

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 607 704**

51 Int. Cl.:

**H05H 1/24** (2006.01)

**G21K 5/00** (2006.01)

**H05G 2/00** (2006.01)

**H05H 1/42** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.05.2010 PCT/US2010/033383**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.11.2010 WO10127344**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.05.2010 E 10770480 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.10.2016 EP 2425685**

54 Título: **Esquema híbrido de plasma/láser in situ**

30 Prioridad:

**01.05.2009 US 174576 P**

**14.08.2009 US 233863 P**

**03.05.2010 US 772342**

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

**03.04.2017**

73 Titular/es:

**THE REGENTS OF THE UNIVERSITY OF  
MICHIGAN OFFICE OF TECHNOLOGY  
TRANSFER (100.0%)**

**1600 Huron Parkway, 2nd Floor  
Ann Arbor, MI 48109-2590, US**

72 Inventor/es:

**MOHANTY, PRAVANSU S. y  
MOROZ, NICHOLAS ANTON**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 607 704 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

Esquema híbrido de plasma/láser *in situ*

5 La presente descripción se refiere al procesamiento de plasma de corriente continua (CC) y, más en particular, se refiere a un aparato de plasma de corriente continua modificado y a métodos para unos resultados de revestimiento mejorados usando el procesamiento de plasma de corriente continua.

10 Esta sección proporciona información de antecedentes en relación con la presente descripción, que no es necesariamente técnica anterior. Esta sección proporciona un resumen general de la descripción, y no es una descripción detallada de su pleno alcance o de la totalidad de sus características.

15 En el procesamiento de pulverización de plasma, el material a depositar (que también se conoce como materia prima) - por lo general como un polvo, un líquido, una suspensión líquida o similar - se introduce en un chorro de plasma que emana de una pistola o antorcha de plasma. En el chorro, en el que la temperatura es del orden de 10.000 K, el material se funde y se impulsa hacia un sustrato. Ahí, las gotas fundidas/semifundidas se aplanan, se solidifican rápidamente y forman un depósito y, si su número es suficiente, una capa final. Por lo general, los depósitos permanecen adheridos al sustrato como revestimientos, aunque también se pueden producir partes autónomas al retirar el sustrato. El procesamiento y revestimiento de plasma de corriente continua (CC) a menudo se usa en muchas aplicaciones de tecnología industrial.

20 Con referencia particular a la figura 1, se proporcionan un diagrama esquemático de un aparato convencional para llevar a cabo un procesamiento de plasma de corriente continua (la figura 1(a)), así como una fotografía del aparato durante el funcionamiento (la figura 1(b)). Un aparato de plasma de corriente continua convencional 100 en general comprende un alojamiento 110 que tiene un cátodo 112 (que está cargado negativamente) y un ánodo 114 (que está cargado positivamente). Un gas de plasma se introduce a lo largo de una vía anular 116 a una posición aguas abajo del cátodo 112 y en general adyacente al ánodo 114. Se establece un arco eléctrico y este se extiende desde el cátodo 112 hasta el ánodo 114 y genera el gas de plasma, para formar un chorro de gas caliente 118. En general, este arco eléctrico rota sobre la superficie anular del ánodo 114, para distribuir la carga térmica. Un precursor 120, tal como en forma de polvo o de líquido, se alimenta desde una posición aguas abajo del ánodo 114 y externa al chorro de plasma 118 al interior de la frontera del chorro. En general, se hace referencia a este proceso como inyección radial. Los polvos (sólido) y/o gotitas (líquido) dentro del precursor 120, por lo general se arrastran en el chorro de plasma 118 y se desplazan con el mismo, fundiéndose con el tiempo, impactando con y depositándose sobre el objetivo deseado. Los polvos por lo general se sintetizan previamente por otro proceso para dar una forma solidificada y química previamente determinada y por lo general tienen unas dimensiones del orden de micras.

35 En general, las gotitas de líquido por lo general son de dos tipos - es decir, un primer tipo en el que las gotitas de líquido contienen unos polvos (o partículas) muy finos, que se sintetizan previamente por medio de otro proceso para dar una forma sólida, siendo de un tamaño submicrométrico o nanométrico, suspendidos en un medio de soporte líquido; y un segundo tipo, en el que las gotitas de líquido contienen un producto químico disuelto en un disolvente, en el que el producto químico forma con el tiempo el material de revestimiento deseado final.

40 En el primer tipo, durante la deposición, las gotitas de líquido se arrastran en el chorro de plasma 118, dando lugar a que el medio de soporte líquido se evapore y se fundan las partículas finas. Las partículas finas arrastradas impactan entonces sobre un objetivo, formando de este modo el revestimiento. Este enfoque también se conoce como "enfoque de suspensión".

45 En el segundo tipo, a medida que las gotitas se desplazan en el chorro de plasma 118, tiene lugar una reacción química junto con la evaporación del disolvente líquido para formar las partículas sólidas deseadas que se funden de nuevo y, tras el impacto con el objetivo, forman el revestimiento. Este enfoque se conoce como "enfoque de solución".

50 En términos generales, el enfoque de inyección de polvo sólido se usa para formar revestimientos microcristalinos y ambos de los enfoques de líquido se usan para formar revestimientos nanoestructurados.

55 No obstante, el procesamiento de plasma de corriente continua adolece de una cantidad de desventajas. Por ejemplo, debido al método de inyección radial usado en procesamiento de plasma de CC, los materiales precursores por lo general se exponen a diferentes perfiles o historial de temperaturas a medida que los mismos se desplazan con el chorro de plasma. El núcleo del chorro de plasma es más caliente que las fronteras exteriores o periferia del chorro de plasma, de tal manera que las partículas que se ven arrastradas al centro del chorro experimentan la temperatura máxima. De manera similar, las partículas que se desplazan a lo largo de la periferia experimentan la temperatura más baja. Tal como se observa en la figura 2, se ilustra una simulación de este fenómeno. En concreto, las partículas más oscuras 130 están más frías, tal como se ilustra por la escala de grises, y se desplazan generalmente a lo largo de la porción superior del patrón de pulverización a modo de ejemplo en la figura. Las partículas más ligeras 132 son más calientes, de nuevo tal como se ilustra por la escala de grises, y se desplazan en general sobre la porción inferior del patrón de pulverización a modo de ejemplo de la figura. Esta falta de uniformidad

de temperatura del polvo o de las gotitas afecta de forma negativa a la calidad del revestimiento. Esta variación es especialmente desventajosa en las técnicas a base de líquido, que se usan por lo general para la síntesis de nanomateriales.

5 Adicionalmente, debido a la orientación de inyección radial (véanse las figuras 1(a) - 1(b)), las partículas arrastradas por lo general logran una menor velocidad debido a la necesidad de cambiar de dirección dentro del chorro de una dirección radial (durante la introducción en el eje Y) a una dirección axial (durante el arrastre en el eje X) y las inercias asociadas. Esto afecta negativamente a la densidad del revestimiento y a la eficiencia de la deposición (es decir, la cantidad de material inyectado en comparación con la cantidad que se adhiere al objetivo). En particular,  
10 esto es importante para la deposición de nanopartículas ya que estas requieren lograr una velocidad crítica para impactar sobre el objetivo formando el revestimiento, la falta de la cual dará lugar a que sigan el chorro de gas y escapen del objetivo.

15 Además, el tiempo de interacción de la partícula (relacionado con la cantidad de calor que puede ser absorbido por la partícula) con el chorro 118 es más corto debido a la inyección externa y, por lo tanto, los materiales con un punto de fusión muy elevado, que han de lograr una temperatura superior antes de fundirse, no se pueden fundir por inyección externa debido al tiempo de residencia reducido en el chorro 118. De forma similar, en el caso de los precursores líquidos, la falta de un calentamiento apropiado conduce a un material no cubierto/no fundido, lo que da como resultado unas estructuras de revestimiento poco deseables tal como se ilustra en la figura 22.

20 Además, los revestimientos que se logran por lo general con el procesamiento de plasma de corriente continua convencional, tienen desventajas adicionales ya que, a medida que partículas fundidas o semifundidas individuales impactan sobre un objetivo, a menudo conservan sus fronteras en la estructura solidificada, tal como se ilustra en la figura 3. Es decir, a medida que cada partícula impacta y se deposita sobre un objetivo, esta forma una masa singular. A medida que una pluralidad de partículas se deposita de forma secuencial sobre el objetivo, cada masa individual se apila sobre las otras, formando de este modo una masa colectiva que tiene granos columnares y poros laminares dispuestos sobre las fronteras de grano. Estas regiones y características de frontera, conducen a menudo a problemas en el revestimiento resultante y a una capa subóptima. Estos revestimientos comprometidos son particularmente poco deseables en aplicaciones biomédicas, ópticas y eléctricas (es decir, electrolitos de células de combustible y solares).  
25  
30

A partir del documento US 3 729 611 A, se conoce un aparato de plasma de corriente continua de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 1.

35 El aparato comprende un cátodo y un ánodo colocados adyacentes uno a otro para prever la formación de un chorro de plasma entre los mismos. El cátodo comprende un canal central a través del cual se puede introducir un polvo de metalización. El canal termina en una abertura directamente en la punta del cátodo. En consecuencia, Este aparato adolece de los inconvenientes que se han explicado en lo que antecede. A partir del documento WO 92/04133 A1, se conoce un aparato de plasma de corriente continua en el que se alimenta un gas de plasma a través de una línea de salida que se extiende a través de una porción de un cátodo y que termina en unas aberturas que están desplazadas con respecto a una punta de dicho cátodo. A la vista de esto, un objeto de la invención es divulgar un aparato de plasma de corriente continua mejorado de una construcción fiable que sirva para lograr unos resultados de revestimiento mejorados.  
40

45 Este objeto se logra por medio de un aparato de plasma de corriente continua de acuerdo con la reivindicación 1.

De acuerdo con los principios de las presentes enseñanzas, el precursor se puede inyectar a través del cátodo y/o a través de un inyector axial colocado frente al ánodo en lugar de inyectarse en sentido radial tal como se describe en la técnica anterior. Los principios de las presentes enseñanzas tienen una formulación permitida y la obtención asociada de ciertas características que tienen aplicación en una amplia diversidad de industrias y productos, tales como la fabricación de baterías, células solares, células de combustible y muchas otras áreas.  
50

Lo que es más, de acuerdo con los principios de las presentes enseñanzas, en algunas realizaciones, el aparato de plasma de corriente continua modificado puede comprender un haz de láser para proporcionar un aparato híbrido *in situ* capaz de producir una pluralidad de tipos de revestimiento. Estos revestimientos modificados *in situ* tienen utilidad particular en una amplia diversidad de aplicaciones, tales como células ópticas, eléctricas, solares, biomédicas y de combustible. Adicionalmente, de acuerdo con los principios de las presentes enseñanzas, el aparato híbrido *in situ* puede fabricar objetos autónomos que comprenden diferentes materiales tales como lentes ópticas elaboradas usando compuestos ópticos complejos y sus combinaciones.  
55  
60

Áreas adicionales de aplicabilidad serán evidentes a partir de la descripción que se proporciona en el presente documento. Se tiene por objeto que la descripción y los ejemplos específicos en este sumario sean solo para fines de ilustración y no se tiene por objeto que limiten el alcance de la presente descripción.

65 La invención se define mediante las reivindicaciones.

Los dibujos que se describen en el presente documento son solo para fines ilustrativos de realizaciones seleccionadas, y no de todas las implementaciones posibles, y no se tiene por objeto que limiten el alcance de la presente descripción.

- 5 La figura 1(a) es una vista esquemática que ilustra un sistema de plasma de corriente continua convencional; la figura 1(b) es una fotografía de un sistema de plasma de corriente continua convencional durante el funcionamiento;
- la figura 2 es una simulación de traza de partículas que ilustra una temperatura de partículas para un sistema de plasma de corriente continua convencional con inyección radial;
- 10 la figura 3 es un diagrama esquemático ampliado de depósitos de partículas convencionales sobre un objetivo; la figura 4 es una vista esquemática de un dispositivo de inyección de cátodo de acuerdo con los principios de las presentes enseñanzas;
- la figura 5 es una vista esquemática de un dispositivo de inyección de ánodo de acuerdo con los principios de las presentes enseñanzas;
- 15 las figuras 6(a) - (c) son unas vistas esquemáticas de un sistema híbrido de láser y plasma, de acuerdo con los principios de las presentes enseñanzas;
- la figura 7 es una vista esquemática de un aparato de plasma de corriente continua modificado de acuerdo con los principios de las presentes enseñanzas, que tiene una pluralidad de aberturas dispuestas en el cátodo;
- 20 la figura 8 es una vista esquemática de un aparato de plasma de corriente continua modificado de acuerdo con los principios de las presentes enseñanzas, que tiene una abertura central que se extiende más allá de una punta del cátodo;
- las figuras 9(a) - (l) son unas vistas esquemáticas del aparato de plasma de corriente continua modificado y componentes secundarios de acuerdo con los principios de las presentes enseñanzas que introduce un precursor aguas abajo del ánodo;
- 25 la figura 10(a) es una vista esquemática de un aparato de plasma de corriente continua;
- la figura 10(b) es una fotografía del arco en el interior del aparato de plasma de corriente continua con el cátodo de acuerdo con los principios de las presentes enseñanzas;
- la figura 11 es una imagen de SEM de un revestimiento que se puede lograr usando el aparato de plasma de corriente continua de las presentes enseñanzas;
- 30 la figura 12 es una imagen de SEM de un revestimiento que se puede lograr usando el aparato de plasma de corriente continua de las presentes enseñanzas;
- la figura 13 es una imagen de SEM de un revestimiento que se puede lograr usando el aparato de plasma de corriente continua de las presentes enseñanzas;
- 35 la figura 14 es una imagen de SEM de un revestimiento que se puede lograr usando el aparato de plasma de corriente continua de las presentes enseñanzas;
- la figura 15 es una imagen de SEM de un revestimiento que se puede lograr usando el aparato de plasma de corriente continua de las presentes enseñanzas;
- la figura 16 es una imagen de SEM de un revestimiento que se puede lograr usando el aparato de plasma de corriente continua de las presentes enseñanzas;
- 40 la figura 17 es una vista esquemática que ilustra una batería de ión Li, que se elabora de acuerdo con los principios de las presentes enseñanzas;
- la figura 18 es un diagrama de flujo esquemático que ilustra una comparación de un enfoque de procesamiento convencional para producir una batería de ión Li con respecto a un enfoque de procesamiento para producir una batería de ión Li de acuerdo con las presentes enseñanzas;
- 45 la figura 19 es una vista en sección transversal esquemática de un patrón de deposición para una célula solar que se elabora de acuerdo con las presentes enseñanzas;
- las figuras 20(a) - (b) son unas imágenes de SEM de un revestimiento que se puede lograr usando el aparato de plasma de corriente continua de las presentes enseñanzas;
- 50 la figura 21 es una vista en sección transversal esquemática de una célula de combustible de óxido sólido elaborada de acuerdo con las presentes enseñanzas; y
- la figura 22 es una imagen de SEM de un revestimiento que muestra el efecto de una fusión insuficiente de las partículas de precursor.

55 Números de referencia correspondientes indican partes correspondientes por la totalidad de las diversas vistas de los dibujos.

En lo sucesivo se describirán más completamente unas realizaciones a modo de ejemplo con referencia a los dibujos adjuntos.

60 Se proporcionan unas realizaciones a modo de ejemplo de tal manera que esta descripción sea exhaustiva, y que transmita plenamente el alcance a los expertos en la materia. Se exponen numerosos detalles específicos tales como ejemplos de componentes, dispositivos y métodos específicos para proporcionar una comprensión íntegra de las realizaciones de la presente descripción. Será evidente para los expertos en la materia que no es necesario usar detalles específicos, que las realizaciones a modo de ejemplo se pueden materializar de formas muy diferentes y

65 que no deberá considerarse que ninguna limite el alcance de la descripción.

La terminología que se usa en el presente documento es solo con el fin de describir realizaciones a modo de ejemplo particulares y no se tiene por objeto que sea limitante. Tal como se usan en el presente documento, se tiene por objeto que las formas en singular “un”, “una” y “el/la” incluyan asimismo las formas en plural, a menos de que el contexto indique claramente lo contrario. Las expresiones “comprende”, “comprendiendo/que comprende”, “incluye” y “tiene”, son incluyentes y especifican, por lo tanto, la presencia de características, números enteros, etapas, operaciones, elementos y/o componentes expuestos, pero no excluyen la presencia o la adición de otros uno o más características, números enteros, etapas, operaciones, elementos, componentes y/o grupos de los mismos. Las operaciones, procesos y etapas de método que se describen en el presente documento no se deberán considerar como que necesariamente requieran su desempeño en el orden particular que se analiza o se ilustra, a menos que se identifiquen específicamente como un orden de desempeño. También deberá entenderse que se pueden usar etapas adicionales o alternativas.

Cuando se hace referencia a un elemento o capa como que está “sobre”, “acoplado con”, “conectado con” o “unido con” otro elemento o capa, puede estar directamente sobre, acoplado, conectado o unido con el otro elemento o capa, o puede haber presentes elementos o capas intermedias. Por el contrario, cuando se hace referencia a un elemento como que está “directamente sobre”, “directamente acoplado con”, “directamente conectado con” o “directamente unido con” otro elemento o capa, no puede haber presentes elementos o capas intermedias. Otras palabras usadas para describir la relación entre elementos se deberán interpretar de una manera semejante (por ejemplo, “entre” frente a “directamente entre”, “adyacente” frente a “directamente adyacente”, etc.). Tal como se usa en el presente documento, la expresión “y/o” incluye cualquiera y todas las combinaciones de uno o más de los elementos citados asociados.

Expresiones espacialmente relativas, tales como “interior”, “exterior”, “por debajo de”, “bajo”, “inferior”, “por encima de”, “superior” y similares, se pueden usar en el presente documento para facilitar la descripción, para describir una relación de características o de elemento con otro u otros elementos o características tal como se ilustra en las figuras. Se tiene por objeto que expresiones espacialmente relativas abarquen diferentes orientaciones del dispositivo durante el uso o funcionamiento además de la orientación que se ilustra en las figuras. Por ejemplo, si se voltea el dispositivo en las figuras, los elementos que se describen como “por debajo de” o “bajo” otros elementos o características estarán orientados entonces “por encima de” los otros elementos o características. Por lo tanto, la expresión a modo de ejemplo “por debajo de” puede abarcar una orientación de tanto por encima como por debajo. El dispositivo se puede orientar de otra forma (girado 90 grados o en otras orientaciones) y los descriptores espaciales relativos que se usan en el presente documento se deberán interpretar en consecuencia.

De acuerdo con los principios de las presentes enseñanzas, se proporcionan métodos mejorados para aplicar un revestimiento a un objetivo, usando un método y aparato de plasma de corriente continua modificado, que tienen una amplia diversidad de ventajas. En algunas realizaciones, el precursor se puede inyectar a través del cátodo (véase la figura 4) y/o a través de un inyector axial frente al ánodo (véase la figura 5) en lugar de inyectarse en sentido radial tal como se describe en la técnica anterior. Los principios de las presentes enseñanzas han permitido la formulación y la obtención asociada de ciertas características que tienen aplicación en una amplia diversidad de industrias y productos, tales como la fabricación de baterías, células solares, células de combustible, y muchas otras áreas.

Lo que es más, de acuerdo con los principios de las presentes enseñanzas, en algunas realizaciones tal como se ilustra en la figura 6, el sistema de plasma de corriente continua modificado puede comprender un sistema láser para proporcionar un aparato híbrido *in situ*, capaz de producir una pluralidad de tipos de revestimiento, tal como se ilustra en las figuras 13 - 15. Estos revestimientos tienen una utilidad particular en una amplia diversidad de aplicaciones, tales como en células solares, biomédicas y de combustible.

Con referencia a las figuras 4 - 9, se ilustra un aparato de plasma con corriente continua modificado de acuerdo con los principios de las presentes enseñanzas. En algunas realizaciones, el aparato de plasma de corriente continua modificado comprende, en general, un alojamiento 12 que tiene un cátodo 14 (que está cargado negativamente) que se extiende a su través y un ánodo 16 (que está cargado positivamente) colocado de forma próxima con respecto al cátodo 14 para la comunicación eléctrica con el mismo. Un canal anular 18 se extiende con respecto al cátodo 14 y en general entre el cátodo 14 y el ánodo 16. El canal anular 18 comunica de forma fluida un gas de plasma 20 como un flujo de entrada gaseoso de una fuente (que no se muestra) a una posición al menos adyacente a una punta 22 del cátodo 14. Un arco eléctrico se establece y se extiende entre el cátodo 14 y el ánodo 16 en una forma convencional. El arco eléctrico ioniza el gas de plasma 20 para definir un chorro de plasma 24 aguas abajo del cátodo 14. Un material precursor 26, que tiene una composición de partículas deseadas y/u otro material, se introduce en al menos uno del gas de plasma 20 y/o el chorro de plasma 24, tal como se analizará en detalle en el presente documento. En algunas realizaciones, el material precursor 26 puede introducirse en el gas de plasma 20 y/o el chorro de plasma 24 desde una posición generalmente en sentido axial alineada con el cátodo 14. Los polvos (sólido) o las gotitas (líquido) o los gases dentro del precursor 26 se arrastran entonces al interior del chorro de plasma caliente 24 y se desplazan con el mismo, formando con el tiempo el material deseado, fundiéndose y depositándose sobre un objetivo deseado. En algunas realizaciones, el precursor 26 puede comprender una pluralidad de nanopartículas. En algunas realizaciones, el precursor 26 puede ser un polvo de partículas con tamaño micrométrico de diferentes compuestos, una solución de múltiples productos químicos, una

suspensión de partículas con tamaño micrométrico o nanométrico de diferentes compuestos en una matriz, o una suspensión de partículas con tamaño micrométrico o nanométrico dentro de una matriz de solución de múltiples productos químicos o una mezcla gaseosa. Cuando se trata en el chorro de plasma, el precursor da como resultado el material deseado.

5 Inyección axial a través del cátodo

De acuerdo con algunas realizaciones de las presentes enseñanzas, se ha hallado que la inyección axial del precursor 26 en el gas de plasma 20 aguas arriba de una punta 28 del cátodo 14, puede mejorar de forma significativa el revestimiento que se logra siguiendo un proceso de plasma de CC modificado.

15 Brevemente, a modo de antecedentes, se han intentado previamente varios sistemas para lograr esta inyección axial usando una pluralidad de salidas de precursor colocadas en el cátodo. No obstante, no existe sistema comercial alguno que use este enfoque, principalmente debido a que la alimentación directa de un precursor a través del cátodo limita, por lo general, la vida del cátodo. Es decir, tal como se observa en la figura 10a, se ilustra un arco de plasma 100 típico que se origina a partir de una punta 102 de un cátodo sólido 104. Cuando se hace una salida de precursor 103 en el cátodo 104, la raíz de arco, indicada generalmente en 106, se mueve hacia la periferia de la salida de precursor 103 (tal como se observa en la figura 10b), lo que aumenta la temperatura localizada en torno a la salida de precursor 103. Esta temperatura localizada aumentada da lugar a que el precursor fluya desde la salida de precursor 103 para interactuar inmediatamente con la salida caliente 103, dando lugar a que las partículas o gotitas dentro del precursor se fundan y se recojan inmediatamente en el borde de la salida de precursor 103. Una deposición acelerada de las partículas o gotitas en la salida de precursor 103 conduce a un atascamiento prematuro de la salida de precursor 103 y a una vida operativa reducida del cátodo 104.

25 Para superar este problema, en algunas realizaciones tal como se ilustra en la figura 7, las presentes enseñanzas proporcionan un cátodo 14 que tiene una pluralidad de líneas de salida de precursor 30 que se extienden en sentido radial hacia fuera a partir de una línea central 32 que se extiende en sentido axial a lo largo del cátodo 14. Cada una de la pluralidad de líneas de salida de precursor 30 termina en una abertura expuesta 34 a lo largo de una porción de pared lateral ahusada 36 del cátodo 14. Las aberturas expuestas 34 se colocan en un sitio aguas arriba a una distancia "a" con respecto a la raíz de arco 38. De este modo, la raíz de arco 38, que está lo suficientemente aguas abajo de las aberturas 34, no se ve perturbada ni arrastrada hacia las aberturas 34, manteniendo de este modo una temperatura localizada adecuada en las aberturas 34, para evitar un prematuro calentamiento, fusión y deposición de partículas o gotitas contenidas en el precursor en o cerca de las aberturas 34. En general, se ha hallado que la colocación de las aberturas 34 aguas arriba de la raíz de arco 38 permite obtener los beneficios de las presentes enseñanzas. Se ha hallado que esta disposición está particularmente bien adaptada para su uso con precursores gaseosos; no obstante, se ha hallado utilidad en el presente documento en conexión con una amplia diversidad de materiales y tipos de precursores.

40 El cátodo 14, que tiene las líneas de salida de precursor que se extienden en sentido radial 30, asegura la atomización de la corriente de precursor líquido. El diseño perforado aseguró adicionalmente un voltaje de pistola estable así como una vida útil de cátodo mejorada. Además, debido a la eficiencia del precursor de suministro 26 aguas arriba de la raíz de arco 38, es más probable que partículas más pequeñas, de tamaño nanométrico, contenidas en el precursor 26 se arrastren de forma apropiada en el flujo de gas de plasma 20 y, por lo tanto, es menos probable que queden depositadas en el cátodo 14 o en el ánodo 16. Por consiguiente, unas partículas más pequeñas se pueden sintetizar/tratar y depositar de forma fiable y eficaz sobre un objetivo sin afectar de forma negativa a la vida útil del cátodo 14.

50 No obstante, en algunas realizaciones tal como se ilustra en la figura 8, las presentes enseñanzas proporcionan un cátodo 14' que tiene una línea de precursor colocada centralmente 32' que se extiende en sentido axial a lo largo del cátodo 14' y que termina en una abertura expuesta. La línea de precursor 32' recibe y transporta el precursor 26 a la abertura expuesta. Para este fin, es conveniente que la línea de precursor 32' esté eléctricamente aislada del cátodo 14'. La abertura expuesta se extiende lo suficiente aguas abajo una distancia "b" de una punta 22' del cátodo 14' para inhibir generalmente la deposición de partículas o gotitas contenidas en el precursor en o cerca de la abertura expuesta. Como resultado de la posición extendida de la abertura expuesta con respecto a la punta de cátodo 22', el calentamiento y la fusión subsiguientes de las partículas o gotitas en el precursor, tiene lugar en una posición aguas abajo tanto de la punta de cátodo 22' como de la abertura expuesta, evitando de este modo la deposición de las partículas fundidas sobre el cátodo 14'. Se ha hallado que esta disposición es particularmente útil para la fusión y la deposición con éxito de materiales de alto punto de fusión, tales como TaC, (punto de fusión - 4300 °C) usando una potencia de 20 kW. Este logro no ha sido posible previamente antes de la introducción de las presentes enseñanzas. En la figura 16 se ilustra una imagen de SEM del revestimiento de TaC de depósito. Además, en alguna realización de las presentes enseñanzas, un atomizador líquido se usa en la abertura para lograr un tamaño deseado de gotitas que se introducen en el plasma. Este atributo posibilita un mejor control del tamaño de partícula que se sintetiza a partir de un precursor líquido.

65 Además, de acuerdo con los principios de las presentes enseñanzas, el precursor uno 120 y el precursor dos 26 se pueden alimentar de forma independiente, lo que posibilita aplicar de manera funcional un gradiente a la deposición

de revestimiento. Por lo tanto, el control del tamaño de partícula, de la fase y de la densidad así como la eficiencia se pueden mejorar de forma sustancial por medio de esta alimentación axial del precursor líquido. Usando este enfoque, se han sintetizado con éxito diversos nanomateriales, tales como material compuesto de HAP/TiO<sub>2</sub>, material compuesto de Nb/TaC, YSZ y V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, para aplicaciones de alta temperatura, energía y biomédicas.

5 Inyección axial a través de inyector frontal

En algunas realizaciones de las presentes enseñanzas, un aparato de plasma de corriente continua 10 puede comprender la inyección de un precursor a base de líquido 26 aguas abajo del ánodo 16. En concreto, usando este enfoque, se puede atomizar de manera eficiente en gotitas el precursor líquido dentro del aparato de plasma de corriente continua 10. Esta capacidad ha permitido la síntesis de muchos materiales nanoestructurados dando como resultado mejoras en términos del control de proceso y de la calidad del revestimiento.

15 De esta forma, tal como se ilustra en las figuras 5 y 9a, el aparato de plasma de corriente continua 10 puede comprender un conjunto de atomizador axial 42 que tiene una alimentación de precursor líquido 44 y una alimentación de gas 46 unidas colectivamente para introducir gotitas de líquido del precursor 26 en una posición aguas abajo del ánodo 16 y aguas arriba de una boquilla enfriada por agua 48. La figura 9b ilustra los componentes secundarios del conjunto de atomizador 42. En algunas realizaciones, este puede comprender la alimentación de precursor 44, la alimentación de gas 46 (véase la figura 9d), un alojamiento atomizador 61, un cuerpo de atomización 62, una tapa de atomizador 63, una alimentación de enfriamiento de agua 64 y dos trayectorias de plasma 65. Las figuras 9c y 9d ilustran unas vistas en sección transversal del conjunto de atomizador. La figura 9e muestra la sección transversal del cuerpo de atomizador 62 que consiste en la alimentación de precursor 44 y las alimentaciones de gas 46 y una salida de gotitas 66. Se ilustran diferentes realizaciones del cuerpo de atomizador 62, 62', 62'' y 62''' en las figuras 9e a 9h. Las gotitas de precursor atomizadas se someten a una atomización secundaria por parte del chorro de plasma 24 que emerge a través de las trayectorias de plasma 65, dando como resultado unas gotitas finas para la síntesis y la deposición de material sobre un sustrato u objetivo. En algunas realizaciones del aparato 10, el precursor puede simplemente ser de naturaleza gaseosa.

30 En algunas realizaciones de las presentes enseñanzas, la boquilla de salida 48 comprende una entrada de plasma 66, una salida de plasma 67 y unas alimentaciones de precursor gaseoso 68. La alimentación de precursor gaseoso 68 puede introducir gases tales como acetileno para revestir o dopar las partículas fundidas con un material deseado antes de la deposición. Este enfoque particular es beneficioso para la fabricación de baterías cuando se requiere un dopado con carbono para potenciar la conductividad. La salida de plasma 67 puede adoptar diferentes perfiles en sección transversal tales como cilíndrico, elíptico y rectangular. Las figuras 9i y 9j ilustran las vistas lateral y frontal de una boquilla cilíndrica. Las figuras 9k y 9l ilustran las vistas de perfil rectangular. Estas presentaciones son beneficiosas para controlar la distribución de tamaño de partícula en las gotitas atomizadas para potenciar sus características de síntesis.

40 Este diseño asegura el arrastre de todas las gotitas de líquido en el chorro de plasma 24, lo que conduce a una eficiencia superior de la deposición y a unas características de partícula uniformes. Además, este diseño también posibilita la inclusión de nanopartículas en una matriz de volumen, lo que da como resultado un revestimiento compuesto. El material de matriz y el precursor de líquido se alimentan de forma independiente, lo que posibilita aplicar de manera funcional un gradiente a la deposición de revestimiento. Usando este enfoque, se han sintetizado con éxito diversos nanomateriales tales como TiO<sub>2</sub>, YSZ, V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, LiFePO<sub>4</sub>, LiCoO<sub>2</sub>, LiCoNiMnO<sub>6</sub>, SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dopado con Eu, SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> dopado con Dy, CdSe, CdS, ZnO, InO<sub>2</sub> e InSnO<sub>2</sub> para aplicaciones de alta temperatura, energía y biomédicas.

#### Proceso híbrido de láser/plasma *in situ*

50 Revestimientos de plasma típicos elaborados usando precursores de polvo o de líquido tienen una estructura de partículas tal como se ilustra en la figura 11. Las fronteras interpartículas contienen impurezas y huecos que son perjudiciales para las propiedades de estos revestimientos. Algunos investigadores han intentado usar un haz de láser para volver a fundir y densificar revestimientos después de la completa deposición y formación del artículo. No obstante, un haz de láser tiene una profundidad de penetración limitada y, por lo tanto, unos revestimientos gruesos no se pueden tratar de forma conveniente. Además, el tratamiento post-deposición conduce, por lo general, a defectos y a grietas o fisuras, en especial en materiales cerámicos tal como se muestra en la figura 12.

60 No obstante, de acuerdo con los principios de las presentes enseñanzas, el aparato de plasma de corriente continua 10, tal como se ilustra en la figura 6a, está dotado de un haz de láser que es capaz de tratar el revestimiento, capa a capa, casi de forma simultánea a medida que las capas son depositadas por el chorro de plasma 24 sobre el sustrato. Es decir, la salida de energía de radiación de láser a partir de una fuente de láser 50, se puede dirigir hacia el revestimiento depositado sobre un sustrato usando los métodos que se exponen en el presente documento. A este respecto, cada capa depositada de forma delgada sobre un sustrato, se puede modificar, adaptar o procesar de otra forma, de manera inmediata, por la fuente de láser 50 de una forma simple y simultánea. En concreto, la fuente de láser 50 se coloca adyacente a, o forma una sola pieza con, una fuente de plasma de corriente continua modificada 10, para emitir una energía de radiación de láser sobre el sustrato que se está procesando. En algunas

realizaciones de las presentes enseñanzas, el haz de láser puede adquirir o bien una distribución de energía gaussiana 50' o bien una distribución de energía (multimodo) rectangular 50" que se ilustra en las figuras 6b y 6c. Además, el haz de láser se puede suministrar por medio de una fibra óptica o un tren óptico o sus combinaciones. En algunas realizaciones de las presentes enseñanzas, se pueden usar múltiples haces de láser con características iguales o diferentes (longitud de onda, diámetro de haz o densidad de energía) para realizar un tratamiento previo o un tratamiento posterior de los revestimientos que se han mencionado en lo que antecede.

Esto tiene ventajas considerables, incluyendo en concreto que es necesaria menos energía de láser debido a que el tratamiento se realiza mientras que el revestimiento plasma está caliente y es delgado. Lo que es más importante, se pueden fusionar materiales frágiles, como cerámica, en revestimientos monolíticos gruesos (véase la figura 13) tales como los producidos por los procesos de PVD y de CVD (de uso común para aplicaciones eléctricas y ópticas). Además, la velocidad de crecimiento en este proceso es de  $\mu\text{m/s}$ , mientras que la velocidad de crecimiento de los revestimientos de PVD y de CVD es de  $\text{nm/min}$ . De hecho, tal como se ilustra en las figuras 14 y 15, se pueden lograr con facilidad unos revestimientos específicamente diseñados.

De acuerdo con los principios de las presentes enseñanzas, el aparato de plasma de corriente continua 10 que tiene, en concreto, la fuente de láser 50, se puede usar de forma eficaz para la creación de células de combustible de óxido sólido. De esta forma, las capas de ánodo, las de electrolito y las de cátodo se depositan por el aparato de plasma de corriente continua 10 usando o bien polvos precursores sólidos, o bien precursores líquidos, o bien precursores gaseosos o bien una combinación de los mismos. La densificación *in situ* de las capas se logra con la fuente de láser 50 al volver a fundir el material depositado con plasma, en especial en la capa de electrolito. Al variar cuidadosamente la longitud de onda y la potencia del haz de láser, se puede graduar (es decir, definir un gradiente de) la densidad a través del electrolito y sus interfases para potenciar la resistencia al choque térmico. En algunas realizaciones, el aparato de plasma de corriente continua 10 puede comprender además las enseñanzas que se exponen en el presente documento con respecto a las variaciones de cátodo y de ánodo.

Los principios de la presente descripción son particularmente útiles en una amplia diversidad de aplicaciones e industrias que se exponen a continuación a modo de ejemplo no limitante.

#### Fabricación de Batería de Ión Litio:

Tal como se ilustra en la figura 17, las células de batería de ión Li comprenden, por lo general, un ánodo y un cátodo para el funcionamiento de la batería. En la industria se están probando diferentes materiales tanto para el cátodo como para el ánodo. En general, estos materiales son compuestos complejos, es necesario que tengan muy buena conductividad (partículas revestidas con carbono) y se deberían elaborar de nanopartículas para un desempeño aumentado al máximo. Por consiguiente, las técnicas de fabricación de baterías industriales de las presentes enseñanzas comprenden un proceso de síntesis de materiales y de montaje de electrodo en múltiples etapas. En el enfoque de los inventores de la presente invención, se usa la tecnología de plasma y de láser que se ha desarrollado en lo que antecede para sintetizar directamente los electrodos reduciendo el número de etapas, el tiempo y el coste.

#### Fabricación de Cátodo:

Hay muchas químicas de materiales que están siendo exploradas, tales como  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiCoO}_2$  y  $\text{Li}[\text{NixCo}_{1-2x}\text{Mnx}]\text{O}_2$ . De acuerdo con los principios de las presentes enseñanzas, se introducen unos precursores líquidos (soluciones y suspensiones en soluciones) usando un sistema de plasma de corriente continua 10, para sintetizar la química y la estructura de material deseado y formar directamente la película catódica de una forma única. El proceso se expone, en general, en la figura 18, en la que se eliminan unas etapas de procesamiento de la técnica anterior. Además, se deberá apreciar que la fuente de láser 50 se puede usar para densificar o tratar adicionalmente las capas o película, si se desea.

La obtención directa de la película catódica a partir de precursores de solución usando uno haz de plasma tal como se describe en el presente caso, nunca se ha logrado en la técnica anterior. El enfoque de síntesis directa otorga la capacidad de ajustar la química del compuesto *in situ*. Las presentes enseñanzas no se limitan a los compuestos que se han mencionado en lo que antecede y se pueden usar en muchos otros sistemas de materiales.

En algunas realizaciones de las presentes enseñanzas, también se pueden fabricar compuestos de electrodos de diseñados por nanoingeniería en forma de polvo para su uso en los procesos industriales actuales. Además, en algunas realizaciones de las presentes enseñanzas, también se puede lograr el tratamiento térmico de estos polvos sobre la marcha, usando el aparato de plasma de corriente continua 10.

#### Fabricación de Ánodo:

Tal como se conoce en general, el silicio, en forma de nanopartículas o en forma de columnas ultrafinas (tal como se muestra en la figura 15), es un buen material de ánodo. Este material se puede formar a modo de columnas a través

de diversos procesos. En concreto, estas columnas se pueden formar al tratar una oblea de silicio usando un láser. No obstante, el uso de una oblea de silicio para fabricar un ánodo no es un enfoque rentable.

5 No obstante, la capacidad de depositar un revestimiento de silicio por medio del aparato de plasma de corriente  
 10 continua sobre un conductor de metal y el subsiguiente tratamiento usando la fuente de láser para hacer unas  
 superficies nanoestructuradas, permite que se produzcan unos ánodos de gran área de una forma simple y rentable.  
 En algunas realizaciones de las presentes enseñanzas actuales, también se puede usar el aparato de plasma de  
 corriente continua modificado para depositar un revestimiento de silicio y una capa de catalizador para lograr  
 15 unas superficies nanoestructuradas mediante el tratamiento térmico subsiguiente. De hecho, siguiendo este  
 enfoque, se pueden formar muchos otros compuestos tales como compuestos de metales de transición, que tienen  
 una amplia gama de aplicaciones, tales como sensores, reactores y similares.

En algunas realizaciones de las presentes enseñanzas, se puede usar un precursor gaseoso que contiene silicio  
 para depositar nanopartículas sobre un objetivo deseado para fabricar electrodos a base de nanopartículas.  
 15 Además, estas nanopartículas se pueden revestir con carbono usando unos precursores gaseosos apropiados, tales  
 como acetileno, usando la alimentación de boquilla 68.

Fabricación de Célula Solar:

20 La obtención de un producto viable para el aprovechamiento de la energía solar, requiere un equilibrio entre la  
 creación de células eficientes y, al mismo tiempo, la reducción del coste de fabricación. A pesar de que las células  
 policristalinas convencionales son eficientes, las células solares amorfas de película delgada han mostrado ser  
 rentables en función del precio total por vatio. Las células policristalinas se elaboran por medio de la colada de  
 lingotes y el seccionamiento en discos de las obleas. Las células de película delgada amorfas se elaboran con un  
 25 proceso de Deposición en fase de Vapor químico.

No obstante, de acuerdo con los principios de las presentes enseñanzas, se proporciona un proceso único que usa  
 un aparato de plasma de corriente continua que usa unos precursores benignos (polvos (Si), líquidos ( $ZnCl_2$ ,  
 30  $InCl_3$  y  $SnCl_4$ ) y precursores gaseosos (Silano)) para lograr una eficiencia policristalina con el coste de fabricación  
 de película delgada. Las células propuestas consisten en unas películas de Si de múltiples uniones con un  
 retroreflector eficiente y un absorbente potenciado de superficie (véase la figura 19). La totalidad de las capas se  
 depositan usando un aparato de plasma de corriente continua y se diseñan por ingeniería microestructural  
 usando el haz de láser 50.

35 Los principios de las presentes enseñanzas son capaces de lograr eficiencia de calidad de oblea con el coste de  
 fabricación de película delgada. Además, el proceso de deposición de plasma (velocidad de deposición de  $\mu m/s$ ) de  
 las presentes enseñanzas, es mucho más rápido que los procesos de deposición de película delgada (PECVD,  
 velocidad de deposición de  $nm/min$ ). No obstante, las fronteras intergotitas inherentes (la figura 5) de los depósitos  
 40 pulverizados con plasma convencionales las hacen poco adecuadas para las aplicaciones fotovoltaicas. Al procesar  
 la capa depositada con fuente de láser 50, la cristalinidad de calidad de oblea se puede lograr con una velocidad  
 alta. Al mismo tiempo, el proceso de deposición de las presentes enseñanzas conserva muchas de las  
 características atractivas de la tecnología de película delgada, es decir, la capacidad de múltiples uniones (véanse  
 las figuras 19 y 20) y el bajo coste de fabricación. Además, de acuerdo con las presentes enseñanzas, la formación  
 45 de patrones superficiales de células *in situ* usando la fuente de láser 50, puede potenciar la absorción de la luz  
 (véase la figura 15) lo que no pudo lograrse previamente usando otras técnicas, tales como el ataque químico.  
 Además, de acuerdo con estas presentes enseñanzas, una célula solar cristalina de múltiples uniones puede lograr  
 lo que no era posible por medio de la técnica anterior de colada de lingotes.

En algunas realizaciones, el método puede comprender:

50 Etapa 1: un revestimiento de óxido ( $SnO_2$ ,  $InSnO_2$  o  $ZnO$ ) se deposita sobre Al o una placa conductora  
 (electrodo de debajo). Esta capa sirve como la capa reflejante así como conductora y se obtiene directamente a  
 partir de un precursor de polvo o de líquido (nanoescala) usando el aparato de plasma de corriente continua 10.  
 La microestructura se trata con láser para optimizar la reflectividad así como la conductividad.

55 Etapa 2: usando unos precursores adecuados, se depositan unas películas delgadas semiconductoras (Si)  
 dopadas de tipo n, de tipo i y de tipo p separadas, sobre el revestimiento de óxido. La microestructura de  
 revestimiento se optimiza por medio del láser para la máxima salida de corriente. Además, la superficie de la  
 capa de tipo p se puede diseñar por ingeniería por medio de la fuente de láser 50 para elevar al máximo el área  
 superficial de captación de luz.

60 Etapa 3: un revestimiento de óxido ( $ZnO_2$  o  $InSnO_2$ ) se deposita sobre la capa p. Esta capa sirve como la capa  
 transparente así como la conductora y se obtiene directamente del precursor de polvo o de líquido al igual que en  
 la Etapa 1. La microestructura se trata con láser para mejorar la transparencia así como la conductividad.

65 Etapa 4: por último, el electrodo de arriba se deposita por plasma usando el precursor de polvo de un metal  
 conductor. Todo el proceso se lleva a cabo en un entorno de baja presión/inerte de una forma secuencial. Por lo  
 tanto, se pueden fabricar de manera rentable unas células de gran área con una alta eficiencia.

Fabricación de Célula de Combustible:

5 La fabricación de Células de Combustible de Óxido Sólido (SOFC, *Solid Oxide Fuel Cell*) presenta unos retos significativos debido al requisito de unas densidades diferenciales en las sucesivas capas así como de la resistencia al choque térmico. Es necesario que la capa de ánodo y de cátodo de SOFC sea porosa, al tiempo que es necesario que la capa de electrolito alcance la densidad completa (véase la figura 21). Por lo general, las SOFC se producen usando unas técnicas de cerámica húmeda y unos procesos de sinterizado prolongados subsiguientes. Como alternativa, la deposición por pulverización de plasma también se usa para depositar el ánodo, el electrolito y el cátodo, seguido por un sinterizado para la densificación. A pesar de que el sinterizado reduce el nivel de porosidad en el electrolito, este también conduce a una densificación no deseada de la capa de cátodo y de ánodo.

10 De acuerdo con los principios de las presentes enseñanzas, el aparato de plasma de corriente continua 10 que usa la fuente de láser 50 puede proporcionar una ventaja única para diseñar por ingeniería la microestructura según se requiera. Tal como se describe en el presente documento, cada capa de SOFC se puede depositar y adaptar usando la fuente de láser 50 para lograr una densificación deseada. Además, también se pueden usar precursores en forma de partículas de YSZ suspendidas en una solución que consiste en productos químicos que, cuando se pirolizan con plasma, forman unas nanopartículas de YSZ. Una metodología de este tipo puede mejorar la velocidad de deposición de forma considerable, en comparación con la deposición usando precursores que están compuestos por partículas de YSZ suspendidas en un líquido de soporte. Tales revestimientos tienen una amplia diversidad de aplicaciones en las industrias aeroespacial y médica.

15 La descripción anterior de las realizaciones se ha proporcionado para fines de ilustración y de descripción. No se tiene por objeto que esta sea exhaustiva o que limite la invención, que se define por medio de las reivindicaciones adjuntas.

25

**REIVINDICACIONES**

1. Un aparato de plasma de corriente continua que comprende:

- 5 un alojamiento (12);
- un cátodo (14, 14') dispuesto en dicho alojamiento (12);
- un canal anular (18) generalmente dispuesto adyacente a dicho cátodo (14, 14'), configurado dicho canal anular (18) para transmitir de forma fluida un gas de plasma (20);
- 10 un ánodo (16) colocado operativamente adyacente a dicho cátodo (14, 14'), para permitir una comunicación eléctrica entre los mismos, suficiente para encender un chorro de plasma (24) dentro del gas de plasma (20);
- una fuente de precursor que contiene un material precursor;
- una línea de salida de precursor (30) que se extiende a través de al menos una porción de dicho cátodo (14, 14'), terminando dicha línea de salida de precursor (30) en al menos una abertura (34),
- 15 en el que dicho chorro de plasma (24) es capaz de arrastrar, fundir y depositar al menos algunos de dichos materiales precursores sobre un objetivo;

caracterizado por que dicha al menos una abertura (34) está desplazada con respecto a una punta (28) de dicho cátodo (14, 14') para evitar en general la deposición de dicho material precursor en dicha punta (28) de dicho cátodo (14, 14').

20 2. El aparato de plasma de corriente continua de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha al menos una abertura (34) está desplazada aguas arriba de dicha punta (28) de dicho cátodo (14, 14') y fuera de dicho chorro de plasma (24).

25 3. El aparato de plasma de corriente continua de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha al menos una abertura (34) está desplazada aguas abajo de dicha punta (28) y se extiende más allá de dicha punta (28) y al interior de dicho chorro de plasma (24).

30 4. El aparato de plasma de corriente continua de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho material precursor comprende nanopartículas.

5. El aparato de plasma de corriente continua de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho material precursor es un polvo.

35 6. El aparato de plasma de corriente continua de acuerdo con la reivindicación 1, que además comprende:  
una boquilla (48) que transmite dicho chorro de plasma (24) a su través.

40 7. El aparato de plasma de corriente continua de acuerdo con la reivindicación 6, en el que la boquilla (48) es de forma circular, elíptica o rectangular.

45 8. El aparato de plasma de corriente continua de acuerdo con la reivindicación 1, en el que un conjunto de salida de precursor está acoplado operativamente en una posición aguas abajo de dicho ánodo (16), recibiendo dicho conjunto de salida de precursor dicho material precursor a partir de dicha fuente de precursor y atomizando dicho material precursor junto con un gas en dicho chorro de plasma (24).

9. El aparato de plasma de corriente continua de acuerdo con la reivindicación 1 u 8, que además comprende:

50 una fuente de láser (50) que emite una energía de radiación sobre el objetivo después de la deposición de dichos al menos algunos materiales precursores.

10. El aparato de plasma de corriente continua de acuerdo con la reivindicación 9, en el que dicha fuente de láser (50) cambia una densificación de dichos al menos algunos materiales precursores depositados sobre dicho objetivo.

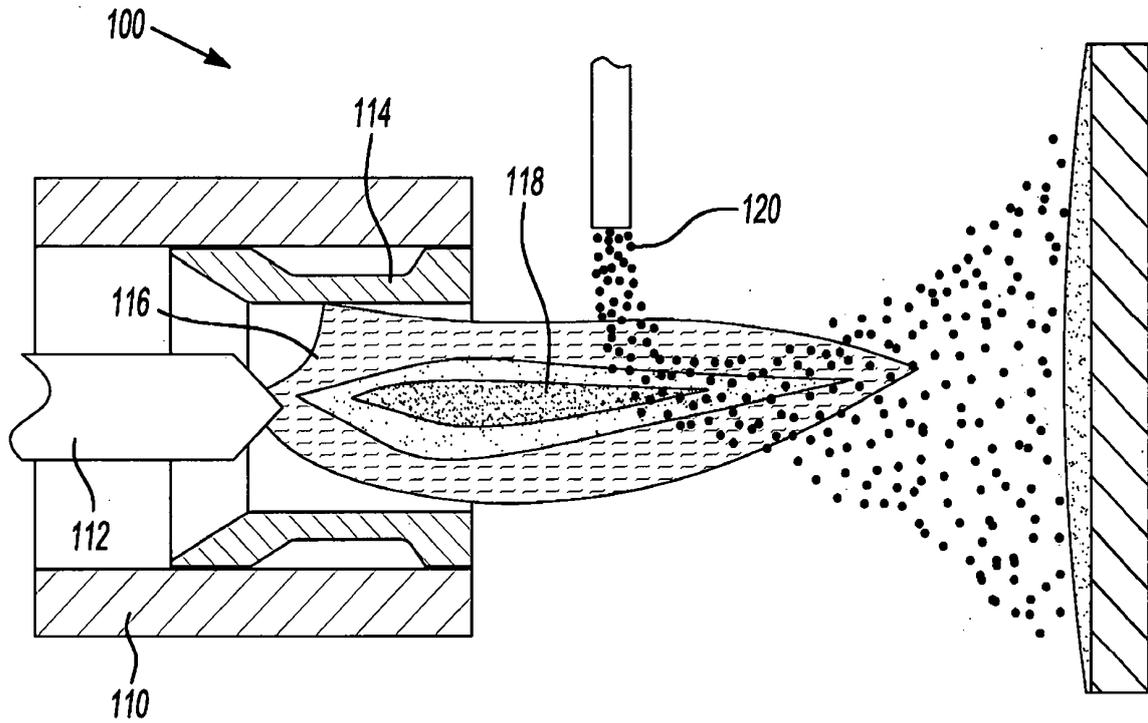
55 11. El aparato de plasma de corriente continua de acuerdo con la reivindicación 1 u 8, en el que dicho material precursor es un líquido o un gas.

12. Un método de formación de un revestimiento sobre un objetivo usando un aparato (10) de acuerdo con la reivindicación 1, comprendiendo dicho método:

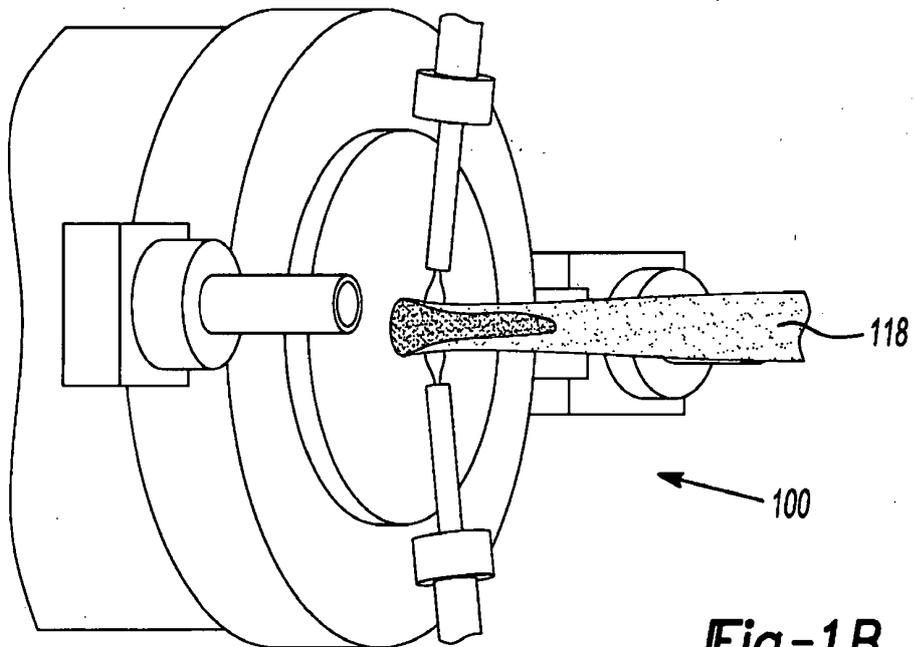
- 60 depositar una primera capa sobre un objetivo usando dicho aparato de plasma de corriente continua mediante la pulverización de un plasma que tiene precursores embebidos; y
- volver a fundir al menos una porción de dicha primera capa usando una fuente de láser para lograr la densificación *in situ* de la misma.

65

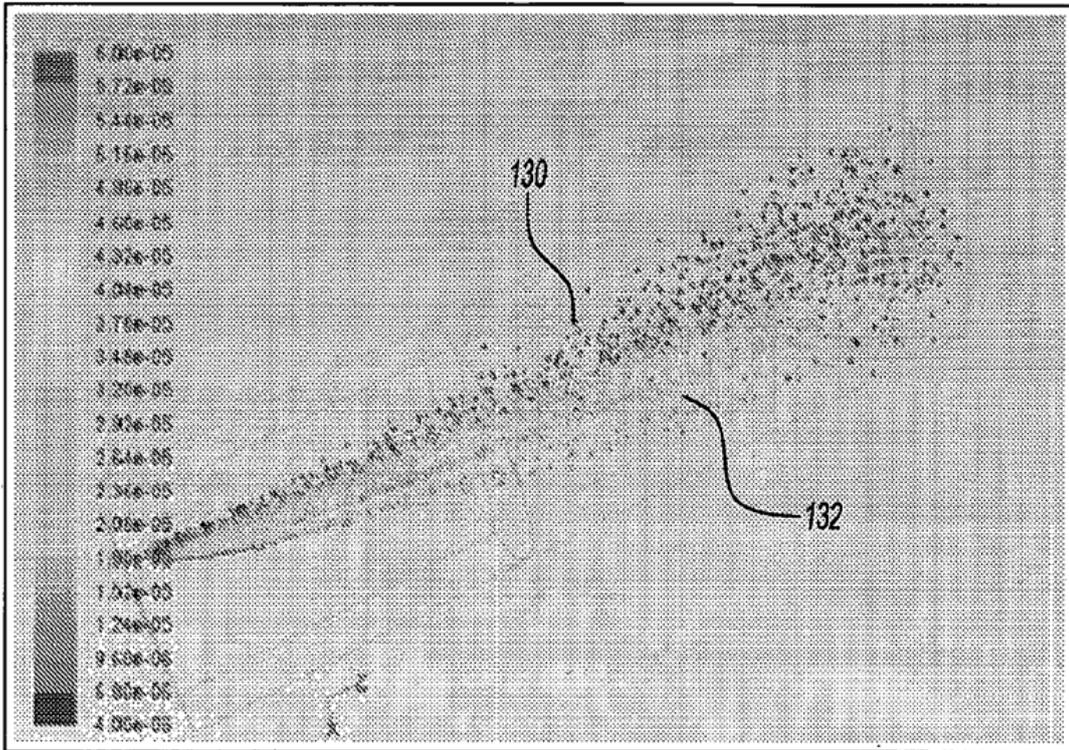
13. El método de acuerdo con la reivindicación 12, que además comprende:  
depositar una segunda capa sobre dicha primera capa densificada del objetivo usando dicho aparato de plasma de corriente continua mediante la pulverización de dicho plasma que tiene dichos precursores embebidos.
- 5 14. El método de acuerdo con la reivindicación 13, que además comprende:  
volver a fundir al menos una porción de dicha segunda capa usando una fuente de láser (50) para lograr la densificación *in situ* de la misma.
- 10 15. El método de acuerdo con la reivindicación 12, en el que se seleccionan una longitud de onda de haz de láser y una potencia de la fuente de láser (50) para graduar la densidad a través de dicha primera capa para potenciar la resistencia al choque térmico.



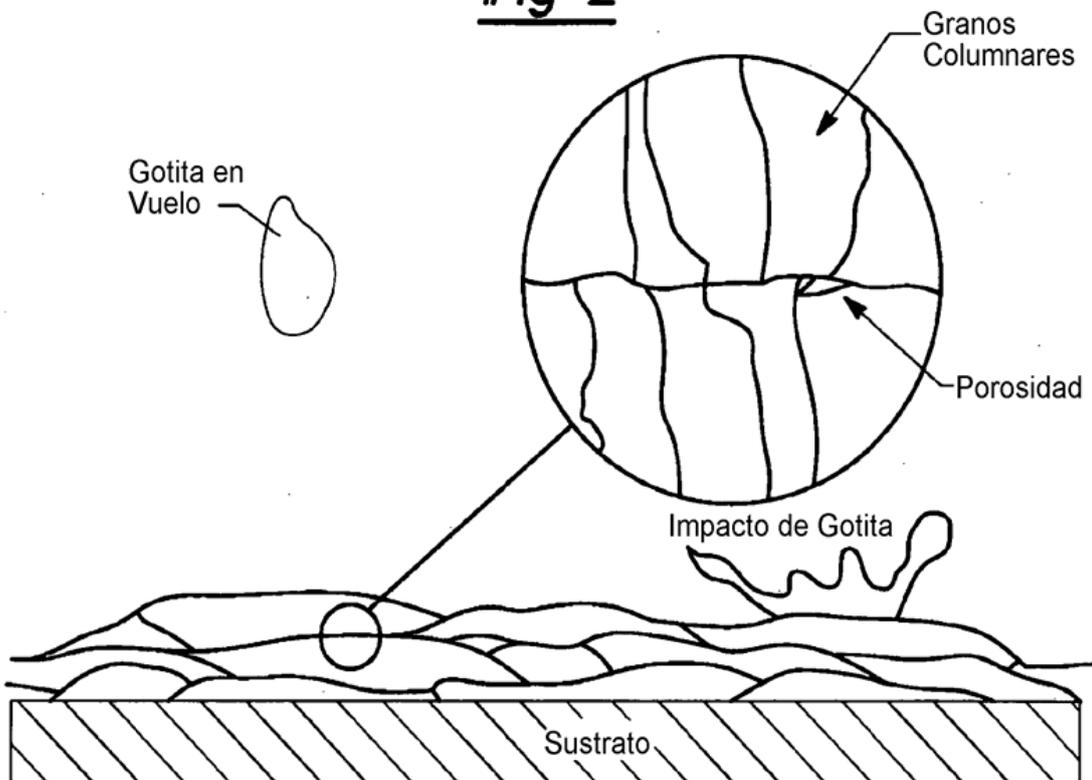
**Fig-1A**



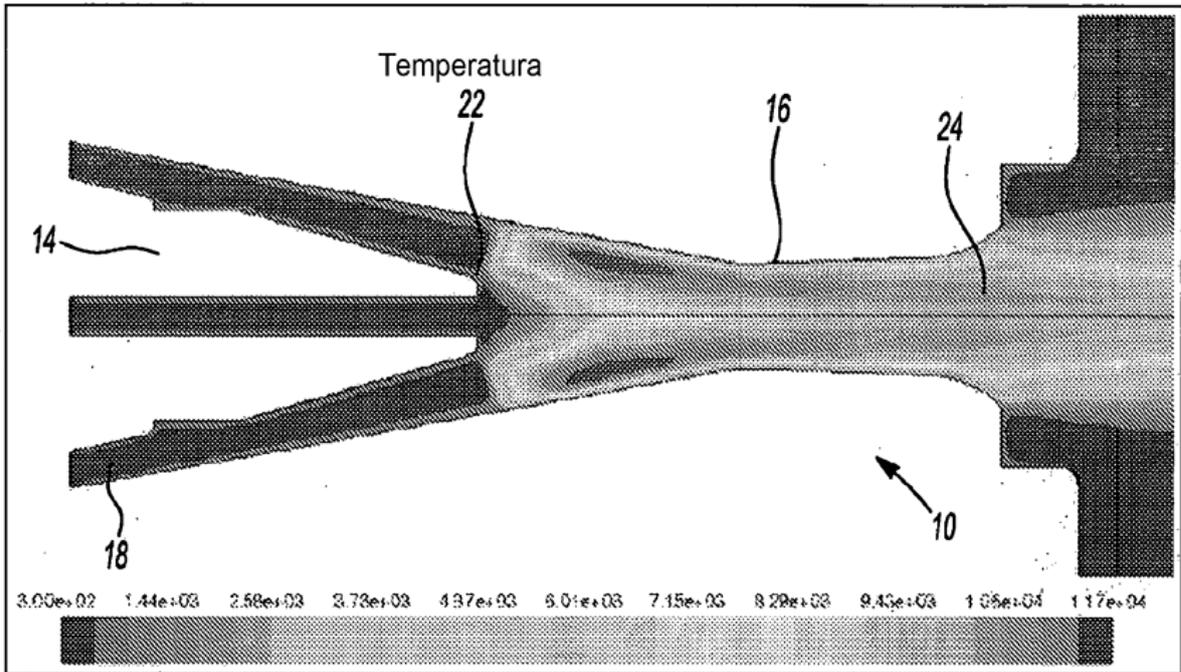
**Fig-1B**



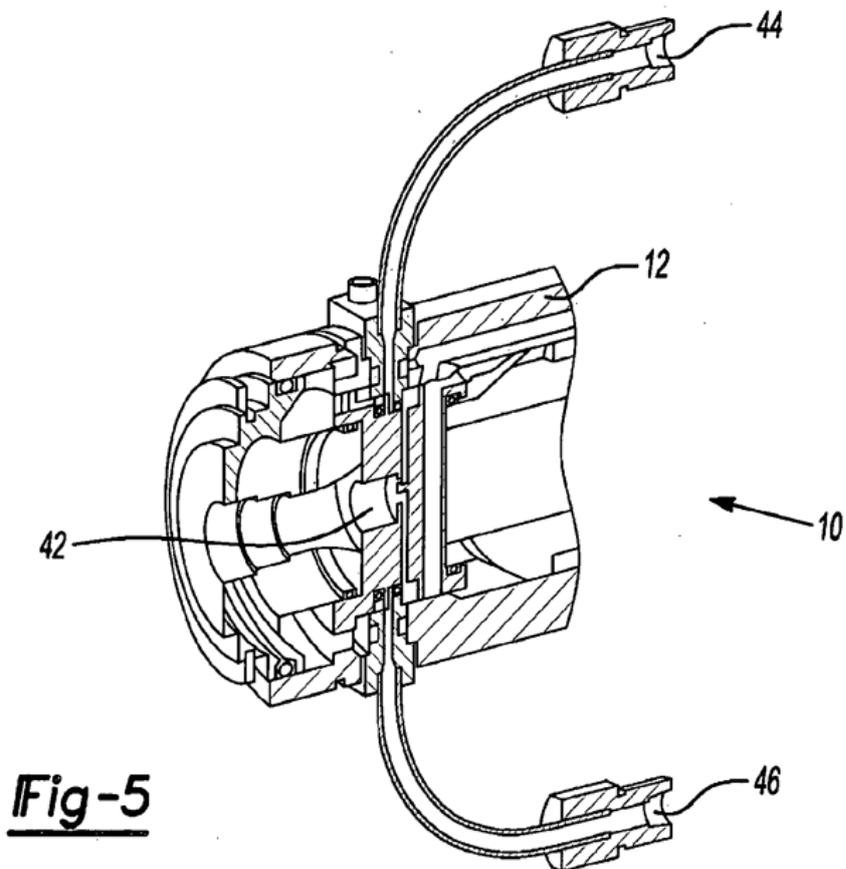
**Fig-2**

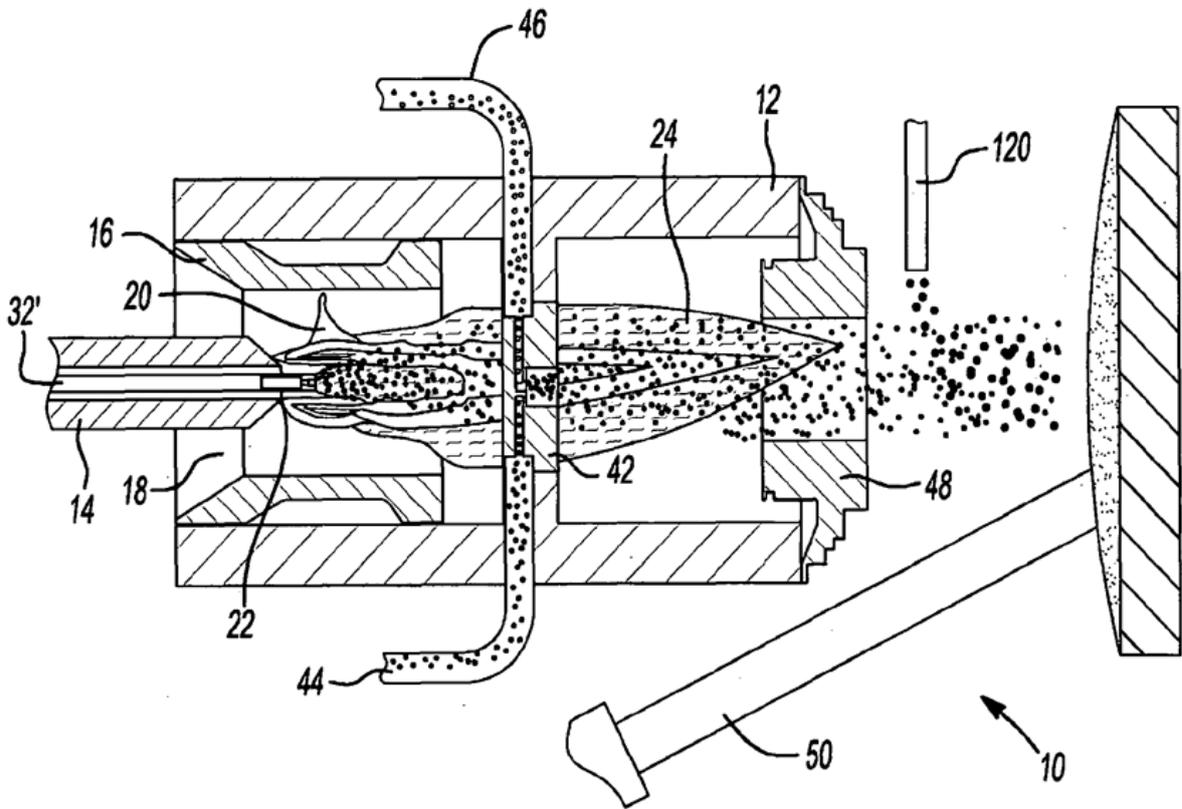


**Fig-3**

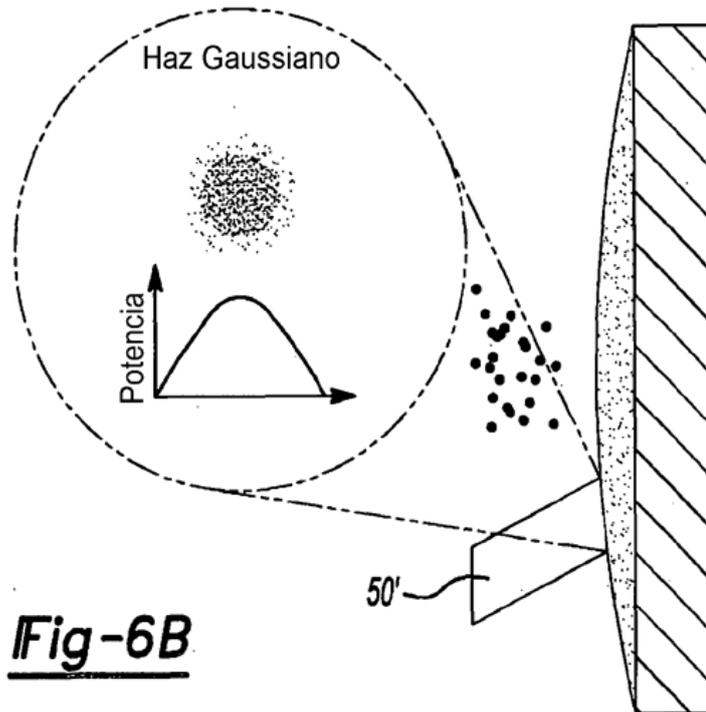


**Fig-4**

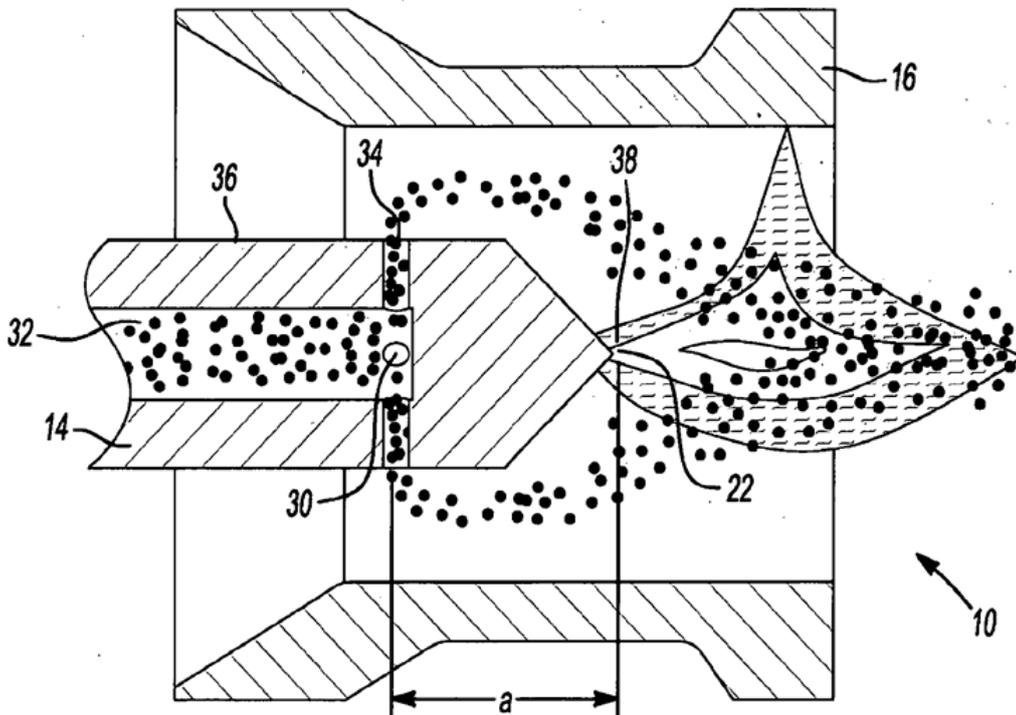
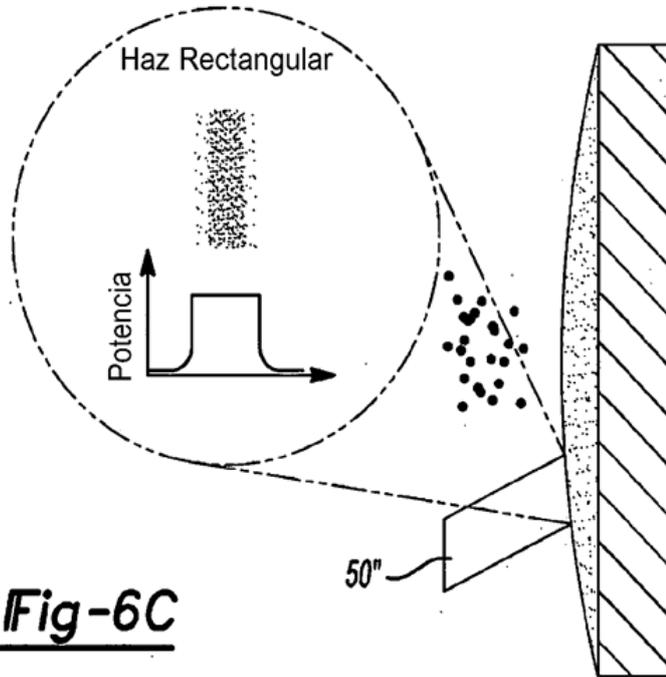




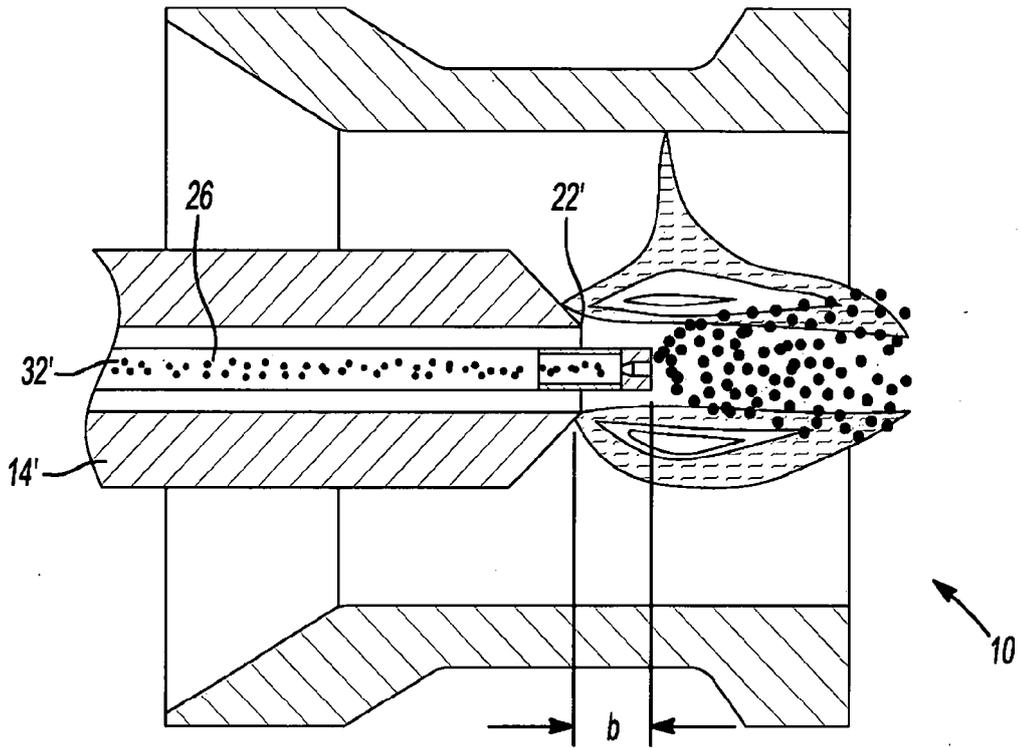
**Fig-6A**



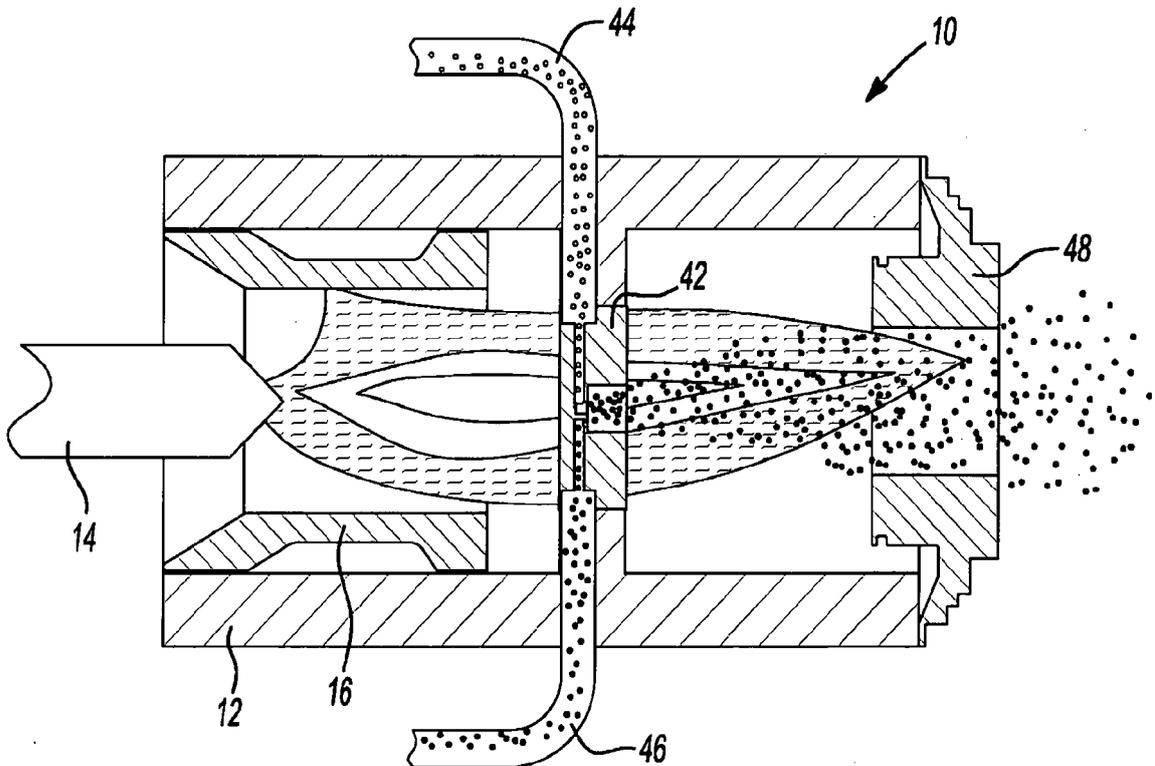
**Fig-6B**



**Fig-7**



**Fig-8**



**Fig-9A**

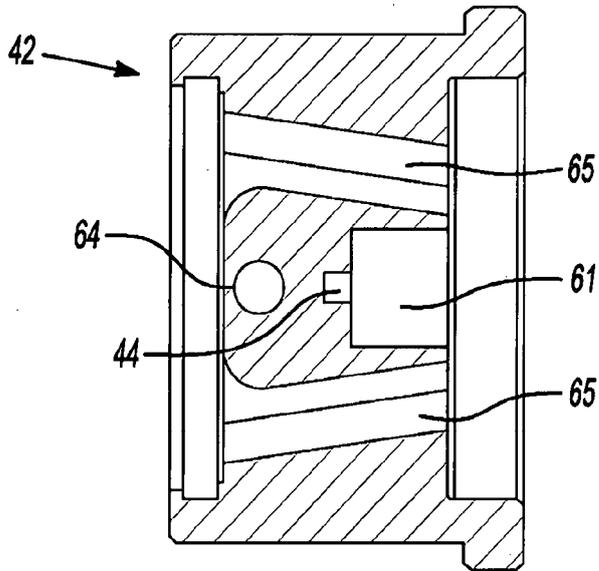
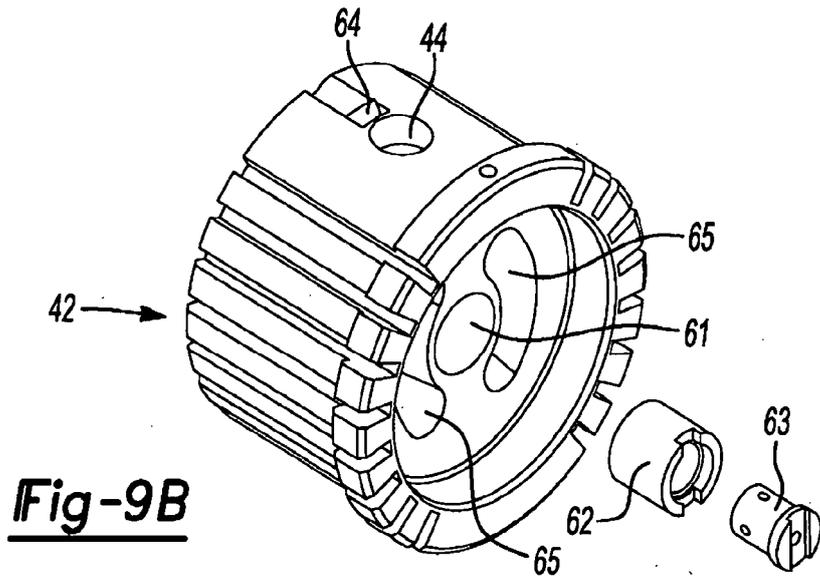


Fig-9C

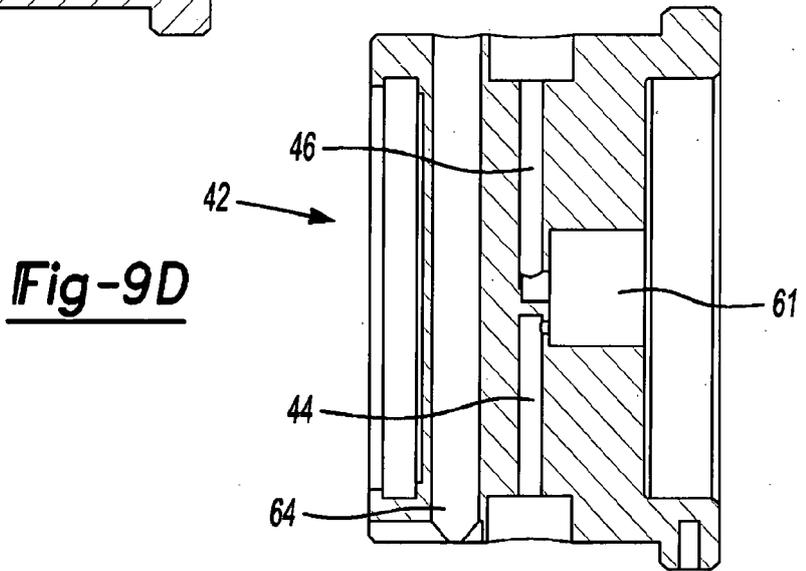
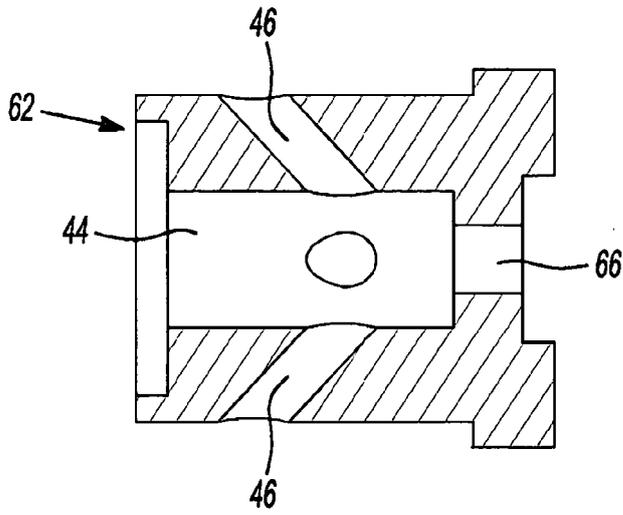
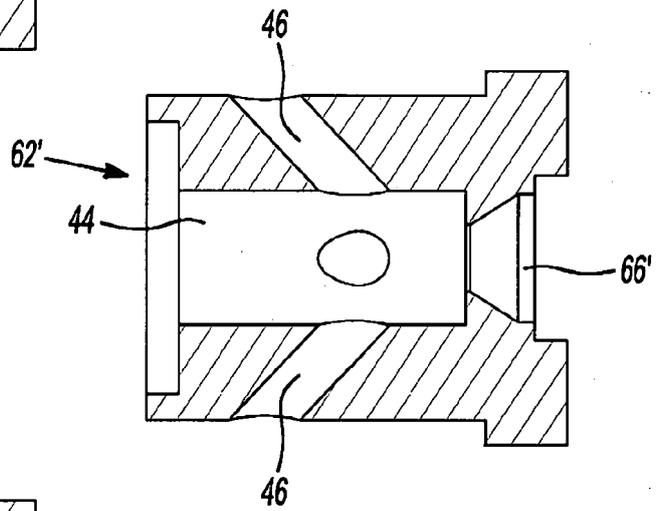


Fig-9D

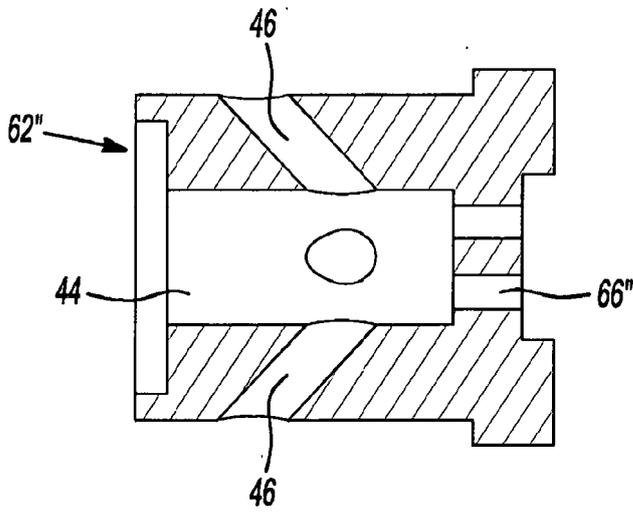


**Fig-9E**

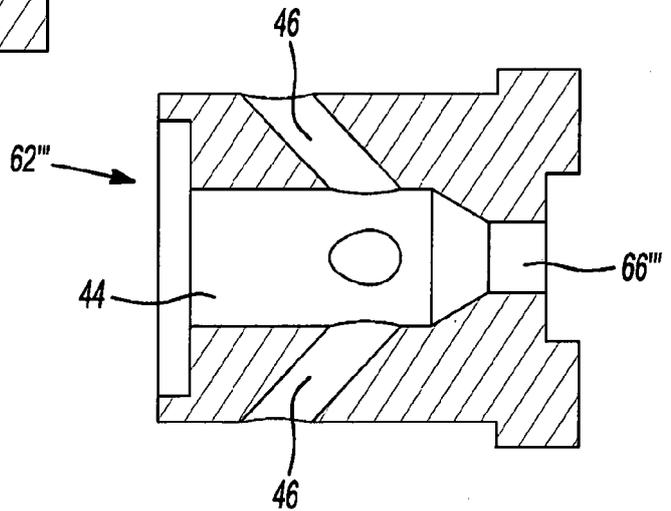
**Fig-9F**

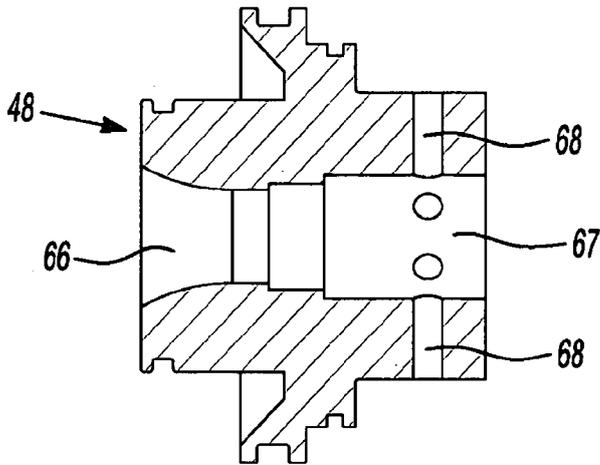


**Fig-9G**

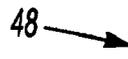


**Fig-9H**

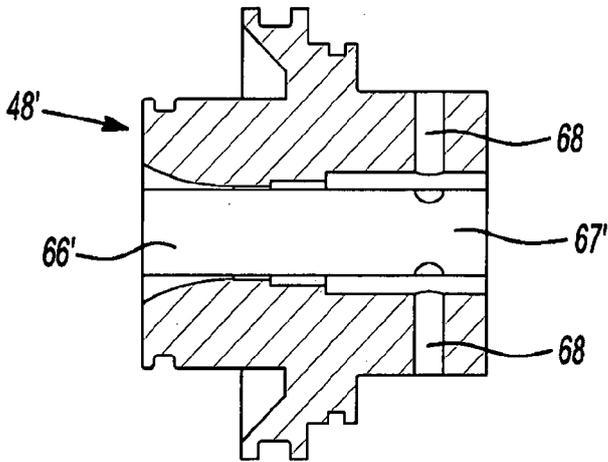
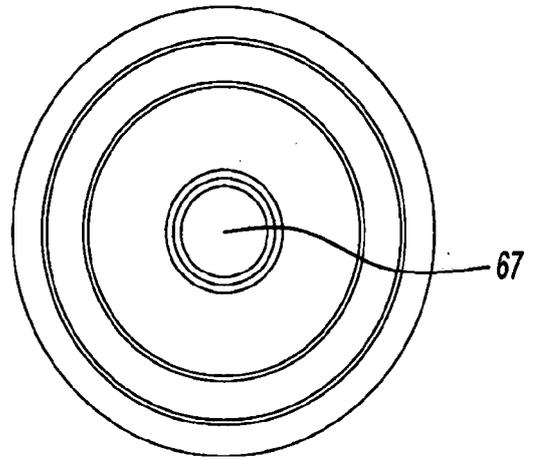




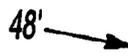
**Fig-9I**



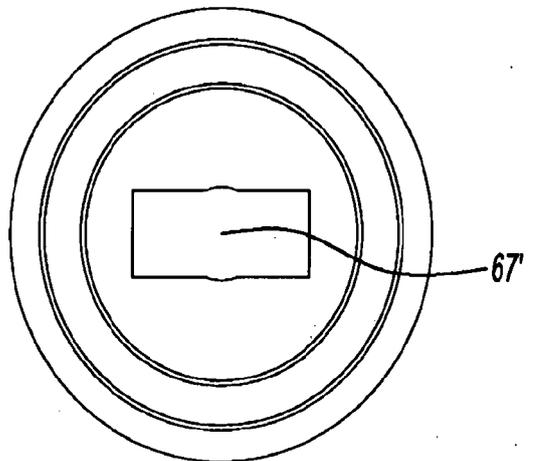
**Fig-9J**



**Fig-9K**



**Fig-9L**



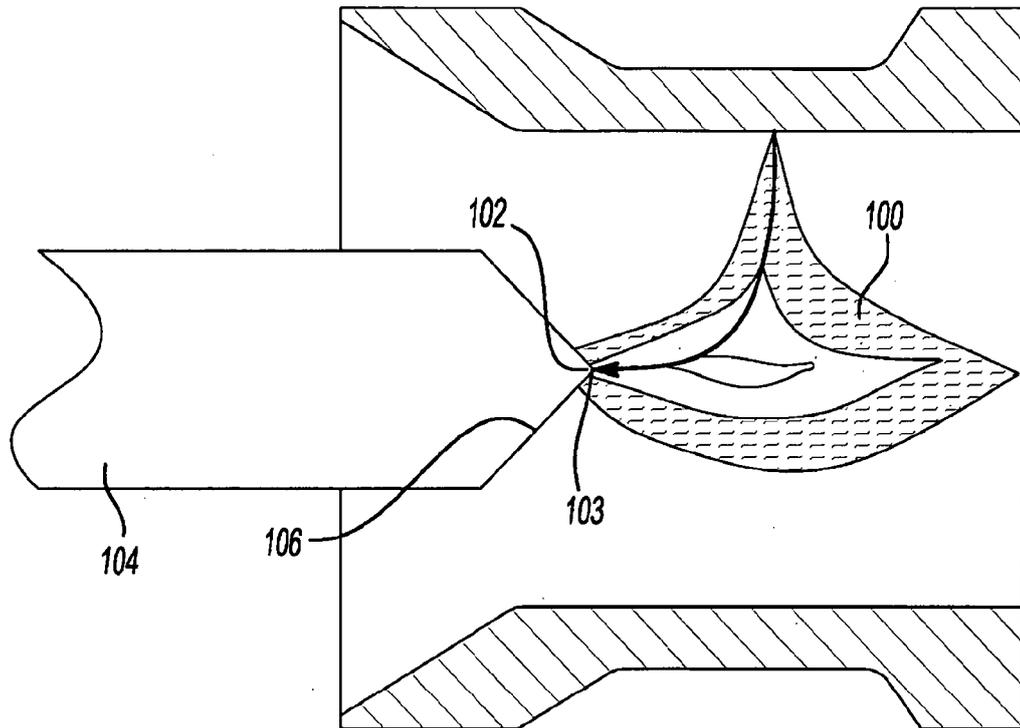


Fig-10A

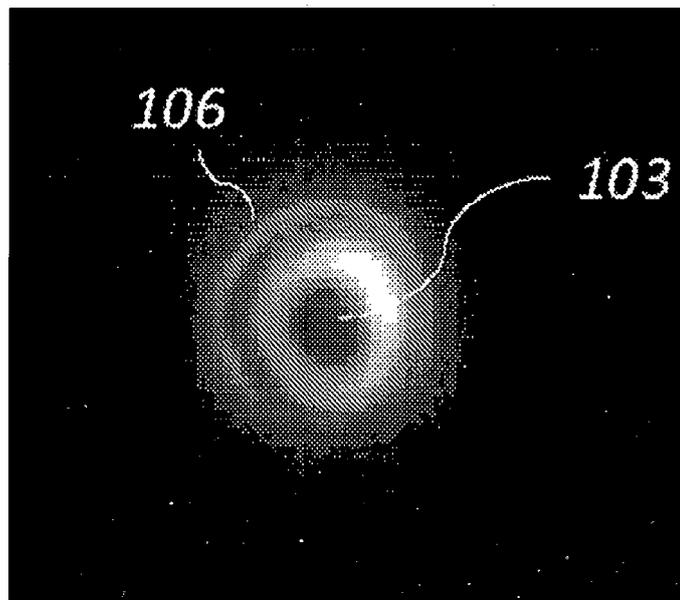


Fig-10B

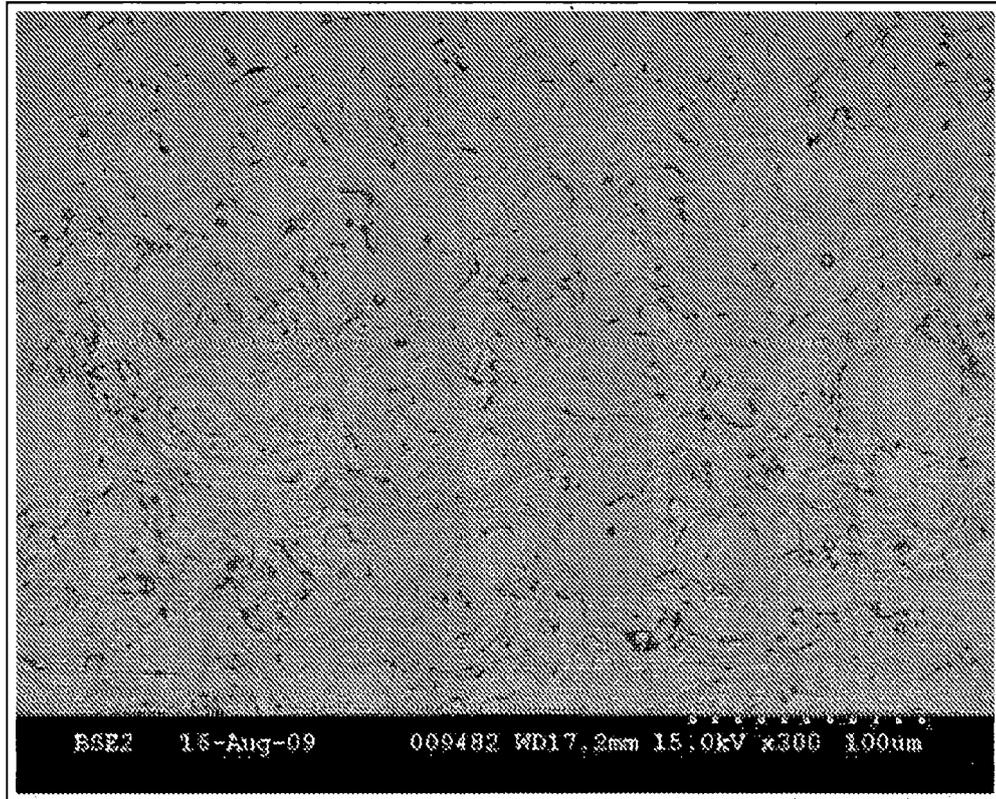


Fig-11

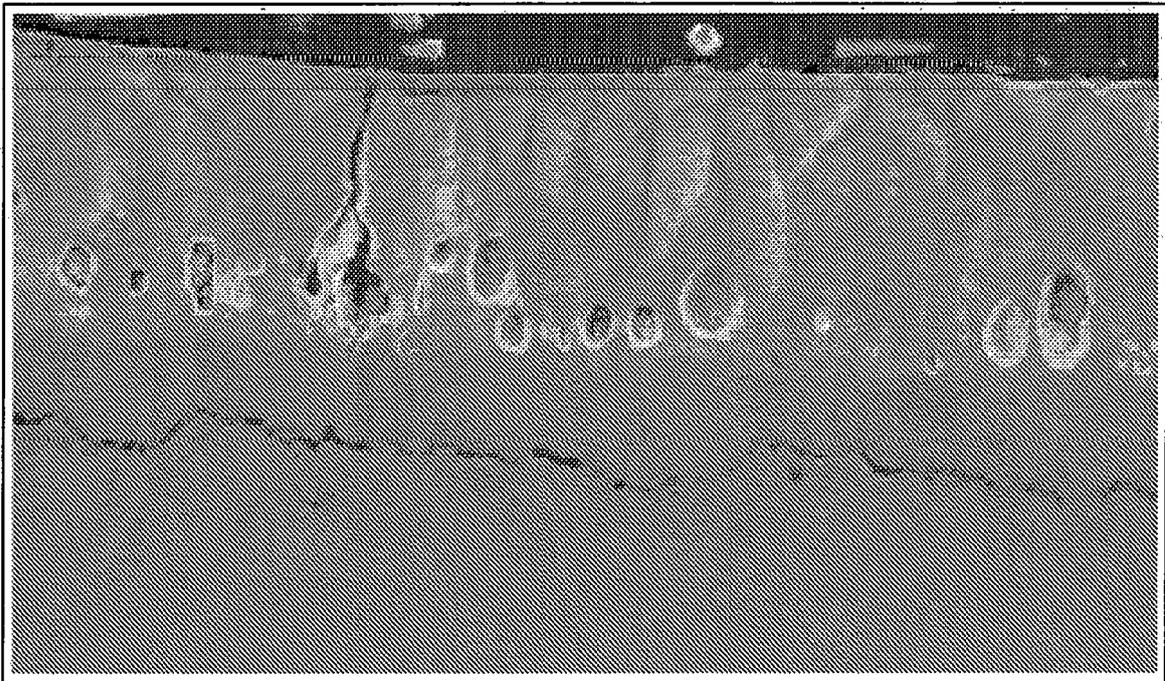


Fig-12

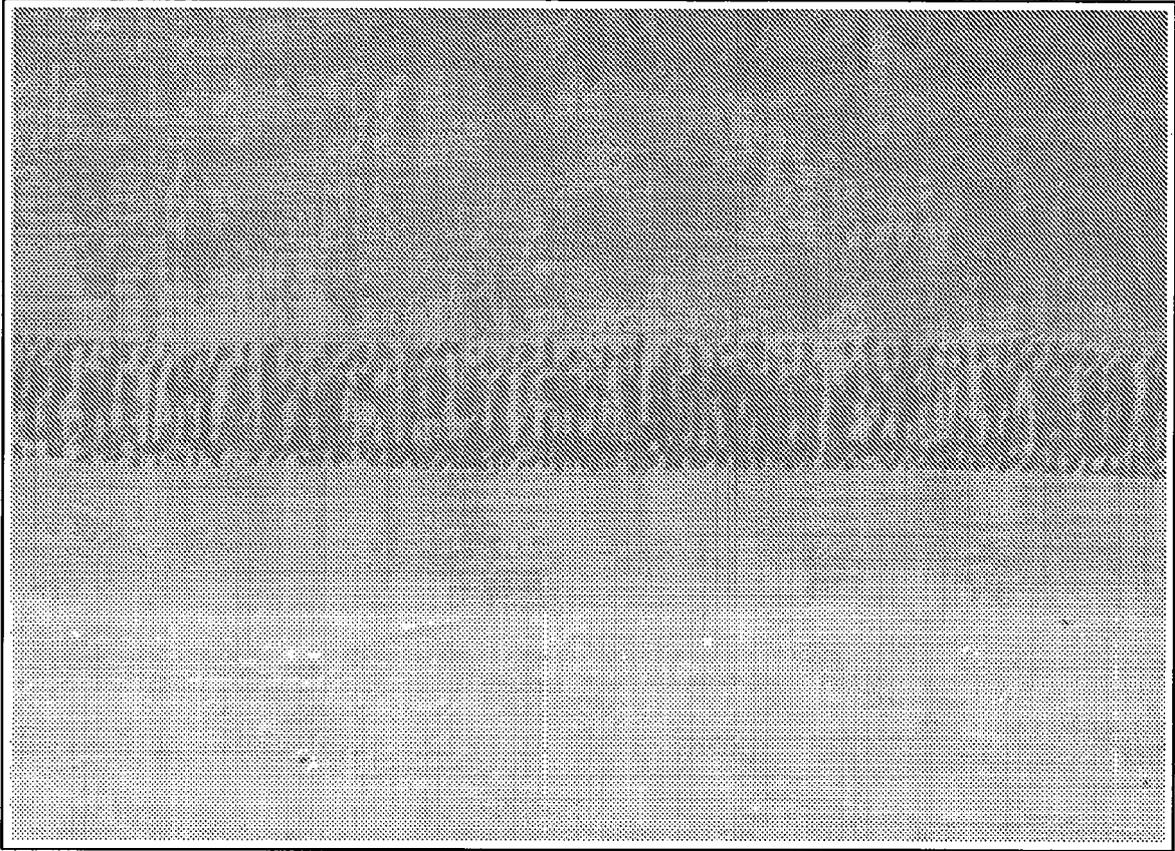


Fig-13

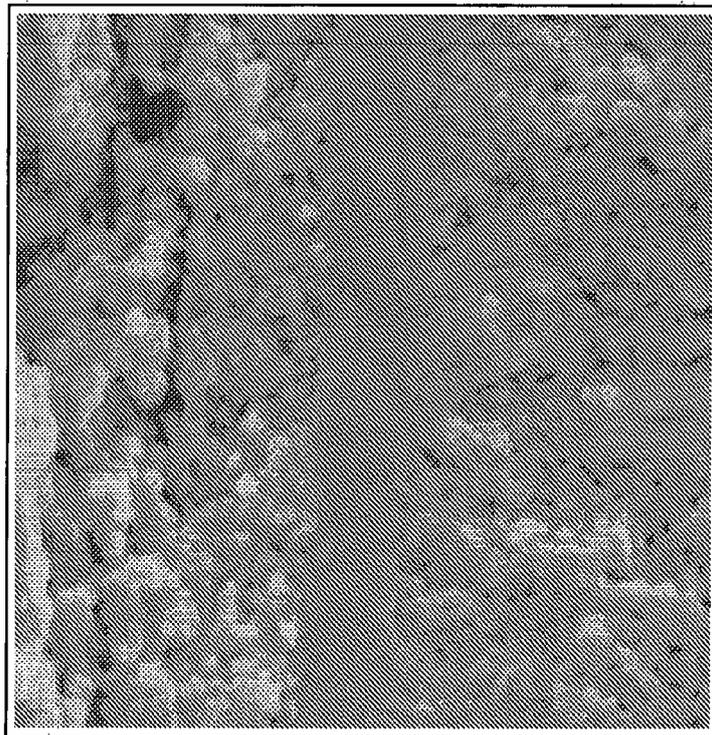


Fig-14

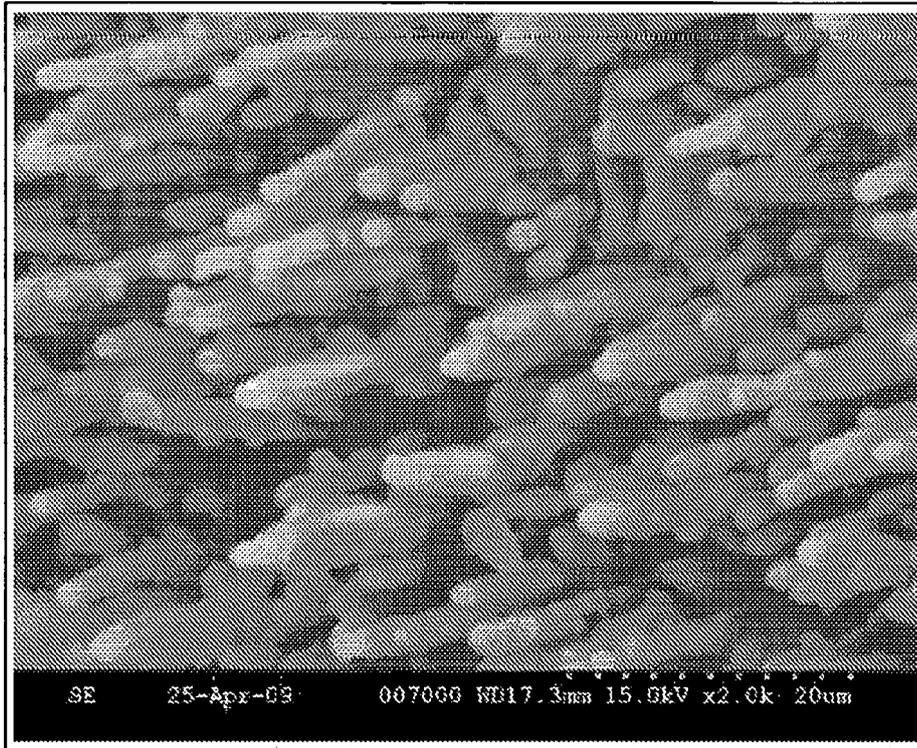


Fig-15

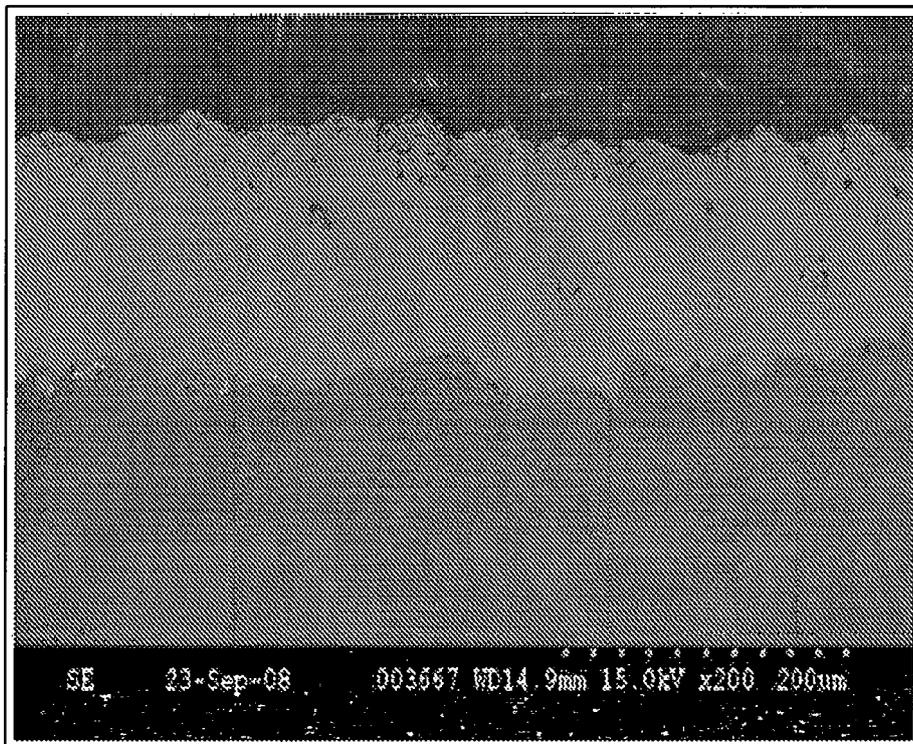
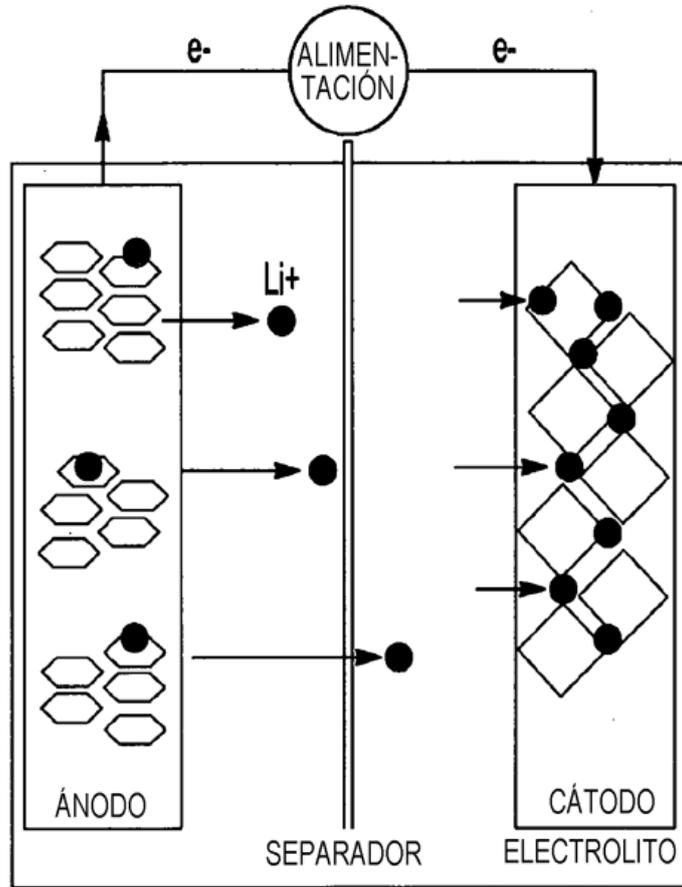
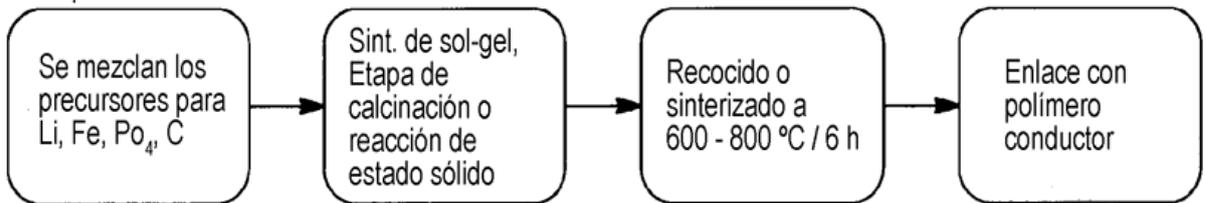


Fig-16

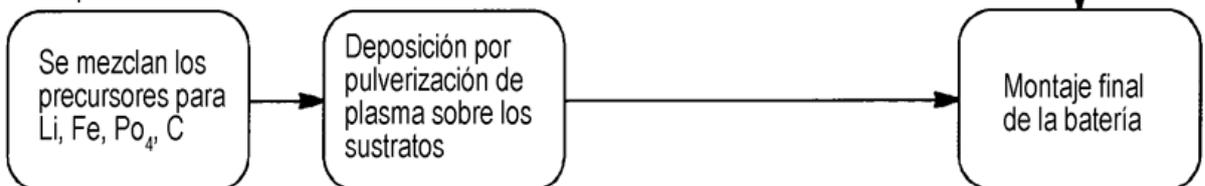


**Fig-17**

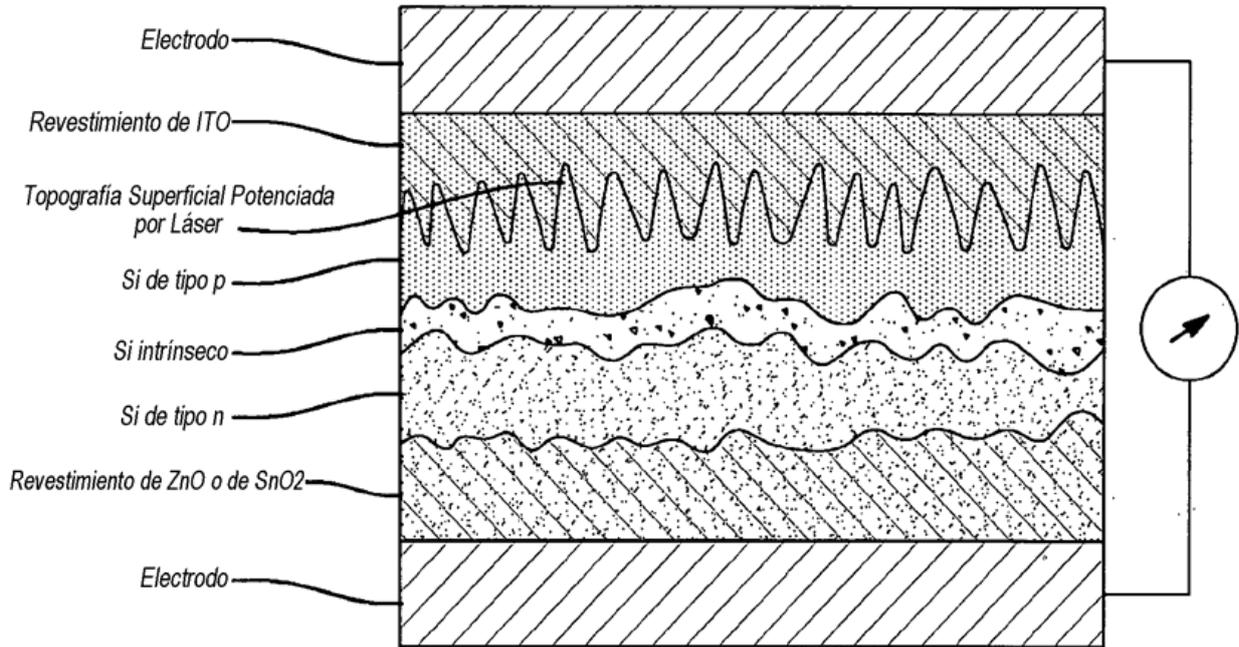
Enfoques convencionales:



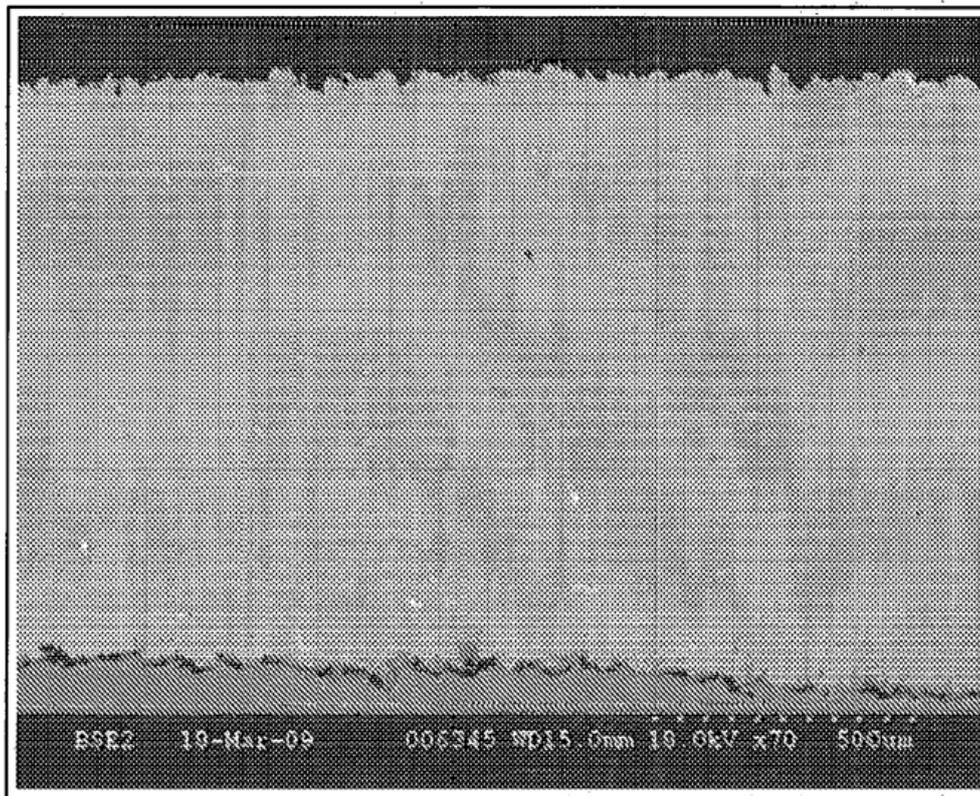
Enfoque de Pulverización de Plasma:



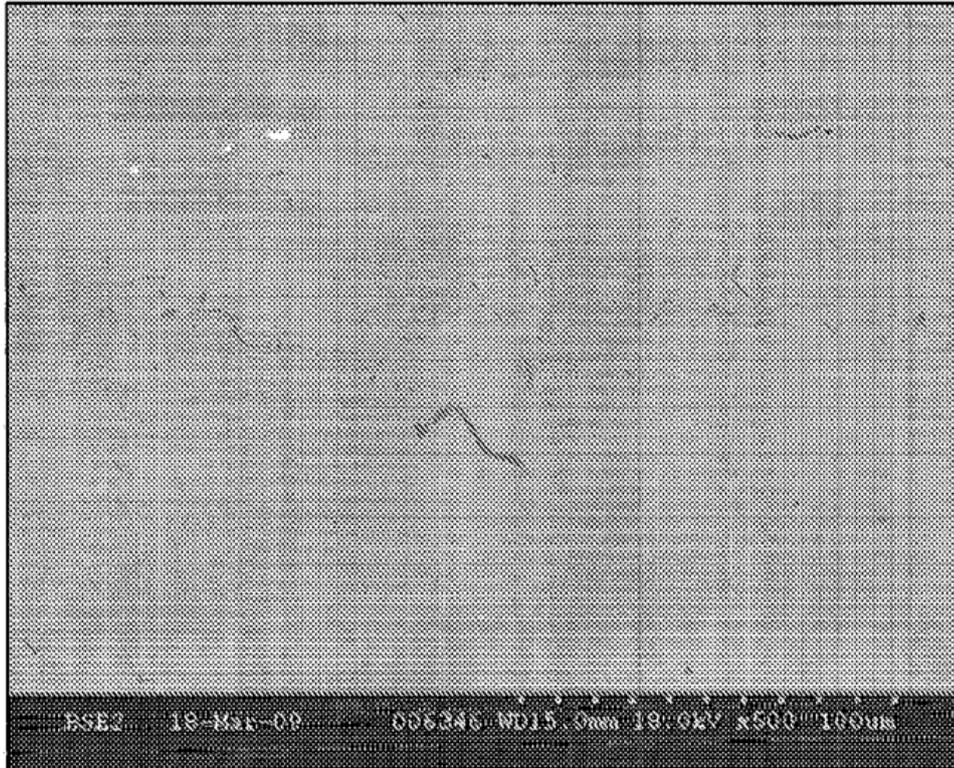
**Fig-18**



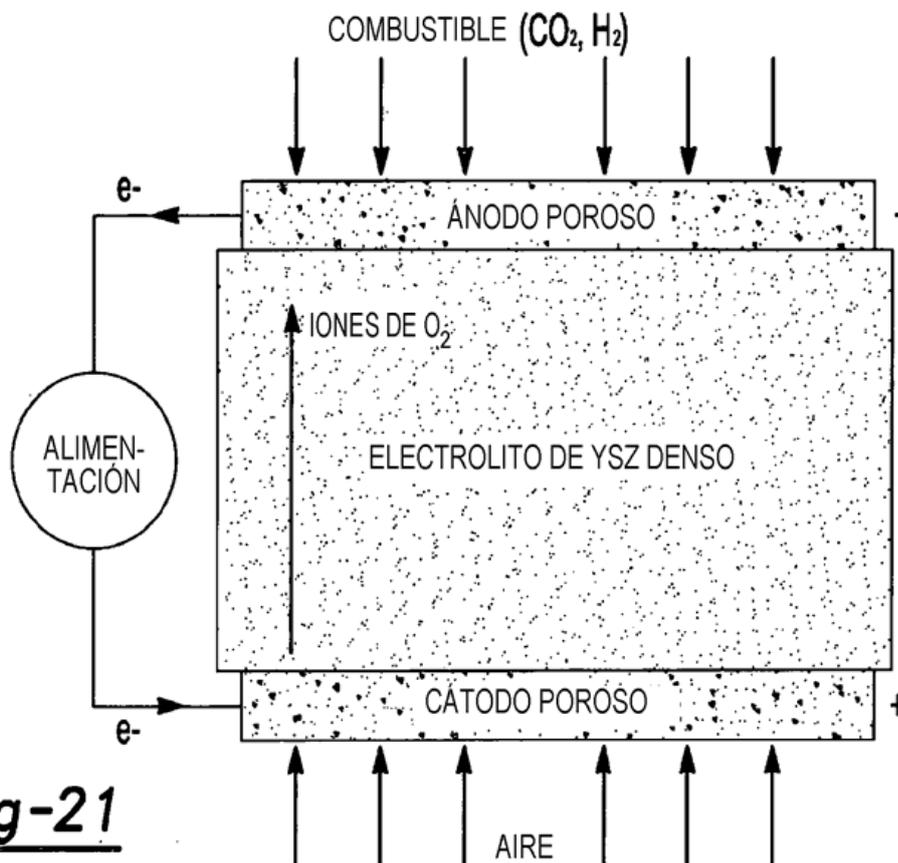
**Fig-19**



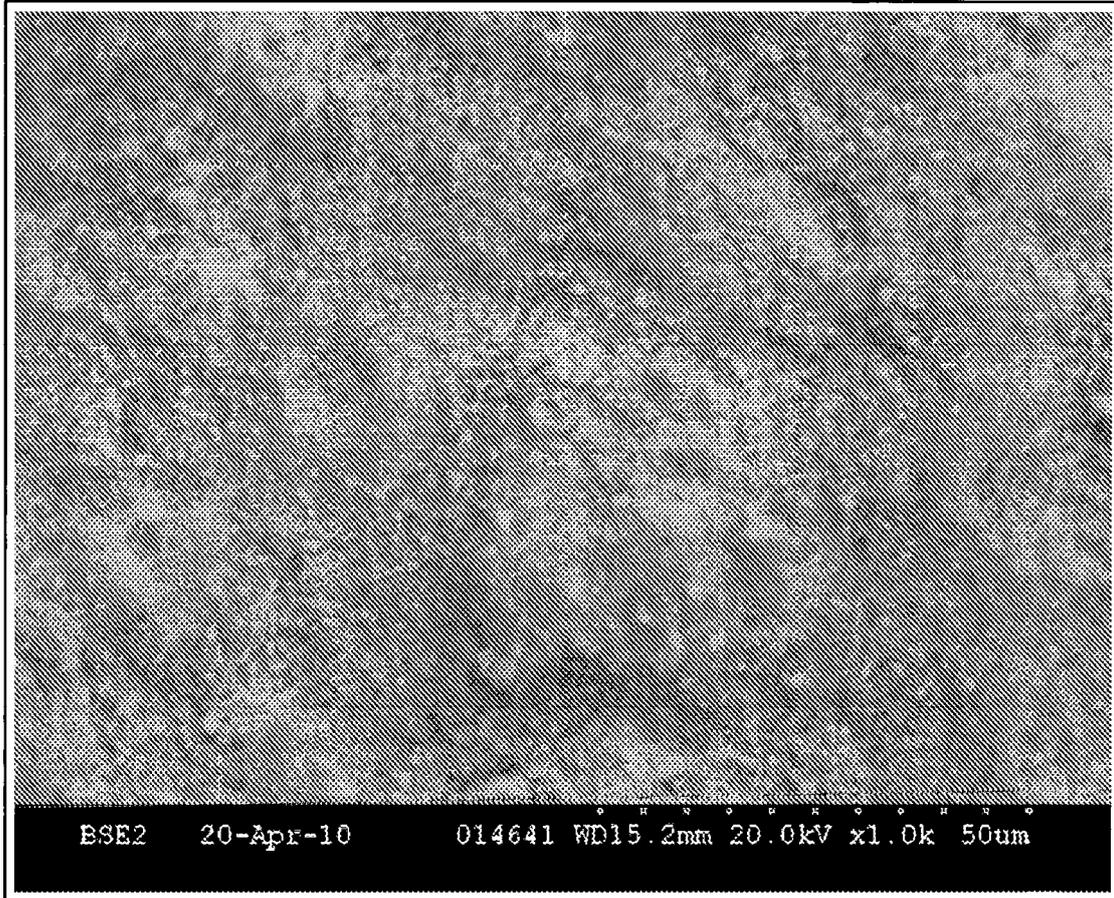
**Fig-20A**



**Fig-20B**



**Fig-21**



*Fig-22*