



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 268 703**

51 Int. Cl.:

B05D 5/12 (2006.01)

B32B 15/04 (2006.01)

B32B 37/06 (2006.01)

C21D 1/74 (2006.01)

C21D 8/00 (2006.01)

H01L 39/24 (2006.01)

C30B 23/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **96912663 .0**

86 Fecha de presentación : **10.04.1996**

87 Número de publicación de la solicitud: **0830218**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **25.03.1998**

54

Título: **Estructuras con textura biaxial mejorada y método de fabricación de la misma.**

30

Prioridad: **10.04.1995 US 419583**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2007

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2007

73

Titular/es: **UT-Battelle, L.L.C.**
111-B Union Valley Road
Oak Ridge, Tennessee 37831-6498, US

72

Inventor/es: **Goyal, Amit;**
Budai, John, D.;
Kroeger, Donald, M.;
Norton, David, P.;
Specht, Eliot, D. y
Christen, David, K.

74

Agente: **Tomás Gil, Tesifonte-Enrique**

ES 2 268 703 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

Estructuras con textura biaxial mejorada y método de fabricación de la misma.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a sustratos metálicos biaxialmente texturizados y a artículos hechos a partir de éstos, y más particularmente a sustratos y artículos hechos mediante el laminado de un sustrato metálico para obtener una textura biaxial, seguido de una deposición de materiales epitaxiales sobre éste, con un énfasis en superconductores.

10 **Antecedentes de la invención**

La investigación actual sobre materiales dirigida a una cerámica de superconductividad a alta temperatura de fabricación en configuraciones de conductores para aplicaciones de masa, prácticas, está destinada ampliamente a métodos de polvo en tubo. Estos métodos han resultado tener bastante éxito con la familia de superconductores Bi-(Pb)-Sr-Ca-Cu-O (BSCCO) debido a sus únicas características de deformación mecánica de tipo mica. En campos magnéticos elevados, esta familia de superconductores se limita en general a aplicaciones por debajo de 30 K. En Re-Ba-Cu-O (BCO, Re indica un elemento de tierra poco frecuente), familias de superconductores Tl-(Pb,Bi)-Sr-(Ba)-Ca-Cu-O y Hg-(Pb)-Sr (Ba)-Ca-Cu-O, algunos compuestos tienen límites intrínsecos mucho más elevados y pueden ser utilizados a temperaturas más altas. La Fig. 1 muestra una comparación de propiedades optimizadas de varios superconductores.

Se ha demostrado que estos superconductores poseen altas densidades de corriente crítica (J_c) a altas temperaturas cuando son fabricados en forma de cristales únicos o esencialmente de monocristal como unas películas epitaxiales en sustratos únicos de cristal tales como SrTiO_3 y LaAlO_3 . Estos superconductores han demostrado hasta ahora ser intratables respecto a técnicas de tratamiento convencionales de cerámica y de materiales para formar longitudes largas de conductor con J_c comparables a películas epitaxiales. Esto se produce principalmente por el efecto "weak-link" (conexión débil).

Se ha demostrado que, en una textura biaxial ReBCO es necesario obtener altas densidades de corriente crítica de transporte. Las J_c altas han sido proporcionadas en policristalino ReBCO en películas finas depositadas sobre unos sustratos especiales sobre los que una capa o estrato de tampón de óxido no superconductor texturizado biaxialmente es depositado primero usando unas técnicas de deposición asistida por haz de iones (IBAD). La IBAD es un proceso lento, caro, y difícil de ampliar para una producción de longitudes adecuadas para una gran cantidad de aplicaciones.

También se han proporcionado altas J_c en un material de masa procesado por fusión ReBCO policristalino que contiene principalmente unos límites de grano de ángulo pequeño. El tratamiento de fusión es considerado también demasiado lento para la producción de unas longitudes prácticas.

Unos materiales de película fina con estructuras de perovskita son importantes respecto en superconductividad, ferroeléctricos, y electro-óptica. Muchas aplicaciones de uso de estos materiales requieren, o serán mejoradas de forma significativa por películas monocristal de perovskita orientadas según un eje c crecidas en monocristal o metal altamente alineado o sustratos revestidos de metal.

Por ejemplo, Y-Ba₂-Cu₃-O_x (YBCO) es un material de superconductividad importante para el desarrollo de guías de corriente de superconductividad, líneas de transmisión, motor y arrollamientos magnéticos, y otras aplicaciones de conductor eléctrico. Cuando son enfriados a una temperatura inferior a su temperatura de transición, los materiales de superconductividad no tienen resistencia eléctrica y conducen la corriente eléctrica sin calentamiento. Una técnica para fabricar un cable o banda de superconductividad consiste en depositar una película de YBCO sobre un sustrato metálico. El YBCO de superconductividad ha sido depositado sobre metales policristalinos en los que el YBCO es orientado según el eje c, pero no alineado en plano. Sin embargo, para transportar altas corrientes eléctricas y una superconductividad residual, las películas de YBCO debe ser biaxialmente texturizadas, preferiblemente orientadas según el eje c, eficazmente con ningún borde de grano de gran ángulo, ya que dichos bordes de grano perjudican la capacidad de transporte de corriente del material. Las películas de YBCO dispuestas sobre los sustratos de metal policristalino no corresponden en general a este criterio.

Los términos "proceso", "método", y "técnica" son usados aquí de forma intercambiable.

Para más información, referirse a las publicaciones siguientes:

60 1. K. **Sato**, *et al.*, "High- J_c Silver-Sheathed Bi-Based Superconducting Wires", *IEEE Transactions on Magnetics*, 27 (1991) 1231.

65 2. K. **Heine**, *et al.*, "High-Field Critical Current Densities in Bi₂Sr₂Ca₁Cu₂O_{8+x}/Ag Wires", *Applied Physics Letters*, 55 (1991) 2441.

3. R. **Flukiger**, *et al.*, "High Critical Current Densities in Bi(2223)/Ag tapes", *Superconductor Science & Technology* 5, (1992) S61.

ES 2 268 703 T3

4. D. **Dimos** *et al.*, "Orientation Dependence of Grain-Boundary Critical Currents in $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ Bicrystals", *Physical Review Letters*, 61 (1988) 219.

5. D. **Dimos** *et al.*, "Superconducting Transport Properties of Grain Boundaries in $Y_1Ba_2Cu_3O_7$ Bicrystals", *Physical Review B*, 41 (1990) 4038.

6. Y. **Iijima**, *et al.*, "Structural and Transport Properties of Biaxially Aligned $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ Films on Polycrystalline Ni-Based Alloy with Ion-Beam Modified Buffer Layers", *Journal of Applied Physics*, 74 (1993) 1905.

10. 7. R. P. **Reade**, *et al.* "Laser Deposition of biaxially textured Ytria-Stabilized Zirconia Buffer Layers on Polycrystalline Metallic Alloys for High Critical Current Y-Ba-Cu-O Thin Films", *Applied Physics Letters*, 61 (1992) 2231.

15. 8. D. **Dijkkamp** *et al.*, "Preparation of Y-Ba-Cu Oxide Superconducting Thin Films Using Pulsed Laser Evaporation from High Tc Bulk Material," *Applied Physics Letters*, 51, 619 (1987).

9. S. **Mahajan** *et al.*, "Effects of Target and Template Layer on the Properties of Highly Crystalline Superconducting a-Axis Films of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ by DC-Sputtering," *Physica C*, 213, 445 (1993).

20. 10. A. **Inam** *et al.*, "A-axis Oriented Epitaxial $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ - $PrBa_2Cu_3O_{7-x}$ Heterostructures," *Applied Physics Letters*, 57, 2484 (1990).

25. 11. R. E. **Russo** *et al.*, "Metal Buffer Layers and Y-Ba-Cu-O Thin Films on Pt and Stainless Steel Using Pulsed Laser Deposition," *Journal of Applied Physics*, 68, 1354 (1990).

12. E. **Narumi** *et al.*, "Superconducting $YBa_2Cu_3O_{6,8}$ Films on Metallic Substrates Using *In Situ* Laser Deposition," *Applied Physics Letters*, 56, 2684 (1990).

30. 13. R. P. **Reade** *et al.*, "Laser Deposition of Biaxially Textured Ytria-Stabilized Zirconia Buffer Layers on Polycrystalline Metallic Alloys for High Critical Current Y-Ba-Cu-O Thin Films," *Applied Physics Letters*, 61, 2231 (1992).

35. 14. J. D. **Budai** *et al.*, "In-Plane Epitaxial Alignment of $YBa_2Cu_3O_{7-a}$ Films Grown on Silver Crystals and Buffer Layers," *Applied Physics Letters*, 62, 1836 (1993).

15. T. J. **Doi** *et al.*, "A New Type of Superconducting Wire; Biaxially Oriented $Ti(Ba_{0.8}Sr_{0.2})_2Ca_2Cu_3O_9$ on $\{100\}<100>$ Textured Silver Tape," *Proceedings of 7th International Symposium on Superconductivity*, Fukuoka, Japan, November 8-11, 1994.

40. 16. D. **Forbes**, Executive Editor, "Hitachi Reports 1-meter TI-1223 Tape Made by Spray Pyrolysis", *Superconductor Week*, Vol. 9, No. 8, March 6, 1995.

17. *Recrystallization, Grain Growth and Textures*, Papers presented at a Seminar of the American Society for Metals, October 16 and 17, 1965, American Society for Metals, Metals Park, Ohio.

45. Doi *et al.*, "A new type of superconducting wire; Biaxially oriented $Ti(Ba_{0.8}Sr_{0.2})_2Ca_2Cu_3O_9$ on $\{100\}<100>$ textured silver tape", *Proceedings of the 7th International Symposium of Superconductivity*, Fukuoka, Japan, 8-11 November 1994, expone artículos de superconductividad basados exclusivamente en sustratos de Ag (plata) que poseen varios grados de textura. El superconductor está dispuesto directamente sobre el sustrato de Ag.

50. US-A-3.770.497 (Hassler *et al.*) expone un método para producir una pieza con dos estratos de contacto para interruptores de alto vacío. Un metal auxiliar y un metal de difusión son aleados por difusión en una superficie de un cuerpo original metálico de alta conductividad eléctrica. El metal auxiliar forma una fase fundida con el metal de difusión y el cuerpo original metálico. El volumen de metal auxiliar proporciona una profundidad de difusión definida en el cuerpo original, en condiciones de difusión predeterminada.

55. CA-A-697916 (Durst *et al.*) expone un material compuesto formado por un ensamblaje estratificado de componentes de aleación que puede estar sometido a una temperatura en el estado sólido para formar una aleación de los componentes, a un método de formación del mismo, y a un método de suministro de una estructura aleada.

60. **Objetos de la invención**

De esta manera, un objeto de la presente invención consiste en proporcionar un método nuevo y mejorado para fabricar una aleación y unas estructuras laminadas de textura biaxial.

65. Otro objeto de la presente invención consiste en proporcionar un nuevo artículo biaxialmente texturizado.

Resumen de la invención

Según un aspecto de la presente invención, el objeto precedente se obtiene mediante un método de preparación de un artículo texturizado biaxialmente, que incluye las etapas de:

- a) laminar y recocer una preforma metálica para formar un sustrato texturizado biaxialmente policristalino que posee una superficie;
- b) formar al menos un estrato de tampón epitaxial texturizado biaxialmente de otro material en dicha superficie, y
- c) formar un estrato epitaxial activo texturizado biaxialmente electromagnéticamente o electroópticamente sobre dicho estrato tampón.

Según otro aspecto de la presente invención, el objeto anterior es obtenido mediante un artículo texturizado biaxialmente, que comprende:

- a) un sustrato metálico policristalino texturizado biaxialmente laminado y recocido que posee una superficie;
- b) al menos un estrato de tampón epitaxial texturizado biaxialmente de otro material sobre dicha superficie, y
- c) un estrato epitaxial activo texturizado biaxialmente electromagnéticamente o electroópticamente sobre dicho estrato de tampón.

Breve descripción de los dibujos

En los dibujos:

La Fig. 1 es un gráfico que muestra unas líneas de irreversibilidad magnética optimizada de varios superconductores a alta temperatura.

La Fig. 2 es una vista esquemática oblicua de un sustrato texturizado biaxialmente que tiene varios estratos epitaxiales dispuestos sobre este mismo, según la invención.

La Fig. 3 es una figura polar de rayos X Ag (111) de una banda laminada y recocida.

La Fig. 4 muestra las intensidades deseadas para una textura (412)_{<548>} en una figura polar Ag(111).

La Fig. 5 es una figura polar de rayos X Cu(111) que muestra la textura de una hoja de Cu laminada y recocida.

La Fig. 6 es una figura polar de rayos X Ag(111) que muestra la textura de una hoja de Cu laminada y recocida con un estrato depositado de Ag.

La Fig. 7 es una figura polar de rayos X Ag(111) que muestra la textura de una hoja de Cu laminada y recocida con un estrato de Ag después de ser recocida.

La Fig. 8 es un gráfico que muestra un barrido de rayos X ϕ a través de Ni(202) que indica una alineación en plano del sustrato de Ni en una muestra de Ni laminado con Pd/Ag.

La Fig. 9 es un gráfico que muestra un barrido de rayos X ϕ a través de Pd(202) que indica una alineación en plano del estrato de Pd en una muestra de Ni laminado con Pd/Ag.

La Fig. 10 es un gráfico que muestra una exploración con rayos X ϕ a través de Ag(202) que indica una alineación en plano del estrato de Ag en una muestra de Ni laminado con Pd/Ag.

La Fig. 11 es un gráfico que muestra una exploración con rayos X ϕ a través de reflexión de YBCO(226) que indica una alineación en plano del superconductor de YBCO en una muestra de YBCO/CeO₂/Ag/Pd/Ni.

Para una mejor comprensión de la presente invención, junto con otros y más objetos, ventajas y capacidades de los mismos, se hace referencia a la descripción siguiente y a las reivindicaciones anexas en relación con los dibujos descritos anteriormente.

Descripción detallada de la invención

Un sustrato texturizado biaxialmente o material de funda es fabricado con técnicas de laminación en escala industrial. El sustrato puede después ser revestido/reaccionado por una variedad de técnicas para producir, estratos y/o aleaciones de barrera texturizada compatibles químicamente. Un estrato epitaxial de otro material es luego crecido en

ES 2 268 703 T3

el sustrato texturizado (o en una capa de contención si necesario) usando cualquier variedad de técnicas. La textura del sustrato (o la capa de contención) es luego inducida en el estrato epitaxial. De ese modo es posible depositar un superconductor alineado biaxialmente con una alta densidad de corriente crítica.

5 La Ag es en general compatible químicamente con superconductores cupratos. Los intentos para producir bandas de Ag texturizadas biaxialmente afiladas mediante laminación y recocido han resultado ser difíciles. Por lo que, los artículos fabricados como descritos aquí son especialmente importantes y diferentes con respecto a la superconductividad.

10 Estos artículos son importante también desde el punto de vista de otras propiedades físicas, por ejemplo, propiedades mecánicas. Estos artículos y métodos son destinados a tener aplicaciones más allá de la superconductividad; por ejemplo, pueden ser usados para la fabricación de materiales fuertes y duros en aplicaciones mecánicas magnéticas y ferroeléctricas. Se ha establecido que unos bordes de energía baja -red de sitio coincidente (CSL) de ángulo bajo y de sigma bajo- tienen propiedades físicas superiores, incluyendo una tenacidad mecánica mejorada. Por lo que, un sustrato reforzado está descrito aquí, ya que en esos sustratos texturizados biaxialmente, una gran proporción de bordes de grano poseen unos ángulos de desorientación pequeños. (La distribución de la desorientación del límite del grano previsto puede ser estimada en base a la determinación de la textura macroscópica). Unas ventajas similares están previstas para otras propiedades físicas, por ejemplo, propiedades magnéticas ferroeléctricas.

20 En referencia a la Fig. 2, un sustrato texturizado biaxialmente 1 tiene un estrato de tampón epitaxial 2 dispuesto sobre sí-mismo, sobre el cual está dispuesto un segundo estrato epitaxial 3 que es un dispositivo electromagnético o electro-óptico, que comprende preferiblemente un material de superconductividad.

Procesos de laminación

25 Durante el proceso de laminación, el flujo plástico produce una reorientación de la red de los granos individuales de un material policristalino y tiende a desarrollar una textura u orientación preferida de la red en los granos. El progreso de reorientación es gradual; el cambio de la orientación se desarrolla cuando el flujo plástico continúa, hasta alcanzar una textura estable con respecto a un flujo continuo indefinido de un tipo determinado. La naturaleza de la textura de deformación estable y la manera en la que se aproxima es característica del material y de la naturaleza del flujo en cualquier momento del proceso de deformación (es decir, la magnitud de las tres tensiones principales en todo los puntos dentro de la muestra y en tiempos sucesivos durante el proceso). El desarrollo de la textura es fuertemente influido por la temperatura, particularmente si la temperatura de deformación es suficientemente alta para que se efectúe la recrystalización. Otros efectos de la temperatura incluyen la variación de la energía por defecto de apilado y por lo tanto de los mecanismos de deformación operativos. En general, las deformaciones plásticas cerca de la superficie de una muestra laminada puede diferir de las del interior y se pueden producir texturas de profundidad variada debajo de la superficie. De esta manera, unos procedimientos de laminación específica son descritos a continuación para asegurar unas texturas razonablemente constantes a través del espesor de la pieza.

40 Puesto que la laminación hacia delante solo puede producir una textura homogénea a través del espesor de la hoja, hemos descubierto que una laminación inversa (dirección de laminación invertida después de cada paso) produce resultados mucho mejores en la mayoría de los materiales. En la mayor parte del texto descrito más abajo, se prefiere la laminación inversa a la laminación hacia delante. La velocidad de laminación y de reducción por paso también son parámetros importantes. Mientras que la velocidad de laminación puede ser importante para el desarrollo de la textura, su efecto no es el principal. En general, unas velocidades de laminación más altas son deseables respecto a unos objetivos económicos. La reducción por paso durante la laminación es importante también para el desarrollo de la textura. Generalmente, menos de 30% de reducción por paso es deseable, aunque en algunos casos también se pueden requerir reducciones por paso más importantes. La lubricación empleada durante la laminación también es una variable importante. Dependiendo de la textura deseada, ningún lubricante o aceite mineral ligero como lubricante, aceite mineral pesado, queroseno, etc. son empleados para asegurar el desarrollo de la textura homogénea. El tamaño del grano del material inicial y los tratamientos térmicos iniciales y la historia de la deformación es importante también para la determinación del desarrollo de la textura. En general, antes de la laminación, un tamaño de grano fino es requerido y los tratamientos térmicos y deformaciones iniciales están destinados también a proporcionar una textura aleatoria al material de inicio. Para una información general acerca de laminación y texturas derivadas de este modo, ver referencia 17 anterior.

Procesos de recocido

60 El desarrollo de una textura de recocido implica distintos mecanismos fundamentales. Una textura de recocido puede desarrollarse a partir de una recuperación sin recrystalización (en cuyo caso se duplicará la textura presente antes del recocido), a partir de una recrystalización primaria, o a partir del crecimiento del grano después de la recrystalización. La distribución del tamaño del grano puede seguir normal a lo largo del proceso, o algunos granos pueden crecer y volverse muy grandes mientras que lo demás permanecerán más o menos sin cambios hasta ser devorados por los grandes. Este tipo de crecimiento de grano, definido como recrystalización secundaria o discontinua, es generalmente considerado anormal.

ES 2 268 703 T3

Obtener la textura deseada

Se sabe que la densidad de la corriente crítica a través de un límite de grano puede ser reducida de forma significativa para unos ángulos de desorientación superior a 5°-10°. Por lo que es deseable obtener depósitos de superconductividad en los que el número de límites de grano con ángulos de desorientación superior a 5°-10° es mínimo. Para conductores donde el depósito de superconductividad es epitaxial con un estrato de tampón metálico subyacente u óxido o sustrato, es deseable minimizar el número de límites de grano con desorientaciones superiores a 5°-10°. Esto se obtiene si la textura del sustrato es tan afilada que las orientaciones del grano varían de no más de 5°-10°. Unos estratos de superconductividad útiles pueden ser obtenidos utilizando sustratos de mayor extensión en la orientación del grano, pero cuanto mejor es la textura del sustrato, mejores se espera que sean las propiedades del depósito superconductor.

En una textura cúbica, el plano del cubo se extiende paralelo al plano de la hoja y un borde del cubo es paralelo a la dirección de laminación, es decir, (100)[001]. Esta textura se asemeja a un único cristal con subgranos, pero puede contener una cantidad menor de material en relación doble respecto a la orientación principal. Una textura cúbica totalmente desarrollada, como descrita en este caso, ha sido desarrollada con una alineación biaxial con una anchura de valor máximo de difracción por rayos X de 2° de anchura total a media máxima.

La textura del latón es (110)<112>. No aparece el hecho de que se pueda obtener una textura de latón afilada como la textura cúbica.

Formación de un artículo con Ag texturizada por laminación

La textura biaxial fuerte en Ag es obtenible con unas condiciones de proceso de laminación extremadamente controladas. A temperatura ambiente, las energías del defecto de apilado incluso en Ag de alta pureza son tales que, con la mayoría de las condiciones de laminación y de recocido, no se forma ningún componente cúbico de esa textura. La Ag ya laminada a temperatura ambiente produce generalmente la textura (110) <112> con dos componentes de relación doble. Durante el recocido esta textura se cambia en general en aproximadamente (113)<211>, que se define probablemente de manera más apropiada como (225)<734>. No obstante, durante largos periodos de recocido a temperaturas superiores a 450°C, la textura de recristalización primaria de Ag es sustituida por unos granos secundarios que tienen las orientaciones de la textura de deformación. Ni la textura ya laminada ni la textura de recristalización primaria son afiladas. Frecuentemente, unos componentes de textura mezclados son producidos y esto produce un número significativo de bordes altos angulares en el material. Durante el recocido a altas temperaturas, estos bordes altos angulares migran rápidamente y la textura cambia.

a. Formación de una textura cúbica afilada en Ag

Puesto que el desarrollo de textura es esencialmente una interacción entre deformación doble y una desviación, la energía por defecto de apilado es muy importante. Es bien conocido que la energía por defecto de apilado aumenta con el aumento de temperatura. Se puede mostrar que a temperaturas de más de 150°C, la energía por defecto de apilado de Ag es casi la misma que la de Cu a temperatura ambiente. Por lo tanto, cuando se lamina Ag a temperaturas de 150-500°C está previsto generalmente el desarrollo de una textura cúbica. Por encima de 300°C, es muy posible que sólo el componente del cubo se mantenga.

Las condiciones generales están indicadas a continuación para la laminación de Ag para producir una textura cúbica biaxial:

Temperatura de laminación: 50°C-500°C, preferiblemente 100°C-400°C, más preferiblemente 180°C-250°C.

Temperatura de recocido: 100°C-960°C, preferiblemente 100°C-600°C, más preferiblemente 200°C-400°C.

Pureza preferida de Ag de al menos 99.99%. A medida que la pureza del Ag se reduce, aumenta la temperatura de deformación. Si el Ag es puro al 99.0%, la temperatura de deformación requerida puede estar por encima de 200°C.

Ejemplo I

Un sustrato de Ag es laminado en las condiciones siguientes para formar una textura cúbica afilada en éste:

Temperatura de laminación: 220°C

Velocidad de laminación: 0.457 m/min (15 min ft..)

Reducción por paso: 10%

Dirección de la laminación: laminación Inversa

Lubricación: queroseno

ES 2 268 703 T3

Temperatura de recocido 300°C

Pureza de Ag - al menos 99.99%

5 b. *Formación de una textura de latón afilada en Ag*

Unas temperaturas en disminución producen la reducción de la energía por defecto de apilado. Esto favorece el componente de latón de la textura. Para obtener una textura afilada se necesita aislar un único componente de la textura. La disminución de la temperatura de deformación aumenta la cantidad de la fracción del componente de latón. La temperatura de laminación no debería exceder 20°C, y la temperatura de recocido debería ser de al menos 100°C. Cuanto mayor es la pureza de Ag, menor es la temperatura de deformación requerida.

Ejemplo II

15 Una banda de Ag fue laminada según las condiciones siguientes para formar una textura de latón afilada en ésta:

Temperatura de laminación: 160°C

20 Velocidad de laminación: 0.457 m/min (15ft./min.)

Reducción por paso: 10%

Dirección de la laminación: laminación Inversa

25 Lubricación: Aceite mineral ligero

Temperatura de recocido 300°C

30 Pureza de Ag - al menos 99.99%

c) *Formación de una textura en Ag (412)<548>*

35 La laminación a temperatura ambiente de plata produce una textura biaxial en la hoja laminada de (412)<548>. La temperatura de recocido debería ser entre 100°C-900°C; preferiblemente 100°C-400°C; más preferiblemente 200°C-300°C.

Ejemplo III

40 Una banda de Ag fue laminada en las condiciones siguientes para formar una textura en ésta (412)<548>:

Temperatura de laminación: Temperatura ambiente

Velocidad de laminación: 0.457 m/min (15ft./min.)

45 Reducción por paso: 10%

Dirección de la laminación: laminación Inversa

50 Lubricación: Ninguna

Temperatura de recocido 300°C

Pureza de Ag - al menos 99.99%

55 La Fig. 3 muestra una figura polar de rayos X de una banda laminada y recocida Ag (111). Fig. 4 muestra intensidades previstas para una textura (412)<548> en una figura polar de Ag (111).

Formación de una textura cúbica en metales cúbicos

60 Una textura cúbica desarrollada correctamente en metales tales como Cu, Ni y Fe puede ser obtenida mediante unas reducciones del proceso de laminado pesado (al menos de 80%) antes de un recocido final. En Al, unas pequeñas reducciones previas al recocido final son requeridas para producir la textura cúbica. En Ag, y en Ag-, Cu-, Ni-, Al- y aleaciones basadas en Fe, los componentes de textura cúbica pueden ser obtenidos por laminación a temperaturas más altas (más de 100°C). Las condiciones generales de este proceso dependen de la energía de defecto de apilado del metal. Cuanto mayor es la pureza del metal, más baja es la temperatura de deformación requerida. La deformación total previa al recocido debería ser de al menos 70%, preferiblemente de al menos 80%. La temperatura de recocido debería ser de al menos 100°C.

ES 2 268 703 T3

Ejemplo IV

Con un inicio con barras de Cu de alta pureza, el proceso de laminación descrito anteriormente fue utilizado para producir una textura cúbica afilada.

Temperatura de laminación: Temperatura ambiente

Velocidad de laminación: 0.457 m/min (15 min ft..)

Reducción por paso: 10%

Dirección de la laminación: laminación Inversa

Lubricación: Aceite mineral ligero

Temperatura de recocido 300°C

Pureza de Ag - al menos 99.99%

La Fig. 5 muestra una figura polar que describe la textura en plano fuerte así como fuera de plano en la hoja de Cu laminada y recocida.

Formación de un artículo de aleación texturizada

En general, es difícil obtener una textura cúbica afilada en aleaciones. Unos metales de alta pureza como el Cu, Al, Ni, Fe, etc. pueden ser laminados para producir texturas cúbicas muy afiladas según el modo descrito anteriormente. Unas pequeñas cantidades de elementos de impureza pueden suprimir de manera importante la textura cúbica. Por ejemplo, 5% Zn, 1% Sn, 4% Al, 0.5% Be, 0.5% Cd, 0.0025% P, 0.3% Sb, 1.5% Mg, 4.2% Ni, 0.18% Cd y 0.047%. Como en Cu, éstos impiden la formación de la textura cúbica. Unas aleaciones texturizadas pueden, no obstante, ser formadas por laminación del metal puro y se puede obtener la textura deseada, seguido de la difusión de elementos de aleación deseada para formar la aleación requerida.

La Ag puede ser revestida en la hoja de Cu texturizada seguido de un tratamiento térmico a altas temperaturas, difundiendo así la Ag en el Cu. El proceso puede seguir hasta que se forme un sustrato rico en Ag con un contenido de Cu en éste. La difusión de Ag en Cu no cambia la textura cúbica de masa de la hoja. Las cantidades variables de Ag puede ser difundida en el Cu. De forma alternativa se puede saturar el Cu con Ag. Una deposición posterior de Ag producirá así un estrato superior que es principalmente de Ag. Se puede formar de esta manera Ag texturizado cúbico.

Ejemplo V

Un estrato grueso de Ag(100 μm) fue electrodepositado usando una técnica de electrodeposición estándar sobre un sustrato de Cu texturizado cúbico realizado según el método descrito en la presente. La estructura compuesta fue posteriormente recocida a 800°C en vacío. El material obtenido fue una aleación de Ag-Cu con toda la Ag electrodepositada difundida en el Cu. El parámetro de red y también el color de la banda de cobre cambiaron durante el recocido. No obstante, la textura cúbica afilada de la banda de Cu original fue mantenida.

El presente método puede extenderse a muchas aleaciones, por ejemplo, aleaciones conocidas comúnmente como nichromo (aleación Ni-Cr), e inonel (aleación Cu-Ni). Empezando con Ni texturizado biaxialmente, se puede difundir el Cr y formar nichromo texturizado biaxialmente. Unos estratos resistentes oxidantes sobre la superficie del Ni texturizado biaxialmente son formados para difundir las cantidades apropiadas de Cr, Mo, Al y Fe.

Ejemplo VI

Un estrato de Cr fue electrodepositado en un sustrato de Ni texturizado cúbico hecho según el método descrito en la presente por una técnica de electrodeposición comercial estándar. Un recocido posterior a 400°C en vacío producía la difusión del Cr en la banda de Ni. Esto producía un material con una parte exterior rica en Cr, mientras que se mantiene la textura cúbica deseada.

También se puede realizar la sintonización de los parámetros de red de sustratos orientados producida por laminación. Por ejemplo, depositando una capa fina de Pd o Pt, etc., y la difusión posterior de este estrato en el Ni texturizado producirá la alteración local del parámetro de red, que puede ser importante para obtener una mejor epitaxia de la capa límite o de la capa del dispositivo.

El presente método puede extenderse a aleaciones basadas en Al y Fe para obtener sustratos texturizados cúbicos químicamente compatibles.

ES 2 268 703 T3

Ejemplo VII

El Al es laminado según el método descrito aquí, mediante el uso de pequeñas reducciones finales previas al recocido para obtener una textura cúbica afilada. El Ni es depositado sobre la superficie por medio de un método de electrodeposición convencional. La estructura compuesta es posteriormente calentada a temperaturas superiores a 100°C en vacío. La estructura obtenida es una aleación texturizada de Ni-Al.

Formación de un sustrato metálico texturizado de latón por laminación

La formación de una textura de latón en el sustrato en aleaciones basadas en Cu-, Ni-, Fe-, Al- y Ag- pueden ser obtenidas por laminación en frío mediante unas reducciones pesadas (de al menos 70%, preferiblemente al menos 80%) a temperatura ambiente seguido de un recocido de recristalización. En algunos casos, las temperaturas de deformación tan bajas como -230°C pueden ser necesarias para producir una textura afilada. Las temperatura de recocido debería generalmente ser de al menos 100°C.

Algunas aleaciones tienen una excelente resistencia a la oxidación, y en tal caso, los sustratos altamente texturizados pueden ser usados directamente como moldes para una fase superconductor. En otros casos, una capa límite compatible químicamente y estructuralmente que puede crecer epitaxialmente sobre el sustrato texturizado (por ejemplo, un óxido nativo) puede ser usada.

Ejemplo VIII

La textura del latón en 70% de Cu - 30% de Zn es obtenida por laminación a temperatura ambiente usando las condiciones siguientes:

Velocidad de laminación: 0.457 m/min (15 min ft.)

Reducción por paso: 10%; reducción total = 90%

Temperatura de recocido: 400°C.

Formación de la textura Goss (110)[001]

Esta textura en aceros de silicio-hierro pueden ser producidos por unos ciclos de laminación en frío y de recocido. Unas variantes de proceso son esenciales para conseguir un número máximo de granos en una orientación de borde cúbico (110)[001], y el número mínimo de orientaciones indeseables, tales como el mayor componente de la textura de recristalización primaria común, la orientación en punta cúbica (111)<211>. Una textura de recristalización primaria deseable consiste en granos pequeños. Esta puede ser obtenida mediante una distribución adecuada de materiales de segunda fase tales como el manganeso, azufre, sílice o nitruro de vanadio en forma de inhibidores de crecimiento del grano. La textura deseada en este caso es producida por recristalización secundaria, con el crecimiento de granos (110)[001] hasta un tamaño de 10 a 100 veces el espesor de la hoja durante el recocido en atmósferas y temperaturas adecuadas.

Formación de un estrato texturizado biaxialmente

Varios estratos compuestos de metales diferentes tales como Cu, Ni, Al, Fe, etc., y unas cerámicas pueden ser depositados sobre el sustrato metálico texturizado. La textura del sustrato puede ser inducida en la capa durante la deposición o durante el recocido posterior.

Ejemplo IX

Una Muestra de Cu completamente texturizada cúbica fue realizada según el método descrito anteriormente. La muestra fue dispuesta en un evaporador de escala de laboratorio en un vacío de aproximadamente 1.333.10 mbar (10^{-6} Torr). La Ag fue depositada sobre la muestra a temperatura ambiente por evaporación, seguido por un recocido a 200°C en vacío para producir un estrato de Ag texturizado cúbico. Los resultados están mostrados en las Figs. 6 y 7.

La Fig. 6 muestra una figura polar de un estrato de Ag ya depositado sobre la hoja de Cu. Se ha comprobado que éste presenta una textura muy afilada (111). La Fig. 7 muestra la figura polar de la misma hoja después del recocido. Se ha comprobado que la textura cúbica fuerte en el Cu es transmitida al estrato de Ag. Este Ag texturizado puede ser usado en forma de capa límite, y una fase superconductor u otro estrato del dispositivo puede crecer sobre ésta. Si el estrato óxido en el Cu es retirado antes de la deposición de Ag, el Ag depositado es texturizado cúbico.

En el caso de Ni texturizado, un estrato fino de otro material cúbico centrado frontal tal como Pd, Pt, Cr, y/o Cu puede ser necesario antes de que el Ag sea depositado.

ES 2 268 703 T3

Ejemplo X

Un artículo laminado texturizado biaxial fue formado según la invención por deposición de un estrato de Pd sobre un sustrato de Ni texturizado, seguido de la deposición de un estrato de Ag sobre el estrato de Pd. En el proceso de deposición se usó la erosión superficial de magnetron en c.c. de doble fuente, y las condiciones de deposición fueron las siguientes:

Blancos de erosión superficial metálica: Pd y Ag

Gas de erosión superficial: Ar

Presión del gas de erosión superficial: $6-10 \times 10^{-3}$ mbar

Temperaturas de sustrato: 500°C para deposición de Pd, 300°C para deposición del Ag

Índices de deposición: 30 nm/min para deposición de Pd, 300 nm/min para deposición de Ag

Espesores de estrato: 200 nm para Pd, 35 μ M para Ag.

Resultados mostrados en Figs. 8-10.

Las Figs. 8-10 muestran unos barridos phi (202) de una banda laminada, de Ni texturizada cúbica, con un estrato fino de Pd, y después un estrato de Ag en el Pd. Se puede ver nítidamente la textura del sustrato que debe ser dispuesta sobre el estrato.

Un revestimiento de la aleación texturizada biaxialmente puede también ser formado por deposición de al menos dos películas de metales distintos sobre la superficie del sustrato texturizado biaxialmente, y posteriormente por recocido del sustrato revestido a una temperatura suficientemente alta para permitir la interdifusión de los estratos. Si los estratos no son como depositados de forma epitaxial, el crecimiento epitaxial ocurrirá después durante el proceso del recocido.

Ejemplo XI

Sobre un sustrato de Ni texturizado biaxialmente, un estrato de 300 nm Pd de espesor fue depositado por pulverización iónica a 500°C. Un estrato de Ag con un espesor de 1000 nm es después depositado por pulverización fónica a 300°C. Esta Estructura laminada epitaxial de Ag/Pd/Ni fue posteriormente recocida a 700°C en vacío. El artículo obtenido consistía en un revestimiento de aleación de Ag-Pd texturizada biaxialmente sobre el Ni texturizado biaxialmente.

Formación de un artículo del laminado texturizado biaxialmente

Un artículo laminado con un estrato cerámico texturizado biaxialmente es formado según la invención por crecimiento de un estrato epitaxial, tal como el zirconio estabilizado en itria (YSZ), MgO, TiN, ZrO₂, CeO₂, SrTiO₃, o LaAlO₃, sobre los sustratos metálicos texturizados biaxialmente descritos anteriormente. Los estratos cerámicos epitaxiales pueden crecer usando una de la variedad de técnicas incluyendo la deposición por láser pulsado, la erosión superficial, la deposición de vapor, deposición de vapor químico, procedimiento sol-gel, pirólisis de pulverización, revestimiento de espín, y electrodeposición. Un estrato ferroeléctrico electroóptico, superconductividad, u otro estrato electromagnético puede crecer posteriormente epitaxialmente sobre este estrato cerámico texturizado biaxialmente utilizando unas de las técnicas de crecimiento de película indicadas anteriormente. El artículo laminado final consiste en una película ferroeléctrica texturizada biaxialmente, electroóptica, o película de superconductividad sobre un estrato cerámico sobre un sustrato metálico. Los procesos de laminación para fabricar el sustrato metálico texturizado descritos anteriormente permiten la fabricación de artículos ferroeléctricos de gran longitud, electroópticos, superconductores u otros artículos electromagnéticos laminados texturizados biaxialmente. Cuando el estrato depositado final es un superconductor, el artículo obtenido es una banda superconductora con algunos o ningún límite de grano de gran ángulo de conexión débil. La capacidad de fabricación de este artículo es un paso significativo en el desarrollo de conductores de alta corriente superconductora para el uso a temperaturas superiores a 77 K en campos magnéticos altos.

Ejemplo XII

Un laminado texturizado biaxialmente realizado según el Ejemplo X fue introducido en una cámara de deposición por láser pulsado. Después de limpieza por pulverización iónica de la superficie de Ag con un cañón de iones de Ar, el artículo laminado fue calentado a 750°C. Un estrato de CeO₂ de 500 nm de espesor fue posteriormente depositado mediante una deposición por láser pulsado con una presión de fondo de oxígeno de $5.33 \cdot 10^{-4}$ mbar ($4 \cdot 10^{-4}$ Torr). Una película de YBCO de 1000 nm de espesor fue posteriormente depositada a 750°C en 0.267 mbar de oxígeno (200 mTorr). La estructura multicapa obtenida, laminada, texturizada biaxialmente YBCO/CeO₂/Ag/Pd/Ni, fue enfriada en 1 atm de oxígeno. Resultados mostrados en la Fig. 11.

ES 2 268 703 T3

La Figura 11 muestra el barrido phi de rayos X de la reflexión 226 del estrato de YBCO, indicando que el YBCO estaba orientado según un eje c, texturizado biaxialmente.

Formación de películas orientadas según un eje c, de perovskita texturizada biaxialmente sobre Ag texturizada biaxialmente

Un proceso de crecimiento de película de doble fase comprendiendo un estrato de molde de tampón ReBCO no superconductor ha sido desarrollado para permitir el crecimiento de películas en forma de perovskita texturizadas biaxialmente orientadas según un eje c sobre un cristal simple o Ag texturizada biaxialmente. La superficie de sustrato debería ser Ag texturizada biaxialmente (110) o (100). El sustrato es calentado entre 600°C-700°C, preferiblemente 625°C-675°C. Una deposición por láser pulsado es posteriormente utilizada para el crecimiento de un estrato ReBCO con una presión de oxígeno de 0.07-0.40 mbar (50-300 Torr), preferiblemente 0.20-0.38 mbar (150-250 mTorr) sobre la superficie de Ag. Mientras que esta película no presenta propiedades de superconductividad óptimas, ésta es continua al eje c perpendicular a la superficie de sustrato, y está alineada en plano con respecto a los ejes de cristal de la Ag. Este estrato ReBCO sirve de molde para el crecimiento de estratos de perovskita epitaxiales posteriores. Hay que tener en cuenta que la función de este molde de tampón ReBCO consiste mejor en inducir la alineación cristalográfica en estratos posteriores que en actuar como un superconductor. Las películas texturizadas biaxialmente de materiales de perovskita seleccionados orientados según el eje c, tales como YBCO o SrTiO₃, pueden crecer posteriormente en ese estrato de molde de tampón a una temperatura de crecimiento que optimiza las propiedades deseadas de la película de perovskita. Las películas ReBCO orientadas según el eje c, texturizadas biaxialmente, y superconductoras con una temperatura de transición de superconductividad de 80 K-90 K (-193°C a -183°C) son obtenidas en Ag usando el procedimiento mencionado anteriormente mediante el crecimiento de un estrato ReBCO adicional en el estrato de tampón de molde ReBCO de no-superconductividad a 730°C-800°C en 0.07-0.40 mbar (50-300 mTorr) de oxígeno utilizando una deposición por láser pulsado. Al contrario, el crecimiento de ReBCO directamente en Ag entre 730°C-800°C produce una película con una temperatura de transición de superconductividad inferior a 80 K. La temperatura de crecimiento necesaria para obtener el estrato de molde de tampón ReBCO orientado según el eje c en Ag no es obvia ya que unas condiciones de crecimiento similares producen ReBCO orientado según un eje a en SrTiO₃ y sustratos similares. El uso del estrato de tampón de molde ReBCO de no-superconductividad para conseguir estratos posteriores de perovskita texturizados biaxialmente orientados según un eje c sobre una superficie de Ag, es un elemento clave de esta forma de realización de la invención.

El uso del molde de tampón ReBCO permite el crecimiento de películas orientadas según un eje c, SrTiO₃ texturizadas biaxialmente (epitaxial) en Ag texturizada biaxialmente u otros metales con una película de Ag texturizada biaxialmente. El crecimiento directo de SrTiO₃ en Ag sin el uso del molde de tampón produce películas orientadas (110) y (111). El SrTiO₃ es un estrato de tampón excelente para materiales superconductores de temperatura elevada.

El estrato de molde de tampón ReBCO proporciona unos medios para formar heteroestructuras metálicas/de perovskita orientadas según el eje c texturizadas biaxialmente en Ag texturizada biaxialmente. La película de perovskita crece sobre el molde ReBCO mediante el uso de una de las varias técnicas de crecimiento de película tales como la erosión superficial, evaporación, pirólisis de pulverización, revestimiento de espín, o deposición de vapor químico. Otros usos posibles de esta invención incluyen el crecimiento de materiales de cristal simple, de perovskita electroópticos o ferroeléctricos texturizados biaxialmente (epitaxiales) en Ag texturizada biaxialmente importante en el desarrollo de dispositivos multicapa epitaxiales de metal/perovskita/metal.

Ejemplo XIII

Una hoja de Ag orientada de cristal simple (100), producida mediante el depósito de Ag en (100) NaCl y disolución del NaCl en agua, fue calentada a 650°C en una cámara de vacío. Un estrato de molde de YBCO orientado según el eje c texturizado biaxialmente de 300 nm de espesor fue posteriormente depositada a 650°C en 0.267 mbar (200 mTorr) de oxígeno. El sustrato fue luego calentado a 780°C. Un segundo estrato de YBCO de 1000 nm de espesor fue posteriormente depositado sobre el estrato de tampón de molde de YBCO a 780°C en 0.267 mbar (200mTorr). El artículo laminado fue posteriormente enfriado en 1 atm de oxígeno. La película de YBCO obtenida fue orientada esencialmente según el eje c, orientado según el eje c esencialmente texturizado biaxialmente con una temperatura de transición de superconductividad de aproximadamente 85 K (-188°C).

Formación de depósito superconductor texturizado biaxialmente

En algunos casos, las capas límites de cerámica tales como YSZ, MgO, TiN, ZrO₂, CeO₂, y SrTiO₃, son depositadas con técnicas tales como una deposición por vapor, sol-gel, electrodeposición, etc., seguidas de un recocido para formar estratos epitaxiales texturizados biaxialmente sobre el sustrato texturizado (de metal/aleación). El superconductor es depositado posteriormente sobre el molde texturizado.

El superconductor puede ser depositado mediante una variedad de técnicas (deposición por vapor, ablación por láser, erosión superficial, sol-gel, revestimiento por inmersión, electrodeposición, deposición electroforética, pirólisis por pulverización, técnicas de cuchilla limpiadora, etc.). En algunas técnicas (es decir, deposición por láser, etc.), el estrato superconductor ya depositado puede ser texturizado, pero en otros casos un recocido en oxígeno adicional con presiones parciales de oxígeno apropiadas son requeridas para inducir la textura del sustrato en el superconductor. El método también se aplica a depósitos precursores para los que uno o más cationes deben ser añadidos a partir

ES 2 268 703 T3

de vapor durante la reacción para formar la fase de superconductividad. Una demostración completa del sustrato texturizado/estratos texturizados es mostrada en la figura 11, la cual muestra los barridos phi de la reflexión 226 de YBCO en CeO₂ en Ag en Pd en Ni.

5 Aunque se ha mostrado y descrito las que actualmente se consideran las formas de realización preferidas de la invención, será obvio para los expertos en la técnica que varios cambios y modificaciones pueden ser efectuados sin salir del objetivo de la invención definida por las reivindicaciones anexas.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 268 703 T3

REIVINDICACIONES

1. Método de preparación de un artículo texturizado biaxialmente, que incluye las etapas de:

5 a) laminación y recocido de una preforma metálica para formar un sustrato policristalino texturizado biaxialmente (1) que posee una superficie;

10 b) formación de al menos un estrato tampón epitaxial texturizado biaxialmente 2) de otro material sobre dicha superficie, y

c) formación de un estrato epitaxial electromagnéticamente o electro-ópticamente activo de textura biaxial (3) sobre dicho estrato tampón.

15 2. Método según la reivindicación 1, donde dicha preforma metálica es una aleación de metales.

3. El método según la reivindicación 1, donde dicho estrato epitaxial electromagnéticamente o electroópticamente activo comprende un material superconductor.

20 4. Método según la reivindicación 1, comprendiendo además, en la fase a) las fases de:

- depósito sobre dicha superficie de un estrato de un agente de aleación para formar un laminado; y

25 - calentamiento de dicho laminado a una temperatura suficiente durante un tiempo suficiente para provocar una interdifusión del metal proporcionado por dicha superficie y dicho agente de aleación, mientras que impide una fusión homogénea.

5. Método según la reivindicación 1, donde dicha fase de formación de dicho estrato tampón epitaxial texturizado biaxialmente (2) comprende las fases de:

30 - depósito de un estrato de tampón, y

- calentamiento de dicho estrato tampón a una temperatura con la que dicho calentamiento produce la formación de dicho estrato tampón epitaxial texturizada biaxialmente.

35 6. Método según la reivindicación 1, donde dicha fase de formación de dicho estrato epitaxial texturizado biaxialmente electromagnéticamente o electroópticamente activo (3) comprende las fases de:

- depósito de un estrato precursor, y

40 - calentamiento de dicho estrato precursor a una temperatura con la que dicho calentamiento produce la formación de dicho estrato epitaxial texturizado biaxialmente electromagnéticamente o electroópticamente activo.

45 7. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicha preforma metálica comprende Cu, Ni, Al o Fe, o mezclas derivadas de éstos.

8. Artículo texturizado biaxialmente, comprendiendo:

a) un sustrato metálico policristalino texturizado biaxialmente laminado y recocido (1) que posee una superficie;

50 **caracterizado** por

b) al menos un estrato tampón epitaxial texturizado biaxialmente (2) de otro material sobre dicha superficie, y

55 c) un estrato epitaxial texturizado biaxialmente electromagnéticamente o electroópticamente activo (3) sobre dicho estrato de tampón.

9. Artículo según la reivindicación 8, donde dicho sustrato es una aleación de metálica.

60 10. Artículo según la reivindicación 8, donde dicha superficie tiene una composición diferente a la de dicho sustrato.

11. Artículo según la reivindicación 8, donde dicho estrato epitaxial electromagnéticamente o electroópticamente activo comprende un material superconductor.

65 12. Un artículo según la reivindicación 8, donde dicho sustrato metálico comprende Cu, Ni, Al o Fe, o mezclas derivadas de éstos.

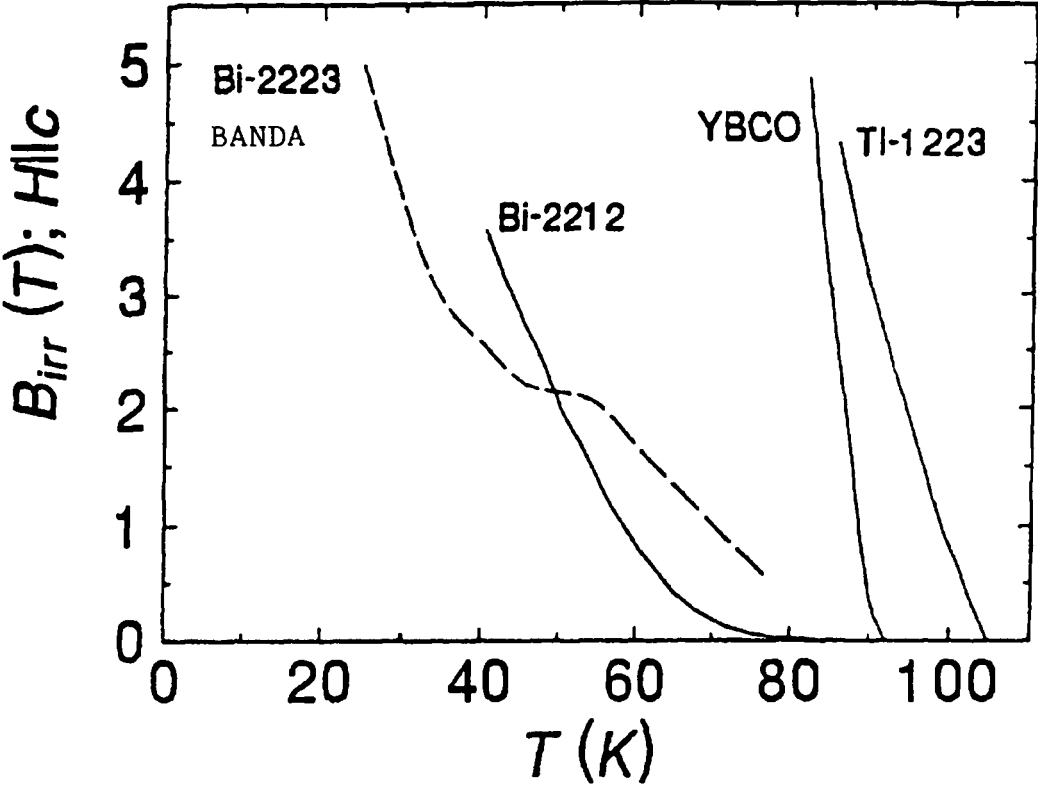


Fig. 1

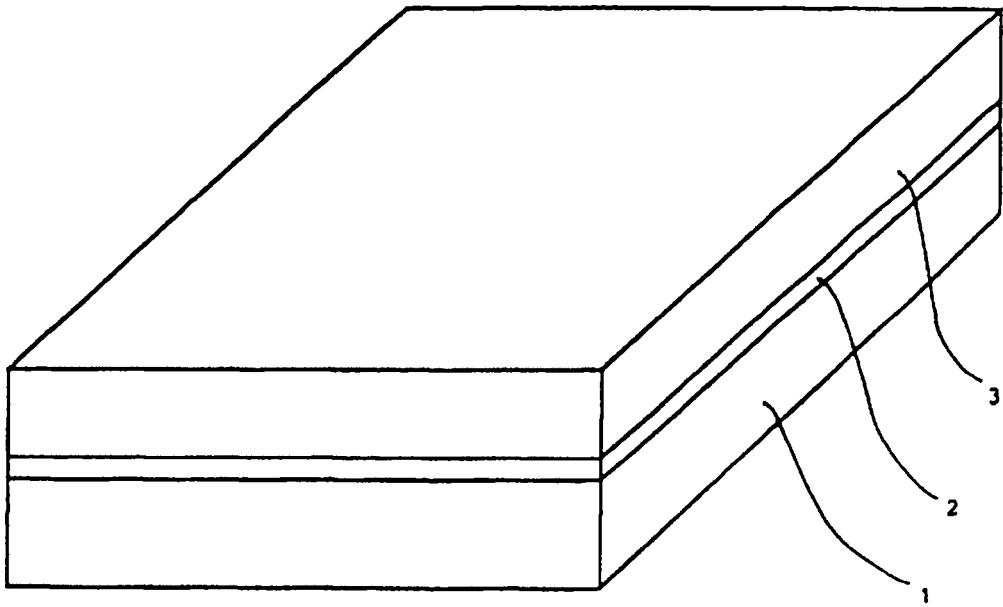


Fig. 2

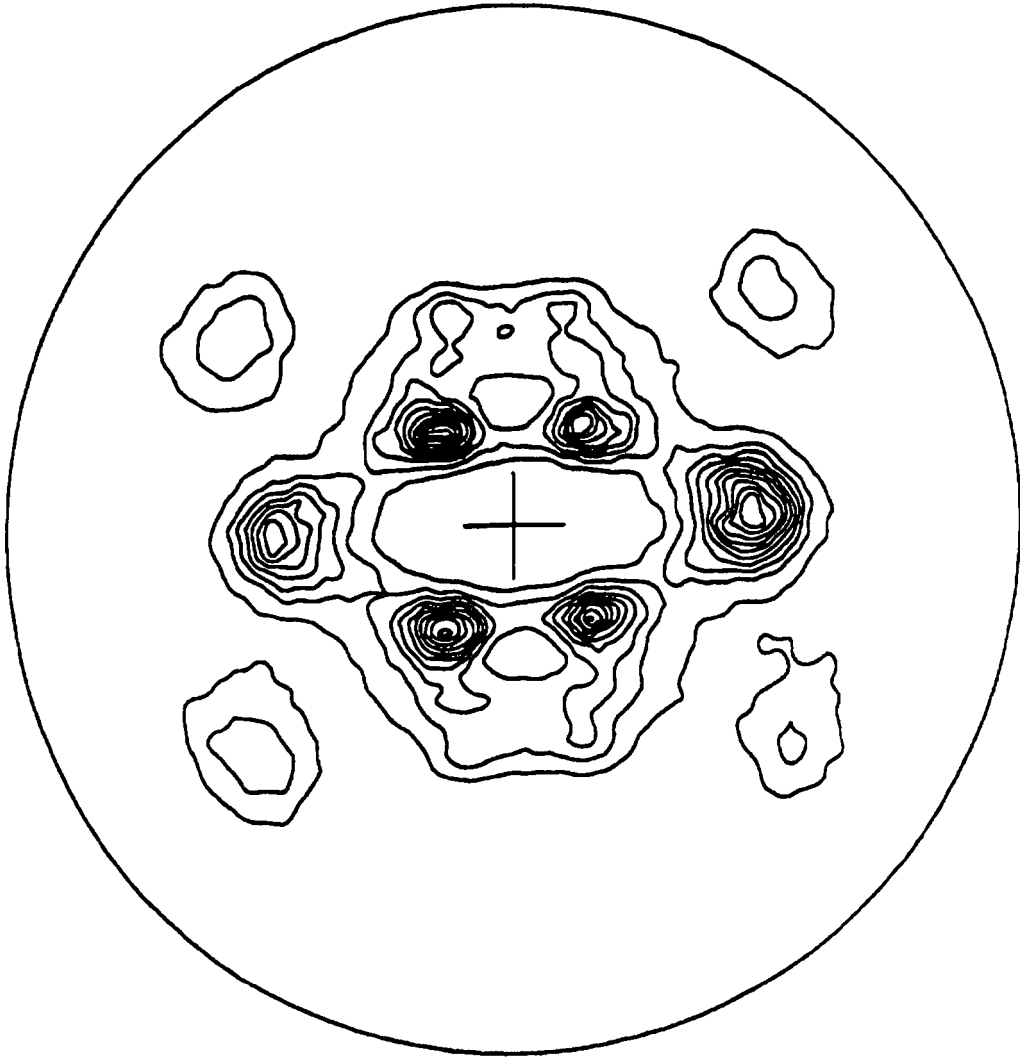


Fig. 3

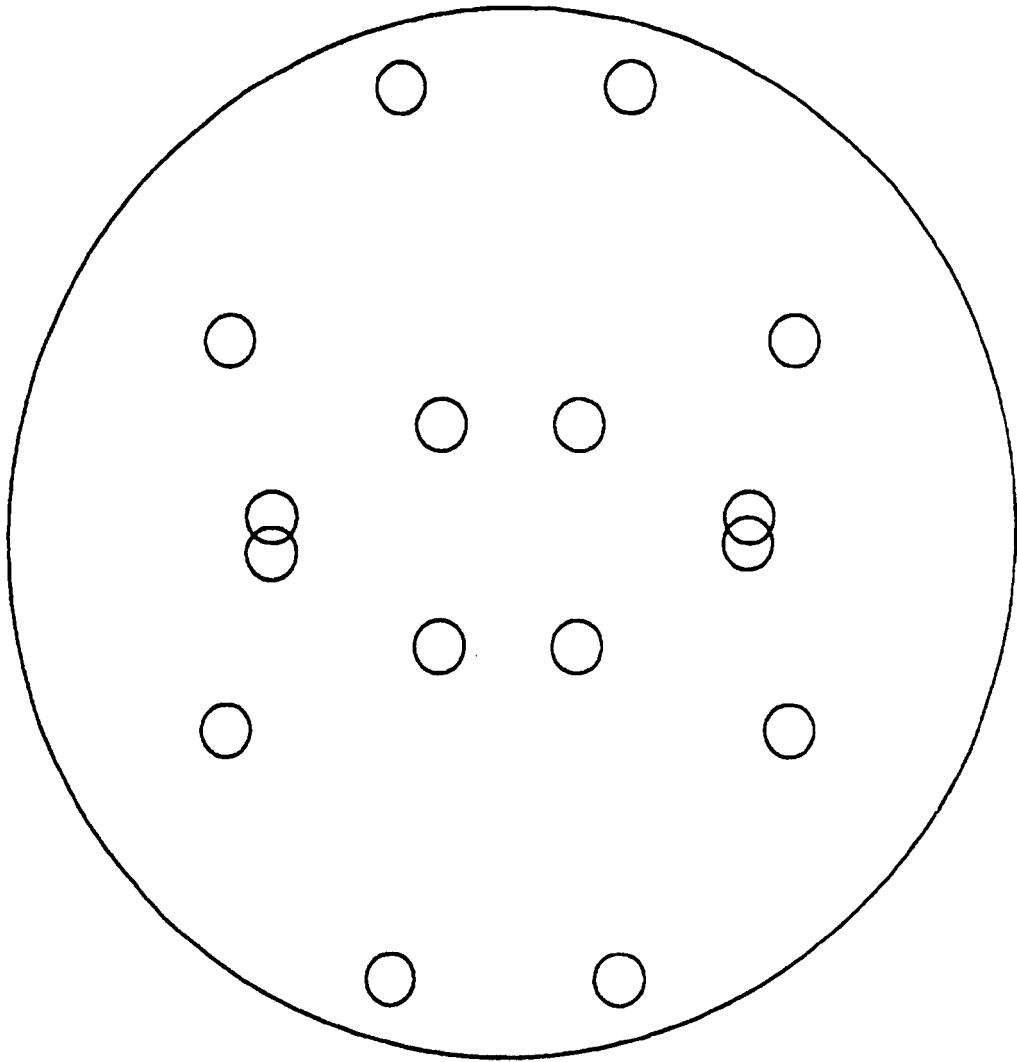


Fig. 4

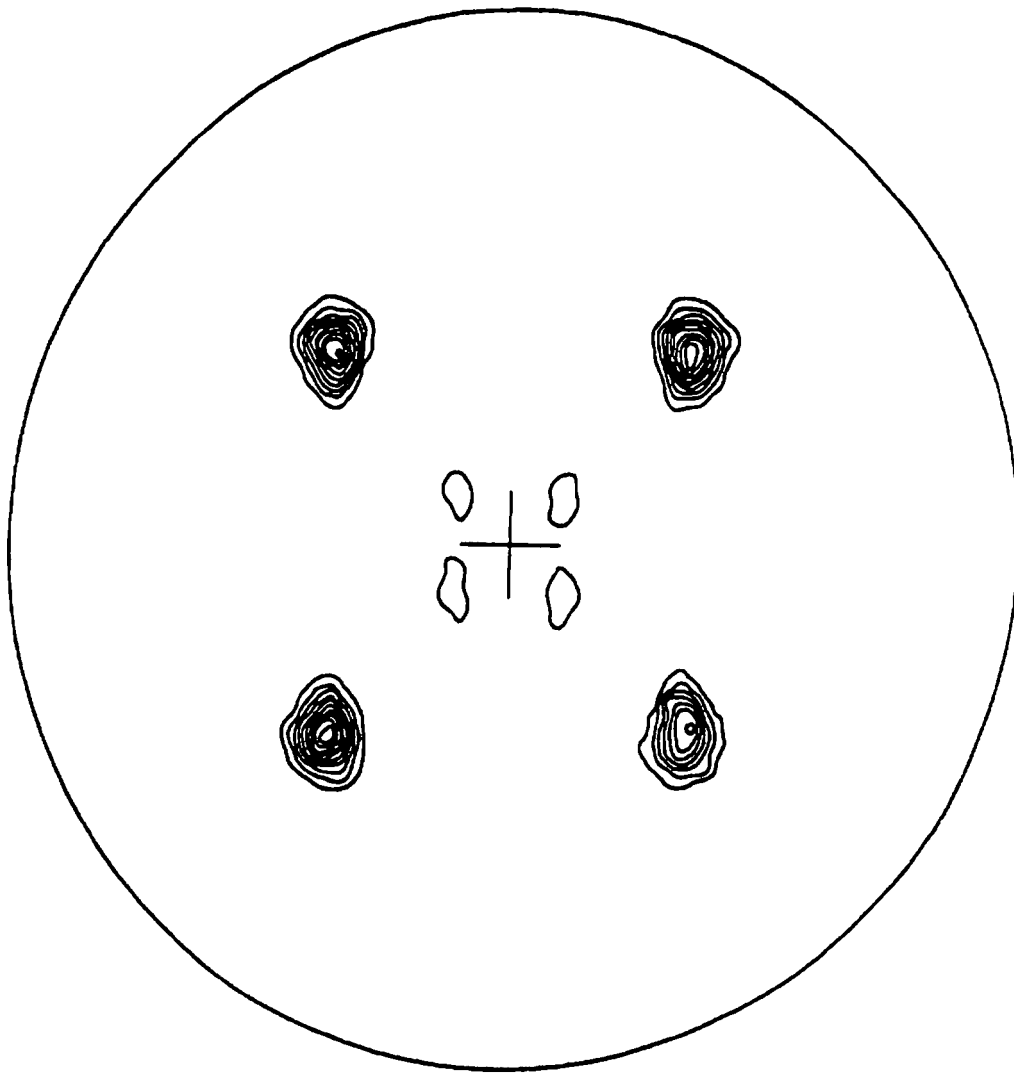


Fig. 5

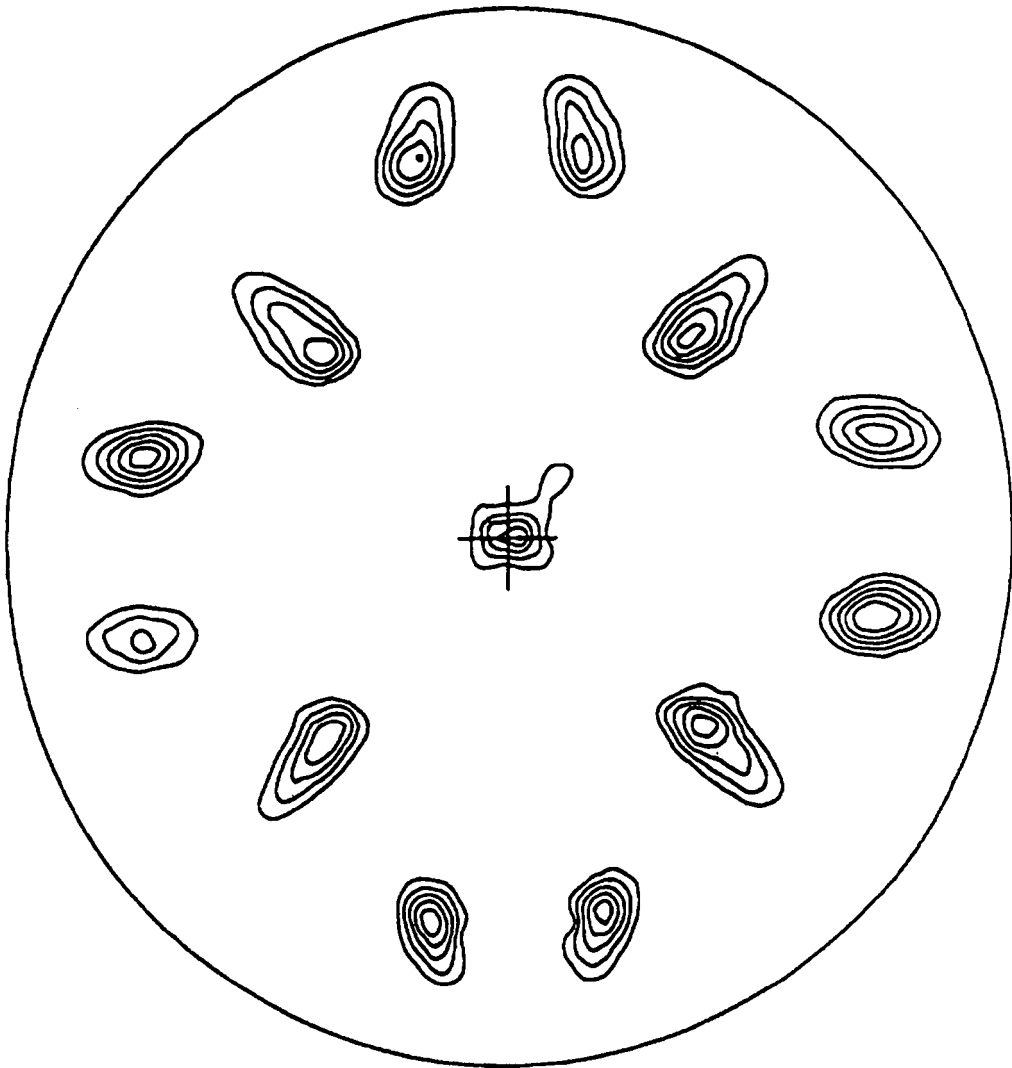


Fig. 6

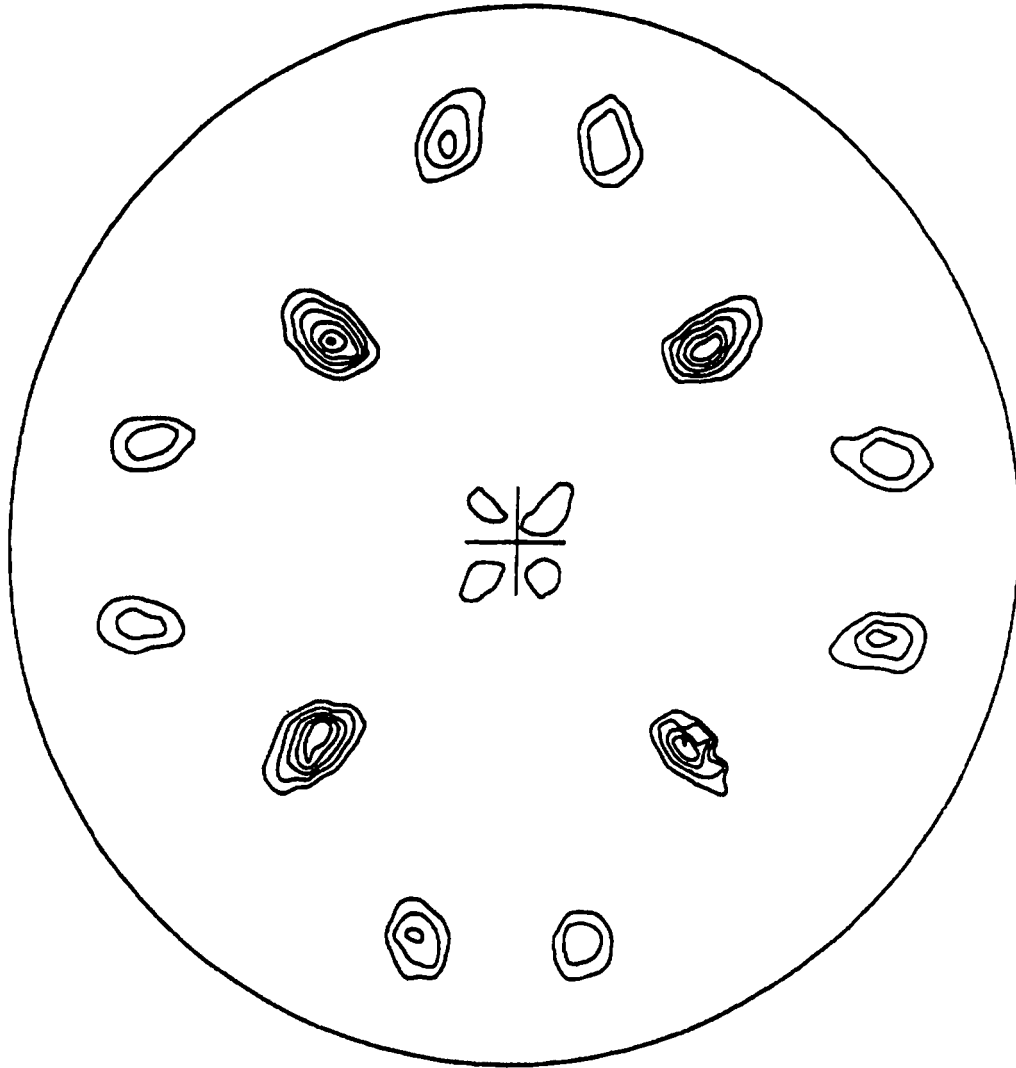


Fig. 7

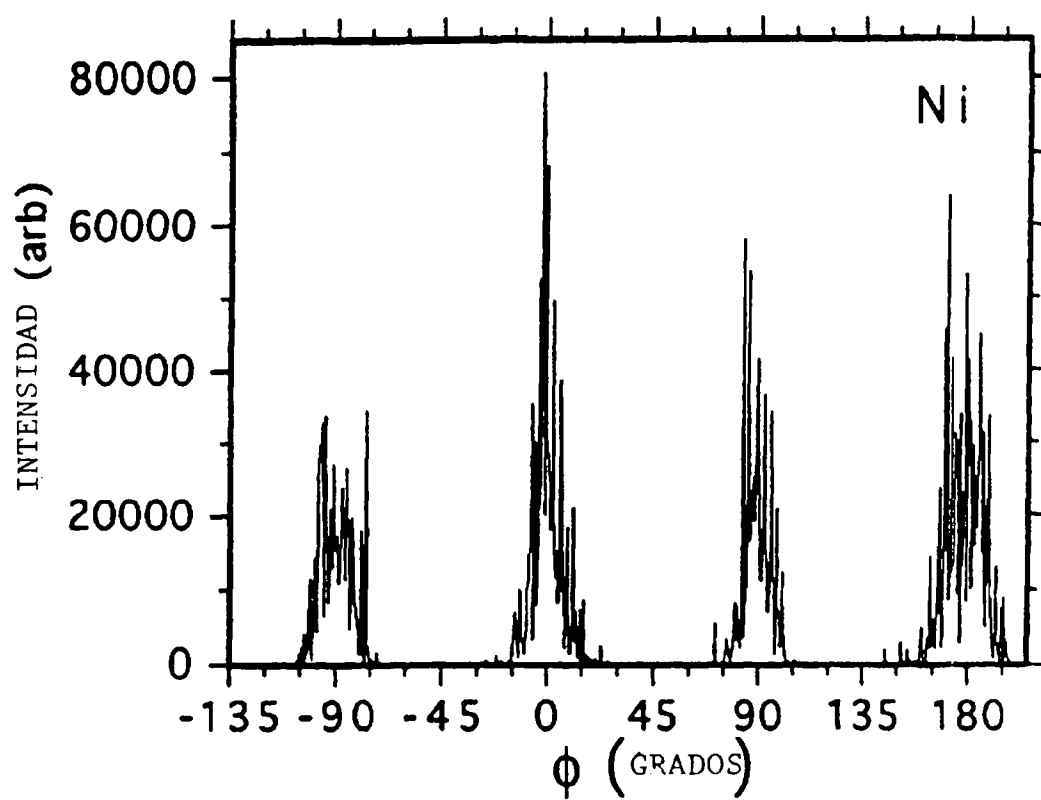


Fig. 8

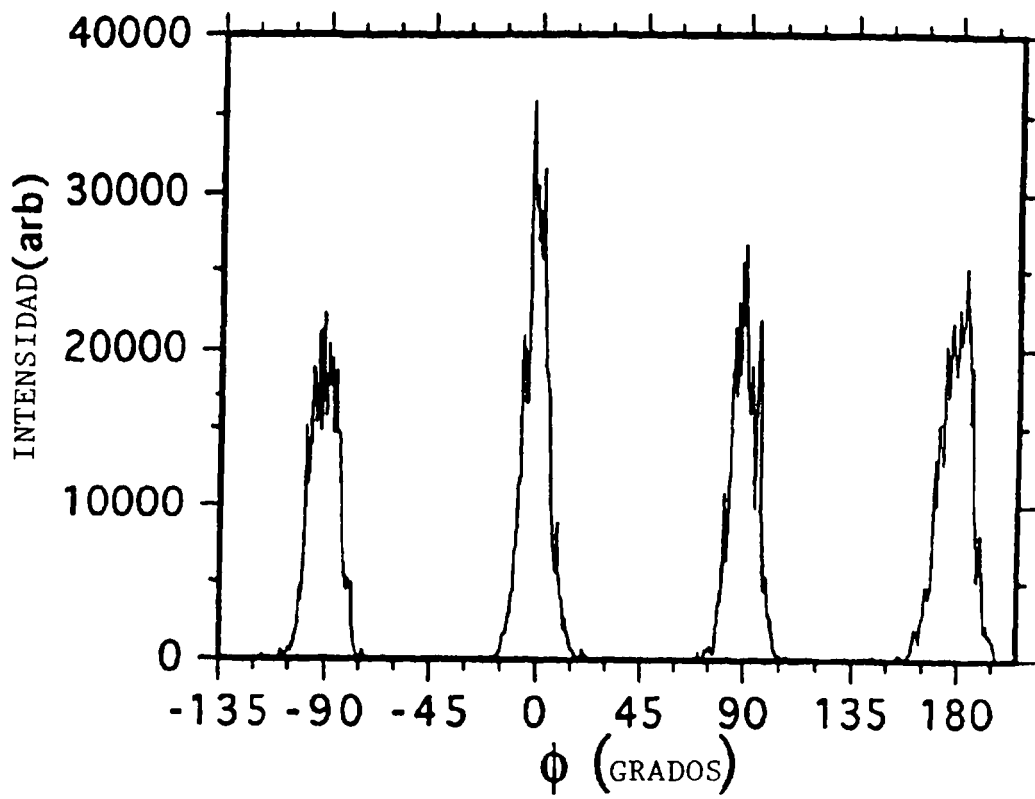


Fig. 9

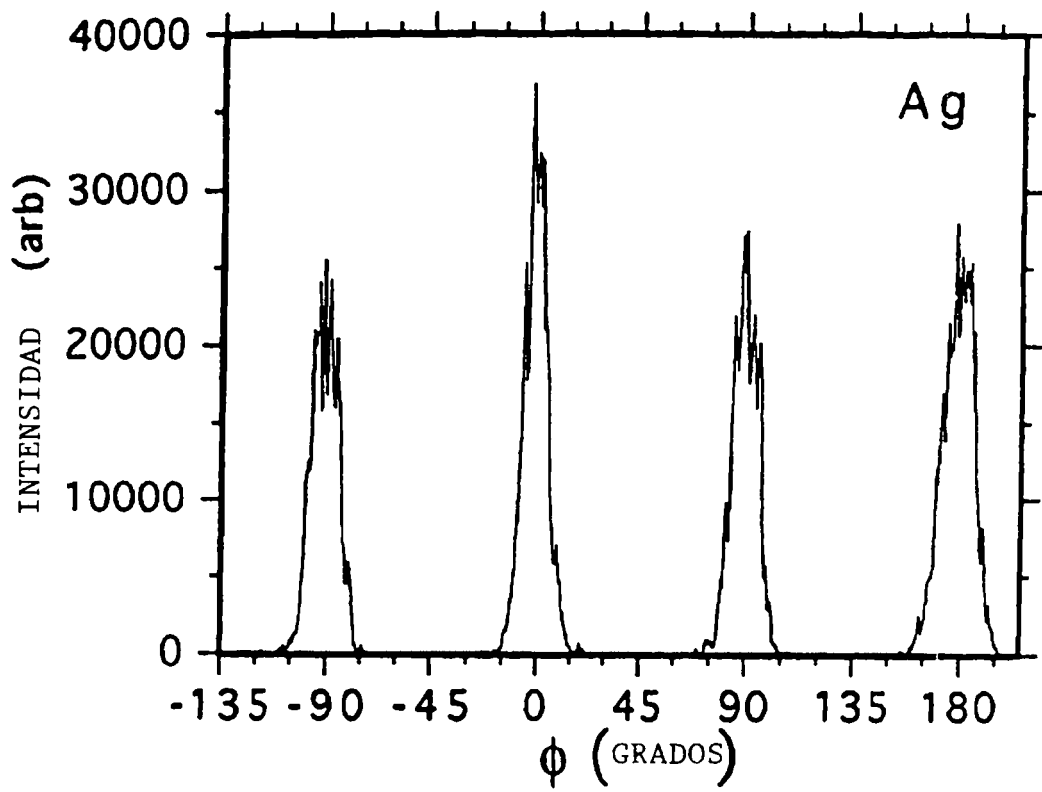


Fig. 10

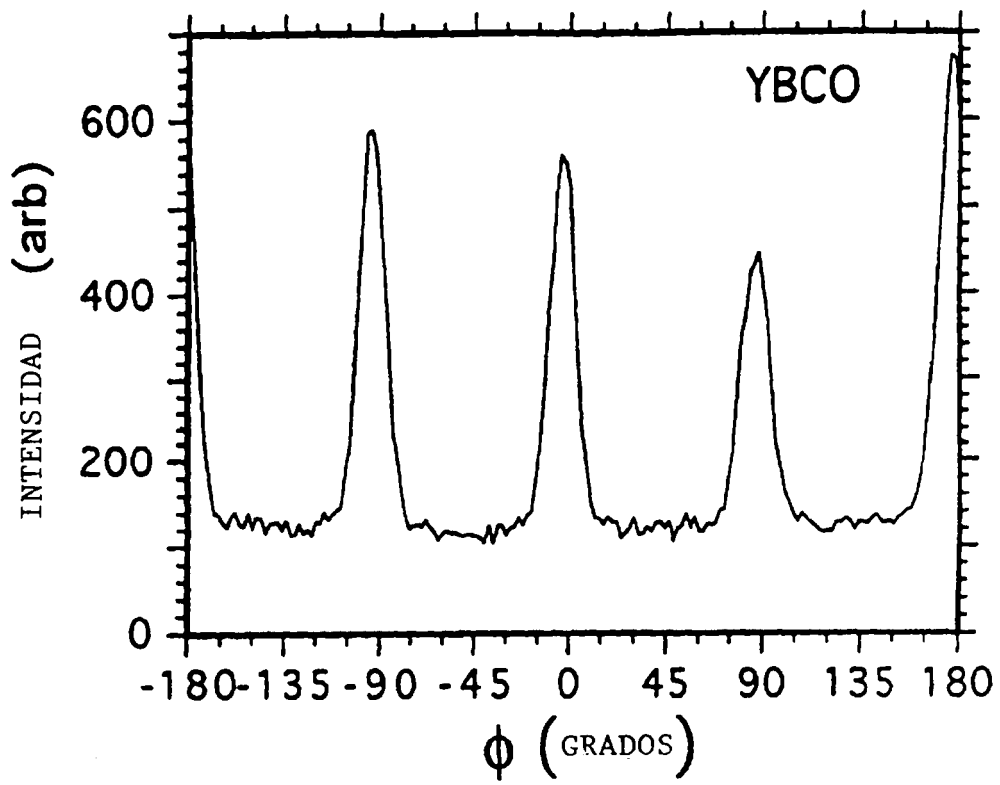


Fig. 11