



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 314 699**

51 Int. Cl.:
H01L 41/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05778186 .6**

96 Fecha de presentación : **16.06.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1756882**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.02.2007**

54 Título: **Procedimiento de preparación de materiales piezoeléctricos.**

30 Prioridad: **17.06.2004 FR 04 51289**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2009

73 Titular/es:
COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE
25, rue Leblanc - Immeuble "Le Ponant D"
75015 Paris, FR

72 Inventor/es: **Boy, Philippe;**
Ehrhart, Gilles y
Belleville, Philippe

74 Agente: **Justo Vázquez, Jorge Miguel de**

ES 2 314 699 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

Procedimiento de preparación de materiales piezoeléctricos.

5 Campo técnico

La presente invención tiene por objeto un procedimiento de preparación de materiales basados en óxidos cerámicos piezoeléctricos por medio de sol-gel.

10 Los materiales piezoeléctricos son unos materiales dieléctricos especiales, que permiten transformar la energía de una deformación elástica en energía eléctrica. Más concretamente, estos materiales presentan una capacidad de polarizarse, cuando son forzados mecánicamente, siendo la carga que aparece en su superficie proporcional a la deformación engendrada. Tales materiales pueden encontrar aplicación en campos tan diversos como la concepción de me-
15 cheros piezoeléctricos, de transductores y accionadores, de generadores, o de receptores de ultrasonidos, de interfaces táctiles.

Entre los materiales piezoeléctricos, se encuentra un subgrupo constituido por los materiales piroeléctricos, que presentan, además, una polarización natural a lo largo de su eje privilegiado, llamada polarización espontánea. La importancia de esta polarización depende en gran medida de la temperatura, de ahí su denominación. Estos materiales
20 piroeléctricos encuentran aplicación en el campo de la detección, más concretamente en el campo de la detección en franja infrarroja.

Por último, entre los materiales piezoeléctricos, se pueden también citar los materiales ferroeléctricos, que tienen la particularidad de poder polarizarse según dos o más direcciones, siendo cada dirección equiprobable. Mediante la aplicación de un campo eléctrico, se puede hacer bascular la polarización de una dirección a otra. Es este fenómeno el responsable en gran parte de las propiedades piezoeléctricas de estos materiales, modificando la basculación localmente la estructura cristalina de estos materiales y convirtiendo el efecto en mucho más importante que en los demás materiales. Estos materiales encuentran naturalmente su aplicación en el campo de los accionadores, de los transductores.

30 Estado de la técnica anterior

Habiendo constituido los materiales piezoeléctricos el objeto de numerosos trabajos, estos últimos años se presentan bajo la forma de materiales óxidos cerámicos. Se puede citar, como materiales piezoeléctricos en forma de óxidos cerámicos desarrollados estos últimos años, materiales de estructura perovskita, como el zircono-titanato de plomo (llamado PZT), el titanato de bario y de estroncio (llamado BST), el titanato de plomo, de niobio y de cinc (llamado PZNT), el niobato de magnesio y de plomo (llamado PMN), el titanato de plomo (llamado PT), el niobato de potasio y de calcio, el titanato de bismuto y de potasio (llamado BKT), el titanato de bismuto y de estroncio (llamado SBT).

40 Estos materiales piezoeléctricos a base de óxidos cerámicos pueden obtenerse mediante procedimientos en fase vapor, en fase plasma, en fase sólida o también en fase líquida.

Para los procedimientos que se desarrollan en fase vapor, el procedimiento más comúnmente utilizado es la evaporación, en la cual la cerámica que hay que sedimentar es colocada en un crisol llevado a una temperatura tal que se formen unos vapores y se condensan bajo forma de un recubrimiento o capa sobre un substrato enfriado.

Para los procedimientos que ponen en práctica una fase plasma, se puede citar la pulverización catódica. Según esta técnica, el material cerámico que hay que sedimentar es bombardeado con iones generados por un plasma. La energía cinética de los iones del plasma es transferida a los átomos del material que hay que sedimentar los cuales son proyectados a gran velocidad sobre el substrato que hay que revestir y se depositan sobre éste en forma de recubrimiento o capa.

Para los procedimientos que se desarrollan en fase sólida, se puede citar la descomposición de los compuestos organometálicos, que consiste en descomponer térmicamente estos compuestos precursores de cerámicas a una temperatura suficiente para engendrar, por un lado, una eliminación de los productos orgánicos constituidos durante esta descomposición y, por otro lado, una ceramización.

Se puede citar también una técnica que pone en práctica una dispersión sólida/líquida consistente en mezclar un polvo cerámico con un disolvente orgánico, en depositar esta dispersión en forma de capa sobre un substrato y en tratar térmicamente esta capa. Otra técnica consiste en freír un polvo de cerámica sobre un substrato con un añadido de cola. Para estas dos técnicas, el espesor de las capas no puede ser controlada con precisión.

Estos procedimientos (fase vapor, fase plasma y fase sólida) necesitan sin embargo el empleo de temperaturas muy elevadas (generalmente superiores a 1000°C) y el empleo de un instrumental refractario.

65 Un medio que permite sortear estos inconvenientes es un medio que se desarrolla únicamente en fase líquida, que no es otro que el procedimiento sol-gel.

ES 2 314 699 T3

El procedimiento sol-gel consiste, en un primer momento, en preparar una solución que contiene unos precursores de óxidos cerámicos en estado molecular (compuestos organometálicos, sales metálicas) formando así un sol (también llamada solución sol-gel). En un segundo momento, el sol es depositado, bajo forma de película sobre un sustrato. En contacto con la humedad ambiente, los precursores se hidrolizan y se condensan para formar una red de óxido que aprisiona el disolvente, lo que conduce a un gel. La capa de gel que forma una película es a continuación tratada térmicamente para formar una película de cerámica.

El procedimiento sol-gel presenta numerosas ventajas con relación a los procedimientos relacionados anteriormente:

- permite realizar recubrimientos sobre superficies complejas;
- permite obtener depósitos homogéneos en composición y en espesor;
- debido a que la mezcla de las especies se desarrolla a escala molecular, es posible realizar con este procedimiento óxidos complejos que comportan, por ejemplo, tres elementos o más.

Sin embargo, el depósito de capas por medio de sol-gel permite difícilmente alcanzar espesores superiores a $1\ \mu\text{m}$.

Ahora bien, la diversidad de las aplicaciones relacionadas con los materiales piezoeléctricos implica que estos materiales presentan una amplia gama de espesores, que puede ir de la centena de nanómetros a la centena de micrómetros. Para alcanzar espesores superiores a $1\ \mu\text{m}$, ciertos autores han propuesto utilizar como solución de depósito una dispersión que incluye, como medio continuo de dispersión, una solución sol-gel precursora del óxido cerámico piezoeléctrico y, como fase dispersa, un polvo de dicho óxido cerámico piezoeléctrico.

Procedimientos conocidos se describen por:

- R.A. **Dorey et al.** en "Effect of sintering aid and repeated sol infiltrations on the dielectric and piezoelectric properties of a PZT composite thick film", *Journal of the European Ceramic Society* 22 (2002), páginas 2921 - 2926.

- A.L. **Kholkin et al.** en "PZT - based composites via a modified sol-gel route", *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001), páginas 1535 - 1538.

- F.F.C. **Duval et al.** en "Lead germanium oxide sinter - assisted PZT composite thick films", *Journal of the European Ceramic Society* 23 (2003) 1935 - 1941.

Así, D.A. Barrow *et al.* en "Surface and Coatings Technology" 76-77 (1995), páginas 113 - 118 [1] describen un procedimiento de preparación de un recubrimiento piezoeléctrico en zircono-titanato de plomo (PZT) que presenta un espesor superior o igual a $10\ \mu\text{m}$. Este procedimiento comprende el depósito sobre un sustrato de varias capas de una solución sol-gel precursora de cerámica PZT que comprende una dispersión de un polvo de dicha cerámica, seguida de un tratamiento térmico apropiado. Al final de este procedimiento, el recubrimiento obtenido presenta debido a la naturaleza mixta de la solución utilizada numerosas irregularidades de superficie, así como una porosidad muy importante, lo que tiene como consecuencia engendrar materiales que presentan débiles constantes dieléctricas.

Con el fin de poner remedio a los inconvenientes anteriormente expuestos, los autores Dorey *et al.*, en *Integrated Ferroelectrics*, 2002, Vol. 50, pp. 111 - 119 [2], han propuesto hacer seguir cada etapa de depósito de capa de la dispersión de acuerdo con lo anteriormente definido, después del tratamiento térmico de dicha capa, por una capa de impregnación de dicha capa por una solución sol-gel desprovista de polvo. Si estos procedimientos permiten mejorar la permeabilidad relativa de los materiales obtenidos, no parecen tener una influencia preponderante sobre el valor de la constante piezoeléctrica d_{33} , la cual no sobrepasa $70\ \text{pC/N}$.

Los inventores se han fijado como objetivo proporcionar un procedimiento que permita obtener materiales piezoeléctricos de escasa rugosidad que presenten una constante piezoeléctrica más elevada que la de los materiales de la técnica anterior e igualmente más sencillos en su puesta en práctica.

Exposición de la invención

Los inventores han alcanzado el objetivo que se habían fijado mediante la presente invención que tiene por objeto un procedimiento de preparación de un material a base de óxido u óxidos cerámicos piezoeléctricos que comprende sucesivamente las etapas siguientes:

a) depositar en forma líquida sobre un sustrato una capa de una dispersión que comprende un polvo de un óxido cerámico y una solución sol-gel precursora de un óxido cerámico, siendo el polvo de óxido cerámico y/o siendo la solución sol-gel precursora de un óxido cerámico piezoeléctrico;

b) repetir a), una o varias veces, para obtener un apilamiento de al menos dos capas;

c) tratar térmicamente dichas capas con el fin de transformarlas en la o las cerámicas correspondientes;

ES 2 314 699 T3

d) impregnar mediante recubrimiento por inmersión el apilamiento obtenido en c) mediante una solución sol-gel idéntica o diferente de la utilizada en la etapa a);

e) repetir la etapa d) una o varias veces;

f) tratar térmicamente dicho apilamiento con el fin de transformar la solución sol-gel impregnando el apilamiento en la cerámica correspondiente.

El procedimiento de la invención permite superar cierto número de inconvenientes de los procedimientos de la técnica anterior, y especialmente los que se derivan del documento [2] anteriormente mencionado. En efecto, la etapa de impregnación mediante una solución sol-gel de la totalidad del apilamiento y no capa por capa, contribuye a simplificar considerablemente los procedimientos de la técnica anterior. Además, los autores han podido poner en evidencia una mejora considerable de las propiedades piezoeléctricas de los materiales obtenidos por el procedimiento de la invención.

Según la invención, el procedimiento comprende, en un primer tiempo, una etapa de depósito sobre un sustrato de una capa de una dispersión que comprende un polvo de un óxido cerámico y una solución sol-gel precursora de un óxido cerámico, siendo el polvo de óxido cerámico piezoeléctrico y/o siendo la solución sol-gel precursora de un óxido cerámico piezoeléctrico, efectuándose este depósito en forma de líquido.

Se precisa que, según una primera posibilidad, o bien el polvo de óxido cerámico es piezoeléctrico, o bien la solución sol-gel es precursora de un óxido cerámico piezoeléctrico o viceversa. Según una segunda posibilidad, a la vez el polvo de óxido cerámico es piezoeléctrico, y la solución sol-gel es precursora de un óxido cerámico piezoeléctrico. En este caso el polvo de óxido cerámico piezoeléctrico puede ser de composición idéntica a la composición de un óxido cerámico que resultará del tratamiento térmico de la solución sol-gel precursora.

Entre las técnicas de depósito en forma de líquido se puede contemplar:

- el recubrimiento por inmersión (conocido en la terminología inglesa como "dip-coating");

- el recubrimiento centrífugo (conocido en la terminología inglesa como "spin-coating");

- el recubrimiento laminar (conocido en la terminología inglesa como "laminar-flow-coating" o "meniscus coating");

- la proyección neumática (conocida en la terminología inglesa como "spray-coating");

- el recubrimiento de rasqueta (conocido en la terminología inglesa como "doctor blade coating").

Entre estas técnicas, la técnica más ventajosa es la técnica del recubrimiento por inmersión, que permite obtener excelentes resultados y que permite especialmente aplicar depósitos sobre sustratos de forma compleja.

El sustrato sobre el cual se deposita la capa de dispersión puede ser de diferentes tipos.

Ventajosamente, este sustrato no debe contaminar la capa depositada, por migraciones de iones por ejemplo, durante los tratamientos térmicos y debe permitir una buena adherencia de la capa. Ventajosamente, su temperatura de reblandecimiento debe ser superior a la temperatura de los tratamientos térmicos de las capas depositadas y su coeficiente de dilatación térmica debe ser compatible con el de dichas capas para limitar los efectos de constricción durante el recocido.

En particular, puede escogerse entre los sustratos de acero inoxidable, de acero que comprendan níquel, de silicio eventualmente metalizado, de aluminio, de alúmina, de titanio, de carbono, de vidrio, o de polímero.

Especialmente, cuando los sustratos son a base de metal, tales como los sustratos de acero, de aluminio o de titanio, puede ser ventajoso depositar sobre la cara del sustrato, (la que sirve de soporte al depósito de la capa de dispersión), una capa densa de un óxido escogido, por ejemplo, entre SiO_2 , Ta_2O_5 , ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , PZT, BST y combinaciones de éstas.

Esta capa asegurará el papel de una capa barrera e impedirá así la difusión en el momento del tratamiento térmico de los átomos contenidos en el sustrato hacia el apilamiento de capas. Esta capa que sirve de barrera puede obtenerse por depósito sobre el sustrato de una solución sol-gel precursora del óxido u óxidos cerámicos constitutivos de esta capa, pudiendo el depósito de una solución de este tipo hacerse según una de las técnicas de depósito en forma líquida mencionadas anteriormente.

La dispersión que se deposita en forma de capas sobre el sustrato se obtiene típicamente dispersando un polvo de óxido cerámico en una solución sol-gel precursora de un óxido cerámico, siendo el polvo de óxido cerámico piezoeléctrico y/o siendo la solución sol-gel precursora de un óxido cerámico piezoeléctrica, constituyendo así el polvo la fase de dispersión mientras que la solución sol-gel constituye el medio continuo de dispersión.

ES 2 314 699 T3

Ventajosamente, el polvo de óxido cerámico es piezoeléctrico, y la solución sol-gel es igualmente precursora de un óxido cerámico piezoeléctrica.

5 Cuando el polvo de óxido cerámico es un óxido cerámico piezoeléctrico, se escoge ventajosamente entre los polvos de zirconio titanio de plomo (llamado PZT), de titanio de bario y de estroncio (llamado BST), de titanato de plomo, de niobio y de cinc (llamado PZNT), de niobato de magnesio y de plomo (llamado PMN), de titanio de plomo (llamado PT), de niobato de potasio y de calcio, de titanio de bismuto y de potasio (llamado BKT), de titanio de bismuto y de estroncio (titulado SBT).

10 En cuanto a la solución sol-gel precursora de óxido cerámico piezoeléctrico, esta es ventajosamente precursora de cerámicas elegidas entre el zirconio-titanato de plomo (llamado PZT), el titanato de bario y de estroncio (BST), el titanato de plomo, de niobio y de cinc (llamado PZNT), el niobato de magnesio y de plomo (llamado PMN), el titanio de plomo (llamado PT), el niobato de potasio y de calcio, el titanio de bismuto y de potasio (llamado PKT), el titanio de bismuto y de estroncio (llamado SBT).

15 Cuando el polvo de óxido cerámico es piezoeléctrico, la solución sol-gel es precursora de un óxido cerámico piezoeléctrica, el óxido cerámico constitutivo del polvo puede ser de composición idéntica al óxido cerámico que resultará del tratamiento térmico de la solución sol-gel en la cual el polvo es aplicado en dispersión.

20 El polvo según la invención es un polvo que puede ser disponible comercialmente o también que puede ser preparado con anterioridad.

25 Así, el polvo de óxido cerámico puede ser preparado mediante las formas clásicas de preparación de polvo, entre las cuales se puede citar la preparación mediante pulvimetalurgia, la preparación por vía líquida, como es la técnica sol-gel.

30 Según la técnica sol-gel, los polvos son obtenidos de esta forma a partir de precursores moleculares metálicos añadidos a un medio que comprende un disolvente orgánico o acuoso. Estos precursores moleculares metálicos comprenden los elementos metálicos que están destinados a entrar en la composición del óxido cerámico constitutiva del polvo. Estos precursores pueden ser alcóxidos metálicos, sales metálicas. El medio que comprende un disolvente orgánico es generalmente un medio alcohólico, siendo la función de este medio solubilizar los precursores moleculares. El medio puede ser igualmente un medio acuoso.

35 Según esta técnica, pueden contemplarse dos vías:

- la vía polimérica; y
- la vía coloidal.

40 Según la vía polimérica, la solución obtenida por solubilización de los precursores moleculares dicho medio orgánico es a continuación hidrolizada mediante el añadido, generalmente, de una solución acuosa, ácida o básica, de forma que los precursores anteriormente mencionados se condensan y formen un gel, es decir una red tridimensional amorfa sólida que aprisione el medio orgánico. La etapa siguiente consiste en secar el gel para eliminar el disolvente intersticial, tras lo cual se recupera un gel seco (llamado xerogel) seguido de un eventual barrido de xerogel, si éste se encuentra en una forma distinta de polvo. Según la naturaleza del polvo que hay que obtener, puede ser necesario poner en práctica después del secado, unas etapas de tratamiento térmico, como por ejemplo una etapa de calcinación, con el fin de eliminar los restos de compuestos orgánicos que subsistirían así como una etapa de recocido, destinada a cristalizar el polvo en el sistema cristalino deseado.

50 Según la vía coloidal, la solución obtenida por solubilización o disolución de los precursores moleculares anteriormente mencionados es hidrolizada, para formar una dispersión de pequeñas partículas de óxidos. A continuación, se procede a una evaporación de disolvente y a una calcinación de las partículas de óxido obtenidas, al final de la cual se obtiene el polvo de óxido deseado.

55 Ventajosamente, el polvo es preparado a partir de la solución sol-gel en la cual el polvo es dispersado ulteriormente para constituir la dispersión.

60 Una variante que forma parte de la técnica sol-gel consiste en preparar los polvos de óxido cerámico mediante el calentamiento de precursores en suspensión o en solución en un medio acuoso a una temperatura y/o a una presión elevadas. Los precursores son generalmente compuestos inorgánicos metálicos, tales como sales metálicas, óxidos metálicos, compuestos organometálicos. Estos son puestos en contacto con un medio acuoso, generalmente en una autoclave, y sometidos a agitación, a una temperatura de trabajo superior a la temperatura de ebullición del agua. Esta temperatura se escoge de tal manera que permita una descomposición de los precursores anteriormente mencionados y la reacción de formación de partículas de óxidos cerámicos deseados. El calentamiento puede ser proseguido durante un periodo de tiempo que puede estar comprendido entre algunos minutos y una o varias horas, el cual la presión y la temperatura son mantenidas. Al final de este tiempo, el calentamiento es detenido y la temperatura y la presión son recuperadas hasta respectivamente la temperatura ambiente y a la presión atmosférica. A continuación, el producto, que

ES 2 314 699 T3

se presenta en forma de polvo de óxido, es recuperado, por ejemplo por filtración. Esta vía es calificada generalmente de vía hidrotérmica.

5 Los polvos utilizados en el cuadro de esta invención presentan ventajosamente un diámetro medio de partícula que va de 10 nm a 100 μm . Antes de la incorporación de la solución sol-gel mencionada más arriba, estos polvos pueden ser sometidos a una etapa de barrido, por ejemplo por abrasión, para obtener granos más finos.

10 La solución precursora de óxido cerámico, en la cual es dispersada el polvo, se obtiene, como su nombre indica, mediante la técnica sol-gel, más exactamente, mediante la solubilización o disolución en un medio orgánico de uno o varios precursores moleculares tales como los definidos con anterioridad.

15 Según la invención, el polvo puede ser incorporado en la solución sol-gel en un margen que puede situarse en hasta un 80% en peso del peso total de la dispersión, con preferencia un margen que vaya del 10 al 60% en peso. Este margen que hay que incorporar puede escogerse fácilmente por la persona experta en la materia en función del espesor de capa deseado.

La dispersión preparada es a continuación depositada en forma de capa por vía líquida (de acuerdo con lo expuesto anteriormente) sobre un sustrato tal como el definido anteriormente.

20 La elección de la velocidad de depósito se lleva a cabo en función del espesor de la capa deseado. Generalmente, el espesor de cada capa depositada va de 0,05 a 15 μm .

25 En el caso de la técnica de recuperación por inmersión, el sustrato que hay que recubrir es sumergido en la dispersión preparada anteriormente y después retirado a una velocidad predeterminada. La velocidad de retirada se sitúa, generalmente, entre 1 cm/min y 30 cm/min. Las técnicas de depósito por vía líquida como el recubrimiento centrífugo, el recubrimiento laminar y la recuperación por inmersión presenta la ventaja de permitir un control preciso del espesor de las capas depositadas.

30 Esta etapa de depósito se repite una o varias veces para obtener un apilamiento de al menos dos capas y que puede llegar, por ejemplo, a 50 capas. El número de repetición de esta etapa será fijada por la persona experta en la materia en función del espesor del apilamiento deseado, pudiendo ser el espesor del apilamiento superior a 1 μm .

35 El procedimiento de la invención comprende igualmente una etapa de ceramización por tratamiento térmico de dichas capas, es decir una etapa de tratamiento térmico de la dispersión anteriormente mencionada, con el fin de transformar la solución sol-gel en la cerámica correspondiente.

Según una primera alternativa, el tratamiento térmico puede ser puesto en práctica capa por capa. En este caso, el tratamiento térmico comprende generalmente de manera sucesiva:

- 40 - una etapa de secado de la capa a una temperatura apropiada para obtener una gelificación de ésta;
- una etapa de calcinación a una temperatura apropiada para obtener una eliminación de los productos orgánicos comprendidos en la capa;
- 45 - una etapa de recocido a una temperatura apropiada para obtener una cristalización en óxido cerámico de la capa.

Este tratamiento térmico se reitera en cada capa depositada, es decir tantas veces como capas depositadas haya.

50 Según la invención, se puede prever igualmente finalizar este tratamiento térmico por una etapa de recocido del conjunto del apilamiento.

Según una segunda alternativa, el tratamiento térmico puede desarrollarse de la manera siguiente:

- 55 - una etapa de secado de cada capa depositada;
- una etapa de calcinación de cada capa depositada;
- una etapa de recocido de todas las n capas depositadas, oscilando n de 2 hasta el número total de capas depositadas.
- 60

Cualquiera que sea la alternativa contemplada, el secado se desarrolla generalmente a una temperatura inferior a 100°C. El secado permite una aproximación de los precursores comprendidos en la solución sol-gel y una condensación de éstos para formar un gel. En el momento de esta condensación, determinados productos orgánicos son liberados, como por ejemplo alcoholes, carbonatos. La etapa de calcinación destinada a la eliminación de productos orgánicos y/o inorgánicos, resultantes de la condensación de los precursores moleculares, es generalmente puesta en práctica a temperaturas superiores a 300°C, por ejemplo a una temperatura de 340 a 380°C para productos orgánicos tales como los alcoholes y a una temperatura que oscila entre 380 y 400°C para eliminar los carbonatos en caso necesario.

ES 2 314 699 T3

Por último, la etapa de recocido, se lleva generalmente a cabo a una temperatura superior a 550°C para cristalizar las capas.

Una vez realizado el apilamiento, el procedimiento según la invención prevé una etapa de impregnación del apilamiento completo mediante una solución sol-gel precursora de un óxido cerámico (exenta de polvo), idéntica o diferente a la utilizada en la primera etapa, siendo esta etapa de impregnación repetida una o varias veces. Esta solución precursora es de la misma naturaleza o de naturaleza diferente de la utilizada como medio continuo de dispersión en la etapa de depósito anteriormente mencionada.

Esta etapa de impregnación es reiterada una o varias veces. La persona experta en la materia determinará el número de etapas de impregnación que hay que poner en práctica, para obtener un estado de superficie lo menos rugoso posible. Por ejemplo, podrá fijar el número de etapas de impregnación, para obtener, al final de estas impregnaciones una rugosidad del estado de la superficie del apilamiento dividida por diez en relación con el apilamiento no impregnado, efectuándose la medida de la rugosidad por medio de un profilómetro. Estas etapas de impregnación se llevan a cabo de forma líquida, según las técnicas anteriormente mencionadas, con preferencia la técnica de recuperación por inmersión.

El apilamiento así impregnado es a continuación tratado térmicamente, para transformar la solución sol-gel precursora impregnando el apilamiento en el óxido térmico correspondiente.

Según una primera alternativa, el tratamiento térmico puede intervenir al final de cada etapa de impregnación. En este caso, comprende generalmente una etapa de secado, generalmente, a una temperatura inferior a 100°C, seguida de una etapa de calcinación destinada a eliminar los productos orgánicos y eventualmente los carbonatos obtenidos de la transformación de la solución en gel, desarrollándose esta etapa generalmente a una temperatura superior a 300°C y por fin una etapa de recocido destinada a cristalizar el óxido cerámico, desarrollándose esta etapa a una temperatura superior a 500°C.

Según una segunda alternativa, el tratamiento térmico puede comprender sucesivamente:

- una etapa de secado en cada impregnación;
- una etapa de calcinación en cada impregnación;
- una etapa de recocido de todas las m impregnaciones, oscilando m de 2 hasta el número total de impregnaciones.

Un material cerámico que presenta propiedades piezoeléctricas particularmente interesantes puede ser el titanato de bario y de estroncio (llamado BST), el titanato de plomo, de niobio y de cinc (llamado PZNT), el niobato de magnesio y de plomo (llamado PMN), el titanato de plomo (llamado PT), el niobato de potasio y de calcio, el titanato de bismuto y de potasio (llamado BKT), el titanato de bismuto y de estroncio (llamado SBT) y el zirconio-titanato de plomo (PZT), en particular el PZT que responde a la fórmula $PbZr_xTi_{(1-x)}O_3$ con $0,45 \leq x \leq 0,7$.

El procedimiento de la invención se aplica por tanto con toda naturalidad a la concepción de recubrimientos piezoeléctricos en PZT.

Según un modo de realización particularmente ventajoso, la solución sol-gel que sirve de medio de dispersión para el polvo será utilizada como solución sol-gel para la etapa de impregnación y eventualmente como solución sol-gel para la preparación del polvo.

Ventajosamente, la solución sol-gel que sirve de medio de dispersión para el polvo y eventualmente de solución sol-gel para la etapa de impregnación y eventualmente de solución sol-gel para la preparación del polvo puede ser obtenida según un procedimiento que comprende sucesivamente las etapas siguientes:

- preparar, en un medio orgánico que comprende un disolvente diol, una solución sol-gel precursora de una cerámica PZT;
- dejar en reposo la solución sol-gel preparada anteriormente durante un tiempo suficiente necesario para la obtención de una solución sol-gel que presente una viscosidad sustancialmente constante en función del tiempo;
- diluir la solución sol-gel así obtenida en una tasa determinada de dilución con el mismo disolvente diol que el utilizado en la primera etapa o un disolvente diferente mezclable con el disolvente diol utilizado en el marco de la primera etapa.

Este procedimiento tiene la ventaja de presentar una etapa de estabilización de la solución sol-gel (correspondiente a la etapa de puesta en reposo). Esta estabilización de la solución sol-gel es debida especialmente al hecho de colocar la solución sol-gel preparada en el momento de la primera etapa a temperatura ambiente sin agitación durante un periodo de tiempo adecuado para obtener una estabilización de la viscosidad de dicha solución. Esta etapa corresponde a una maduración de dicha solución. Durante esta fase de maduración, los precursores moleculares metálicos solubilizados (es decir los precursores a base de plomo de titanio y de zirconio) condensan y se polimerizan hasta un estado de

ES 2 314 699 T3

equilibrio. Esta polimerización se traduce en un aumento de la viscosidad de la solución sol-gel, hasta alcanzar una solución constante en función del tiempo, cuando se alcanza el estado de equilibrio. Esta fase de maduración es seguida, según la invención, de una dilución, que tiene por efecto ajustar definitivamente en un valor de viscosidad la solución sol-gel resultante garantizando así una reproducibilidad de los depósitos de capas, a partir de soluciones sol-gel realizadas en las mismas condiciones operativas así como una repetibilidad de los depósitos de capas, debido a la estabilidad de la solución sol-gel obtenida por el procedimiento.

Según este procedimiento, en un primer momento, se prepara una solución sol-gel precursora de cerámica PZT mediante la puesta en contacto de uno o varios precursores de plomo, de titanio, y de zirconio en un medio orgánico que comprende un disolvente diol. Por ejemplo, un modo particular de realización de una solución sol-gel de este tipo consiste en preparar una solución sol-gel a base de plomo en un disolvente diol, por disolución de un precursor molecular a base de plomo en este disolvente diol, al cual se añade una solución sol-gel mixta a base de titanio y de zirconio, pudiendo dicha solución sol-gel mixta ser preparada por disolución de un precursor molecular a base de zirconio y de un precursor molecular a base de titanio en el mismo diol o en un disolvente compatible con dicho diol, a saber un disolvente mezclable con dicho diol, como es el caso de los alcoholes alifáticos tales como el propanol. Hay que precisar que la solución sol-gel a base de plomo presenta inicialmente, de modo preferente, un exceso de un 10% con relación a la estequiometría. La mezcla de dichas soluciones sol-gel puede ser luego llevada a reflujo, sometida a agitación, a una temperatura cercana a la temperatura de ebullición de la mezcla reactiva. El reflujo permite asegurar, ventajosamente, una homogeneización de las soluciones sol-gel mezcladas entre ellas. Preferentemente, el disolvente diol utilizado para la preparación de la solución sol-gel a base de precursores moleculares metálicos es un alquilenglicol con un número de átomos de carbono que van de 2 a 5. Este tipo de disolvente contribuye a facilitar la solubilización de los precursores metálicos, especialmente al jugar un papel de quelatante al venir a completar la esfera de coordinación del plomo y eventualmente del titanio y del zirconio.

Según un modo concreto de realización de la invención, el disolvente diol utilizado es el etilenglicol.

Según la invención, los precursores a base de plomo, de titanio y de zirconio pueden ser de diversos tipos, pero se prefieren unos precursores, que estén disponibles en el comercio y sean baratos.

A título de ejemplo, se puede utilizar como precursor de plomo unas sales orgánicas de plomo como por ejemplo acetatos, unas sales minerales de plomo como por ejemplo cloruros o incluso unos compuestos órgano metálicos del plomo como unos alcoholatos que incluyen una pluralidad de átomos de carbono que van de 1 a 4. Preferentemente, el precursor de plomo utilizado es una sal orgánica tratada como por ejemplo el acetato de plomo trihidratado. El precursor presenta la ventaja de ser estable, muy corriente y barato. Sin embargo, en el momento de la utilización de un precursor hidratado de este tipo, es preferible proceder a una deshidratación de este último. En efecto, la presencia de agua en el momento de la mezcla de las soluciones sol-gel entre ellas determinaría una hidrólisis prematura de los precursores metálicos seguida de polimerización. Resultaría de esta etapa de mezcla no ya una solución sol-gel mixta a base de plomo, titanio y zirconio, sino un producto de mezcla resultante en forma de gel y, por consiguiente, una dificultad de sedimentar el gel así producido en forma de películas.

Por ejemplo, la deshidratación del acetato de plomo hidratado puede efectuarse por destilación de este último en el disolvente diol utilizado para efectuar la mezcla de las soluciones sol-gel.

Preferentemente, los precursores de titanio son unos alcóxidos, como por ejemplo el isopropóxido de titanio. Así mismo, los precursores de zirconio son preferentemente unos alcóxidos, como por ejemplo el n-propóxido de zirconio.

Debe destacarse que al final de esta primera etapa, se puede obtener una solución sol-gel cuya concentración es superior al 20% en equivalente másico PZT, preferentemente es de entre aproximadamente un 20 a aproximadamente un 40% en equivalente másico PZT, como por ejemplo del orden del 26%.

Hay que precisar que las concentraciones son expresadas, en equivalente másico PZT, es decir en porcentaje másico de cerámica que será obtenida después del tratamiento térmico con relación a la masa total de la solución sol-gel.

A continuación, la solución sol-gel obtenida al final de la primera etapa de la invención, experimenta una etapa de maduración. Este periodo consiste en colocar en reposo, como hemos expuesto anteriormente, la solución sol-gel, hasta la obtención de una solución sol-gel que presente una viscosidad constante en función del tiempo.

Preferentemente, la solución sol-gel obtenida en el curso de la primera etapa es colocada, a temperatura ambiente, sin agitación, durante un periodo de 1 día a 5 semanas.

Una vez observada la estabilización de la viscosidad de la solución sol-gel, dicha solución sol-gel es inducida a experimentar una solución que permite acceder a unas concentraciones inferiores de la solución sol-gel anteriormente preparada, lo que facilita especialmente la utilización ulterior de esta solución sol-gel. Así, partiendo de una solución sol-gel que tiene una concentración superior al 20% en equivalente másico PZT, se puede diluir así dicha solución sol-gel, para obtener por ejemplo, una solución sol-gel que tenga una concentración del 1 al 20% en equivalente másico PZT. Por ejemplo, partiendo de un sol concentrado al 26%, resultando dicha solución sol-gel de la segunda etapa del procedimiento, se puede diluir la solución sol-gel para obtener una solución sol-gel al 20% en equivalente

ES 2 314 699 T3

másico PZT. Esta dilución, a una tasa determinada, permite por un lado ajustar la viscosidad con un valor dado y por otro utilizar esta solución sol-gel para efectuar especialmente depósitos de dicha solución sol-gel en forma de capas.

5 Según la invención, el disolvente de dilución debe ser compatible con el disolvente de preparación de la solución sol-gel concentrada. Puede ser idéntico al disolvente de preparación de dicha solución sol-gel o puede ser diferente y escogido, preferentemente, entre los monoalcoholes alifáticos.

10 El polvo de PZT es preparado, ventajosamente, a partir de una solución sol-gel cuya preparación se expone seguidamente. Para obtener un polvo a partir de una solución sol-gel de este tipo, las etapas son las mismas que las expuestas anteriormente, a saber:

- una etapa de gelificación por hidrólisis de la solución sol-gel;

15 - una etapa de secado al final de la cual se obtiene un xerogel;

- una etapa de tratamiento térmico para obtener una cristalización del xerogel.

20 La dispersión preparada es a continuación, de acuerdo con la invención, depositada en forma de capas sobre un sustrato.

Este depósito se efectúa de forma líquida, por ejemplo mediante recubrimiento centrífugo, recubrimiento laminar, recubrimiento por inmersión, de rasqueta, preferentemente mediante recuperación por inmersión. Esta operación de depósito se repite una o varias veces para obtener un apilamiento de capas que presenten el espesor deseado.

25 Según la invención, las capas depositadas son inducidas a experimentar un tratamiento térmico, para obtener un apilamiento de capas PZT cristalizadas en el sistema peróxido. Este tratamiento térmico puede ser llevado a cabo de diversas maneras. Según una primera alternativa, el tratamiento térmico comprende:

30 - una etapa de secado de la capa a una temperatura apropiada para obtener una gelificación de ésta, siendo esta temperatura generalmente inferior a 100°C;

- una etapa de calcinación a una temperatura apropiada para obtener una eliminación de los productos orgánicos comprendidos en la capa;

35 - una etapa de recocido a una temperatura apropiada para obtener una cristalización en óxido cerámico de la capa.

Este tratamiento térmico se reitera en cada capa depositada, es decir tantas veces como capas depositadas haya.

40 Se puede prever igualmente la terminación de este tratamiento térmico mediante una etapa de recocido del conjunto del apilamiento.

Según una segunda alternativa, la etapa de ceramización puede desarrollarse de la manera siguiente:

45 - una etapa de secado de cada capa depositada;

- una etapa de calcinación de cada capa depositada;

50 - una etapa de recocido de todas las n capas depositadas, consistiendo n de 2 hasta el número total de capas depositadas.

Cualquiera que sea la alternativa contemplada, el secado está destinado a asegurar una gelificación de dichas capas depositadas. Más exactamente, esta etapa está destinada a asegurar la evaporación de una parte del disolvente diol y del disolvente de dilución utilizado en la preparación de la solución sol-gel que sirve de medio de dispersión continuo. La temperatura y la duración eficaces para asegurar el secado pueden ser fácilmente determinadas por la persona experta en la materia con la ayuda de, por ejemplo, la espectrofotometría IR.

60 Una vez gelificadas, las capas son sometidas a un tratamiento de calcinación efectuado a una temperatura y con una duración apropiadas para eliminar los productos orgánicos resultantes de las reacciones de condensación en el momento de la formación del gel. La temperatura de calcinación se escoge para que permita la eliminación de los compuestos orgánicos de la capa depositada y en particular los disolventes de preparación y de dilución de la solución sol-gel y los compuestos orgánicos generados por la reacción de los precursores moleculares entre ellos. Una temperatura apropiada es una temperatura por la cual se obtienen unas capas que presentan un espectro infrarrojo que no presenta ninguna banda de absorción de especies carbonadas.

65 Según este modo de realización particular de la invención, la etapa de calcinación puede efectuarse a una temperatura comprendida entre 300 y 390°C, para un periodo de tiempo que oscila entre 1 y aproximadamente 30 minutos.

Por último, las capas una vez calcinadas son inducidas a experimentar una etapa de recocido. Esta etapa tiene por objeto permitir la obtención de capas cristalizadas PZT según el sistema cristalino perovskita. La temperatura y el tiempo de recocido son escogidos para que se obtenga esta cristalización, claramente verificable mediante análisis estructural, como por ejemplo el análisis por difracción de rayos X. Preferentemente, el recocido se efectúa a una temperatura que oscila entre aproximadamente 600 y aproximadamente 800°C durante un periodo de tiempo comprendido entre aproximadamente 1 minuto y aproximadamente 4 horas.

El recocido puede ser puesto en práctica con la ayuda de diferentes técnicas. Por ejemplo el recocido puede ser realizado en un horno clásico o también mediante el modo de calefacción rápida, conocido bajo la denominación de “recocido térmico rápido” (correspondiente a la terminología inglesa “Rapid Thermal Annealing” (RTA)).

Una vez cristalizado, el apilamiento de capas PZT es inducido a experimentar diversas etapas de impregnación mediante una solución sol-gel preparada ventajosamente de la misma manera que la utilizada para constituir el medio de dispersión continuo. Estas etapas de impregnación se efectúan mediante técnicas de depósito en forma líquidas tales como las anteriormente mencionadas, siendo la técnica de recubrimiento por inmersión la más ventajosa.

A continuación, el apilamiento así impregnado es inducido a experimentar un tratamiento térmico destinado a permitir a una ceramización de la solución sol-gel impregnando el apilamiento, siendo este tratamiento térmico similar al expuesto más arriba en términos generales. Ventajosamente las etapas de impregnación se efectúan mediante recubrimiento por inmersión.

Así, gracias al procedimiento de la invención aplicado al PZT, y poniendo en práctica una solución sol-gel estable se pueden obtener materiales piezoeléctricos que presentan excelentes propiedades tales como una constante piezoeléctrica del orden de 600 pC.N⁻¹.

La invención se describirá ahora con relación a un ejemplo concreto de puesta en práctica de la invención, ofrecida a título ilustrativo y no limitativo.

30 **Exposición detallada de modos de realización concretos**

Ejemplo 1

Este ejemplo ilustra la preparación de un material piezoeléctrico en PZT según el procedimiento de la invención.

En este ejemplo son preparados sucesivamente:

- una solución sol-gel estable precursora de una cerámica de composición nominal $Pb_1Zr_{0,52}Ti_{0,48}O_3$
- un polvo de cerámica de composición nominal $Pb_1Zr_{0,52}Ti_{0,48}O_3$;
- una dispersión que comprende un polvo de cerámica tal como la definida anteriormente y una solución sol-gel estable como la definida anteriormente.

45 1) *Preparación de una solución sol-gel estable precursora de un óxido cerámico PZT de composición nominal ($Pb_1Zr_{0,52}Ti_{0,48}O_3$)*

En esta parte, se ilustra la preparación de una solución precursora de cerámica PZT de fórmula $(Pb_1Zr_{0,52}Ti_{0,48}O_3)$ a partir de un precursor a base de plomo, el acetato de plomo, y a partir de un acetato de titanio y de zirconio, en forma de alcóxidos.

Los alcóxidos de zirconio y de titanio utilizados son el n-propóxido de zirconio comercial de una concentración de un 70% en peso en el propanol y el isopropóxido de titanio. El acetato de plomo se presenta en forma de trihidrato.

La viscosidad es controlada con la ayuda de un viscosímetro de tubo capilar o con un cilindro giratorio para una temperatura del orden de 20°C.

Según este modo particular de realización, la preparación de una solución sol-gel comporta una fase preliminar de preparación de una solución sol-gel deshidratada a base de plomo.

60 a) *Preparación de una solución sol-gel deshidratada a base de plomo*

Dentro de un globo coronado por un montaje de destilación se pesan 751,07 g (1,98 mol) de acetato de plomo trihidratado y 330 g (5,32 mol) de etilenglicol. Se homogeneiza la mezcla a aproximadamente 70°C para permitir una solución del acetato de plomo. La temperatura de la solución homogénea obtenida se utiliza entonces para deshidratar el precursor a base de plomo por destilación. Se recogen 120 g de destilado y la concentración en plomo de la solución sol-gel es del orden de 2,06 mol/kg.

ES 2 314 699 T3

b) Preparación de la solución sol-gel estable precursora de una cerámica de fórmula $Pb_1Zr_{0,52}Ti_{0,48}O_3$

Con un barrido de argón, en 264 g (330 ml) de n-propanol, se adiciona con agitación 225,13 g (0,792 mol) de isopropóxido de titanio y se añaden 401,52 g (0,858 mol) de n-propóxido de zirconio al 70% en n-propanol y luego 458,7 g (412,5 ml) de etilenglicol. Se deja con agitación 20 minutos a temperatura ambiente.

En un matraz de tres bocas, se pesan 1.815 mol de solución sol-gel de precursor de plomo previamente preparado para que tenga un exceso de un 10% para paliar la pérdida de óxido de plomo (PbO) en el momento del tratamiento térmico de las películas. Bajo una corriente de argón, se adiciona rápidamente la solución sol-gel a base de Ti/Zr bajo fuerte agitación (600 t/min). Al final de la adición, se sitúa un refrigerante coronado por un protector desecante y se detiene el barrido de argón. Se calienta en el reflujo durante 2 horas (101°C). En el curso de la ascensión de la temperatura, se disminuye la agitación a 250 vueltas/min. Se obtiene después del reflujo una solución sol-gel mixta concentrada que tiene una concentración del orden del 26% en equivalente másico PZT. La solución sol-gel mixta es conservada a temperatura ambiente sin agitación, hasta la obtención de una viscosidad constante en función del tiempo. En este ejemplo de realización, la solución sol-gel mixta es mantenida una semana a temperatura ambiente sin agitación. Seguidamente, la solución sol-gel mixta concentrada es diluida al 20% en equivalente másico PZT, es decir con una concentración de 0,75 M, mediante adición de etilenglicol.

La solución sol-gel obtenida después de la dilución presenta una viscosidad inicial de $3,34 \cdot 10^{-2}$ Pa.s (medida a 20°C). Una nueva medición de viscosidad de esta misma solución sol-gel ha sido efectuada después de 12 meses de envejecimiento. Ha sido medida una viscosidad de $3,325 \cdot 10^{-2}$ Pa.s (medida efectuada en las mismas condiciones que inicialmente), es decir una evolución totalmente despreciable y no significativa. Se puede por consiguiente concluir en la ausencia de modificación química de la solución durante este lapso de tiempo y en consecuencia en una perfecta estabilidad en el tiempo de esta solución.

2) Preparación de un polvo de zirconio-titanato de plomo (PZT)

Se mezcla, con agitación, 60 g de solución sol-gel preparada en el punto 1) $Pb_1Zr_{0,52}Ti_{0,48}O_{3+\epsilon}$ con 20 g de una solución básica de amoníaco con un pH = 10. la mezcla se coloca en la estufa (80°C) durante 30 minutos. Se obtiene un gel que se calienta a continuación a 20°C durante 6 horas. Al final de este calentamiento, se obtiene un sólido amarillo que se tritura una primera vez en el mortero y que se calcina a 700°C en el horno durante 4 horas.

3) Preparación de la dispersión

El polvo previamente preparado es previamente triturado en el mortero antes de ser mezclado en la solución sol-gel PZT preparada en el punto 1). Las proporciones son de 50:50 en masa. La dispersión obtenida es tratada en ultrasonidos mediante agitación durante 20 minutos para reducir el tamaño de los granos y homogeneizar la dispersión. El conjunto es a continuación sometido a agitación durante al menos un día.

3) Depósito de la dispersión

Se utiliza un sustrato suave en inox ($6 \times 3 \text{ cm}^2$) de $200 \mu\text{m}$ de espesor. Este es previamente limpiado con jabón y aclarado con agua y etanol.

El sustrato es situado en forma de placa sobre un soporte con el fin de proteger una cara.

El depósito se realiza mediante la técnica de recubrimiento por inmersión (dip-coating según la terminología inglesa). El sustrato es sumergido durante 1 minuto y después retirado a una velocidad de $10 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$. Después de haber sido liberado de su soporte, la película es a continuación situada sobre una placa caliente a 50°C durante 5 minutos y a continuación a 360°C durante 5 minutos. La solución es mantenida con agitación entre cada depósito. La agitación es detenida en el momento del recubrimiento por inmersión. Un tratamiento con 600°C durante 10 minutos, con un horno, se efectúa después del depósito de 5 capas sucesivas. El apilamiento final, constituido por 10 capas es tratado a 700°C durante 4 horas en el horno.

4) Impregnación del apilamiento

Para impregnar el apilamiento, se utiliza la solución sol-gel, cuya preparación se ha expuesto en el punto 1). Se deja el sustrato sumergido en la solución durante aproximadamente 1 minuto. La impregnación se lleva a cabo mediante recubrimiento por inmersión a la velocidad de 5 a $10 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$. Después de cada impregnación se calienta a 50°C durante 5 minutos, a 360°C durante 5 minutos y a 388°C durante 10 minutos. El tratamiento térmico tiene lugar sobre la placa caliente para los recubrimientos llevados a cabo sobre una sola cara. Al cabo de 4 impregnaciones, se lleva a cabo un tratamiento a 600°C durante 4 minutos (sobre la placa caliente y en el horno). La operación se repite hasta la obtención de la saturación aparente de la película. Se considera que las impregnaciones están terminadas cuando la rugosidad de la película medida en el perfilómetro y dividida por 10. En este ejemplo, se llevan a cabo 17

ES 2 314 699 T3

impregnaciones. El apilamiento es finalmente recocido a 700°C durante 4 horas. El espesor total de la película es de 35 μm .

5) Medición de ϵ_r y d_{33}

Con el fin de medir ϵ_r y d_{33} , la película obtenida es metalizada con aluminio mediante pulverización catódica o evaporación, el espesor depositado es de 400 nm.

La medición de la permeabilidad relativa se lleva a cabo con un dielectrómetro HP4284, a 0 V, 10 kHz y 30 mV.

La constante de carga se mide después de la polarización de la película en un baño de aceite a 90°C bajo un campo eléctrico de 6 - 9 kV/mm.

Los resultados son reagrupados en la tabla siguiente:

$$\epsilon_r = 81$$

$$d_{33} = 600 \text{ pC.N}^{-1}$$

Ejemplo comparativo

El polvo es preparado como en el ejemplo 1.

1) Preparación de la dispersión

El polvo es previamente machacado en el mortero antes de ser mezclado con la solución precursora de PZT tal y como se preparó en el ejemplo 1. Las proporciones son de 50:50 en masa. La dispersión es tratada mediante ultrasonidos con agitación durante 20 minutos para reducir el tamaño de los granos y homogeneizar la solución. El conjunto es a continuación sometido a agitación durante al menos un día.

2) Formación del material piezoeléctrico

Se utiliza un sustrato suave en inox (6 x 3 cm²) de 200 μm de espesor. Previamente es limpiado con jabón y aclarado con agua y etanol.

El sustrato es situado en forma de placa sobre un soporte con el fin de proteger una cara.

El depósito de una capa de dispersión se lleva a cabo mediante la técnica de recubrimiento por inmersión (dip-coating según la terminología inglesa). Para hacer esto, el sustrato es sumergido durante 1 minuto en la dispersión previamente preparada y después retirado a una velocidad de 10 cm.min⁻¹. El sustrato revestido con la capa es a continuación situado sobre una placa caliente a 50°C durante 5 minutos y a continuación a 360°C durante 5 minutos. La capa así tratada es luego impregnada, mediante recubrimiento por inmersión, mediante una solución sol-gel, cuya preparación se expuso en el punto 1). Para hacer esto, la capa es sumergida en la solución durante aproximadamente 1 minuto y a continuación retirada a una velocidad que oscila entre 5 y 10 cm.min⁻¹. La operación de impregnación es reiterada dos veces. Después de cada impregnación, se calienta la muestra a 50°C durante 5 minutos, a 360°C durante 5 minutos. Al cabo de tres impregnaciones se calienta a 388°C durante 5 minutos y a 600°C durante 10 minutos.

El ciclo de depósito de capa - impregnaciones se repite 4 veces.

El apilamiento final constituido por 5 capas es finalmente recocido a 700°C durante 4 horas.

Paralelamente, se ha efectuado otro ensayo con el fin de obtener un apilamiento de dos capas, siendo impregnada cada capa 4 veces.

3) Medición de ϵ_r y d_{33}

Con el fin de medir ϵ_r y d_{33} , la película obtenida es metalizada con aluminio mediante pulverización catódica o evaporación, el espesor depositado es de 4000 Å.

La medición de la permeabilidad relativa se lleva a cabo con un dielectrómetro HP4284, a 0 V, 10 kHz y 30 mV.

La constante de carga se mide después de la polarización de la película en un baño de aceite a 90°C bajo un campo eléctrico de 6 - 9 kV/mm.

ES 2 314 699 T3

Los resultados son reagrupados en la tabla siguiente:

- para un apilamiento de 5 capas con 3 impregnaciones por capa:

5 $\epsilon_r = 141$

$$d_{33} = 25 \text{ pC.N}^{-1}$$

10 - para un apilamiento de 2 capas con 4 impregnaciones por capa:

$$\epsilon_r = 206$$

15 $d_{33} = 5 \text{ pC.N}^{-1}$

Se observa así que, cuando la impregnación se efectúa capa por capa las propiedades piezoeléctricas son mucho peores que las obtenidas, cuando la impregnación se efectúa sobre el apilamiento completo, tal como se demuestra en el ejemplo 1.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 314 699 T3

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento de preparación de un material a base de óxido u óxidos cerámicos piezoeléctricos que comprende sucesivamente las etapas siguientes:

a) depositar, en forma líquida, sobre al menos una cara de un sustrato, una capa de una dispersión que comprende un polvo de óxido cerámico y una solución sol-gel precursora de un óxido cerámico, siendo el polvo de óxido cerámico piezoeléctrico y/o siendo la solución sol-gel precursora de un óxido cerámico piezoeléctrico;

10 b) repetir a), una o varias veces, para obtener un apilamiento de al menos dos capas;

c) tratar térmicamente dichas capas con el fin de transformarlas en la o las cerámicas correspondientes;

15 d) impregnar por recubrimiento por inmersión el apilamiento obtenido en c) mediante una solución sol-gel idéntica o diferente a la utilizada en la etapa a);

e) repetir la etapa d) uno o varias veces;

20 f) tratar térmicamente dicho apilamiento, con el fin de transformar la solución sol-gel impregnando el apilamiento en la cerámica correspondiente.

25 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual el sustrato es un material escogido entre el acero inoxidable, el acero que comprende níquel, el silicio eventualmente con platino, el aluminio, la alúmina, el titanio o el carbono.

3. procedimiento según las reivindicaciones 1 o 2, que comprende, además, antes de la etapa a), el depósito de una capa barrera sobre la o las caras del sustrato, siendo esta capa un material escogido entre SiO_2 , Ta_2O_5 , ZrO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 , PZT, BST y combinaciones de éstos.

30 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el polvo de óxido cerámico está presente en la dispersión dentro de un margen que puede alcanzar hasta un 80% en peso del peso total de la dispersión.

35 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el polvo de óxido cerámico está presente en la dispersión dentro de un margen que oscila entre el 10 y el 60% en peso del peso total de la dispersión.

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el polvo de óxido cerámico presenta un diámetro medio de las partículas que va de 10 nm a 100 μm .

40 7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el depósito de la etapa a) se hace por recubrimiento por inmersión.

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el tratamiento térmico puesto en práctica en c) comprende sucesivamente las etapas siguientes:

45 - una etapa de secado de cada capa depositada a una temperatura apropiada para obtener una gelificación de ésta;

- una etapa de calcinación de cada capa depositada a una temperatura apropiada para obtener una eliminación de los productos orgánicos comprendidos en la capa;

50 - una etapa de recocido de cada capa depositada a una temperatura apropiada para obtener una cristalización en óxido cerámico de la capa.

55 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el tratamiento térmico puesto en práctica en c) comprende sucesivamente las etapas siguientes:

- una etapa de secado de cada capa depositada a una temperatura apropiada para obtener una gelificación de ésta;

60 - una etapa de calcinación de cada capa depositada a una temperatura apropiada para obtener una eliminación de los productos orgánicos obtenidos en cada capa;

- una etapa de recocido de todas las n capas depositadas, oscilando n de 2 hasta un número total de capas depositadas, siendo dicho recocido llevado a cabo a una temperatura apropiada para obtener una cristalización de óxido cerámico de las capas.

65 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el material de óxido u óxidos cerámicos piezoeléctricos es un material escogido entre el zirconio-titanato de plomo (llamado PZT), el titanato de bario de estroncio (llamado BST), el titanato de plomo, de niobio y de cinc (llamado PZNT9, el niobato de magnesio y

ES 2 314 699 T3

de plomo (llamado PMN), el titanato de plomo (llamado PT), el niobato de potasio y de calcio, el titanato de bismuto y de potasio (llamado BKT), el titanato de bismuto y de estroncio (llamado SBT).

5 11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que el material en óxido cerámico piezoeléctrico es el zirconio-titanato de plomo (PZT).

12. Procedimiento según la reivindicación 10 en el que la solución sol-gel precursora de PZT comprendida en la dispersión de la etapa a) es idéntica a la utilizada para la impregnación de la etapa c).

10 13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que la solución sol-gel precursora de PZT de la dispersión utilizada en la etapa a) y que sirve para la impregnación de la etapa c) sale de un procedimiento que comprende sucesivamente las etapas siguientes:

15 - preparar, en un medio orgánico que comprende un disolvente diol, una solución sol-gel precursora de una cerámica PZT;

- dejar en reposo la solución preparada anteriormente durante un tiempo suficiente necesario para la obtención de una solución que presenta una viscosidad sustancialmente constante en función del tiempo;

20 - diluir la solución así obtenida en una tasa predeterminada de disolución con el mismo disolvente diol que el utilizado en la primera etapa o con un disolvente diferente mezclable con el disolvente diol utilizado en la etapa de preparación.

25

30

35

40

45

50

55

60

65