



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 297 034**

51 Int. Cl.:  
**C23C 14/06** (2006.01)  
**C30B 28/12** (2006.01)  
**C30B 29/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02791162 .7**  
86 Fecha de presentación : **02.12.2002**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1448804**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **25.08.2004**

54 Título: **Método de síntesis de un compuesto de fórmula  $M_{n+1}AX_n$ , película del compuesto y su uso.**

30 Prioridad: **30.11.2001 SE 0104044**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.05.2008**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.05.2008**

73 Titular/es: **ABB AB.**  
**721 83 Västerås, SE**

72 Inventor/es: **Isberg, Peter;**  
**Palmquist, Jens-Petter;**  
**Jansson, Ulf;**  
**Hultman, Lars;**  
**Birch, Jens y**  
**Seppänen, Timo**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 297 034 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Método de síntesis de un compuesto de fórmula  $M_{n+1}AX_n$ , película del compuesto y su uso.

5 La presente invención se refiere a un método para sintetizar o desarrollar un compuesto que tiene la fórmula general  $M_{n+1}AX_n$ , donde M es al menos un metal de transición, n es 1, 2, 3 o mayor, A es al menos un elemento del grupo A y X es carbono o nitrógeno, o ambos carbono y nitrógeno.

## Antecedentes de la invención

10 Estudios recientes han demostrado que los compuestos ternarios y cuaternarios que tienen la fórmula general  $M_{n+1}AX_n$  presentan propiedades mecánicas poco comunes y excepcionales, así como propiedades eléctricas, térmicas y químicas ventajosas. Aunque tiene una alta tenacidad estos cerámicos pueden mecanizarse fácilmente, son resistentes al choque térmico, extraordinariamente tolerantes al deterioro, tienen una baja densidad y son termodinámicamente estables a altas temperaturas (hasta 2300°C).

Los compuestos  $M_{n+1}AX_n$  tienen estructuras laminadas y hexagonales con capas  $M_2X$  intercaladas con capas de A puro y es esta estructura, que comprende enlaces “metálicos” M-X excepcionalmente fuertes junto con enlaces M-A relativamente débiles, la que da lugar a su combinación de propiedades poco frecuente.

20 Los compuestos  $M_{n+1}AX_n$  se caracterizan de acuerdo con el número de capas de metal de transición que separan las capas del elemento del grupo A: en los compuestos “211” hay dos de dichas capas de metal de transición, en los compuestos “312” hay tres y en los compuestos “413” hay cuatro. Los compuestos 211 son los más predominantes, estos incluyen  $Ti_2AlC$ ,  $Ti_2AlN$ ,  $Hf_2PbC$ ,  $Nb_2AlC$ ,  $(Nb, Ti)_2AlC$ ,  $Ti_2AlN_{0.5}C_{0.5}$ ,  $Ti_2GeC$ ,  $Zr_2SnC$ ,  $Ta_2GaC$ ,  $Hf_2SnC$ ,  $Ti_2SnC$ ,  $Nb_2SnC$ ,  $Zr_2PbC$  y  $Ti_2PbC$ . Los únicos compuestos 312 conocidos son  $Ti_3AlC_2$ ,  $Ti_3GeC_2$ ,  $Ti_3SiC_2$ .  $Ti_4AlN_3$  y  $Ti_4SiC_3$  son los únicos compuestos 413 que se sabe que existen actualmente. Un número muy grande de permutaciones y combinaciones en solución sólida son concebibles también, puesto que es posible formar soluciones sólidas en los sitios M, en los sitios A y en los sitios X de estas fases diferentes.

30 Michel Barsoum ha sintetizado, caracterizado y publicado datos sobre las fases de  $M_{n+1}AX_n$  mencionadas anteriormente a *grosso modo* [“The  $M_{n+1}AX_n$  Phases: A New Class of Solids”, Progressive Solid State Chemistry, Vol. 28 pág. 201-281, 2000]. Sus medidas sobre  $Ti_3AlC_2$  muestran que tienen una conductividad térmica significativamente mayor y una resistividad eléctrica mucho menor que el titanio y, como otras fases  $M_{n+1}AX_n$ , tiene la capacidad de contener y confinar el deterioro a una pequeña área, evitando/limitando así la propagación de grietas por el material. Su estructura laminar y el hecho de que el enlace entre las capas es más débil que a lo largo de las capas (como en el grafito) da lugar a un coeficiente de fricción muy bajo, incluso después de seis meses de exposición a la atmósfera. Las muestras policristalinas, sin embargo, no tienen un coeficiente de fricción tan bajo y tienden a ser quebradizas a temperatura ambiente.

40 El proceso de síntesis de Barsoum, para las fases  $M_{n+1}AX_n$  que estudió, implicaba la aplicación simultánea de alta temperatura y alta presión a los materiales de partida a granel en una prensa isostática caliente. Los materiales de partida reaccionan a presión para producir las fases  $M_{n+1}AX_n$ . Los métodos usados para producir películas de carburo binario epitaxiales (tales como deposición química en fase vapor, CVD y deposición física en fase vapor, PVD) se realizan a altas temperaturas (1000-1400°C). Las películas que se han desarrollado o sintetizado a menores temperaturas tienden a ser amorfas o granuladas compactas. Aún no hay un método que pueda producir películas finas o recubrimientos cristalinos/epitaxiales de  $M_{n+1}AX_n$  a una temperatura relativamente baja.

## Sumario de la invención

50 Un objeto de esta invención es sintetizar o desarrollar un compuesto que tiene la fórmula general  $M_{n+1}AX_n$  donde M es al menos un metal de transición, n es 1, 2, 3 o mayor, A es al menos un elemento del grupo A y X es carbono, nitrógeno o ambos, en forma de películas finas o recubrimientos.

Este y otros objetos de la invención se consiguen utilizando un método de acuerdo con la reivindicación 1.

55 De acuerdo con una realización preferida de la invención el sustrato comprende uno de los siguientes materiales: un metal, tal como cobre, aluminio, níquel u oro, un no metal, un semiconductor tal como GaAs, un cerámico, un polímero, un óxido, un carburo de metal binario, nitruro o carbonitruro, un compuesto  $M_{n+1}AX_n$ , MgO, SiC, grafito orientado,  $C_{60}$ , zafiro o silicio.

60 De acuerdo con la invención el sustrato comprende una capa de siembra (es decir, una capa de tampón, una capa de plantilla, una capa de nucleación) sobre la que el compuesto  $M_{n+1}AX_n$  se sintetiza o se desarrolla. La capa de siembra se produce por cualquier medio adecuado *ex-situ* o *in situ* o por una combinación de ambas etapas *ex situ* e *in situ*. Esto significa que una capa de siembra adecuada se produce antes de realizar el método de la presente invención, o se produce *in situ* antes de sintetizar o desarrollar el compuesto  $M_{n+1}AX_n$ , o un componente superficial aplicado previamente se trata de modo que se modifica *in situ* para promover la nucleación, formación o desarrollo del compuesto  $M_{n+1}AX_n$ . De acuerdo con una realización preferida de la invención la capa de siembra comprende un material que presenta una relación epitaxial o una orientación cristalográfica preferida para el compuesto  $M_{n+1}AX_n$  a

## ES 2 297 034 T3

sintetizar. En una realización preferida la capa de siembra comprende un carburo o nitruro o carbonitruro de metal de transición, por ejemplo, carburo de titanio o nitruro de titanio, grafito orientado,  $C_{60}$  o al menos uno de los componentes del compuesto  $M_{n+1}AX_n$ .

5 De acuerdo con otra realización preferida de la invención los componentes requeridos para producir la capa de siembra y/o el compuesto  $M_{n+1}AX_n$  se vaporizan de al menos una fuente sólida por deposición física en fase vapor. En otra realización preferida de la invención al menos uno de los componentes requeridos para producir la capa de siembra y/o el compuesto  $M_{n+1}AX_n$  se vaporiza desde una diana de  $M_{n+1}AX_n$ .

10 De acuerdo con una realización preferida de la invención, donde se requiere carbono, la fuente de carbono es sólida, por ejemplo grafito de alta pureza, o gaseosa, por ejemplo un gas hidrocarburo. Otra realización preferida más de la invención comprende al menos una de las siguientes nanoestructuras: bolas de carbono huecas (buckyballs);  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ , nanotubos, nanocuerdas, nanofibras, azafulerenos o cualquier otra nanoestructura de carbono que tenga un diámetro entre 0,1 y 100 nm. Dichas nanoestructuras pueden formarse a partir de fuentes de carbono o precursores adecuados  
15 por un proceso de arco eléctrico, metalizado por bombardeo, pirólisis catalítica, evaporación por chorro de electrones, vaporización o ablación por láser. En otra realización preferida la fuente de carbono comprende nanoestructuras dopadas para modificar la composición química del  $M_{n+1}AX_n$  producido posteriormente y, de esta manera, sus propiedades mecánicas, eléctricas o térmicas.

20 De acuerdo con otras realizaciones preferidas de la invención se obtiene un flujo atómico de carbono usando un proceso PVD o a partir de un gas que contiene carbono tal como un hidrocarburo. En otra realización preferida de la invención la fuente de carbono se produce a partir de un precursor adecuado tal como nanoacumulaciones de metalfulereno.

25 La composición y cristalinidad del compuesto  $M_{n+1}AX_n$  formado sobre el sustrato se controla mediante la proporción de los componentes que alcanzan el sustrato, la capa de siembra usada, y la temperatura del sustrato. El método de la presente invención hace que sean posibles temperaturas del sustrato relativamente bajas debido al estado atómico altamente reactivo de los componentes que forman el compuesto  $M_{n+1}AX_n$  y a la alta pureza de las fuentes de carbono usadas. Esto significa, por ejemplo que pueden obtenerse películas epitaxiales a temperaturas relativamente bajas.

30 En una realización preferida de la invención el sustrato se calienta a una temperatura entre temperatura ambiente y 1400°C, preferiblemente 800°C o menor. De acuerdo con otra realización preferida adicional de la invención la temperatura a la que dicho sustrato se calienta se cambia mientras el compuesto  $M_{n+1}AX_n$  se está desarrollando. Como alternativa, la superficie del sustrato se trata con plasma o se bombardea con partículas energéticas tales como iones,  
35 electrones, átomos neutros, moléculas o agrupaciones para promover el desarrollo de la capa de siembra.

En una realización preferida de la invención el método comprende la etapa adicional de cambiar periódicamente la naturaleza o la proporción de los componentes suministrados a la superficie de nucleación. Por "naturaleza de los componentes" se entiende que los componentes M, A y/o X usados se cambian para dar lugar a una estructura que  
40 comprende una combinación de compuestos  $M_{n+1}AX_n$  diferentes. Por ejemplo, la naturaleza o la proporción de los componentes se cambia gradualmente para producir un laminado con distintas capas del mismo o diferente compuesto o compuestos  $M_{n+1}AX_n$  y capas de materiales (M) tales como metales, carburos o nitruros binarios. Por ejemplo, la naturaleza o proporción de los componentes suministrados a dicho sustrato se cambia alternativamente para producir un laminado multi-capas que comprende capas alternas de un compuesto  $M_{n+1}AX_n$  y capas de materiales tales como  
45 metales, compuestos  $M_{n+1}AX_n$ , carburos o nitruros binarios.

Los laminados que tienen las siguientes estructuras, así como permutaciones de estas estructuras pueden producirse fácilmente:

50  $M / M_{n+1}AX_n / M / M_{n+1}AX_n / M / M_{n+1}AX_n / M \dots etc.$   $MX / M_{n+1}AX_n / MX / M_{n+1}AX_n / MX / M_{n+1}AX_n / MX \dots etc.$   
 $AX / M_{n+1}AX_n / AX / M_{n+1}AX_n / AX / M_{n+1}AX_n / AX \dots etc.$

Puede conseguirse una estructura alterna metal- $M_{n+1}AX_n$ , por ejemplo, interrumpiendo alternativamente el flujo de carbono y componentes del grupo A al sustrato.

55 Como alternativa, el método de la presente invención comprende la etapa adicional de cambiar gradualmente la naturaleza o la proporción de los componentes suministrados al sustrato en para producir un laminado graduado. El método de la presente invención se realiza al vacío, en un gas noble, en una atmósfera que contiene nitrógeno o carbono gaseoso.

60 Este método está destinado a la síntesis o desarrollo de compuestos epitaxiales y no epitaxiales, es decir, donde la capa de  $M_{n+1}AX_n$  sintetizada/desarrollada presenta una relación epitaxial u orientación cristalográfica preferida hacia los granos en un sustrato, una capa de siembra o hacia un sustrato monocristalino. El método descrito puede usarse para producir películas finas que son una celdilla cristalográfica unitaria  $M_{n+1}AX_n$  hasta unos pocos milímetros de  
65 espesor.

Dicho método es adecuado para usarlo en la fabricación de contactos eléctricos, películas o recubrimientos que tienen un bajo coeficiente de fricción, películas anti-adhesivas, películas lubricantes o recubrimientos en películas

micromecánicas o catalíticamente activas. Puede usarse para la fabricación de películas o recubrimientos protectores que son al menos uno de los siguientes: resistente a corrosión, estable térmicamente, resistente a desgaste, resistente a impacto o resistente a oxidación.

5 Los compuestos  $M_{n+1}AX_n$  son capaces de soportar una carga externa o deposición de película adicional tal como metalización. Son adecuados como recubrimientos para dispositivos en aplicaciones donde la estabilidad dimensional bajo rotación o traslación es importante tal como en mecanismos impulsores de discos y cabezales detectores. Pueden usarse como películas lubricantes o recubrimientos en aplicaciones micro-mecánicas, por ejemplo en discos duros.

10 Son adecuados también como recubrimientos para escobillas de conmutación para motores CC y aplicaciones en las que las superficies de contacto se mueven mientras se apoyan una contra otra para establecer y/o romper el contacto eléctrico tal como en contactos de circuito cargados con resorte en disyuntores de circuito o contactos de resorte para placas de circuitos impresos. Debido al bajo coeficiente de fricción de estos materiales, las fuerzas de fricción a superar cuando se establece o se rompe un contacto eléctrico serán muy pequeñas, lo que significa que el consumo de energía será pequeño y el desgaste de las superficies de contacto será insignificante. Son igualmente adecuados como recubrimientos superficiales para herramientas de corte puesto que proporcionan una superficie resistente al desgaste, dura y resistente a impacto que no requiere lubricación o refrigeración mientras se corta.

### 20 Breve descripción de los dibujos

La presente invención puede entenderse mejor haciendo referencia a los dibujos adjuntos, cuando se consideran junto con la descripción posterior de las realizaciones preferidas, en las que

25 La Figura 1 es una representación esquemática del método de la presente invención,

La Figura 2 representa una estructura producida usando el método de acuerdo con la presente invención, y

30 La Figura 3 muestra un patrón de difracción por rayos X de una capa de  $Ti_3SiC_2$  de aproximadamente 100 nm de espesor depositada sobre una capa de siembra de TiC (111) sobre un sustrato de MgO (111).

### Descripción de las realizaciones preferidas

35 La Figura 1 muestra un sustrato 10, que comprende una capa de siembra 11, contenida en una cámara de vacío 12. El sustrato con la capa de siembra se expone a al menos un metal de transición (M), tal como titanio o dos metales de transición tales como titanio y vanadio, se vaporiza desde una fuente sólida 13, al menos un elemento del grupo A (A) se vaporiza desde una fuente sólida 14 y se produce carbono desde la misma por vaporización de una fuente de carbono 15. La fuente de carbono puede comprender, por ejemplo, grafito de alta pureza, nanoestructuras o nanoestructuras opcionalmente dopadas tales como agrupaciones metal-fulereno.

45 Las fuentes de metal de transición y del elemento del grupo A pueden vaporizarse, por ejemplo, por un método de deposición física en fase vapor. Los procesos PVD implican la evaporación de al menos uno de los reactantes en una cámara de alto vacío ( $10^{-3}$  a  $10^{-6}$  mbar) calentando, por bombardeo metálico o evaporación con arco eléctrico. Los métodos PVD incluyen ablación con láser en la que un láser de alta energía desprende material desde una diana y mediante un vapor al sustrato donde el material se deposita. Otros enfoques de PVD son metalización por bombardeo y deposición por arco eléctrico en los que iones energéticos bombardean la superficie de una diana, generando un flujo de átomos diana.

50 Los componentes M, A y X reaccionan entre sí para producir un compuesto que tiene la fórmula general  $M_{n+1}AX_n$ , 16. Se forma una capa fina de  $M_{n+1}AX_n$  que tiene una relación epitaxial o no epitaxial con la capa de siembra 11 u otra relación favorable para la formación de dicho compuesto. El sustrato 10 se calienta 17 hasta la temperatura que conduce a la formación del compuesto  $M_{n+1}AX_n$  que tiene las propiedades requeridas en el estado según se deposita o después de un procesado posterior. En la producción de una película que comprende al menos una capa epitaxial de  $Ti_3SiC_2$  por ejemplo, el sustrato puede ser MgO y la capa de siembra puede ser de TiC.

60 La Figura 2 muestra un laminado que tiene capas alternas de carburo metálico (18), por ejemplo TiC y capas de  $M_{n+1}AX_n$ , 16. Dicha estructura puede obtenerse usando el método de la presente invención deteniendo periódicamente el flujo de componentes A para formar las capas de carburo metálico. La composición de las capas  $M_{n+1}AX_n$  puede controlarse cambiando la proporción de los componentes que alcanzan el sustrato, cambiando por ejemplo la velocidad de evaporación desde la fuente de carbono o la energía de un láser de vaporización usado para producir el uno o más componentes. Las propiedades de dicha estructura multi-capas dependerán no sólo de la composición de las capas sino también de la estructura cristalina y espesor de las capas. Las capas que no son  $M_{n+1}AX_n$  18 de dicho laminado no tienen que contener un carburo metálico binario como en este ejemplo. Estas capas pueden comprender metales o nitruros metálicos, por ejemplo. De forma similar, todas las capas  $M_{n+1}AX_n$  16 no tienen que comprender el mismo compuesto  $M_{n+1}AX_n$ .

## ES 2 297 034 T3

La Figura 3 muestra un patrón de difracción por rayos X de una capa epitaxial de  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  de aproximadamente 100 nm de espesor depositada sobre una capa de siembra de TiC (111) sobre un sustrato de MgO (111). El gráfico muestra que el  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  tiene una orientación 0001. Por lo que saben los inventores, la muestra que se usó para obtener estos resultados de XRD es la primera película epitaxial 312.

5

Aunque solo se han ilustrado y descrito ciertas características preferidas de la presente invención, muchas modificaciones y cambios resultarán evidentes para los especialistas en la técnica. Por lo tanto, debe entenderse que todas estas modificaciones y cambios de la presente invención se incluyen dentro del alcance de las reivindicaciones. Por ejemplo, no debe interpretarse que la palabra “capa” significa sólo depósitos que cubren toda una superficie sino que se pretende que se refiera a cualquier depósito de un compuesto  $\text{M}_{n+1}\text{AX}_n$  o material de capa de siembra en cualquier parte de una superficie.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## REIVINDICACIONES

5 1. Un método para sintetizar o desarrollar un compuesto que tiene la fórmula general  $M_{n+1}AX_n$  (16) donde M es al menos un metal de transición, n es 1, 2, 3 o mayor, A es al menos un elemento del grupo A y X es carbono, nitrógeno o ambos, en el que el método comprende la etapa de exponer un sustrato a los componentes vaporizados desde al menos una fuente sólida (13, 14, 15) con lo que dichos componentes, o dichos componentes en combinación con al menos un componente gaseoso, reaccionan entre sí para producir el compuesto  $M_{n+1}AX_n$  (16), **caracterizado** porque el sustrato comprende una capa de siembra (11), sobre la que el compuesto  $M_{n+1}AX_n$  (16) se sintetiza o se desarrolla, que se produce *ex situ*, *in situ* o mediante una combinación de ambas etapas *ex situ* e *in situ*.

10 2. Un método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado** porque comprende la vaporización de al menos un metal de transición (13), al menos un elemento del grupo A (14) y al menos un elemento X (15) de al menos una fuente.

15 3. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado** porque dicho sustrato (10) comprende uno de los siguiente materiales: un metal, un no metal, un semiconductor, un cerámico, un polímero, un óxido, un carburo metálico binario, un nitruro o carbonitruro, un compuesto  $M_{n+1}AX_n$ , MgO, SiC, grafito orientado,  $C_{60}$ , zafiro o silicio.

20 4. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque comprende la etapa de producir inicialmente una capa de siembra (11) sobre el sustrato antes de sintetizar o desarrollar el compuesto  $M_{n+1}AX_n$  (16) sobre la misma.

25 5. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque la capa de siembra comprende un material que presenta una relación epitaxial o una orientación cristalográfica preferida para el compuesto  $M_{n+1}AX_n$  a sintetizar o desarrollar.

30 6. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque dicha capa de siembra (11) comprende un carburo o nitruro o carbonitruro de metal de transición, grafito orientado,  $C_{60}$  o al menos un componente del compuesto  $M_{n+1}AX_n$ .

35 7. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque los componentes requeridos para producir la capa de siembra (11) y/o el compuesto  $M_{n+1}AX_n$  (16) se vaporizan desde al menos una fuente sólida (13, 14, 15) por deposición física en fase vapor.

40 8. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque al menos uno de los componentes requeridos para producir la capa de siembra (11) y/o el compuesto  $M_{n+1}AX_n$  (16) se vaporiza desde una diana de  $M_{n+1}AX_n$ .

45 9. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque, cuando se requiere carbono, la fuente de carbono (15) comprende grafito de alta pureza.

50 10. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8, **caracterizado** porque, cuando se requiere carbono, la fuente de carbono (15) es gaseosa.

55 11. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8, **caracterizado** porque, cuando se requiere carbono, la fuente de carbono (15) comprende al menos una de las siguientes nanoestructuras: bolas de carbono huecas (buckyballs);  $C_{60}$ ,  $C_{70}$ , nanotubos, nanocuerdas, azafulerenos o cualquier otra nanoestructura de carbono que tenga un diámetro entre 0,1 y 100 nm.

60 12. Un método de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado** porque la fuente de carbono (15) comprende nanoestructuras que están dopadas para modificar la composición química del compuesto  $M_{n+1}AX_n$  (16) producido posteriormente y para mejorar las propiedades mecánicas, eléctricas o térmicas de dicho compuesto.

65 13. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8, **caracterizado** porque, cuando se requiere carbono, la fuente de carbono (15) se produce a partir de un precursor adecuado tal como nanoagrupaciones metalfulereno.

70 14. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque dicho sustrato (10) se calienta.

75 15. Un método de acuerdo con la reivindicación 14, **caracterizado** porque dicho sustrato (10) se calienta a una temperatura de 800°C o menor.

80 16. Un método de acuerdo con las reivindicaciones 14 o 15, **caracterizado** porque la temperatura a la que se calienta dicho sustrato (10) se cambia mientras se desarrolla el compuesto  $M_{n+1}AX_n$ .

## ES 2 297 034 T3

17. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-13, **caracterizado** porque dicho sustrato (10) se trata con plasma o se bombardea con partículas energéticas tales como iones, electrones, átomos neutros, moléculas o agrupaciones.

5 18. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque comprende la etapa adicional de cambiar periódicamente la naturaleza o la proporción de los componentes suministrados a la superficie de nucleación para producir un laminado multi-capa que comprende capas de compuestos  $M_{n+1}AX_n$  (16) (iguales o diferentes) y capas de materiales (18) tales como metales, carburos o nitruros binarios.

10 19. Un método de acuerdo con la reivindicación 18, **caracterizado** porque la naturaleza o proporción de componentes suministrados a dicho sustrato se cambia alternativamente para producir un laminado multi-capa que comprende capas alternas de compuestos  $M_{n+1}AX_n$  (16) y capas de materiales (18) tales como metales, compuestos  $M_{n+1}AX_n$  (16), carburos o nitruros binarios.

15 20. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-17, **caracterizado** porque comprende la etapa adicional de cambiar gradualmente la naturaleza o la proporción de los componentes suministrados al sustrato para producir un laminado gradual.

20 21. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque dicho método se realiza al vacío, en un gas noble, en una atmósfera que contiene nitrógeno o carbono gaseoso (12).

22. Una película producida por un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-21, **caracterizada** porque comprende al menos una capa de  $M_{n+1}AX_n$  epitaxial.

25 23. Una película producida por un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-21, **caracterizada** porque comprende al menos una capa de  $M_{n+1}AX_n$  no epitaxial.

30 24. Una película de acuerdo con las reivindicaciones 22 o 23, **caracterizada** porque dicho compuesto  $M_{n+1}AX_n$  (16) se produce como una película que es una celdilla cristalográfica unitaria de  $M_{n+1}AX_n$  de unos pocos milímetros de espesor.

25. Uso de un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 -21 o una película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 22-24 para la fabricación de contactos eléctricos.

35 26. Uso de un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 -21 o una película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 22-24 para la fabricación de películas o recubrimientos que tienen un bajo coeficiente de fricción.

40 27. Uso de un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 -21 o una película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 22-24 para la fabricación de películas lubricantes, películas anti-adhesivas o recubrimientos en micromecánica.

45 28. Uso de un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-21 o una película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 22-24 para la fabricación de películas o recubrimientos protectores que son al menos uno de los siguientes resistente a corrosión, estable térmicamente, resistente a desgaste, resistente a impacto o resistente a oxidación.

50 29. Uso de un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-21 o una película de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 22-24 para la fabricación de películas catalíticamente activas.

55

60

65

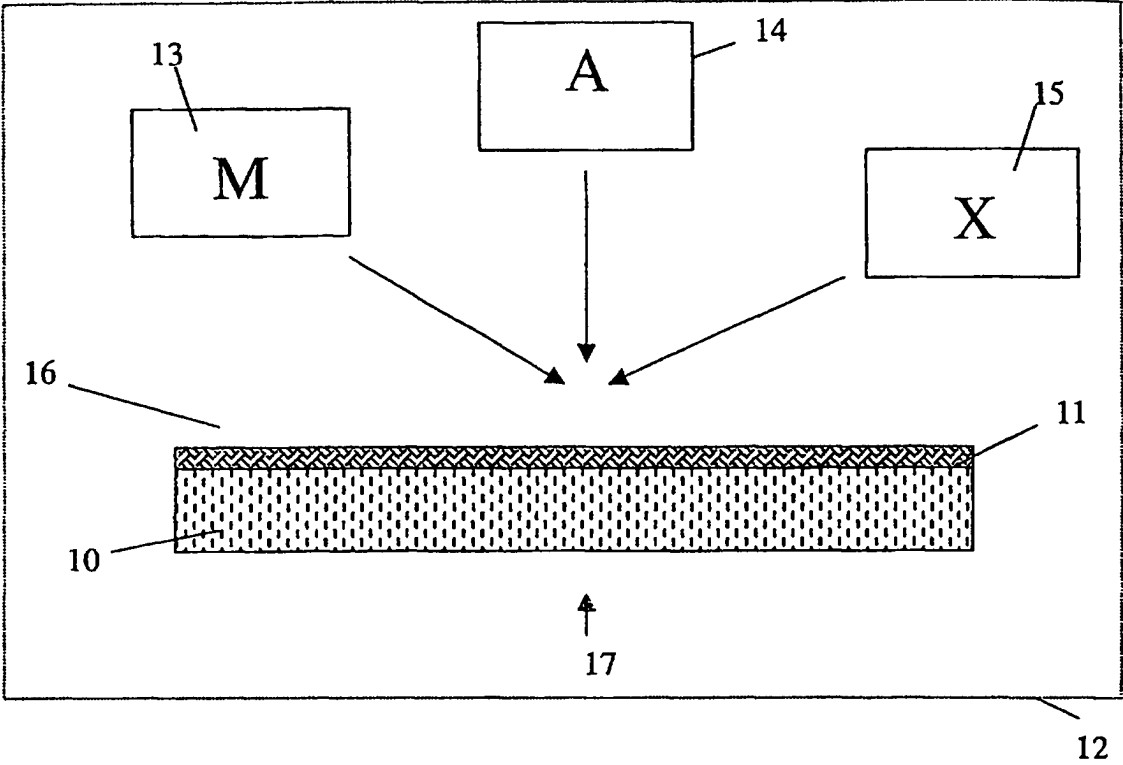


Fig 1

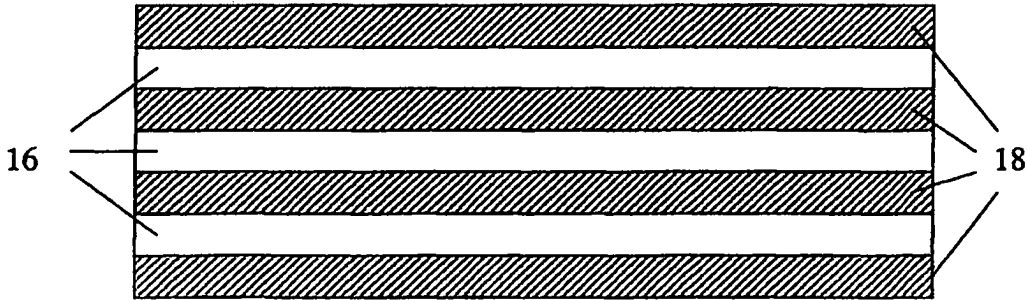


Fig 2

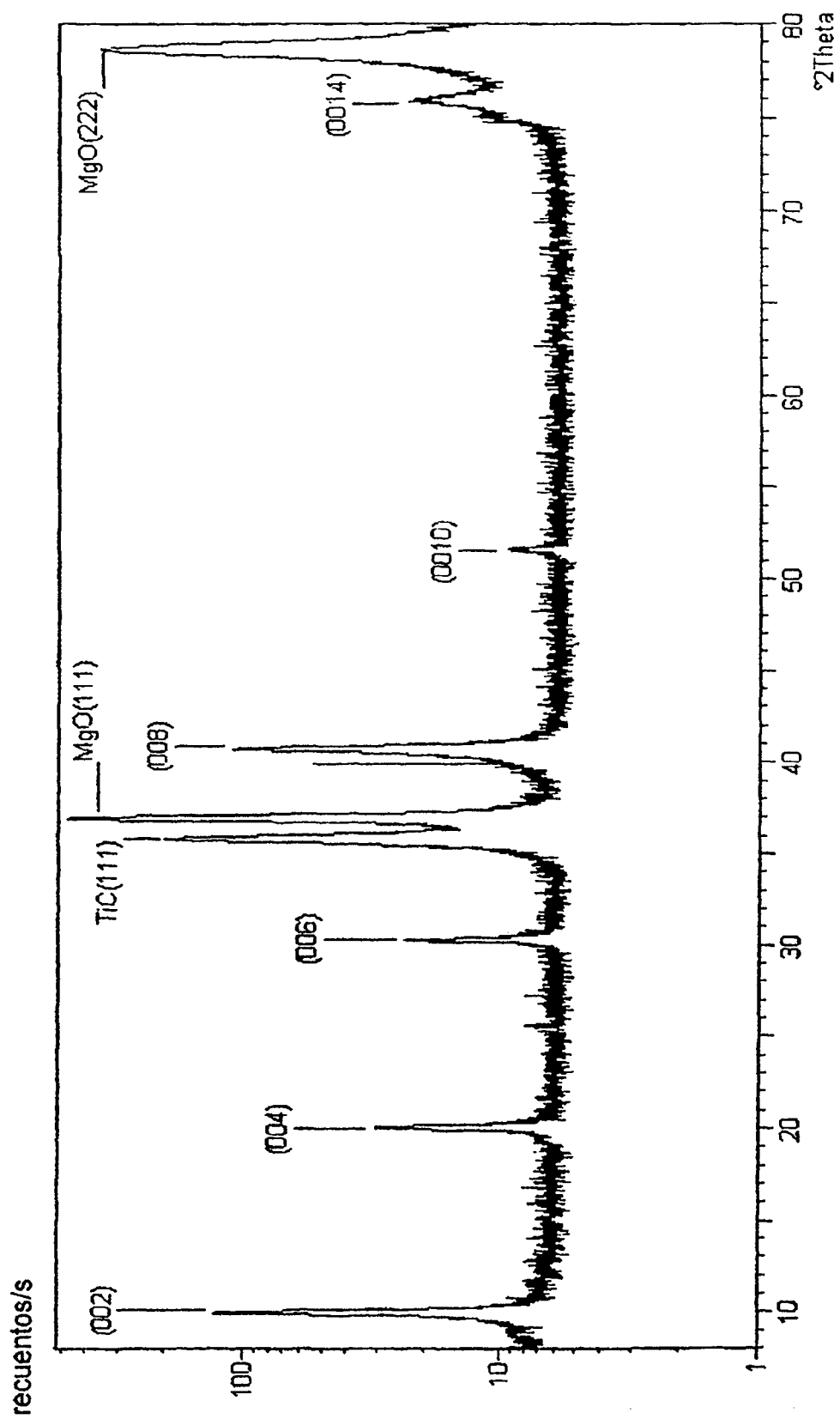


Fig 3