

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 398**

51 Int. Cl.:  
**C04B 35/624** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06709450 .8**  
96 Fecha de presentación: **27.01.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1846344**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **24.10.2007**

54 Título: **Procedimiento de preparación de óxidos cerámicos a base de plomo, titanio, zirconio y lantánido y lantánido(s)**

30 Prioridad:  
**27.01.2005 FR 0550234**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**21.09.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**21.09.2012**

73 Titular/es:  
**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET  
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES  
BÂTIMENT "LE PONANT D" 25, RUE LEBLANC  
75015 PARIS, FR**

72 Inventor/es:  
**BELLEVILLE, Philippe;  
BOY, Philippe y  
MONTUILLIOUT, Yves**

74 Agente/Representante:  
**Pérez Barquín, Eliana**

ES 2 387 398 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 óxidos cerámicos a base de plomo, titanio, zirconio y lantánido y lantánido(s)

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de una solución sol-gel estable precursora de un óxido cerámico a base de plomo, titanio, zirconio y un metal lantánido.

10 La invención también se refiere a la solución sol-gel que puede obtenerse mediante este procedimiento.

La presente invención también tiene por objeto un procedimiento de preparación de un material de óxido cerámico a base de plomo, titanio, zirconio y de un metal lantánido a partir de dicha solución sol-gel estable.

15 Finalmente, la invención se refiere a un material que puede obtenerse mediante este procedimiento.

Dichos materiales tienen la particularidad de presentar una constante dieléctrica elevada, así como propiedades piezoeléctricas y ferroeléctricas y resultan, por tanto, especialmente eficaces en numerosas aplicaciones electrónicas, tales como actuadores, sensores, memorias no volátiles y en las capacitancias.

20 **Estado de la técnica anterior**

Este tipo de cerámicas puede obtenerse mediante procedimientos en fase vapor, en fase plasma, en fase sólida o incluso en fase líquida.

25 Para los procedimientos que se desarrollan en fase vapor, habitualmente el procedimiento más utilizado es la evaporación, en la que la cerámica que se quiere depositar se coloca en un crisol que se eleva a una temperatura tal que se forman vapores y se vuelven a condensar en forma de un revestimiento o capa sobre un sustrato refrigerado. También pueden citarse los procedimientos de síntesis de cerámica por depósito químico en fase vapor  
30 (comúnmente designado con la abreviatura CVD).

Para los procedimientos que incluyen una fase plasma, puede citarse la pulverización catódica. De acuerdo con esta técnica, el material cerámico que se quiere depositar se bombardea con iones generados por un plasma. La energía cinética de los iones del plasma se transfiere a los átomos del material a depositar, que se proyectan a gran  
35 velocidad sobre el sustrato a revestir y se depositan sobre el mismo en forma de revestimiento o capa. El inconveniente de estos procedimientos que se desarrollan en fase plasma reside en el hecho de que son muy caros.

Para los procedimientos que se desarrollan en fase sólida, se puede citar la sinterización de compuestos organometálicos seguida de un recocido.

40 Además se puede citar una técnica que realiza una dispersión sólida/líquida que consiste en mezclar un polvo cerámico con un disolvente orgánico, depositar esta dispersión en forma de capa sobre un sustrato y tratar térmicamente esta capa. Otra técnica consiste en sinterizar un polvo de cerámica sobre un sustrato y añadir cola. En estas dos técnicas, el espesor de las capas no puede controlarse con precisión.

45 Los procedimientos en fase sólida requieren la aplicación de temperaturas muy elevadas (generalmente superiores a 1000 °C) y la instalación de un equipo refractario.

50 Una vía que permite superar los inconvenientes de los procedimientos mencionados anteriormente es una vía que se desarrolla únicamente en fase líquida, que no es otra que el procedimiento sol-gel.

El procedimiento sol-gel consiste, en una primera etapa, en preparar una solución que contiene precursores de estos óxidos cerámicos en el estado molecular (compuestos organometálicos, sales metálicas, las cuales comprenden los elementos metálicos, que se incorporarán a la cerámica), formando de esta manera un suelo (igualmente denominado solución sol-gel). En una segunda etapa, esta solución sol-gel se deposita, en 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 tiene como resultado un gel. La capa de gel que forma una película a continuación se trata térmicamente para formar una película de cerámica.

60 El procedimiento sol-gel presenta numerosas ventajas con respecto a los procedimientos explicados anteriormente:

- permite realizar revestimientos sobre superficies complejas de diversos tamaños y sin necesidad de un equipo pesado,

65 - permite obtener depósitos de superficie, composición y espesor homogéneos,

- debido a que la mezcla de las especies se desarrolla a escala molecular, es posible obtener fácilmente mediante este procedimiento óxidos complejos que comprendan, por ejemplo, tres o más elementos.

5 Por tanto, el procedimiento sol-gel para la preparación de óxido cerámico a base de metal lantánido, plomo, titanio y zirconio ha sido objeto de numerosas publicaciones en el estado de la técnica anterior.

10 De esta manera, Simoes y otros en Thin Solid Films 384 (2001) 132-137 [1] describen un procedimiento para la preparación de una solución sol-gel precursora de dicha cerámica mediante la disolución de precursores moleculares de los elementos metálicos que la constituyen (respectivamente, n-propóxido de zirconio, isopropóxido de titanio, carbonato de lantano y acetato de plomo) en glicol de etileno y ácido cítrico. Al final de la disolución, los autores proceden a añadir agua en la solución, para ajustar su viscosidad. El principal inconveniente de este procedimiento reside en el uso de agua, que contribuye a volver la solución poco estable y que impone una utilización casi instantánea de la solución tras su preparación.

15 Es-Souni y otros en Thin Solid Films 389 (2001) 99-107 [2] describen un procedimiento de preparación de una solución sol-gel precursora de una cerámica a base de lantano, plomo, titanio y zirconio que comprende la disolución de precursores moleculares (respectivamente, acetato de plomo, nitrato de lantano, tetrapropil circonato, tetraisopropil orotitanato) en metoxietanol seguida de la adición de acetilacetona y de ácido acético a la solución obtenida anteriormente. Este procedimiento presenta el inconveniente de utilizar como disolvente de disolución el metoxietanol, que es un disolvente altamente tóxico y prohibido industrialmente, lo que excluye las soluciones obtenidas siguiendo este procedimiento de una posible explotación industrial y comercial. Además, las soluciones obtenidas de acuerdo con este procedimiento no presentan una estabilidad a largo plazo, es decir, una viscosidad que permanezca estable durante un período de al menos 1 año.

25 La solicitud de patente EP 0 564 866 [3] describe un procedimiento de preparación de soluciones sol-gel precursoras de dicho óxido cerámico mediante la solubilización de los precursores moleculares apropiados en metoxietanol. Este procedimiento, por las razones mencionadas anteriormente, no puede utilizarse a escala industrial.

30 Kurchania y otros en Journal of Materials Science 33 (1998) 659-667 [4] describen la preparación de una solución sol-gel, tal como se ha definido anteriormente, que comprende las siguientes etapas:

- una etapa de preparación de una primera solución por disolución de acetato de plomo y acetato de lantano en 1,3-propanediol,

35 - una etapa de preparación de una segunda solución mezclando una solución de n-propóxido de zirconio en acetilacetona y una solución de diisopropóxido bisacetilacetato de titanio en 1,3-propanediol,

- una etapa de mezcla de la primera solución y la segunda solución, seguida por una etapa de dilución de la mezcla obtenida con propanol.

40 Se describe que la solución sol-gel obtenida al final de este procedimiento es estable durante un período máximo de 4 meses. Sin embargo, este período es insuficiente para una explotación comercial de dichas soluciones.

45 Por último, las patentes americanas US 5028455 [5] y US 5116643 [6] describen la preparación de soluciones sol-gel que consisten en disolver los precursores de lantano, plomo, titanio y zirconio en diferentes disolventes y, después de mezclar las diferentes soluciones preparadas, en añadir agua a la mezcla resultante. Sin embargo, el inconveniente de estos procedimientos es la utilización de agua, que contribuye a volver las soluciones sol-gel resultantes, inestables a corto plazo, es decir, al cabo de unas semanas.

50 El documento WO 03/024871 describe un procedimiento de preparación de una película a partir de una solución sol-gel PZT mediante un tratamiento térmico convencional.

De este modo, los procedimientos del estado de la técnica anterior presentan todos uno a varios de los siguientes inconvenientes:

55 - emplean disolventes tóxicos, que no se pueden utilizar en la industria,

- generan soluciones sol-gel que no son estables a largo plazo, es decir, durante un período de un año o más.

60 La invención tiene pues por objeto, entre otros, superar los inconvenientes de la técnica anteriormente mencionada y proporcionar un procedimiento para la preparación de una solución sol-gel estable precursora de un óxido cerámico a base de plomo, titanio, zirconio y un metal lantánido.

65 Por solución sol-gel estable se entiende, en el sentido de la invención, una solución cuya viscosidad permanece substancialmente igual, especialmente después de 1 año de envejecimiento, e incluso después de un período más largo.

El objeto de la invención es además proporcionar un procedimiento para la preparación de materiales de óxido cerámico a partir de dicha solución sol-gel, que sea entre otros, repetible y reproducible y de una duración reducida, para que pueda aplicarse a escala industrial.

5 Este procedimiento debe permitir, en particular, la obtención de materiales que presenten constantes dieléctricas elevadas, aproximadamente de 800-950 para espesores de películas muy finos, aproximadamente de 150 a 220 nm.

10 Por repetitividad se entiende, de acuerdo con la invención, un procedimiento de preparación de materiales, cuyas propiedades eléctricas, entre otras, no varíen, cuando dichos materiales se preparan a partir de una misma solución sol-gel en diferentes estados de envejecimiento de dicha solución.

15 Por reproductibilidad se entiende, de acuerdo con la invención, un procedimiento de preparación de materiales, cuyas propiedades eléctricas, entre otras, no varíen, cuando dichos materiales se preparan a partir de diferentes soluciones sol-gel, realizadas cumpliendo las mismas condiciones operativas.

### Exposición de la invención

20 Estos objetivos se consiguen, de acuerdo con la invención, mediante un procedimiento de preparación de una solución sol-gel estable precursora de un óxido cerámico a base de plomo, titanio, zirconio y un metal lantánido que comprende sucesivamente las siguientes etapas:

25 a) preparar una solución sol-gel, al poner en contacto un precursor molecular de plomo, un precursor molecular de titanio, un precursor molecular de zirconio y un precursor molecular del metal lantánido con un medio que comprende un disolvente diol y, eventualmente, un monoalcohol alifático;

b) poner en reposo la solución obtenida en a) durante el tiempo necesario para obtener una solución que presente una viscosidad substancialmente constante,

30 c) diluir a un índice predeterminado, la solución obtenida en b) con un disolvente diol idéntico al de la etapa a) o un disolvente miscible con el disolvente diol utilizado en la etapa a).

35 De acuerdo con la invención, por disolvente miscible se entiende un disolvente que puede mezclarse con el disolvente diol formando una mezcla homogénea, y ello en cualquier proporción a temperatura ambiente, es decir, a la temperatura de la atmósfera circundante, generalmente comprendida entre 20° y 25 °C.

El procedimiento de la invención permite ventajosamente obtener una solución sol-gel estable, y ello gracias a las siguientes características:

40 - emplea un disolvente diol, que además del papel de agente solubilizante de los precursores moleculares, también desempeña el papel de agente estabilizante de la solución obtenida,

- emplea una etapa, denominada de maduración (etapa b), que contribuye a la estabilización de la solución sol-gel,

45 - la etapa final de dilución permite, en su papel de ajustar la viscosidad de la solución sol-gel, fijar el valor de viscosidad de dicha solución y contribuye de este modo a la formación de una solución sol-gel que presenta una estabilidad a muy largo plazo (aproximadamente de un año e incluso más).

50 De esta manera, el procedimiento de la invención comprende, en una primera etapa, la preparación de una solución sol-gel, por contacto de un precursor molecular de plomo, un precursor molecular de titanio, un precursor molecular de zirconio y un precursor molecular del metal lantánido con un medio orgánico que comprende un disolvente diol y, eventualmente, un monoalcohol alifático.

55 El precursor molecular de plomo puede seleccionarse de entre las sales inorgánicas de plomo y los compuestos organometálicos de plomo. A modo de ejemplo de sales inorgánicas de plomo, se pueden citar el cloruro de plomo y el nitrato de plomo. A modo de ejemplo de compuestos organometálicos, se pueden citar el acetato de plomo y los alcóxidos de plomo.

60 El precursor molecular de metal lantánido puede ser un precursor molecular de lantano, el cual puede presentarse en forma de un compuesto organometálico de lantano, como el acetato de lantano, o una sal inorgánica de lantano, como el nitrato de lantano y el cloruro de lantano.

65 Por último, los precursores moleculares de titanio y de zirconio pueden ser, respectivamente, sales inorgánicas de titanio y sales inorgánicas de zirconio e incluso compuestos organometálicos de titanio o de zirconio, tales como alcóxidos como el isopropóxido de titanio y el n-propóxido de zirconio.

Los precursores, mencionados anteriormente, se ponen en contacto con un medio que comprende un disolvente diol y eventualmente un monoalcohol alifático.

5 El disolvente diol utilizado en la etapa a) y eventualmente c) puede ser un glicol de alquileo, que tiene un número de átomos de carbono que varía de 2 a 5. Este tipo de disolvente contribuye a facilitar la solubilización de los precursores y además desempeña un papel de agente estabilizante de la solución sol-gel. Preferentemente, el disolvente diol utilizado es el glicol de etileno.

10 Como complemento del disolvente diol, el medio también puede comprender un monoalcohol alifático que por ejemplo, puede comprender de 1 a 6 átomos de carbono. A modo de ejemplo de monoalcohol alifático, puede citarse el n-propanol.

15 De acuerdo con la invención, el metal lantánido puede seleccionarse de entre La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu. Preferentemente, el metal lantánido es el lantano.

De esta manera, el procedimiento de la invención está especialmente adaptado para la preparación de soluciones sol-gel precursoras de óxidos cerámicos que respondan a la siguiente fórmula:



en la que  $0 < y \leq 0,2$  y  $0 < x \leq 0,9$ .

25 La forma de poner en contacto los precursores definidos anteriormente con un medio, tal como el definido anteriormente, se puede hacer de diferentes formas, siendo lo esencial obtener al final de esta etapa una solución sol-gel en la que los precursores moleculares de plomo, titanio, zirconio y metal lantánido estén solubilizados en el medio.

30 De acuerdo con un modo particular de realización de la invención, cuando el metal lantánido es lantano, la etapa a) comprende:

- la preparación de una primera solución por disolución, en un medio orgánico que comprende un disolvente diol, como el glicol de etileno, un precursor molecular de plomo y un precursor molecular de lantano,

35 - la preparación de una segunda solución por disolución de un precursor molecular de titanio y de un precursor molecular de zirconio en un medio orgánico que comprende un monoalcohol alifático, como el n-propanol y, eventualmente, un disolvente diol idéntico al utilizado en la etapa anterior,

- la mezcla de dicha primera solución y de dicha segunda solución, eventualmente por calentamiento a reflujo.

40 Para más precisión, de acuerdo con este modo particular de realización, la primera solución se prepara por disolución en un medio que comprende un disolvente diol (como el glicol de etileno) de un precursor de plomo y de un precursor molecular de lantano, preferentemente calentando el conjunto para facilitar la disolución. Los precursores moleculares, en particular el precursor molecular de plomo, pueden existir en forma hidratada, en cuyo caso el calentamiento puede servir para destilar el agua liberada en la mezcla de reacción durante la disolución de los precursores anteriormente mencionados. Este es el caso, en particular, cuando el precursor molecular de plomo  
45 utilizado es el acetato de plomo trihidratado.

50 Paralelamente, de acuerdo con este modo de realización, se prepara una segunda solución por disolución de un precursor molecular de titanio y de un precursor molecular de zirconio en un medio orgánico que comprende un monoalcohol alifático, como el n-propanol, y eventualmente un disolvente diol como el utilizado para la preparación de la primera solución.

55 A continuación, la primera solución y la segunda solución preparadas por separado se mezclan, de forma que se obtenga una sola solución sol-gel homogénea. Preferentemente, esta etapa de mezcla se facilita mediante un calentamiento a reflujo. Una vez que la solución presenta un aspecto homogéneo, se detiene el calentamiento y se enfría la solución a temperatura ambiente.

60 Este modo de realización está particularmente adaptado cuando los precursores moleculares son respectivamente el acetato de plomo trihidratado, el acetato de lantano, el isopropóxido de titanio y el n-propóxido de zirconio.

65 Una vez que la solución sol-gel obtenida al final de la etapa a), bien por el modo de realización descrito anteriormente o bien por otro modo de realización, se deja la solución sol-gel en reposo, de acuerdo con la invención, durante un tiempo adecuado hasta obtener una solución que presente una viscosidad substancialmente constante. Generalmente, la etapa b) se realiza a temperatura ambiente durante un período que se escalona de una semana a 4 meses. Durante esta fase, denominada de maduración, los precursores metálicos solubilizados (es decir, los precursores a base de plomo, titanio y zirconio y metal lantánido) se condensan hasta un estado de

equilibrio. Esta condensación se traduce en un aumento de la viscosidad de la solución sol-gel hasta alcanzar un valor substancialmente constante en función del tiempo, cuando se ha alcanzado el estado de equilibrio. En la práctica, la solución preparada en a) se deja en reposo, generalmente, a temperatura ambiente y sin ningún tipo de calentamiento. Paralelamente, la viscosidad de la solución se mide a intervalos regulares. Una vez que ésta  
 5 presenta una viscosidad substancialmente constante, obtenida al cabo de un período que varía de 1 semana a 4 meses, la solución se diluye de acuerdo con un índice predeterminado de dilución (etapa c). El experto en la materia es quien escoge el índice de dilución de acuerdo con el uso previsto para la solución sol-gel y, en particular, de acuerdo con el espesor del material deseado tras el depósito y tratamiento de dicha solución sobre un sustrato.

10 Esta dilución puede consistir en diluir la solución sol-gel obtenida al final de la etapa b) por un factor de dilución que se escalona del 1 al 20.

De acuerdo con la invención, el disolvente de dilución debe ser miscible con el disolvente diol de preparación de la solución de la etapa a). Puede ser idéntico al disolvente diol de preparación de la solución sol-gel de la etapa a) o bien puede ser diferente y seleccionarse, por ejemplo, de entre los monoalcoholes alifáticos, como los descritos anteriormente.  
 15

Preferentemente, el disolvente de dilución es un disolvente diol idéntico al utilizado en la etapa a).

20 Las soluciones sol-gel preparadas de esta manera pueden utilizarse directamente para constituir depósitos o incluso, teniendo en cuenta su estabilidad a largo plazo, para usarse posteriormente. Estas soluciones sol-gel pueden pues servir de soluciones comerciales, que tengan por objeto utilizarse posteriormente para transformarlas en material de óxido cerámico.

25 De esta manera, la invención también tiene por objeto una solución sol-gel que puede obtenerse mediante un procedimiento como el definido anteriormente.

La invención también se refiere a un procedimiento de preparación de un material de óxido cerámico que comprende plomo, titanio, zirconio y un metal lantánido, comprendiendo dicho procedimiento al menos un ciclo de etapas que comprenden sucesivamente:  
 30

d) una etapa de depósito de una capa de una solución sol-gel sobre un sustrato, obteniéndose dicha solución sol-gel mediante el procedimiento anteriormente descrito,

35 e) una etapa de tratamiento térmico de dicha capa para transformarla en material de óxido cerámico.

Este procedimiento de fabricación presenta la ventaja de ser un procedimiento reproducible, es decir, que siempre produce los mismos resultados dieléctricos de películas para las mismas condiciones de fabricación de la solución, y de ser un procedimiento repetible, es decir, reproducible en el tiempo gracias a la utilización de una solución sol-gel estable. La solución sol-gel estable resultante del procedimiento descrito anteriormente, cuyas características psicoquímicas (viscosidad, estado de condensación de las especies moleculares en la solución, etc.) permanecen uniformes en función del tiempo, garantiza una reproductibilidad y una repetitividad de los espesores de los materiales depositados sobre el sustrato y también de sus propiedades dieléctricas. En consecuencia, este procedimiento, que no precisa reajustar sus parámetros de fabricación para garantizar un resultado reproducible o repetible, está totalmente adaptado a nivel industrial.  
 40  
 45

De esta manera, la primera etapa consiste en depositar sobre un sustrato la solución sol-gel estable, preparada de acuerdo con el procedimiento descrito anteriormente, en forma de una capa.

50 Este depósito puede efectuarse mediante cualquier técnica que permita obtener un depósito en forma de capas finas. Los espesores de las capas finas depositadas, de acuerdo con la invención, pueden variar de 1 a 500 nm.

El depósito puede hacerse de acuerdo con una de las siguientes técnicas:

55 - el revestimiento por inmersión (conocido por la expresión inglesa "dip-coating"),

- el revestimiento por centrifugado (conocido por la expresión inglesa "spin-coating"),

60 - el revestimiento por laminado (conocido por la expresión inglesa "laminar-flow-coating" o "meniscus coating"),

- la pulverización (conocida por la expresión inglesa "spray-coating"),

- el revestimiento por esparcimiento (conocido por la expresión inglesa "soak coating"),

65 - el revestimiento con rodillo (conocido por la expresión inglesa "roll-to-roll process"),

- el revestimiento con pincel (conocido por la expresión inglesa “paint coating”),
- la serigrafía (conocida por la expresión inglesa “screen printing”).

5 Sin embargo, preferentemente, el depósito se realizará mediante la técnica de revestimiento por inmersión (denominada comúnmente “dip-coating” en inglés) o incluso mediante la técnica de revestimiento por centrifugado (denominada comúnmente “spin-coating” en inglés). Estas técnicas facilitan, en particular, un control preciso de los espesores de las capas depositadas.

10 En cuanto a la técnica de revestimiento por centrifugado, el sustrato destinado al depósito está pegado a un soporte giratorio. A continuación, se deposita un volumen de solución sol-gel que permita recubrir dicho sustrato. La fuerza centrífuga extiende dicha solución a modo de una capa fina. En particular, el espesor de la capa varía en función de la velocidad de centrifugación y de la concentración de la solución. Una vez fijado el parámetro de la concentración de la solución, el experto en la materia puede fácilmente seleccionar la velocidad de centrifugación deseada para  
15 obtener el espesor de capa deseado.

De acuerdo con la invención, el sustrato destinado al depósito puede ser de diversos tipos, pero preferentemente no debe contaminar la capa depositada, por ejemplo por migración de iones, durante el tratamiento térmico y preferentemente debe permitir una buena adherencia de la capa. Su temperatura de reblandecimiento debe ser  
20 ventajosamente superior a la temperatura de los tratamientos térmicos de las capas depositadas y su coeficiente de dilatación térmica debe ser ventajosamente de una magnitud aproximada a la de dichas capas para limitar los efectos de tensión durante el recocido.

De acuerdo con la invención, el sustrato es preferentemente una oblea de silicio eventualmente revestida con una  
25 capa metálica. Este tipo de sustrato presenta ventajosamente una buena planicidad y un excelente estado de superficie y permite, en particular, el recocido a altas temperaturas sin sufrir alteraciones.

Este sustrato puede constar de una capa barrera sobre dicha o dichas caras que actúan como cara de depósito, esta capa barrera tiene como función impedir una migración de los átomos del sustrato hacia la capa o capas  
30 depositadas que se obtienen tras el tratamiento térmico. Esta capa barrera tiene también como función disminuir las pérdidas dieléctricas de los materiales obtenidos con el procedimiento de la invención. La capa barrera se deposita previamente durante la etapa d).

Esta capa barrera puede ser de un material seleccionado entre los óxidos metálicos de estructura perovskita y, en  
35 particular, puede ser de  $\text{PbTiO}_3$  o de  $\text{SrTiO}_3$ .

Esta capa barrera puede presentar un espesor de 1 a 100 nm, preferentemente inferior a 50 nm. Para obtener tales  
40 capas, se puede partir de soluciones sol-gel que presenten una concentración de entre un 2,5 y un 20%, y preferentemente de entre un 2,5 y un 10% de masa equivalente del óxido metálico obtenido.

Preferentemente, la capa barrera es de  $\text{PbTiO}_3$ .

En este último caso, puede prepararse mediante un procedimiento que comprende sucesivamente las siguientes  
45 etapas:

- depositar sobre dicha o dichas caras del sustrato al menos una capa de una solución sol-gel precursora de  $\text{PbTiO}_3$ ;
- tratar térmicamente dicha capa para transformar dicha solución sol-gel en  $\text{PbTiO}_3$ .

50 Esta solución sol-gel precursora de  $\text{PbTiO}_3$  puede prepararse ventajosamente mediante el procedimiento que comprende las siguientes etapas:

- preparar una solución sol-gel, poniendo en contacto con un precursor molecular de plomo, un precursor molecular de titanio con un medio que comprenda un disolvente diol y eventualmente un monoalcohol alifático,

55 - dejar en reposo la solución obtenida de acuerdo con la etapa anterior durante el tiempo necesario para obtener una solución que tenga una viscosidad substancialmente constante,

60 - diluir a un índice predeterminado la solución obtenida en la etapa anterior con un disolvente diol idéntico al de la primera etapa (o etapa de preparación de la solución sol-gel) o un disolvente miscible con el disolvente diol utilizado en la primera etapa.

En particular, la preparación de la solución sol-gel de la primera etapa puede aplicarse mediante un procedimiento que comprende:

65 - la preparación de una primera solución por disolución de un precursor molecular de plomo en un medio orgánico

que comprenda un disolvente diol,

- la preparación de una segunda solución por disolución de un precursor molecular de titanio en un medio orgánico que comprenda un monoalcohol alifático y eventualmente un disolvente diol idéntico al utilizado en la primera etapa,

5

- la mezcla de dicha primera solución y dicha segunda solución, eventualmente por calentamiento a reflujo.

Las condiciones operativas para la aplicación de los procedimientos descritos anteriormente (naturaleza de los precursores, naturaleza de los disolventes, tiempo de maduración,...) son idénticas a las ya descritas para el procedimiento de preparación de una solución sol-gel precursora del óxido cerámico a base de metal lantánido, plomo, titanio y zirconio.

10

Del mismo modo, el tratamiento térmico necesario para la ceramización de la capa barrera es idéntico al descrito a continuación para la ceramización de una capa de solución sol-gel a base de titanio, zirconio, plomo y lantano.

15

Una vez efectuado el depósito de la solución sol-gel de un óxido cerámico a base de metal lantánido, titanio, zirconio y plomo sobre una cara del sustrato eventualmente recubierta con una capa barrera, el procedimiento de la invención comprende un tratamiento térmico de la capa o capas depositadas, para transformarlas en la cerámica deseada.

20

De acuerdo con el procedimiento de la invención, cuando el ciclo de etapas mencionado anteriormente se ha aplicado n veces, n corresponde al número de repeticiones del ciclo, siendo n un entero del 2 al 50, el tratamiento térmico comprende ventajosamente:

25

- para cada una de las (n-1) primeras capas depositadas, un ciclo de etapas que comprende sucesivamente,

- una etapa de secado de cada capa depositada,

30

- una etapa de calcinación de dicha capa,

- eventualmente, una etapa de pre-recocido de dicha capa,

35

- para la enésima capa depositada, un ciclo de etapas que comprende, sucesivamente:

- una etapa de secado de dicha capa,

- una etapa de calcinación de dicha capa,

40

- una etapa de pre-recocido de dicha capa,

completándose dicho tratamiento térmico mediante una etapa de recocido del conjunto de dichas capas depositadas (es decir, de las n capas).

45

En otras palabras, para las (n-1) primeras capas, cada una de dichas capas se someterá sucesivamente a una etapa de secado, una etapa de calcinación, seguida eventualmente por una etapa de pre-recocido. Después, la enésima capa depositada sobre el apilamiento de las (n-1) primeras capas se someterá sucesivamente a una etapa de secado seguida por una etapa de calcinación y una etapa de pre-recocido. Finalmente, el tratamiento térmico se completará con una etapa de recocido de todo el apilamiento.

50

Sea cual sea la alternativa considerada, cada capa de solución depositada se somete, de acuerdo con la invención, a una etapa que consiste en una etapa de secado de la capa depositada para garantizar la gelificación de la capa. Esta etapa tiene por objeto garantizar la evaporación de una parte del disolvente de tipo diol y de una parte del disolvente de dilución y eventualmente de los productos secundarios, tales como los ésteres, resultantes de las reacciones entre los precursores metálicos. Al final de esta etapa, la solución sol-gel depositada se transforma totalmente en una capa de gel de espesor constante adherida a la superficie del sustrato. El experto en la materia puede determinar fácilmente la temperatura y el tiempo más eficaces para garantizar la gelificación con la ayuda, por ejemplo, de técnicas de espectrometría IR.

55

Por ejemplo, la etapa de secado, de acuerdo con la invención, puede efectuarse a una temperatura inferior a 100 °C, por ejemplo, a temperatura ambiente durante un tiempo que oscila entre 1 y 10 minutos. En otras palabras, esta etapa de depósito consistirá en dejar en reposo la capa, justo después del depósito, para que se seque.

60

Después del secado, cada capa se somete a una etapa de calcinación que se efectúa a una temperatura y un tiempo para eliminar totalmente compuestos orgánicos de la capa depositada y, en particular, los disolventes de preparación y de dilución de la solución sol-gel y los compuestos generados por la reacción de los precursores moleculares entre sí. El experto en la materia puede determinar fácilmente la temperatura y el tiempo más eficaces

65

gracias a técnicas como la espectroscopia IR (infrarrojos).

El tiempo de calcinación a una temperatura dada corresponde a una duración que permite la obtención de un espesor de capa constante. El espesor de capa se controla, por ejemplo, mediante técnicas de perfilometría. La etapa de calcinación se detiene cuando se obtiene una capa de espesor homogéneo y libre de compuestos orgánicos.

Preferentemente, esta etapa de calcinación se efectúa a una temperatura que varía de aproximadamente 300 hasta casi 380 °C y con una duración de aproximadamente 30 segundos hasta aproximadamente 20 minutos.

Ventajosamente, cuando el procedimiento comprende el depósito de varias capas, las (n-1) primeras capas depositadas pueden someterse a una etapa de pre-recocido, que consiste en el calentamiento a una temperatura superior a 380 °C y que puede alcanzar hasta 450 °C, preferentemente entre 385 y 405 °C durante un tiempo que puede variar de 1 minuto a 60 minutos, preferentemente durante un tiempo superior a 15 minutos, por ejemplo, superior a 20 minutos.

Preferentemente, esta etapa de pre-recocido se aplica únicamente en la última capa (llamada enésima capa) (o en otras palabras, sobre el apilamiento de las n capas depositadas) en condiciones operativas (temperatura, duración) idénticas a las descritas en el párrafo anterior.

Esta etapa de pre-recocido permite mejorar los resultados dieléctricos de las capas, en la medida en que esta etapa permite evitar la formación de una fase pirocloro desfavorable para las propiedades dieléctricas. Además, esta etapa de pre-recocido, en las condiciones operativas anteriormente citadas, permite relajar una parte de las tensiones acumuladas en las capas durante los tratamientos anteriores a esta etapa y eliminar las impurezas que contengan carbono restantes incluso después de la etapa de calcinación. Esta etapa permite también estabilizar dichas capas.

Finalmente, después la etapa de pre-recocido, el tratamiento térmico comprende una etapa de recocido que se realiza durante un tiempo y a una temperatura eficaces para permitir la cristalización de la capa depositada o del conjunto de capas depositadas. La cristalización de la capa corresponde a la obtención de una capa de espesor estabilizado y de estructura cristalizada, tipo perovskita. La temperatura y el tiempo de recocido se seleccionan de forma que se obtenga dicha cristalización, fácilmente verificable mediante un análisis estructural, como el análisis por difracción de rayos X. Preferentemente, el recocido se lleva cabo a una temperatura que varía de aproximadamente 500 hasta aproximadamente 800 °C durante un tiempo comprendido entre aproximadamente 30 segundos y aproximadamente 1 hora. Cuando el procedimiento comprende el depósito de varias capas, la etapa de recocido ventajosamente se realiza sobre el apilamiento completo de capas, sometiéndose previamente cada una de las (n-1) primeras capas a una etapa de calcinación y una etapa de pre-recocido.

El recocido puede efectuarse mediante diferentes técnicas. Preferentemente, el recocido se realiza mediante un modo de calentamiento rápido, obtenido, por ejemplo, con la técnica del "recocido térmico rápido" (comúnmente designado con la abreviación RTA para "Rapid Thermal Annealing" o RTP para "Rapid Thermal Process").

Las etapas de depósito de la solución sol-gel y de tratamiento térmico pueden reiterarse una o varias veces, hasta obtener un material que presente el espesor deseado.

De acuerdo con la invención, la película que se constituye mediante el depósito de al menos una capa permite, al final del tratamiento térmico del procedimiento, obtener una película de óxido cerámico que comprende un material lantánido, plomo, titanio o zirconio, cristalizada en un sistema único que corresponde al sistema perovskita, con una ligera orientación preferentemente correspondiente a la dirección [111] del sustrato. No se ha detectado ninguna fase policloro con el procedimiento de la invención.

Finalmente, la invención se refiere a un material de óxido cerámico que comprende plomo, titanio, zirconio y un metal lantánido que puede obtenerse mediante un procedimiento como el definido anteriormente.

A continuación se describe la invención con referencia a los siguientes ejemplos, que se proporcionan a modo ilustrativo y no limitativo.

#### **Exposición detallada de modos de realización particulares**

Ejemplo 1: Preparación de una solución sol-gel estable de composición 9/52/48, es decir  $Pb_{1,01}La_{0,09}Zr_{0,52}Ti_{0,48}O_{3,145}$

Este ejemplo de preparación comprende varias etapas:

- una etapa de preparación de una primera solución sol-gel a base de plomo y lantano (párrafo a) siguiente),
- una etapa de preparación de una segunda solución sol-gel a base de titanio y zirconio (párrafo b) siguiente),

- una etapa de mezcla de dicha primera solución y de dicha segunda solución (párrafo c) siguiente).

a) Preparación de la primera solución sol-gel a base de plomo y lantano

5

En este ejemplo, los precursores moleculares de plomo y lantano son el acetato de plomo y el acetato de lantano.

En un matraz de tres bocas con un conjunto de destilación, se pesan 208,6 g (0,55 moles) de acetato de plomo trihidratado, 15,8 g (0,045 moles) de acetato de lantano que contiene un 10 % de masa de agua y 260 g (5,32 moles) de glicol de etileno. Se homogeniza la mezcla durante 30 minutos a 70 °C para permitir una disolución completa del acetato de plomo, y luego durante 15 minutos a 105 °C para disolver el acetato de lantano. La temperatura de la solución homogénea obtenida se aumenta entonces para deshidratar los precursores de plomo y lantano por destilación (temperatura del vapor de aproximadamente 100 °C). Durante la destilación, se observa el amarilleo de la solución. Se recogen 30 g de destilado y la concentración de Pb en la solución de alcóxido de plomo es de aproximadamente 1,21 mol/kg.

10

15

b) Preparación de la segunda solución sol-gel a base de titanio y zirconio

Bajo un barrido de argón, en 80 g (100 ml) de 1-propanol, se añaden bajo agitación 68,22 g (0,24 moles) de isopropóxido de titanio y se añaden 121,67 g (0,26 moles) de propóxido de zirconio al 70 % en 1-propanol y en glicol de etileno (140 g). Se deja bajo agitación 10 minutos a temperatura ambiente.

20

c) Mezcla de la primera solución y de la segunda solución

En el matraz de tres bocas que contiene la solución precursora a base de plomo y lantano previamente preparada y calentada a 60 °C, se añade rápidamente, bajo una corriente de argón, la solución preparada en b) con una fuerte agitación (600 r/min). El alcóxido de plomo está en un exceso de un 10 % para paliar la pérdida de óxido de plomo (PbO) durante el tratamiento térmico de las películas. Al final de la adición, se coloca un desecador sobre el refrigerante y se detiene el barrido de argón. Se calienta a reflujo durante 2 horas (104 °C). Durante el aumento de temperatura, se reduce la agitación a 250 r/min. Después del reflujo, se obtiene una solución que tiene una concentración de aproximadamente un 26 % de equivalente másico PLZT. A continuación, la solución se conserva a temperatura ambiente sin agitación durante una semana de maduración. Después, la solución se diluye al 20 % de equivalente másico PLZT (es decir, 0,67 M) mediante la adición de la cantidad apropiada de glicol de etileno.

25

30

35

Ejemplo 2: Preparación de una solución sol-gel estable de composición 9/65/35, es decir,  $Pb_{1,01}La_{0,09}Zr_{0,65}Ti_{0,35}O_{3,145}$

Este ejemplo de preparación comprende varias etapas:

- una etapa de preparación de una primera solución sol-gel a base de plomo y lantano (párrafo a) siguiente);

- una etapa de preparación de una segunda solución sol-gel a base de titanio y zirconio (párrafo b) siguiente);

- una etapa de mezcla de dicha primera solución y de dicha segunda solución (párrafo c) siguiente).

45

a) Preparación de la primera solución sol-gel a base de plomo y lantano

Los precursores moleculares de plomo y lantano son respectivamente acetato de plomo y acetato de lantano.

En un matraz de tres bocas con un conjunto de destilación, se pesan 208,6 g (0,55 moles) de acetato de plomo trihidratado, 15,8 g (0,045 moles) de acetato de lantano que contiene un 10 % de masa de agua y 260 g (5,32 moles) de glicol de etileno. Se homogeniza la mezcla durante 30 minutos a 70 °C para permitir una disolución completa del acetato de plomo y luego durante 15 minutos a 105 °C para disolver el acetato de lantano. La temperatura de la solución homogénea obtenida se aumenta entonces para deshidratar los precursores moleculares de plomo y lantano por destilación (temperatura del vapor de aproximadamente 100 °C). Durante la destilación, se observa el amarilleo de la solución. Se recogen 30 g de destilado y la concentración de plomo en la solución de alcóxido de plomo es de aproximadamente 1,21 mol/kg.

50

55

b) Preparación de la segunda solución sol-gel a base de titanio y zirconio

Bajo un barrido de argón, en 80 g (100 ml) de 1-propanol, se añaden bajo agitación 49,75 g (0,175 moles) de isopropóxido de titanio y se añaden 152,1 g (0,325 moles) de propóxido de zirconio al 70 % en 1-propanol. Se deja bajo agitación a temperatura ambiente.

60

c) Mezcla de la primera solución y de la segunda solución

65

En el matraz de tres bocas que contiene la solución precursora a base de plomo y lantano previamente preparada y calentada a 60 °C, se añade rápidamente, bajo una corriente de argón, la segunda solución preparada en b) con una fuerte agitación (600 r/min). El alcóxido de plomo está en un exceso de un 10 % para paliar la pérdida de óxido de plomo (PbO) durante el tratamiento térmico de las películas. Al final de la adición, se coloca un desecante sobre un refrigerante y se detiene el barrido de argón. Se calienta a reflujo durante 2 horas (104 °C). Durante la subida de temperatura, se reduce la agitación a 250 r/min. Después del reflujo, se obtiene una solución que tiene una concentración de aproximadamente el 26 % de equivalente másico PLZT. A continuación, la solución se conserva a temperatura ambiente sin agitación durante 1 semana. Después, la solución se diluye al 20 % de equivalente másico PLZT (es decir, 0,67 M) mediante la adición de la cantidad apropiada de glicol de etileno.

#### Ejemplo 3: Preparación de una solución sol-gel precursora de PbTiO<sub>3</sub>

Este ejemplo ilustra la preparación de una solución sol-gel precursora de PbTiO<sub>3</sub> que sirve, en el ámbito de la invención, para la preparación de capas barrera entre el sustrato de depósito y el óxido cerámico a base de lantano, plomo, titanio, zirconio.

En un matraz de tres bocas con un conjunto de destilación, se pesan 139,1 g (0,37 moles) de acetato de plomo trihidratado, 60 g (0,97 moles) de glicol de etileno. Se homogeniza la mezcla durante 30 minutos a 70 °C para permitir una disolución completa del acetato de plomo. La temperatura de la solución homogénea obtenida se aumenta entonces para deshidratar el acetato de plomo (temperatura de aproximadamente 100 °C). Durante la destilación, se observa el amarilleo de la solución. Se recogen 21 g de destilado y la concentración en plomo de la solución de alcóxido de plomo es de aproximadamente 2,08 mol/kg.

Bajo un barrido de argón, en 160 g de 1-propanol, se añaden bajo agitación 94,75 g (0,33 moles) de isopropóxido de titanio y 100 g (1,61 moles) de glicol de etileno. Se deja bajo agitación durante 15 minutos a temperatura ambiente.

En el matraz de tres bocas que contiene la solución precursora a base de plomo previamente preparada y calentada a 60 °C, se añade rápidamente, bajo corriente de argón, la solución de titanio con una fuerte agitación (300 r/min). El alcóxido de plomo está en un exceso de un 10 % para paliar la pérdida de óxido de plomo durante el tratamiento térmico de la solución depositada en forma de capa. Al final de la adición, se coloca un desecante sobre un refrigerante y se detiene el barrido de argón. Se calienta a reflujo durante 15 minutos (100 °C). Después del reflujo, se obtiene una solución que tiene una concentración de aproximadamente el 21 % de equivalente másico de óxido de plomo y titanio. A continuación, la solución se conserva a temperatura ambiente sin agitación durante 24 horas, tiempo después del cual presenta una viscosidad que ya no evoluciona más. Al final de este tiempo, la solución se diluye en una concentración que varía del 5 al 10 %.

#### Ejemplo 4. Preparación de películas de óxido cerámico a base de lantano, plomo, titanio y zirconio

Este ejemplo ilustra la preparación de una película cerámica mediante el depósito, sobre un sustrato de tres capas, de soluciones sol-gel, preparadas previamente de acuerdo con los ejemplos descritos anteriormente (Ejemplos 1 y 2). El sustrato seleccionado es una oblea de silicio orientado [111] de un diámetro de 12,5 a 15 cm, metalizándose dicha oblea mediante la pulverización de una capa de platino de un espesor que varía de 100 nm y 200 nm, que actúa de electrodo inferior. La técnica de depósito utilizada en este ejemplo, es el revestimiento por centrifugado, que permite ajustar, para una solución de concentración dada, el espesor depositado seleccionando la velocidad adecuada de rotación del dispositivo. Los depósitos se realizan en la zona de acumulación de polvo controlado para limitar la presencia de inclusiones de partículas en las películas y en el ambiente climatizado (temperatura e higrometría controladas) para garantizar la reproducibilidad de las condiciones de evaporación.

La solución sol-gel diluida al 20 % en masa se filtra con un filtro 0,2 µm antes de que se deposite sobre la oblea. La velocidad de rotación, para efectuar el depósito, se ajusta a 450 r/min para obtener un espesor final por capa unitaria depositada que alcanza de 50 a 70 nm.

La capa depositada, a continuación, se gelifica durante 2 minutos de secado a 50 °C. Después de secar y de calentar el depósito, la capa se somete a una calcinación a una temperatura de 360 °C durante 2 minutos.

En este ejemplo, la operación de depósito de la capa seguida del tratamiento expuesto anteriormente (secado, calcinación) se realiza tres veces.

Finalmente, el apilamiento de tres capas obtenido se somete a un tratamiento de pre-recocido calentándolo a 390 °C durante 20 minutos bajo una atmósfera de aire, seguido de una etapa de recocido a una temperatura de 700 °C durante 5 minutos.

Este ejemplo se ha reproducido dos veces con la solución preparada en el ejemplo 1. Las películas obtenidas, denominadas respectivamente película 1 y película 2, presentan las siguientes características:

Película	Espesor de la película	Capacidad (nF/mm <sup>2</sup> ) a 0V/10 kHz	Constante dieléctrica a 0V/10 kHz
1	170 nm	48	921
2	207 nm	40,5	947

Este ejemplo también se reprodujo 2 veces con la solución cuya preparación se explica en el ejemplo 2. Las películas obtenidas, denominadas respectivamente película 3 y película 4, tienen las siguientes características:

Película	Espesor de la película	Capacidad (nF/mm <sup>2</sup> ) a 0V/10 kHz	Constante dieléctrica a 0V/10 kHz
3	175 nm	41	810
4	160 nm	45	810

5

Ejemplo 5

Este ejemplo ilustra la preparación de una película cerámica cuya fórmula es  $Pb_{1,01}La_{0,09}Zr_{0,65}Ti_{0,35}O_{3,145}$  mediante el depósito, sobre un sustrato de tres capas, de soluciones sol-gel preparadas previamente de acuerdo con el ejemplo 2, efectuándose este depósito ya no en contacto directo con el sustrato sino en contacto con una capa barrera de  $PbTiO_3$ , previamente depositada.

10

Esta capa barrera se realiza mediante el depósito de una capa de solución sol-gel como la preparada en el ejemplo 3 por revestimiento por centrifugado (4500 r/min), seguida de un tratamiento térmico que comprende un secado de la capa a 50 °C y una calcinación a 360 °C.

15

Una vez depositada la capa barrera, el depósito de la película se efectúa de acuerdo con lo indicado en el ejemplo 4 anterior.

20

La película obtenida, denominada película 5, presenta las siguientes características:

Película	Espesor de la película	Capacidad (nF/mm <sup>2</sup> ) a 0V/10 kHz	Pérdida dieléctrica	Constante dieléctrica a 0V/10 kHz
5	108 nm	39	6 %	793

En comparación con la película 3, que presenta una pérdida dieléctrica de aproximadamente un 9 %, la película 5 presenta una pérdida dieléctrica mínima y una capacidad substancialmente idéntica.

25

Esto demuestra que la presencia de una capa barrera permite disminuir las pérdidas dieléctricas de la película depositada sin deteriorar la capacitancia.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de un material de óxido cerámico que comprende plomo, titanio, zirconio y un metal lantánido, comprendiendo dicho procedimiento un ciclo de etapas aplicado n veces, correspondiendo n al número de repeticiones del ciclo y siendo un entero que comprendido entre 2 y 50, cada ciclo comprende sucesivamente:
- 5 d) una etapa de depósito de una capa de una solución sol-gel sobre al menos una de las caras de un sustrato, obteniéndose dicha solución sol-gel mediante el procedimiento que comprende sucesivamente las siguientes etapas:
- 10 a) preparar una solución sol-gel, poniendo en contacto un precursor molecular de plomo, un precursor molecular de titanio, un precursor molecular de zirconio y un precursor molecular del metal lantánido con un medio que comprende un disolvente diol y eventualmente un monoalcohol alifático,
- 15 b) dejar en reposo la solución obtenida en a) durante el tiempo necesario para obtener una solución que presente una viscosidad substancialmente constante, escalonándose dicho tiempo de 1 semana a 4 meses,
- c) diluir a un índice predeterminado la solución obtenida en b) con un disolvente diol idéntico al de la etapa a) o un disolvente miscible con el disolvente diol utilizado en la etapa a);
- 20 e) una etapa de tratamiento térmico de dicha capa para transformarla en el óxido cerámico, comprendiendo dicho tratamiento térmico:
- para cada una de las (n-1) primeras capas depositadas, un ciclo de etapas que comprenden sucesivamente:
- 25 - un etapa de secado de cada capa depositada,
- una etapa de calcinación de dicha capa,
- eventualmente, una etapa de pre-recocido de dicha capa,
- 30 • para la enésima capa depositada, un ciclo de etapas que comprenden sucesivamente:
- una etapa de secado de dicha capa,
- 35 - una etapa de calcinación de dicha capa, y
- una etapa de pre-recocido de dicha capa,
- 40 completándose dicho tratamiento térmico con una etapa de recocido del conjunto de dichas capas depositadas (es decir, de las n capas).
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el precursor molecular de plomo se selecciona entre las sales inorgánicas de plomo, los compuestos organometálicos de plomo.
- 45 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que la sal inorgánica de plomo se selecciona entre el cloruro de plomo, el nitrato de plomo.
4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el compuesto organometálico de plomo se selecciona entre el acetato de plomo, los alcóxidos de plomo.
- 50 5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el precursor molecular del metal lantánido es un precursor molecular de lantano.
6. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el precursor molecular de lantano es un precursor organometálico de lantano.
- 55 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el compuesto organometálico de lantano es acetato de lantano.
- 60 8. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, en el que el precursor molecular de lantano es una sal inorgánica de lantano.
9. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la sal inorgánica de lantano se selecciona entre el nitrato de lantano, el cloruro de lantano.
- 65 10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el precursor

molecular de titanio es un compuesto organometálico de titanio.

- 5 11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el compuesto organometálico de titanio es un alcóxido de titanio.
12. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el precursor molecular de zirconio es un compuesto organometálico de zirconio.
- 10 13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el compuesto organometálico de zirconio es un alcóxido de zirconio.
14. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el disolvente diol utilizado en la etapa a) y eventualmente en la etapa c) es un glicol de alquileo que tiene un número de átomos de carbono que varía de 2 a 5.
- 15 15. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el disolvente diol es el glicol de etileno.
16. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que el monoalcohol alifático comprende de 1 a 6 átomos de carbono.
- 20 17. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que, cuando el metal lantánido es lantano, la etapa a) comprende:
- 25 - la preparación de una primera solución por disolución, en un medio orgánico que comprende un disolvente diol, un precursor molecular de plomo y un precursor molecular de lantano,
- la preparación de una segunda solución por disolución de un precursor molecular de titanio y un precursor molecular de zirconio en un medio orgánico que comprende un disolvente diol idéntico al utilizado en la etapa anterior,
- 30 - la mezcla de dicha primera solución y dicha segunda solución, eventualmente calentando a reflujo.
18. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el disolvente utilizado en la etapa c) es un monoalcohol alifático.
- 35 19. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa de depósito d) se efectúa mediante un revestimiento por inmersión.
20. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la etapa de depósito d) se lleva a cabo por revestimiento por centrifugado.
- 40 21. Procedimiento de preparación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20, en el que el sustrato es una oblea de silicio.
- 45 22. Procedimiento de preparación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, en el que dicha o dichas caras del sustrato están recubiertas, antes de la etapa d), con una capa barrera que comprende un material seleccionado entre los óxidos metálicos con estructura perovskita.
- 50 23. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 22, en el que la capa barrera es de un material seleccionado entre  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ .
24. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 23, en el que la capa barrera es de  $\text{PbTiO}_3$ .
- 55 25. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 24, en el que la capa barrera se prepara mediante un procedimiento que comprende sucesivamente las siguientes etapas:
- depósito sobre dicha o dichas caras del sustrato de al menos una capa de solución sol-gel precursora de  $\text{PbTiO}_3$ ,
- tratamiento térmico de dicha capa para transformar dicha solución sol-gel en  $\text{PbTiO}_3$ .
- 60 26. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 25, en el que la solución sol-gel precursora de  $\text{PbTiO}_3$  se prepara mediante un procedimiento que comprende las siguientes etapas:
- 65 - preparar una solución sol-gel, poniendo en contacto un precursor molecular de plomo, un precursor molecular de titanio con un medio que comprende un disolvente diol y eventualmente un monoalcohol alifático,

## ES 2 387 398 T3

- poner en reposo la solución obtenida de acuerdo con la etapa anterior durante el tiempo necesario para obtener una solución que presente una viscosidad substancialmente constante,

5 - diluir a un índice predeterminado la solución obtenida mediante la etapa anterior con un disolvente diol idéntico al de la primera etapa o un disolvente miscible con el disolvente diol utilizado en la primera etapa.

27. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa de secado consiste en dejar en reposo la capa, tras el depósito, a una temperatura inferior a 100 °C durante un tiempo que varía de 1 minuto a 10 minutos.

10 28. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa de calcinación se realiza a una temperatura que varía de 300 a 380 °C durante un tiempo que varía de 30 segundos a 20 minutos.

15 29. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa de recocido se realiza a una temperatura que varía de 500 a 800 °C durante un tiempo que varía de 30 segundos a 1 hora.

30. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 29, en el que la etapa de pre-recocido se realiza a una temperatura superior a 380 °C y que alcanza hasta los 450 °C, preferentemente entre 385 y 405 °C, durante un tiempo que varía de 1 minuto a 60 minutos.