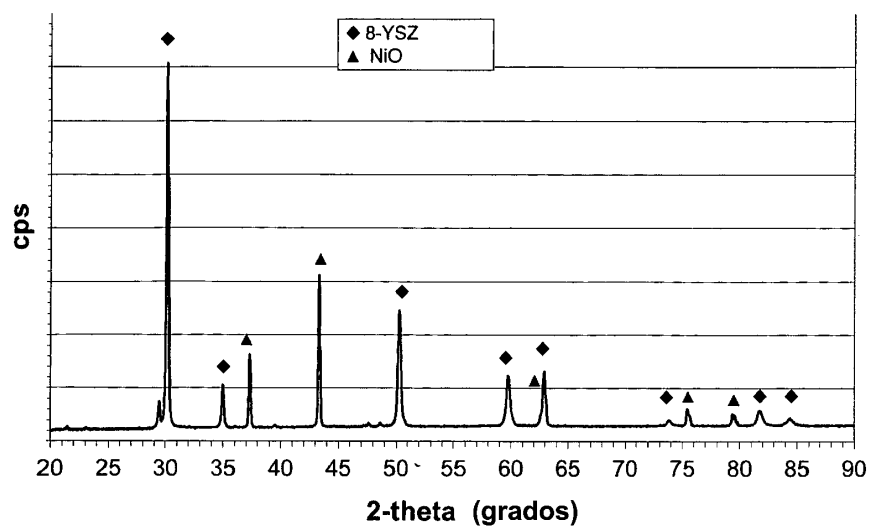


Fig. 1

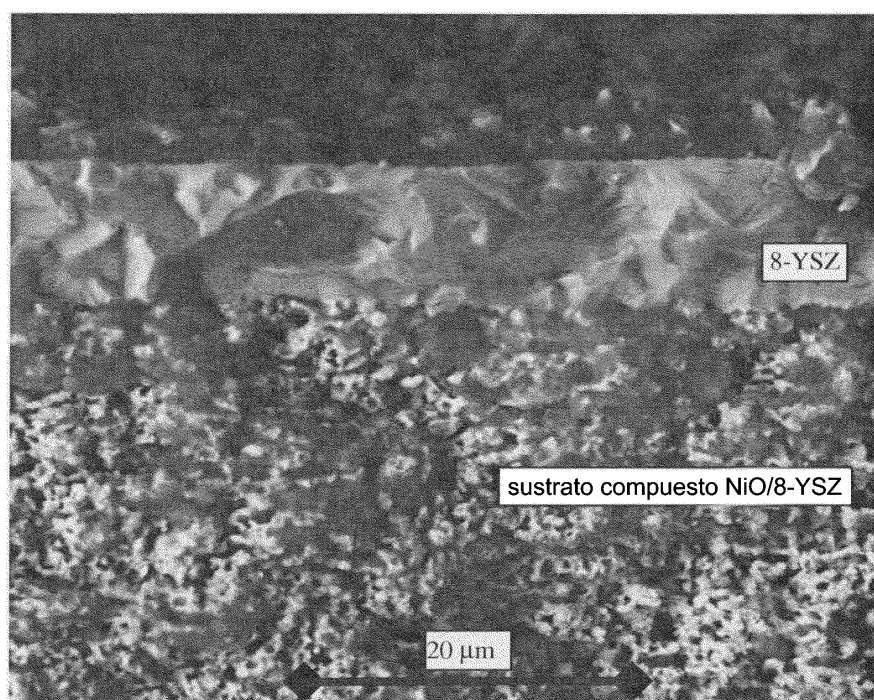


Fig. 2