

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 663 895**

51 Int. Cl.:

C04B 35/01 (2006.01)

C25B 11/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.05.2007 PCT/CA2007/000881**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.11.2007 WO07134439**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.05.2007 E 07719803 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.12.2017 EP 2029500**

54 Título: **Procedimiento de preparación de cerámicas, cerámicas obtenidas de este modo y sus utilizaciones concretamente como diána para pulverización catódica**

30 Prioridad:

18.05.2006 CA 2547091
24.07.2006 CA 2553146

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.04.2018

73 Titular/es:

HYDRO-QUEBEC (50.0%)
75, BOULEVARD RENÉ-LÉVESQUE OUEST
Montréal, Québec H2Z 1A4, CA y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (50.0%)

72 Inventor/es:

CAMPET, GUY;
SAADEDIN, IYAD y
ZAGHIG, KARIM

74 Agente/Representante:

DURAN-CORRETJER, S.L.P

ES 2 663 895 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 cerámicas, cerámicas obtenidas de este modo y sus utilidades concretamente como diana para pulverización catódica

5

SECTOR DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a un procedimiento de preparación de cerámicas, concretamente de cerámicas de alta densidad.

10

Las cerámicas y elementos diana obtenidos por implementación del procedimiento de la presente invención se caracterizan por propiedades mecánicas destacables, concretamente por una fuerte densidad aparente cerca de la densidad teórica.

15

Además, la utilización de estas cerámicas y elementos diana, obtenidos mediante la implementación del procedimiento permite la producción de películas en capa fina por pulverización catódica a partir de las dianas, y de electrodos para dispositivos electroquímicos (microgeneradores, dispositivos electrocrómicos, sensores de gas, etc.).

20

Las películas y electrodos obtenidos de este modo, concretamente los obtenidos en capas finas, presentan propiedades particularmente interesantes.

ESTADO DE LA TÉCNICA

25

Durante los últimos años, el revestimiento de diversos materiales, por capas finas con propiedades particulares, ha sido objeto de un desarrollo considerable. A modo de ejemplo de utilización de esta tecnología, se menciona tradicionalmente el depósito de materiales ultraduros sobre piezas mecánicas, de electrodos transparentes y con conductividad de tipo metálico para dispositivos optoelectrónicos, de electrodos para dispositivos electrocrómicos, de electrodos para microbaterías, el depósito de capas anticorrosivas sobre metales y de capas antirreflejo sobre lentes ópticas.

30

Los numerosos procedimientos utilizables para la producción de dichas capas difieren sustancialmente en función de la identidad química del o de los compuestos generadores de la capa de revestimiento.

35

Los procedimientos de depósito químico en fase de vapor, asistido o no por plasma, están adaptados en el contexto de compuestos generadores de tipo gaseoso.

40

En el caso de los compuestos generadores líquidos o susceptibles de disolverse, se utiliza generalmente el procedimiento que consiste en depositar una capa de un metal, o bien procedimientos de tipos depósito de revestimiento giratorio o de depósito por pulverización de una bruma caliente.

45

Cuando la fuente generadora del revestimiento es un material de tipo sólido, se utiliza ventajosamente una pulverización catódica de tipo RF o CC tal como se describe concretamente en "<http://pagesperso.laposte.net/librebel/download3/pulve.pdf>" y en el documento Study of Indium Tin Oxide (ITO) for Novel Optoelectronic Devices by Shabbir A. Bashir B.Eng. Submitted in accordance with the requirement for the Degree of Doctor of Philosophy KING'S COLLEGE LONDON, University of London, Department of Electronic Engineering 1998.

50

El material sólido generador del revestimiento, habitualmente denominado "material diana" o "diana", puede estar constituido por un metal, por una aleación metálica o bien por un compuesto químico inorgánico de punto de fusión particularmente elevado. En este contexto, se bombardea una cerámica constituida por un óxido refractario con ayuda de una fuente de iones que tiene una energía suficiente para desprender partículas del material diana. Las partículas desprendidas de este modo se depositan (por transferencia de materia) sobre el objeto a revestir.

55

La distancia entre el emisor de partículas, es decir la diana, y el receptor, es decir el sustrato sobre el que se depositan las partículas que tienen la energía cinética requerida para dar la película, varía generalmente entre aproximadamente 4 y 15 cm. A condición de que la superficie del material diana a depositar sobre el objeto sea de tamaño suficiente, se obtiene entonces una homogeneidad y una velocidad de crecimiento adecuada para el depósito formado a partir de las partículas desprendidas del material diana.

60

La fabricación de dianas de gran superficie a partir de metales o de aleaciones metálicas es relativamente fácil de realizar pasando por la etapa intermedia de preparación de una cerámica. En el caso de preparación de dichas dianas a partir de compuestos químicos inorgánicos de alto punto de fusión, la operación demuestra ser delicada debido a las dificultades que supone producir previamente una cerámica que tiene las características requeridas. Para cada nuevo material inorgánico utilizado con el objetivo de producir una cerámica, es necesario establecer los parámetros del procedimiento. Se trata de una operación que puede demostrar ser aleatoria, larga y compleja y que

65

da como resultado costes de explotación elevados, en particular cuando se utiliza una técnica que implica presiones elevadas. Dichos procedimientos son muy delicados para aplicarlos en producción por un simple operador, demostrando ser indispensable la implicación de un especialista.

- 5 Tradicionalmente dos técnicas de sinterización se emplean principalmente para la fabricación de cerámicas (dianas) destinadas a ser utilizadas en el marco de una pulverización catódica.

El primer procedimiento se califica sinterización "natural" a partir de una diana que se prepara de la siguiente manera:

- 10 (i) etapa de compactación: el polvo del material inorgánico se compacta previamente a temperatura ambiente en un molde apropiado, que soporta presiones elevadas, del orden de 1 tonelada/cm². Pueden añadirse aditivos, tales como alcanfor, para facilitar la compactación y, debido a esto, el desmoldeo del polvo compactado de este modo antes de su sinterización en temperatura; y
- 15 (ii) etapa de sinterización: para elementos compactados de gran superficie ($\geq 100 \text{ cm}^2$), se plantean, sin embargo, dificultades técnicas (además del "volumen" del molde que también es costoso) para retirar el elemento compactado del molde sin deteriorarlo y llevarlo sin daño al horno para que sea allí sinterizado para dar la cerámica final.

20 Este procedimiento que comprende, de este modo, dos etapas (i) y (ii) demuestra ser delicado de implementar, particularmente a nivel de la segunda etapa y para las dianas de gran superficie.

Por estas razones, los industriales recurren generalmente a un segundo procedimiento, denominado comúnmente de prensado en caliente (HP = *hot pressing*). Se trata de una compactación en caliente del polvo del material inorgánico en un molde apropiado, químicamente inerte, y que soporta presiones y temperaturas elevadas.

25 Aunque este segundo procedimiento permite obtener cerámicas de buena calidad (homogéneas, densas) en una sola etapa, este procedimiento de fabricación presenta el inconveniente de necesitar la implementación de un equipo pesado y muy costoso, concretamente para dianas de gran superficie.

30 El procedimiento de utilización de una cerámica como diana para pulverización catódica se describe en el documento Study of Indium Tin Oxide (ITO) for Novel Optoelectronic Devices by Shabbir A. Bashar B.Eng. Submitted in accordance with the requirement for the Degree of Doctor of Philosophy KING'S COLLEGE LONDON, University of London, Department of Electronic Engineering, 1998.

35 La pulverización catódica es un fenómeno de expulsión de las partículas a partir de la superficie de un material, cuando este es bombardeado por un flujo de partículas energéticas. El esquema tradicional de pulverización catódica de diodo se presenta en la figura 3.

40 Las partículas, generalmente iones de argón Ar⁺ del plasma, se aceleran en el campo eléctrico de la diana, llevado a una tensión negativa con respecto a la del plasma. Las partículas pulverizadas son en general neutras. Estas se difunden en todo el recinto. Cierta número de ellas son recogidas sobre un soporte denominado sustrato, colocado en frente de la diana, y sobre el que forman una capa fina. El plasma, llamado también la descarga luminiscente, es la base de la pulverización catódica.

45 La publicación titulada Zinc Doping in Cosubstituted $\text{In}_{2-2x}\text{Sn}_x\text{Zn}_x\text{O}_{3-\delta}$ de A. Ambrosini, en Chem. Mater. 2002, 14, 58-63, menciona una solución sólida cosustituída de $\text{In}_{2-2x}\text{Sn}_x\text{Zn}_x\text{O}_{3-\delta}$ dopada como aceptor con Zn^{2+} para formar $\text{In}_{2-x-y}\text{Sn}_x\text{Zn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($y > x$). Un exceso del 4% de Zn^{2+} puede introducirse en $\text{In}_{1,6}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ al tiempo que se mantiene la estructura bixbyíta. La conductividad de tipo n del material dopado decrece con la sustitución por zinc. $\text{In}_{1,6}\text{Sn}_{0,2}\text{Zn}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ dopado con zinc se reduce bajo una fuerte presión de oxígeno (170 atm) para eliminar la vacante de los aniones. Conduciendo Vo" a una disminución de la concentración del soporte hasta 2 órdenes de magnitud, de 10^{20} a 10^{18} soportes/cm³, la conductividad del material recocido decrece. Las medidas de Hall muestran que los soportes siguen siendo de tipo n. Los resultados implican la existencia de complejos neutros Zn-Vo" que impiden la donación de agujeros para Zn^{2+} .

55 El procedimiento descrito en esta publicación es relativo a un procedimiento de preparación de cerámicas que consta de un primer prensado realizado a temperatura ambiente, a una presión muy elevada de 7-8 MPa por cm². Este procedimiento permite obtener cerámicas que tienen densidades cercanas a la densidad teórica, pero presenta el inconveniente de ser complejo (como mínimo, dos etapas de prensado) y de necesitar un aporte energético muy importante.

60 La publicación de I. Saadeddin y otros, titulada Simultaneous doping of Zn and Sb in SnO₂ ceramics: enhancement of electrical conductivity, en Solid State Sciences 8 (2006) 7-13 publicada el 21 de octubre de 2005, describe cerámicas a base de SnO₂ dopadas con Sb y/o Zn y preparadas mediante reacción en estado sólido, a 1300°C. Se ha estudiado el efecto de los dopantes sobre las propiedades electrónicas y sobre la sinterización. Mientras que cerámicas de SnO₂ no dopadas presentan conductividades eléctricas muy bajas y, además, densidades reducidas, las cerámicas dopadas con Sb muestran conductividades eléctricas más elevadas, con casi ninguna densificación y

con una pérdida significativa de antimonio. Al contrario, se obtienen una fuerte densificación y una baja conductividad para las cerámicas dopadas con Zn. Por esta razón, los autores estudiaron las cerámicas de SnO₂ codopadas con Sb y Zn (SnO₂:Sb:Zn) para combinar las ventajas de los dos dopantes. El análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X confirmó que el Sb⁵⁺ se sustituye principalmente en los sitios Sn⁴⁺ para las cerámicas dopadas con Sb, de acuerdo con las medidas de Hall. En el caso de muestras de SnO₂ codopadas con Sb y Zn, se observan una conductividad eléctrica y una densidad elevadas. Además, la presencia de Zn evita la evaporación de Sb durante la sinterización.

El procedimiento descrito en esta publicación implica necesariamente una etapa de prensado con presiones del orden de 185 MPa y los poros de las cerámicas descritas en esta publicación son de un tamaño relativamente pequeño. El interés de este procedimiento es limitado debido a su complejidad y a los elevados costes de explotación que se le asocian.

El documento US 5.071.800 describe la preparación de un cuerpo sinterizado a base de óxido de indio/óxido de estaño que comprende (1) la mezcla de un polvo de óxido de estaño (SnO₂) y de un polvo de óxido de indio (In₂O₃), (2) la adición de agua a la mezcla de polvos de la etapa (1) para obtener una suspensión, (3) la pulverización de la suspensión obtenida en la etapa (2), para formar un polvo pulverizado, (4) el moldeo de dicho polvo pulverizado de la etapa (3), para obtener un cuerpo moldeado, y (5) la sinterización de dicho cuerpo moldeado de la etapa (4), para obtener el cuerpo sinterizado.

La publicación titulada Effect of ZnO addition in In₂O₃ ceramics: defect chemistry and sintering behaviour de Dong-Hyuk Park y otros, en Solid State Ionic 172 (2004) 431-434, describe el estudio de las características de la solución de Zn²⁺ en In₂O₃ en función del contenido de Zn y de la atmósfera de sinterización. El límite de solubilidad de Zn en In₂O₃ es cercano al 1% at., cuando IZO (*indium zinc oxide*) se sinteriza en una atmósfera de oxígeno. La sinterización en nitrógeno disminuye el límite de solubilidad por debajo del 1% at. Sobre la base de un análisis microestructural y de características eléctricas, se ha descubierto que Zn forma una solución sólida de sustitución con In₂O₃ hasta el 0,5% at., y a continuación se transforma en solución intersticial sólida por debajo del 0,5% cuando se sinterizan muestras en oxígeno. Por el contrario, el Zn forma una solución sólida intersticial cuando las muestras se sinterizan en nitrógeno. En este documento se discute la química por defecto basada en la estructura inestable de In₂O₃.

El procedimiento de preparación de cerámica descrito en esta publicación implica que las cerámicas obtenidas, lo son por prensado a 100 MPa. Las cerámicas descritas en esta publicación presentan una baja densidad electrónica por unidad de volumen, lo que limita considerablemente el interés.

La solicitud internacional de la Société Nationale Elf Aquitaine publicada el 24 de junio de 1993 con el número WO 93/12264 describe un procedimiento en el que para formar un elemento diáfono, se constituye un sistema precursor susceptible de dar origen al material inorgánico a una temperatura θ comprendida entre 300°C y 1600°C e inferior al punto de fusión de dicho material. El sistema precursor contiene un adyuvante inorgánico de punto de fusión inferior o igual a θ . Se aplica el sistema precursor sobre un soporte, con exclusión de una espuma o fieltro metálico. Se lleva el elemento resultante a la temperatura θ y se mantiene dicha temperatura durante un periodo suficiente para producir el material inorgánico, y a continuación se enfría el conjunto material inorgánico/soporte hasta la temperatura ambiente evitando cualquier templado.

El procedimiento descrito en esta publicación se caracteriza por que los adyuvantes utilizados están presentes en una cantidad, como mínimo, del 20%, y no se utilizan para crear vacíos aniónicos en el material de base por sustitución. Se precisa en este documento que el adyuvante puede ser un fundente como LiF, LiCl; debe ser preferentemente un carbonato de litio, de sodio o de potasio. En el caso de los carbonatos, la densificación tiene lugar durante la liberación de CO₂ durante el calentamiento. Por otro lado, con estos adyuvantes, las cerámicas obtenidas presentan densidades bajas, del orden del 50% de la densidad teórica.

La publicación de N. Ito y otros, titulada Electrical and optical properties of amorphous indium zinc oxide films, del 28 de septiembre de 2005, describe una investigación del control de la valencia electrónica y mecanismos de transporte electrónico de películas amorfas de óxidos de zinc y de indio (IZO).

El In₂O₃ dopado con estaño (Sn) (conocido como ITO) es un OCT (óxido conductor transparente) bien conocido, que es prueba de más de 50 años de investigaciones científicas intensivas y de aplicaciones técnicas. En una película fina, ITO muestra una combinación destacable de propiedades ópticas y de transporte eléctrico [1-11]: (i) resistividad eléctrica baja ($\sim 1\text{-}2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) y (ii) transparencia óptica elevada (> 80%) en la parte visible del espectro solar. No obstante, para alcanzar dichas propiedades, las películas deben depositarse o recocerse post-depósito a una temperatura igual a o mayor que $\sim 200^\circ\text{C}$. Hoy en día, se hace hincapié en la preparación de capas de OCT que tienen rendimientos electrónicos y ópticos elevados a temperaturas de depósito bajas ($\leq 80^\circ\text{C}$), para ser compatibles con tecnologías emergentes vinculadas a compuestos orgánicos, tales como OLED (*organic light-emitting diode* = diodo electroluminiscente orgánico) flexibles, las células solares fotovoltaicas a base de polímero, etc., para las cuales se utilizan los sustratos plásticos de bajo coste. Por esta razón, las películas finas de óxido de indio-zinc (IZO) amorfas depositadas a baja temperatura se han estudiado cada vez más [12-22]. Además de la transparencia

óptica elevada en el visible, estas películas de IZO amorfas por rayos X tienen resistividades habitualmente bajas ($3\cdot 6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$), es decir más bajas que las medidas para los homólogos ITO amorfos ($7\text{-}10 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) [10,18].

El diagrama de fase binaria $\text{In}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ incluye una serie de compuestos IZO homólogos que tienen la fórmula química $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{3+k}$ ($k = 2\text{-}9, 11, 13, 15$); estos óxidos muestran estructuras que tienen capas hexagonales y ninguna estructura cúbica de tipo bixbyíta porque el contenido de Zn supera el límite de solubilidad en la estructura de tipo bixbyíta de In_2O_3 [15, 23, 24]. El límite de solubilidad de ZnO en In_2O_3 fue descubierto por D. H. Park y otros., al 1-2% molar [24]. No obstante, se ha demostrado que el límite de solubilidad de Zn^{2+} en la cerámica In_2O_3 aumenta hasta el 40% molar cuando In^{3+} está cosustituido por Zn^{2+} y Sn^{4+} [25]. Desafortunadamente, las cerámicas notificadas In_2O_3 cosustituidas por $\text{Zn}^{2+}\text{-Sn}^{4+}$ han demostrado tener densidades aparentes bajas ($\leq 60\%$ de la densidad teórica) y resistividades más elevadas que sus homólogos ITO [25-27].

Se han notificado varios trabajos para las películas OCT depositadas por pulverización catódica utilizando mezclas de polvos de $\text{ZnO-In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ [28-30] como dianas. Para aproximarse a la conductividad de ITO, las películas se depositan sobre sustratos de vidrio a temperaturas $\geq 160^\circ\text{C}$; por consiguiente, los sustratos (de plástico) sensibles al calor no se podían utilizar. Además, las películas con compuestos múltiples $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5\text{-ZnSnO}_3$ y con compuesto ternario $\text{Zn}_2\text{In}_2\text{O}_5$ se prepararon utilizando dichas dianas a base de mezcla de polvo.

Existía, por lo tanto, una necesidad para un procedimiento de preparación de un elemento diana de tipo cerámica desprovisto de, como mínimo, uno de los inconvenientes de los procedimientos de la técnica anterior.

También existía una necesidad para la puesta a disposición de dicho procedimiento, susceptible de ser implementado por personas que no tengan competencias particulares en la técnica de la cerámica o de la sinterización, debiendo conducir este procedimiento ventajosamente a la obtención de dianas o de elementos diana que permiten, concretamente, realizar fácilmente dianas de gran superficie.

También existía una necesidad de un procedimiento que permita la obtención fácil de cerámicas densas, y esto ventajosamente en una sola etapa de calentamiento, sin recurrir a la técnica costosa de *hot pressing* (segundo procedimiento), o al desmoldeo delicado de una diana compactada antes de su sinterización (primer procedimiento).

CARACTERÍSTICAS

Un objetivo de la presente invención está constituido por un procedimiento de preparación de una cerámica constituida por un material inorgánico de base dopado con un elemento J, teniendo dicho material inorgánico de base un punto de fusión superior a 300°C , estando dicho dopante constituido por un solo material inorgánico o por una mezcla de, como mínimo, dos materiales inorgánicos que tienen un efecto dopante sobre el material inorgánico de base, estando dicha cerámica representada por la fórmula (I) $\text{E}_{\alpha\text{-x}}^k \text{J}_x^m \text{O}_{\beta\text{-x}(k\text{-m})/2}^{2\text{-}\square_{\text{x}(k\text{-m})/2}}$, en la que:

- $\text{E}_{\alpha}^k \text{O}_{\beta}^{2\text{-}}$ designa el material inorgánico de base;
- E designa, como mínimo, un metal de los grupos I a VIII de la tabla periódica de los elementos, y k designa el grado medio de oxidación de E en la fórmula I;
- J representa, como mínimo, un metal de los grupos I a VIII de la tabla periódica, y m designa el grado medio de oxidación del elemento J que está parcialmente sustituido a E, m es un número entero positivo tal que $m < k$;
- α , k y β son números positivos comprendidos entre 1 y 20, tales que $\alpha k - 2\beta = 0$;
- x' designa el índice de sustitución y es un número positivo tal que $x' < \alpha$;
- \square representa un vacío aniónico;

o por una de las fórmulas (II) $\text{E}_{\text{x-x}'}^q \text{J}_x^m \text{T}_y^n \text{O}_{\text{z-x}(q\text{-m})/2}^{2\text{-}\square_{\text{x}(q\text{-m})/2}}$ o (III) $\text{E}_x^q \text{T}_{\text{y-x}'}^n \text{J}_x^m \text{O}_{\text{z-x}(n\text{-m})/2}^{2\text{-}\square_{\text{x}(n\text{-m})/2}}$ en las que:

- $\text{M}_x^q \text{T}_y^n \text{O}_z^{2\text{-}}$ designa el material inorgánico de base;
- M y T designa, cada uno, como mínimo un metal de los grupos I a VIII de la tabla periódica de los elementos, Siendo M y T diferentes;
- J representa, como mínimo, un metal de los grupos I a VIII de la tabla periódica;
- x, y, q, n y z son números enteros positivos tales que $qx + ny = 2z$;
- q es el grado de oxidación de M, n es el grado medio de oxidación de T, y m es el grado medio de oxidación de J;
- en la fórmula (II), $0 < x' < x$, $m < q$;
- en la fórmula (III), $m < n$, $0 < x' < y$; comprendiendo dicho procedimiento:
 - una etapa de mezcla del polvo del material inorgánico de base, preferentemente en forma pulverulenta, con un segundo componente inorgánico, este también en forma de polvo, que desempeña el papel de dopante del material inorgánico de base; y
 - una etapa de sinterización realizada a una temperatura superior a 800°C , y aún más preferentemente a 1000°C ;

estando dicho procedimiento caracterizado por que la sinterización se realiza sin compactación previa o con una compactación previa baja ejerciendo una presión sobre la mezcla de polvos de material inorgánico de base y de material inorgánico dopante inferior o igual a 5 kg/cm^2 , preferentemente inferior a 1 kg/m^2 .

Preferentemente, dicho polvo tiene una granulometría caracterizada por una d50 comprendida entre 10 nanómetros y 50 micrómetros, aún más preferentemente entre 20 nanómetros y 30 micrómetros.

5 En la fórmula (I), x' que designa el índice de sustitución es, preferentemente, superior o igual a 0,1 α .

En la fórmula (I), E que es, como mínimo, un metal de los grupos I a VIII de la tabla periódica de los elementos, es por ejemplo Fe, Cu, Co, W, Mo, Ti, Cr, Sn o In.

10 x' que designa el índice de sustitución y que es inferior a x en la fórmula (II) es, preferentemente, superior o igual a 0,1x.

x' que es inferior a y en la fórmula (III) como se indica en la presente divulgación es, preferentemente, superior o igual a 0,1y.

15 M y T que designan, como mínimo, dos metales diferentes de la tabla periódica de los elementos, son por ejemplo Li, Na, K, Ag, Cu y Ti para M y Ni, Co, W, Mn, Cr, Fe, V y Ti para T.

La tasa de vacío es igual a $x'(q-m)/2$ para $M_{x-x'} J_x^q T_y^m O_{z-x'(q-m)/2}^{2-} \square_{x'(q-m)/2}$, y a $x'(n-m)/2$ para $M_x J_x^q T_{y-x'}^n J_x^m O_{z-x'(n-m)/2}^{2-} \square_{x'(n-m)/2}$.

20 En las fórmulas (II) y (III), x, y, q, n y z son números enteros positivos preferentemente comprendidos entre 1 y 20, extremos incluidos.

25 En las fórmulas (II) y (III), M y T respectivamente que es, como mínimo, un metal de los grupos I a VIII de la tabla periódica de los elementos, son por ejemplo Fe, Cu, Co, W, Mo, Ti, Cr, Sn o In.

El dopante inorgánico puede contener, ventajosamente, uno o más cationes que tienen un grado de oxidación inferior al catión (o a los cationes) que constituyen el material inorgánico de base.

30 Preferentemente, la relación molar del dopante puede, con respecto a la del componente inorgánico de base, variar entre 0,001 y 0,4, y se sitúa preferentemente entre 0,01 y 0,1.

Según otra variante preferente del procedimiento de la presente invención:

35 - en una primera etapa, una mezcla del material inorgánico de base, dopado con, como mínimo, un material inorgánico dopante, se dispone en un recipiente resistente a temperaturas superiores a 1100°C, preferentemente superiores a 1300°C, en forma de polvo no compactado o muy poco compactado, preferentemente bajo la acción de una presión inferior a 5 kg/cm², aún más preferentemente bajo la acción de una fuerza inferior a 1 kg/m²; y

40 - en una segunda etapa de sinterización y/o de recocido, el recipiente preparado en la etapa precedente se lleva a una temperatura superior a 800°C e inferior a 1700°C, y durante un periodo comprendido entre 1 y 100 horas, aún más preferentemente de aproximadamente 12 horas, en atmósfera ambiente y aún más preferentemente bajo una atmósfera inerte que está constituida ventajosamente por argón.

45 El recipiente resistente utilizado puede estar constituido ventajosamente por un crisol o molde, resistente a las altas temperaturas, preferentemente hasta 1600°C, y constituido preferentemente por alúmina.

La sinterización puede conducir, ventajosamente, a una cerámica suficientemente densa para poder utilizarse como diana o elemento diana para pulverización catódica.

50 El material inorgánico de base puede seleccionarse preferentemente del grupo constituido por óxido, oxihalogenuros tales como oxiclорuro y/u oxifluoruro y/u oxisulfuro, y las mezclas de, como mínimo, dos de estos últimos.

Los óxidos pueden seleccionarse, ventajosamente, del grupo constituido por TiO₂, SnO₂, In₂O₃, Li₄Ti₅O₁₂, MoO₃, WO₃, Cr₂O₃, Fe₂O₃, Li_xNiO₂ con x comprendido entre 0,1 y 2 y preferentemente igual a 1, Li_xCrO_{2,5} con x comprendido entre 1 y 2, y preferentemente igual a 1, LiFeO₂ y las mezclas de, como mínimo, dos de estos últimos.

60 Para la ejecución del procedimiento de la presente invención, el dopante J es, como mínimo, un metal de los grupos I a VIII de la tabla periódica y que posee un grado de oxidación m inferior al de uno de los elementos-cationes del material de base, a saber: $m < k$ para $E_{\alpha}^k O_{\beta}^{2-}$ y $m < q$ y/o $m < n$ para $M_x J_x^q T_y^n O_z^{2-}$.

Los pares (material inorgánico de base, dopante que crea vacíos en la materia orgánica) pueden seleccionarse ventajosamente del grupo constituido por:

65 - W⁶⁺ como catión del material de base en asociación con, como mínimo, un catión dopante seleccionado del grupo constituido por Nb⁵⁺, Ta⁵⁺, V⁵⁺, Ti⁴⁺, Sn⁴⁺, Mn⁴⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Ni³⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Co³⁺, Co²⁺, Fe³⁺, Cr³⁺ y Mn³⁺;

- Mo⁶⁺ como catión del material de base en asociación con, como mínimo, un catión dopante seleccionado del grupo

constituido por Nb⁵⁺, Ta⁵⁺, V⁵⁺, Ti⁴⁺, Sn⁴⁺, Mn⁴⁺, Mg²⁺, Zn²⁺, Ni³⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Co³⁺, Co²⁺, Fe³⁺, Cr³⁺ y Mn³⁺;

- V⁵⁺ como catión del material de base en asociación con, como mínimo, un catión dopante seleccionado del grupo constituido por Ti⁴⁺, Sn⁴⁺, Mn⁴⁺, Ni³⁺, Co³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, Mn³⁺, Zn²⁺, Mg²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ y Co²⁺;

5 - Nb⁵⁺ como catión del material de base en asociación con, como mínimo, un catión dopante seleccionado del grupo constituido por Ti⁴⁺, Sn⁴⁺, Mn⁴⁺, Ni³⁺, Co³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, Mn³⁺, Zn²⁺, Mg²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ y Co²⁺;

- Ta⁵⁺ como catión del material de base en asociación con, como mínimo, un catión dopante seleccionado del grupo constituido por Ti⁴⁺, Sn⁴⁺, Mn⁴⁺, Ni³⁺, Co³⁺, Fe³⁺, Cr³⁺, Mn³⁺, Zn²⁺, Mg²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ y Co²⁺;

- Mn³⁺ como catión del material de base en asociación con, como mínimo, un catión dopante seleccionado del grupo constituido por Zn²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ y Fe²⁺;

10 - Co³⁺ como catión del material de base en asociación con, como mínimo, un catión dopante seleccionado del grupo constituido por Zn²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ y Fe²⁺;

- In³⁺ como catión del material de base en asociación con, como mínimo, un catión dopante seleccionado del grupo constituido por Zn²⁺, Mg²⁺, Sn⁴⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ y Fe²⁺;

15 - como mínimo un catión del material de base seleccionado del grupo constituido por Co²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺ y Mn²⁺ en asociación con el catión Li⁺; y

- todas las mezclas de los materiales inorgánicos de base enumerados anteriormente en asociación con los dopantes compatibles enumerados anteriormente.

20 El procedimiento de la presente invención está particularmente adaptado para la preparación de cerámicas que tienen una superficie superior a 4 cm², y preferentemente comprendida entre 5 y 1000 cm².

De forma ventajosa, durante la implementación del procedimiento de la presente invención, la mezcla de los polvos, preferentemente la mezcla de In₂O₃, SnO₂ y ZnO, puede realizarse en presencia de un disolvente orgánico o acuoso o de una mezcla de, como mínimo, un disolvente orgánico y un disolvente acuoso.

25 El disolvente orgánico puede seleccionarse, preferentemente, del grupo constituido por alcoholes, cetonas, éteres y las mezclas de, como mínimo, dos de estos últimos.

30 El disolvente puede ser, preferentemente, un éter seleccionado entre éter, etanol, acetona y las mezclas de, como mínimo, dos de estos últimos.

Preferentemente, el disolvente puede ser de tipo acuoso a base de agua destilada y/o desionizada.

35 Según otra realización ventajosa del procedimiento de la presente invención, la cantidad de disolvente orgánico utilizada para realizar la mezcla de polvos cerámicos puede estar comprendida entre 5 ml y 5 l (litros), preferentemente entre 800 y 1200 ml, por kg de mezcla de polvo.

Aún más ventajosamente, 50 ml de etanol pueden mezclarse con 0,05 kg de una mezcla de In₂O₃, SnO₂ y ZnO.

40 Según otra realización particularmente interesante del procedimiento de la presente invención, la resistividad de la cerámica obtenida en dicho procedimiento puede ajustarse mediante ajuste del contenido de, como mínimo, uno de los dopantes presentes en la mezcla de polvos utilizada como material inorgánico de base, siendo dichos dopantes tal como se han definido de forma aislada, o en asociación, en el aspecto más amplio de la presente invención. De este modo, cerámicas obtenidas presentan resistividades bajas (respectivamente elevadas) para valores elevados (respectivamente bajos), en, como mínimo, uno de los materiales inorgánicos de base dopantes seleccionado, preferentemente, del grupo constituido por Zn²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ y Fe²⁺, aún más preferentemente Zn²⁺.

45 Preferentemente, la resistividad mínima de la cerámica (que es de aproximadamente 1,7×10⁻³ Ω.cm en el caso de las cerámicas que contienen Zn²⁺) se obtiene para valores nominales mínimos del 10% molar del contenido de, como mínimo, uno de los materiales inorgánicos de base dopantes tal como se han definido de forma aislada o en asociación, en el aspecto más amplio de la presente invención (preferentemente el dopante se selecciona del grupo constituido por Zn²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ y Fe²⁺, aún más preferentemente Zn²⁺).

50 Según otra variante de un interés particular del procedimiento de la presente invención, la movilidad de carga de la cerámica obtenida en dicho procedimiento puede ajustarse mediante ajuste del contenido de dopantes presentes en la mezcla de polvos utilizada como material inorgánico de base, siendo dichos dopantes tal como se definen de forma aislada o en asociación en el aspecto más amplio de la presente invención. Preferentemente, el dopante se selecciona del grupo constituido por Zn²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Mn²⁺ y Fe²⁺, aún más preferentemente Zn²⁺, y la movilidad de carga aumenta cuando el contenido de dopantes presentes en la mezcla de polvos utilizada como material inorgánico de base aumenta (hasta el 10% en el caso de Zn²⁺).

55 Según otra variante de un interés particular, la movilidad de carga obtenida en dicho procedimiento puede ajustarse mediante ajuste de la percolación de grano (preferentemente en Zn) en la mezcla de polvo utilizada como material inorgánico de base, obteniéndose movilidades de carga elevadas para valores elevados de percolación de grano, obteniéndose movilidades de carga bajas para valores bajos de percolación de grano.

60 El procedimiento de la presente invención presenta concretamente las ventajas de permitir la obtención de

cerámicas en forma de pellets, preferentemente de forma cilíndrica. El procedimiento de la presente invención presenta también la ventaja de ser rápido, sencillo y poco costoso.

5 Las cerámicas obtenidas mediante implementación de un procedimiento tal como se define en el primer objetivo de la presente invención presentan como mínimo una, preferentemente como mínimo dos, más preferentemente como mínimo tres, aún más ventajosamente como mínimo cuatro, y de la forma más ventajosa como mínimo cinco, de las propiedades siguientes:

10 1) una conductividad eléctrica macroscópica mejorada medida según el procedimiento de los cuatro puntos (*Four Probe measurements*) con un aparato Keithley (modelo 2400 Source Meter), que es superior a 300 siemens por cm, preferentemente superior a 320 y aún más ventajosamente superior o igual a 585 siemens por cm;

15 2) una masa volúmica aparente mejorada, medida según el procedimiento del porosímetro de mercurio, con ayuda de un porosímetro Autopore IV 9500 Mercury, que es preferentemente superior a 5 g/cm³ (que es el valor de la densidad de una cerámica correspondiente preparada sin adición de elemento dopante mediante el procedimiento convencional, prensado del polvo a 1 t/cm² aproximadamente, y a continuación recocido en temperatura a 1300°C), preferentemente superior o igual a 6,57 g/cm³ y aún más preferentemente comprendida entre 6 y 7,1 g/cm³;

3) una superficie (total) superior a 5 cm², preferentemente superior a 50 cm², aún más preferentemente superior a 100 cm²;

20 4) un porcentaje mejorado de irregularidades de fronteras de granos que, medido según el procedimiento de microscopía electrónica de alta resolución, es inferior al 30%, preferentemente inferior al 10% del de una cerámica correspondiente preparada sin adición de elemento dopante mediante el procedimiento convencional; y

5) un tamaño de los poros presentes en la cerámica, medido mediante el procedimiento de MEB de alta resolución, que está comprendido entre 0,1 y 0,8 micrómetros.

25 Una subfamilia preferente de las cerámicas obtenidas mediante el procedimiento de la presente invención está constituida por las cerámicas que tienen una muy alta cristalinidad que, medida según el procedimiento de difracción X (utilizando un goniómetro vertical Philips PW1820 en una geometría Bragg Brentano con una radiación CuK α - λ = 1,5406 Å; el tamaño de los cristalitas también se determinó mediante microscopio electrónico de barrido de tipo microscopio JEOL JSM-6700F), corresponde preferentemente a un tamaño de los cristalitas comprendido entre 100

30 y 200 nm y más preferentemente a un tamaño de cristalitas de aproximadamente 156 nm.

Otra subfamilia preferente de las cerámicas obtenidas mediante el procedimiento de la presente invención está constituida por las cerámicas que presentan una estructura cristalina de tipo bixbyita, también denominada estructura de óxido de tierra rara de tipo c.

35 Otra subfamilia preferente está constituida por las cerámicas que poseen, como mínimo, una propiedad eléctrica mejorada con respecto a cerámicas de tipo ITO.

40 Las cerámicas obtenidas mediante el procedimiento de la presente invención pueden presentar ventajosamente una conductividad que, medida según el procedimiento de los cuatro puntos y en función de la temperatura que varía de 4,2 K a temperatura ambiente, está comprendida entre 200 y 10000, preferentemente entre 300 y 5000 siemens por cm, y aún más preferentemente de aproximadamente 580 siemens por cm.

45 Preferentemente, las cerámicas obtenidas mediante el procedimiento de la presente invención presentan propiedades eléctricas mejoradas con respecto a la cerámica de tipo ITO.

50 Las cerámicas obtenidas mediante el procedimiento de la presente invención pueden presentar, ventajosamente, una movilidad de carga mejorada que, medida según el procedimiento del efecto Seebeck, está comprendida entre 0,01 y 300, y preferentemente comprendida entre 0,1 y 50 cm²/vol.s⁻¹.

Las cerámicas obtenidas mediante el procedimiento de la presente invención, caracterizadas por una movilidad de carga superior a 10,1 cm²/vol.s⁻¹, presentan un interés particular.

55 Las cerámicas obtenidas mediante el procedimiento de la presente invención obtenidas a partir de una mezcla que contiene el 82,23% molar de material inorgánico de base de fórmula In₂O₃ y el 8,66% molar de dopante SnO₂ y el 9,11% molar de dopante ZnO, garantizando este último dopante (ZnO) la densificación, son particularmente interesantes y se caracterizan por:

60 - una conductividad eléctrica comprendida entre 300 y 500 siemens por cm y, preferentemente, de aproximadamente 330 siemens por cm;

- una densidad comprendida entre 6 y 7,1 g/cm³, y preferentemente de aproximadamente 6,57 g/cm³;

- una superficie (total) comprendida entre 1 y 1000 cm²; y

- un porcentaje de irregularidades comprendido entre el 5 y el 20%, y preferentemente inferior al 10%.

65 La conductividad de estas cerámicas puede ser, ventajosamente, superior al 70%, preferentemente comprendida entre el 80% y el 100%, y más ventajosamente superior al 90% de la conductividad teórica. Estas cerámicas

constan, preferentemente, de porcentajes molares de SnO₂ y ZnO comprendidos entre el 3% y el 15% con un porcentaje de ZnO superior o igual al de SnO₂. Preferentemente, el porcentaje de ZnO es superior al de SnO₂.

5 Las cerámicas obtenidas mediante el procedimiento tal como se define en la presente invención pueden utilizarse como diana para técnicas de pulverización catódica RF o CC y PLD (*Pulse Laser Deposite*) y técnicas PVD (*Physical Vapor Deposition*).

10 Las cerámicas obtenidas mediante el procedimiento tal como se define en la presente invención pueden utilizarse en laboratorio y en producción industrial.

Una película transparente y conductora metálica puede prepararse mediante pulverización de, como mínimo, una cerámica tal como obtenida mediante implementación de un procedimiento tal como se define en la presente invención.

15 La pulverización puede llevarse a cabo, ventajosamente, en condiciones de temperatura comprendida entre 25 y 500°C, y preferentemente a temperatura ambiente.

20 La duración de la pulverización puede estar, ventajosamente, comprendida entre 1 minuto y 10 horas. Preferentemente, es de aproximadamente 1 hora.

La pulverización puede realizarse, ventajosamente, en una atmósfera constituida mayoritariamente por gases raros, preferentemente en una atmósfera constituida por el 99,8% de argón y por el 0,2% de oxígeno.

25 La densidad de potencia de pulverización puede estar, preferentemente, comprendida entre 0,1 y 15 Watts/cm², preferentemente de aproximadamente 0,5 Watts/cm².

La distancia entre la diana de cerámica y el sustrato sobre el que se deposita la película fina puede estar, preferentemente, comprendida entre 3 y 15 cm, y más ventajosamente es de aproximadamente 7 cm.

30 La película puede constituir una película de electrodo transparente o una película transparente.

35 En el contexto de la presente invención, una película de electrodo transparente puede obtenerse por pulverización sobre dispositivos optoelectrónicos como células solares, diodos emisores de luz orgánica (*organic light emitting diode*), OLLED flexible, células solares fotovoltaicas a base de polímero, etc.

40 Una subfamilia ventajosa de películas y/o electrodos puede estar constituida por las películas o electrodos que presentan un coeficiente de transmisión que, medido según el procedimiento del espectro de transmisión de las películas en la región UV-visible-NIR (registrado utilizando un espectrómetro de tipo Carry 5000 en el intervalo 200-2500 nm), está en el visible y comprendido entre el 90 y el 100%. Preferentemente, el coeficiente de transmisión es superior al 95%.

Preferentemente, las películas o electrodos presentan una conductividad que, medida según el procedimiento de cuatro puntos, es superior o igual a 1000 siemens/cm, aún más ventajosamente superior a 2250 siemens/cm.

45 Otra subfamilia particularmente interesante de películas o electrodos puede estar constituida por las películas o electrodos obtenidos a partir de una cerámica diana seleccionada entre las cerámicas de fórmula:

- In_{1,805}Sn_{0,095}Zn_{0,10}O_{3-δ} (conductora) con δ comprendido preferentemente entre 0,001 y 0,03, aún más preferentemente igual a aproximadamente 0,005;
- 50 - In_{1,94}Zn_{0,06}O_{2,97} (conductora), Li₄Ti_{4,5}Mg_{0,5}O_{11,5} (aislante, es decir, con una conductividad inferior a 10⁻⁴ S/cm);
- Li₄Ti_{4,5}Zn_{0,5}O_{11,5} (aislante, es decir, con una conductividad inferior a 10⁻⁴ S/cm);
- Li₄Ti_{4,5}Ni_{0,5}O_{11,75} (aislante, es decir, con una conductividad inferior a 10⁻⁴ S/cm); y
- las mezclas de, como mínimo, dos de estas últimas cerámicas.

55 DESCRIPCIÓN BREVE DE LOS DIBUJOS

60 Las figuras 1A, 1B, 1C, 1D y 1E representan diferentes etapas implementadas para la producción de una cerámica de alta densidad obtenida según el procedimiento de la presente invención así como fotos de un crisol lleno con la mezcla de polvo compactada definida en el ejemplo 1' y la cerámica correspondiente obtenida después del tratamiento térmico del polvo compactado según el procedimiento de la presente invención.

Las figuras 2A y 2B representan una foto de MEB de una cerámica ITO (figura 2A) obtenida en el ejemplo 0 según la técnica de la técnica anterior y una foto de la cerámica ITZO (figura 2B) obtenida en el ejemplo 1', mediante tratamiento del mismo polvo con la adición de un elemento dopante.

65 La figura 3 es un esquema que representa el procedimiento de pulverización catódica tradicional (RF) y los

diferentes elementos implicados, según la técnica anterior.

La figura 4 representa las resistividades eléctricas obtenidas para la cerámica ITO preparada en el ejemplo 0 (curva superior) y para la cerámica ITZO preparada en el ejemplo 1' (curva inferior).

5 La figura 5 es un diagrama de difracción de rayos X para los polvos sinterizados ITZO que tiene la composición nominal $[\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}]:\text{Zn}_y$, $0 \leq y \leq 0,10$, indicando (\downarrow) los picos que corresponden a SnO_2 rutilo.

10 La figura 6 muestra el desplazamiento del pico de rayos X (222) para los polvos sinterizados ITZO en comparación con el equivalente ITO (diagrama de referencia JCPDS 89-4596).

15 Las figuras 7A, 7B, 7C y 7D representan microfotografías de MEB (SEM) para las cerámicas que tienen las composiciones nominales siguientes: (7A) $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}$; (7B) $[\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}]:\text{Zn}_{0,04}$; (7C) $[\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}]:\text{Zn}_{0,08}$; y (7D) $[\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}]:\text{Zn}_{0,10}$.

La figura 8 representa un modelo esquematizado de la banda de energía para Sn que dopa In_2O_3 para una concentración de dopaje pequeña y grande (x) (según la estimación en el documento [11] en el que el 0,015% molar es un valor umbral).

20 La figura 9 representa la evolución de la resistividad con la temperatura para diferentes contenidos nominales de Zn (Zn_y) en la cerámica ITZO ($[\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}]:\text{Zn}_y$) con $0 \leq y \leq 0,10$, mostrándose la evolución de la resistividad a temperatura ambiente en el encarte.

25 La figura 10 representa la evolución del coeficiente de Seebeck con la temperatura para diferentes contenidos nominales de Zn en la cerámica ITZO ($[\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}]:\text{Zn}_y$) con $0 \leq y \leq 0,10$.

La figura 11 representa datos de análisis termogravimétrico (TGA) para $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}$ (ITO) y $[\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}]:\text{Zn}_{0,10}$ (ITZO) (composición nominal).

30 La figura 12 representa una variación de la densidad aparente relativa (d/d_0) con Zn_y para las cerámicas $[\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}]:\text{Zn}_y$.

35 La figura 13 es una representación esquemática de los cationes de los sitios b y de los cationes de los sitios d en la estructura tipo bixbyíta, con aniones de la red y vacíos estructurales.

La figura 14 representan datos de diagrama de difracción de rayos X para (a) In_2O_3 no dopado y (b) los polvos $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,01}$ (ITO) recocidos a 1300°C , mostrándose el cambio del pico ITO (222) en el encarte, indicando (\downarrow) los picos que corresponden al SnO_2 rutilo.

40 Las figuras 15A, 15B, 15C y 15D son una representación esquemática de la preparación de la cerámica densa ITZO, siendo la figura 15A una fotografía de la mezcla de polvos ligeramente prensados en un crisol de alúmina, siendo la figura 15B una fotografía de la cerámica densa ITZO obtenida después de la sinterización, que muestra la retracción, siendo la temperatura de sinterización de 1300°C durante 12 horas, siendo las figuras 15C y 15D esquemas correspondientes a las fotografías.

45 La figura 16 representa la evolución de la resistividad con la temperatura para diferentes contenidos nominales (Zn_y) de Zn en la cerámica ITZO ($[\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}]:\text{Zn}_y$) con $0 \leq y \leq 0,10$, y $y = 0$ ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}$) que representa la cerámica ITO.

50 La figura 17 representa la influencia de la densidad de potencia sobre la velocidad de depósito de las películas finas ITZO ($p_{\text{O}_2} = 0,2\%$).

La figura 18 representa la presión parcial de oxígeno sobre la velocidad de depósito de las películas finas ITZO ($P = 1 \text{ W/cm}^2$).

55 La figura 19 representa el espectro de transparencia para las películas finas ITZO depositadas a diferentes densidades de potencia ($p_{\text{O}_2} = 0,2\%$), estando el espesor de película fijado en aproximadamente 400 nm para todas las películas, mostrando el encarte la región visible extendida que muestra la transparencia.

60 La figura 20 representa la determinación de la energía óptica de la banda prohibida para la película fina ITZO a diversas densidades de potencia.

La figura 21 representa la transmisión óptica para diferentes películas finas preparadas a diversas presiones parciales de oxígeno ($P = 0,5 \text{ W/cm}^2$), estando los espesores de las películas comprendidos entre 250 y 280 nm.

65 La figura 22 representa la determinación de la energía óptica de la banda prohibida para la película fina ITZO depositada a diferentes presiones parciales de oxígeno.

La figura 23 representa la evolución de la resistividad con la densidad de potencia ($p_{o2} = 0,2\%$).

5 La figura 24 representa la evolución de la resistividad como una función de la presión parcial de oxígeno para las películas finas ($P = 0,5 \text{ W/cm}^2$).

10 La figura 25 representa el diagrama de difracción de rayos X de las películas finas ITZO sobre un sustrato de vidrio a diferentes densidades de potencia, estando el diagrama de difracción de rayos X de ITO (referencia JCPDS no. 89-4956) a modo de comparación (líneas verticales).

15 Las figuras 26A, 26B y 26C representan las microfotografías de MEB para la película fina ITZO depositada con una potencia de pulverización RF de $0,5 \text{ W/cm}^2$ (figura 26A), $1,5 \text{ W/cm}^2$ (figura 26B) y $2,5 \text{ W/cm}^2$ (figura 26C).

20 Las figuras 27A, 27B y 27C representan las imágenes de AFM para la película fina ITZO depositada a diferentes potencias de pulverización: $0,5 \text{ W/cm}^2$ (figura 27A), $1,5 \text{ W/cm}^2$ (figura 27B) y $2,5 \text{ W/cm}^2$ (figura 27C), a diferentes escalas del eje z.

25 Las figuras 28A y 28B representan las imágenes AFM para la película ITO-vidrio (figura 28A) y la película ITZO-PET (figura 28B), a diferentes escalas del eje z.

30 La figura 29 representa los diagramas de difracción de rayos X para las películas finas ITZO sobre un sustrato de vidrio (ITZO-Glass), o sobre el sustrato de plástico (ITZO-PET), estando el diagrama de difracción de rayos X del sustrato PET dado a modo de comparación.

35 La figura 30 representa la transmisión óptica para las películas finas ITZO-vidrio (ITZO-Glass) que tienen espesores diferentes, estando la transparencia de ITO-vidrio (ITO-Glass) dada a modo de comparación.

40 La figura 31 representa la transmisión óptica para las películas finas ITZO-PET que tienen espesores diferentes, estando la transparencia de ITO-PET dada a modo de comparación.

45 La figura 32 representa la reflexión IR óptica para las películas finas ITZO depositadas sobre sustratos de vidrio (ITZO-glass (260 nm) y de plástico (ITZO-PET (260 nm)), estando las curvas de reflectividad de ITO-glass comercial (100 nm) e ITO-PET (200 nm) dadas a modo de comparación.

50 La figura 33 muestra la evolución de la resistividad con la temperatura para las películas finas ITZO depositadas sobre un sustrato de plástico (ITZO-PET) y de vidrio (ITZO-glass), siendo el espesor de película de 260 nm.

55 La figura 34 muestra el material utilizado para la implementación del procedimiento "ball-milling" utilizado en los ejemplos.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

En el marco de la presente divulgación, se consideran los siguientes aspectos.

60 El material inorgánico que forma el elemento de base de diana puede ser muy específicamente un óxido, pero también puede ser un oxihalogenuro tal como un oxiclورو y/u oxifluoruro y/u oxisulfuro y, concretamente, un óxido que tiene una u otra de las fórmulas $E_{\alpha}^k O_{\beta}^{2-}$ y $M_x^q T_y^n O_z^{2-}$.

70 El dopaje creado en el material de base tiene como objetivo generar vacíos aniónicos en el material de base, favoreciendo de este modo la obtención de cerámicas densas (de densidad comprendida entre el 70 y el 100% y preferentemente superior o igual al 90%). Es preciso por lo tanto, según la presente invención, que el catión del dopante tenga un grado de oxidación m (número real) imperativamente inferior al del catión en el material de base, es decir $m < k$ en $E_{\alpha}^k O_{\beta}^{2-}$ y $m < q$ y/o $m < n$ en $M_x^q T_y^n O_z^{2-}$. Las fórmulas de los materiales dopados y que tienen, por lo tanto, vacíos aniónicos propicios a la sinterización sin (o con baja) compactación previa, pueden, de este modo escribirse, con J designando el dopante y m su grado de oxidación:

1) para $E_{\alpha}^k O_{\beta}^{2-}$ que designa el material de base: $E_{\alpha-x}^k J_x^m O_{\beta-x(k-m)/2}^{2-} \square_{x(k-m)/2}$ que designa el material dopado, con:

- los vacíos aniónicos designados por \square ;
- 65 - x' que designa el índice de sustitución es inferior a α (preferentemente superior o igual a $0,005\alpha$); y

2) para $M_x^q T_y^n O_z^{2-}$ que designa el material de base: la fórmula $M_{x-x'}^q J_x^m T_y^n O_{z-x'(q-m)/2}^{2-} \square_{x'(q-m)/2}$ o $M_x^q T_{y-x'}^n J_x^m O_{z-x'(n-m)/2}^{2-} \square_{x'(n-m)/2}$ y/o una combinación de las dos fórmulas que designan el material dopado, con:

- 65 - x' que designa el índice de sustitución que es inferior a x en la fórmula $M_{x-x'}^q J_x^m T_y^n O_{z-x'(q-m)/2}^{2-} \square_{x'(q-m)/2}$ como se indica en la divulgación (preferentemente superior o igual a $0,005x$);

- x' es inferior a y en la fórmula $M_x^q T_{y-x}^n J_x^m O_{z-x'(n-m)/2}^{2-} \square_{x'(n-m)/2}$, siendo preferentemente x' superior o igual a 0,005y.

Se destacará que los vacíos aniónicos que se crean no llevan carga, mientras que los otros elementos llevan una carga, por ejemplo el oxígeno lleva la carga negativa 2-; el catión M lleva la carga positiva q; el catión T lleva la carga positiva n; etc.

El procedimiento según la presente invención permite la preparación, a partir de un material inorgánico de base, de un elemento diana para pulverización catódica. Consiste en añadir, al material inorgánico de base, otro material inorgánico de tipo dopante. Este material inorgánico contiene, ventajosamente, uno o más cationes que tienen, preferentemente, un grado de oxidación inferior al catión (o a los cationes) que constituyen el material inorgánico de base.

La mezcla de polvo obtenida de este modo no está sometida a ninguna fuerza particular o solamente a las necesarias para realizar en ella una ligera compactación.

La relación atómica del dopante con respecto a la del material inorgánico de base varía, preferentemente, entre 0,005 y 0,2, y se sitúa ventajosamente entre 0,05 y 0,06.

El material inorgánico de base dopado de este modo se dispone simplemente en forma de polvo compactado o no compactado en un crisol o molde apropiado, resistente a las altas temperaturas, preferentemente hasta 1600°C. dicho crisol o molde puede ser por ejemplo a base de alúmina. La sinterización del material inorgánico dopado, dispuesto de este modo, tiene lugar cuando el crisol o molde se lleva a una temperatura elevada (superior a 800°C e inferior al punto de fusión del material de base).

Se ha descubierto que, de forma inesperada, la sinterización conduce a una cerámica suficientemente densa para poder ser utilizada como diana o elemento diana para pulverización catódica.

Sin estar vinculados por la teoría, las fórmulas se presentan en esta divulgación como siendo una representación de las cerámicas preferentes obtenidas mediante la implementación del procedimiento de la presente invención.

En las fórmulas, E es, como mínimo, un metal de los grupos I a VIII de la tabla periódica de los elementos, por ejemplo Fe, Cu, Co, Ni, W, Mo, Ti, Cr, Sn e In. M y T designan, como mínimo, dos metales diferentes de la tabla periódica, por ejemplo Li, Na, K, Ag, Cu y Tl para M y Ni, Co, W, Mn, Cr, Fe, V y Ti para T. Los símbolos k, q y n designan los grados medios de oxidación de E, M y T respectivamente. Los parámetros α y β son números enteros positivos que cumplen la fórmula $\alpha k - 2\beta = 0$ y x, y y z designan números enteros positivos tales que $qx + ny - 2z = 0$.

Como ejemplos de dichos óxidos pueden mencionarse, a título no limitante, TiO_2 , In_2O_3 , $Li_4Ti_5O_{12}$, MoO_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Li_xNiO_2 , Li_xCrO_2 , Li_xCoO_2 , y $LiFeO_2$.

El dopante J, responsable de la densificación, es preferentemente, como mínimo, un metal de los grupos I a VIII de la tabla periódica pero que posee imperativamente, en estado de catión, un grado de oxidación m inferior al de uno de los elementos-cationes del material de base, a saber: $0 < m < k$ para $E_\alpha^k O_\beta^{2-}$ y $0 < m < q$ y/o $0 < m < n$ para $M_x^q T_y^n O_z^{2-}$.

Se ha descubierto de forma sorprendente que el dopaje del compuesto $E_\alpha^k O_\beta^{2-}$ con un óxido (o halogenuro u oxihalogenuro) que tiene el elemento dopante J^m parcialmente sustituido a E, según las proporciones mencionadas anteriormente denominadas en el presente documento x' (con x' obligatoriamente inferior a α , es decir $0 < x' < \alpha$), genera la formación de vacíos aniónicos y_\square , según $E_{(\alpha-x')}^k J_x^m O_{\beta-y}^{2-} \square_y$; y es entonces obligatoriamente un número positivo inferior a β tal que $2y \equiv x'(k-m)$, es decir $y \equiv x'(k-m)/2$. Por ejemplo, para TiO_2 , el dopante puede ser ZnO o MgO. En efecto, el zinc y el magnesio tienen un grado de oxidación igual a +2, es decir inferior al grado de oxidación +4 del titanio. En el caso de MgO utilizado como dopante por ejemplo, se escribirá: $Ti_{1-x} Mg_x O_{2-x} \square_x$ para TiO_2 dopado de este modo. El índice x' puede variar entre 0,0053 y 0,2 y preferentemente varía de 0,05 a 0,06, lo que corresponde sustancialmente a un nivel de dopante, medido por mol (o átomo) de Ti, o por mol de TiO_2 , comprendido entre el 0,5 y el 20%, y preferentemente del 5 al 6%.

Estos vacíos aniónicos que son neutros, es decir no cargados, favorecen la densificación del material final obtenido durante su calentamiento o recocido en las condiciones mencionadas anteriormente. De la misma manera, el dopaje del compuesto $M_x^q T_y^n O_z^{2-}$ con un óxido (o halogenuro u oxihalogenuro) que tiene el elemento dopante J^m parcialmente sustituido a T, según las proporciones mencionadas anteriormente denominadas en el presente documento x' (con x' obligatoriamente inferior a y), parece generar la formación de vacíos aniónicos y_\square , según $M_x^q T_{(y-x')}^n J_x^m O_{(z-x')}^{2-} \square_y$; y es entonces obligatoriamente un número positivo inferior a z tal que $2y \equiv 2x'(n-m)$, es decir $y \equiv x'(n-m)/2$. Por otro lado, y de la misma manera, el dopaje del compuesto $M_x^q T_y^n O_z^{2-}$ con un óxido (o halogenuro u oxihalogenuro) que tiene el elemento dopante J^m parcialmente sustituido a M, según las proporciones mencionadas anteriormente denominadas en el presente documento x' (con x' obligatoriamente inferior a x), parece generar la formación de vacíos aniónicos y_\square , según $M_{(x-x')}^q J_x^m T_y^n O_{(z-x')}^{2-} \square_y$; y es entonces obligatoriamente un número positivo

inferior a x' que cumple la relación $2y = x'(q-m)$, es decir $y \cong x'(q-m)/2$. El dopante (o los dopantes) J pueden estar parcialmente sustituidos a la vez a M y T. Las fórmulas correspondientes resultan entonces de la combinación de las dos fórmulas mencionadas anteriormente. Estos vacíos aniónicos favorecen la densificación del material final obtenido durante su calentamiento o recocido en las condiciones mencionadas anteriormente.

5 Por ejemplo, para $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, el dopante puede ser ZnO o MgO ya que el zinc y el magnesio tienen un grado de oxidación igual a +2, es decir inferior al grado de oxidación +4 del titanio.

10 En el caso de MgO utilizado como dopante por ejemplo se escribirá: $\text{Li}_4\text{Ti}_{5-x}\text{Mg}_x\text{O}_{12-x}\square_x$; para $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}$ dopado de este modo, x' puede variar entre 0,025 y 1 y, preferentemente, es igual a 0,25-0,3, lo que corresponde sustancialmente a un nivel de dopante, medido por mol (o átomo) de Ti comprendido entre el 0,5 y el 20%, y preferentemente del 5 al 6%.

15 Cuando el procedimiento de dopaje con zinc Zn^{2+} u otros cationes (Mg^{2+} , Cu^{2+} , etc.) de grado de oxidación inferior al del óxido base se aplica a los siguientes óxidos, estos conducen a óxidos nuevos, concretamente los que tienen niveles de dopaje comprendidos entre el 0,5 y el 20% y preferentemente comprendidos entre el 5 y el 6%:

20 - TiO_2 , MoO_3 , WO_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Li_xNiO_2 con x comprendido entre 0,1 y 2 y preferentemente igual a 1, $\text{Li}_x\text{CrO}_{2,5}$ con x comprendido entre 1 y 2, y preferentemente igual a 1, LiFeO_2 ; y
 - $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, para el cual el titanio está a un grado medio de oxidación +4, dopado con Ni^{2+} y/o Ni^{3+} ; un codopaje con Zn/Ni también es nuevo. El nivel de dopante es el mencionado anteriormente (comprendido entre el 0,5 y el 20% y preferentemente el 5 y el 6%).

25 Las películas (o electrodos) se preparan por pulverización catódica a partir de cerámicas (o dianas) de nueva composición $\text{In}_{1,805}\text{Sn}_{0,095}\text{Zn}_{0,10}\text{O}_3$. Estas dan lugar, incluyendo sobre soporte plástico tal como PET, a electrodos transparentes (90% de transmisión en el visible) y conductores (> 1000 siemens/cm) cuyas prestaciones son destacables.

30 Este material presenta una densidad de 6,57 gramos/cm³, lo que corresponde al 92% de la densidad teórica, medida según el procedimiento del porosímetro de mercurio (Autopore IV 9500 Mercury Porosimeter). Esta densidad es ampliamente suficiente para que las cerámicas puedan utilizarse como diana para pulverización catódica. Por debajo del 70% de la densidad teórica, las dianas tienden a agrietarse durante la pulverización y, por otro lado, el plasma no permanece siempre homogéneo durante el proceso de pulverización que conduce a películas de composición no homogénea y, debido a esto, no reproducibles. Este no es el caso para densidades superiores al 70%, y preferentemente superiores al 80% como es el caso en el presente documento, ya que la densidad es superior al 90%.

35 La densidad de una cerámica correspondiente preparada sin adición de elemento dopante mediante el procedimiento convencional (prensado del polvo a aproximadamente 1 t/cm², y a continuación recocido en temperatura a 1300°C) es de 5 g/cm³, es decir el 70% de la densidad teórica. En estas condiciones, se ha constatado que es imposible preparar una cerámica sin los dopantes mencionados anteriormente mediante el procedimiento según la presente invención.

40 Por otro lado, se precisa que las cerámicas de ITO comerciales, que tienen una densidad del orden del 90%, se preparan mediante la técnica pesada y costosa del "Hot-Pressing" de la técnica anterior.

45 El procedimiento de la presente invención permite, por consiguiente, preparar cerámicas que tienen densidades, como mínimo, tan elevadas, y esto, de forma mucho más flexible, sencilla y menos costosa que mediante las técnicas conocidas de la técnica anterior.

50 Otra ventaja, de este modo es posible preparar mediante el procedimiento de la presente invención, cerámicas que tienen una superficie grande que puede ser superior a 100 cm², y esto a condición de utilizar los dopantes mencionados anteriormente.

55 Finalmente, las cerámicas obtenidas de este modo presentan características intrínsecas originales entre ellas concretamente un tamaño de poros que es sustancialmente superior (generalmente en del 3 al 10%, preferentemente en del 4 al 5%) al de las cerámicas similares de la técnica anterior, aunque presentando conductividades electroquímicas comparables.

60 Es posible que haya otras explicaciones para explicar la fuerte densidad de los materiales cerámicos obtenidos.

EJEMPLOS

65 Los ejemplos explicados a continuación se dan a título ilustrativo solamente y no deberían interpretarse como constituyentes de limitación alguna del objeto de la presente invención.

Ejemplo 0 - Preparación de una cerámica ITO de tipo comercial

Para preparar la diana (cerámica) de ITO (figura 2A) circular de 5 cm de diámetro y de composición $\text{In}_{1,9}\text{Sn}_{0,1}\text{O}_3$, y de un peso igual a 50 gramos, se procede según el protocolo experimental detallado a continuación.

Etapa 1) Se mezclan 47,3173 g de In_2O_3 , 2,6827 g de SnO_2 utilizando la técnica bien conocida llamada de "ball-milling" con el aparato FRITSCH de tipo 05.600; con este fin, se coloca la mezcla mencionada anteriormente de polvo en uno de los dos cuencos de ágata de la figura 34 que contienen, cada uno, 50 bolas de 8 mm de diámetro de ágata; se añaden 30 ml de etanol; se tapa con una tapa de ágata como se indica en la figura; se efectúa entonces el "ball-milling" durante 3 horas a 250 revoluciones por minuto como se indica en la figura. A continuación, se coloca el polvo mezclado de este modo en etanol en un vaso de precipitados y se seca el polvo calentándolo a 110°C durante 8 horas al aire.

Etapa 2) Se dispone el polvo en un molde de acero inoxidable cilíndrico de diámetro interior de 60 mm y se prensa el polvo a 25 toneladas/cm² durante 10 minutos. De este modo, se obtiene una diana compactada.

Etapa 3) Se lleva con delicadeza (ya que es muy frágil) la diana compactada sobre un soporte de alúmina y se calienta el soporte con la diana a razón de 300°C por hora en el horno de mufla, presentado en la imagen a la izquierda, hasta alcanzar la temperatura de 1300°C que se mantiene durante 12 horas; se enfría a continuación a razón de 300°C por hora. Se obtiene entonces la cerámica deseada de ITO (figura 2A), utilizable para la pulverización catódica.

Ejemplo 1 - Dianas de ITZO para la preparación de electrodos transparentes y metálicos para dispositivos optoelectrónicos

Según una primera realización preferente de la presente invención, cuando el material inorgánico de base es el óxido In_2O_3 o In_2O_3 dopado con estaño (denominado comúnmente ITO), para los cuales el indio está al grado medio de oxidación +3, el dopante puede ser ventajosamente óxido de zinc u óxido de magnesio (preferible a un halogenuro u oxihalogenuro de zinc o de magnesio, incluso aunque estos últimos presentan cierto interés) para los cuales el grado de oxidación del zinc o del magnesio es +2, es decir inferior al +3 del indio.

Incluso cuando la relación molar del dopante con respecto a la del óxido de indio es tan baja como 0,06, cerámicas suficientemente densas para poder ser utilizadas como diana o elemento diana para pulverización catódica, se obtienen mediante simple calentamiento (que puede ser al aire) a temperaturas superiores a 1100°C (idealmente 1300°C) siguiendo el procedimiento mencionado anteriormente y cuando se mantiene dicho conjunto a esta temperatura durante un periodo suficiente para transformar el sistema precursor en dicho material inorgánico cerámico.

Por otro lado, estas cerámicas tienen una conductividad eléctrica suficientemente elevada para que la pulverización catódica en modo CC (adaptada a la escala industrial) pueda utilizarse ventajosamente. De este modo, se obtiene por pulverización catódica CC (o RF) de estas dianas, películas con propiedades optoelectrónicas, como mínimo, iguales a las de las cerámicas ITO comercializadas.

Ejemplo 1' - semiconductor degenerado ITZO para la preparación de electrodos transparentes y metálicos para dispositivos optoelectrónicos.

Para preparar las dianas ITZO, en el ejemplo las dianas circulares de 5 cm de diámetro y de composición $\text{In}_{1,805}\text{Sn}_{0,095}\text{Zn}_{0,10}\text{O}_3$ y de un peso igual a 50 gramos, se procede según tres etapas sucesivas según el protocolo experimental detallado a continuación.

En la etapa 1) se mezclan 45,8881 gramos de In_2O_3 , 2,6217 gramos de SnO_2 y 1,4902 gramos de ZnO utilizando la técnica bien conocida llamada de "ball-milling"; con este fin, se coloca la mezcla mencionada anteriormente de polvo en uno de los dos cuencos de ágata de la figura 34 que contienen, cada uno, 50 bolas de 8 mm de diámetro de ágata; se añaden 30 ml de etanol; se tapa con una tapa de ágata como se indica en la figura 34; se efectúa entonces el "ball-milling" durante 3 horas a 250 revoluciones por minuto como se indica en la figura. A continuación, se coloca el polvo mezclado de este modo en etanol en un vaso de precipitados y se seca el polvo calentándolo a 110°C durante 8 horas al aire.

En la etapa 2) se dispone a continuación el polvo, presionando a mano con un cilindro de acero inoxidable de 3 cm de diámetro, en un recipiente con fondo plano de alúmina de 75 mm de diámetro (figura 1D).

En la etapa 3) se calienta el recipiente a razón de 300°C por hora en el horno de mufla, presentado en la imagen a la izquierda, hasta alcanzar la temperatura de 1300°C que se mantiene durante 12 horas; se enfría a continuación a razón de 300°C por hora. Se obtiene entonces la cerámica deseada (figura 1E), utilizable para la pulverización catódica.

La densidad de las cerámicas obtenidas en la etapa 3, medida con un porosímetro de mercurio (AutoPore IV 9500), es el 91% de la densidad teórica. Su resistividad eléctrica ventajosamente muy baja, inferior a la de las cerámicas de ITO, se ilustra en la figura 4.

- 5 Estas características particularmente interesantes confirman que las cerámicas ITZO obtenidas mediante el procedimiento de la presente invención ventajosamente pueden utilizarse industrialmente en pulverización catódica CC.

10 Ejemplo 2 - Dianas para la preparación de electrodos para dispositivos electroquímicos (microgeneradores, dispositivos electrocrómicos).

15 Según una segunda realización preferente de la presente invención, cuando el material inorgánico de base es el óxido $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, para el cual el titanio está en el grado medio de oxidación +4, el dopante puede ser ventajosamente óxido de zinc ZnO u óxido de magnesio MgO o un óxido de metal de transición tal como NiO o Ni_2O_3 , para los cuales el grado de oxidación del zinc o del magnesio es +2, el del níquel +2 o +3, es decir inferior al +4 del titanio. Incluso cuando la relación molar del dopante con respecto a la del óxido de indio es tan baja como 0,06, cerámicas suficientemente densas para poder ser utilizadas como diana o elemento diana para pulverización catódica, se obtienen mediante simple calentamiento (que puede ser al aire) a temperaturas superiores a 1100°C (idealmente 1300°C), siguiendo el procedimiento mencionado anteriormente. De este modo, pueden obtenerse por pulverización catódica RF de estas dianas, películas ventajosamente utilizables como electrodos para microgeneradores (baterías de litio) o para dispositivos electrocrómicos.

20 Ejemplo 2' - Diana a base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dopado con Zn para la preparación de electrodos para microgeneradores y para dispositivos electrocrómicos

25 Se utiliza el protocolo experimental utilizado para ITZO, a diferencia que los productos de partida son carbonato de litio, dióxido de titanio, monóxido de zinc o de magnesio.

30 De este modo, para preparar las dianas a base de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dopado con Zn, en el ejemplo las dianas circulares de 5 cm de diámetro y de composición $\text{Li}_4\text{Ti}_{4,70}\text{Zn}_{0,30}\text{O}_{11,7}$, y de un peso igual a 50 gramos, se procede según tres etapas sucesivas según el protocolo experimental detallado a continuación.

35 En la etapa 1) se mezclan 16,07 gramos de Li_2CO_3 (que corresponden a 6,50 gramos de Li_2O), 40,85 gramos de TiO_2 y 2,65 gramos de ZnO utilizando la técnica bien conocida llamada de "ball-milling"; con este fin, se coloca la mezcla mencionada anteriormente de polvo en uno de los dos cuencos de ágata de la figura 34 que contienen, cada uno, 50 bolas de 8 mm de diámetro de ágata; se añaden 30 ml de etanol; se tapa con una tapa de ágata como se indica en la figura 34; se efectúa entonces el "ball-milling" durante 3 horas a 250 revoluciones por minuto. A continuación, se coloca el polvo mezclado de este modo en etanol en un vaso de precipitados y se seca el polvo calentándolo a 110°C durante 8 horas al aire.

40 En la etapa 2) se dispone a continuación el polvo, presionando a mano con un cilindro de acero inoxidable de 3 cm de diámetro, en un recipiente con fondo plano de alúmina de 75 mm de diámetro.

45 En la etapa 3) se calienta el recipiente a razón de 300°C por hora en el horno de mufla, presentado en la imagen a la izquierda, hasta alcanzar la temperatura de 1300°C que se mantiene durante 12 horas; se enfría a continuación a razón de 300°C por hora. Se obtiene entonces la cerámica deseada (figura 1E), utilizable para la pulverización catódica.

50 La densidad de las cerámicas obtenidas en la etapa 3, medida con un porosímetro de mercurio (AutoPore IV 9500), es el 93% de la densidad teórica. Su resistividad eléctrica es elevada, del orden de $10^7 \Omega \cdot \text{cm}$, confirmando el carácter aislante de las cerámicas. Debido a esto, las cerámicas deberán utilizarse industrialmente en pulverización catódica RF.

55 Las pruebas realizadas ponen de manifiesto que la presente invención propone un procedimiento simple, rápido y poco costoso para la preparación de un elemento diana de tipo cerámica para pulverización catódica constituido por un material inorgánico que tiene un punto de fusión superior a 300°C. Dicho procedimiento puede ser implementado por personas que no tengan competencias particulares en la técnica de la cerámica o de la sinterización y conduce fácilmente a la obtención de dianas o de elementos diana que permiten concretamente realizar fácilmente dianas de gran superficie.

60 Los industriales preparan las dianas como ITO mediante hot-pressing; esta es una de las razones por las cuales las dianas son costosas. Los productos (cerámicas) preparados según el procedimiento de la presente invención son, por lo tanto, menos costosos y parecen también nuevos debido a que la "sinterización acelerada" mediante la adición de elementos tales como por ejemplo ZnO en ITO o en óxido de indio (descritos en la divulgación) aumenta sustancialmente la conductividad eléctrica de las cerámicas (cuando se dopa con el 2% molar de ZnO, se aumenta la conductividad de ITO cerámica en dos aproximadamente); en efecto, de forma sorprendente, parece que se

65

mejora la percolación entre los granos y que se evitan adicionalmente los problemas de fronteras de granos que alteran la conductividad macroscópica. Las fotos de MEB, de las figuras 2A y 2B, muestran una cerámica ITO industrial con las fronteras de grano, y la cerámica ITO obtenida mediante el procedimiento de la presente invención, dopada con zinc.

5 Ejemplo 3 - cerámica de composición $\text{In}_{1,862}\text{Sn}_{0,098}\text{Zn}_{0,04}\text{O}_3$, preparada en condiciones experimentales similares utilizadas en el ejemplo 1'

La cerámica de composición $\text{In}_{1,862}\text{Sn}_{0,098}\text{Zn}_{0,04}\text{O}_3$ se prepara de la siguiente manera:

10 Etapa 1) Se mezclan 46,7410 g de In_2O_3 , 2,6704 g de SnO_2 y 0,5886 g de ZnO utilizando la técnica bien conocida llamada "ball-milling" (véase la figura 34); con este fin, se coloca la mezcla mencionada anteriormente de polvo en uno de los dos cuencos de ágata de la figura 34 que contienen, cada uno, 50 bolas de 8 mm de diámetro de ágata; se añaden 30 ml de etanol; se tapa con una tapa de ágata como se indica en la figura; se efectúa entonces el "ball-milling" durante 3 horas a 250 revoluciones por minuto como se indica en la figura. A continuación, se coloca el polvo mezclado de este modo en etanol en un vaso de precipitados y se seca el polvo calentándolo a 110°C durante 8 horas al aire.

20 Etapa 2) Se dispone a continuación el polvo, presionando a mano con un cilindro de acero inoxidable de 3 cm de diámetro, en un recipiente con fondo plano de alúmina de 75 mm de diámetro (figura 1D).

25 Etapa 3) Se calienta el recipiente a razón de 300°C por hora en el horno de mufla, presentado en la imagen a la izquierda, hasta alcanzar la temperatura de 1300°C que se mantiene durante 12 horas; se enfría a continuación a razón de 300°C por hora. De este modo, se obtiene la cerámica de baja densidad mencionada anteriormente, inutilizable como diana para la pulverización catódica.

30 La cerámica de composición $\text{In}_{1,862}\text{Sn}_{0,098}\text{Zn}_{0,04}\text{O}_3$ obtenida de este modo presenta una densidad, medida mediante la técnica mencionada anteriormente de 2,76 g/cm³, que representa solamente el 40% de la densidad teórica, lo que es ampliamente inferior al límite del 70% que corresponde a la posibilidad de utilización como diana para pulverización catódica.

La conductividad de esta cerámica es igual a 50 siemens por cm solamente, medida mediante la técnica mencionada anteriormente; de este modo, esta es 6 veces más baja que la de $\text{In}_{1,805}\text{Sn}_{0,095}\text{Zn}_{0,10}\text{O}_3$.

35 Ejemplo 4 - cerámica de composición $\text{In}_{1,812}\text{Sn}_{0,080}\text{Zn}_{0,098}\text{O}_{3-\delta}$, preparada para la aplicación de películas depositadas por pulverización catódica sobre sustratos de vidrio y PET

La cerámica de composición $\text{In}_{1,812}\text{Sn}_{0,080}\text{Zn}_{0,098}\text{O}_{3-\delta}$, se prepara de la siguiente manera:

40 Etapa 1) 50 gramos de polvos de In_2O_3 , SnO_2 y ZnO en cantidades adecuadas, siguiendo la composición optimizada de la cerámica $[\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}]:\text{Zn}_{0,10}$, se mezclan utilizando la técnica bien conocida llamada "ball-milling"; con este fin, se coloca la mezcla mencionada anteriormente de polvo en uno de los dos cuencos de ágata que contienen, cada uno, 50 bolas de 8 mm de diámetro de ágata; se añaden 30 ml de etanol; se tapa con una tapa de ágata como se indica en la figura; se efectúa entonces el "ball-milling" durante 3 horas a 250 revoluciones por minuto como se indica en la figura 34. A continuación, se coloca el polvo mezclado de este modo en etanol en un vaso de precipitados y se seca el polvo calentándolo a 110°C durante 6 horas al aire.

50 Etapa 2) El polvo se prensa ligeramente a mano en un recipiente con fondo plano de alúmina de 82,56 mm de diámetro (figura 15A).

55 Etapa 3) Se calienta el recipiente a razón de 300°C por hora en el horno de mufla, hasta alcanzar la temperatura de 1300°C que se mantiene durante 12 horas; se enfría a continuación a razón de 300°C por hora. De este modo, se obtiene la cerámica que tiene una densidad relativa de aproximadamente el 92%. Una cerámica de diámetro final de 50 mm se obtiene después de las etapas de sinterización y de pulido.

60 Las películas ITZO depositadas por pulverización catódica sobre los sustratos PET tienen prestaciones optoelectrónicas más elevadas que las películas ITO de tipo comercial. En términos de propiedades ópticas, las películas ITZO tienen una transparencia visible elevada (superior al 86% para las películas depositadas sobre un sustrato de vidrio y superior al 80% para las depositadas sobre un sustrato PET). La resistividad de estas películas es baja (del orden de $4,4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$ para las películas depositadas sobre vidrio y del orden de $4,7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{m}$ para las películas depositadas sobre PET) en comparación con las de las películas ITO de tipo comercial depositadas sobre estos mismos sustratos.

Caracterización de las estructuras

65 Las caracterizaciones realizadas muestran concretamente que el codopaje de In_2O_3 con Sn^{4+} y Zn^{2+} (ITZO), forma

una solución sólida, que permite preparar nuevas cerámicas ITZO altamente densas y conductoras. De este modo se establece que el codopaje concretamente con zinc permite preparar una diana cerámica altamente densa y una gran superficie conductora apropiada para los dos tipos de pulverización catódica CC y RF. La síntesis de dicha diana pudo realizarse, de este modo, con éxito mediante sinterización directa de la mezcla de polvo colocada en un recipiente apropiado sin utilizar ningún procedimiento de prensado en frío o en caliente (caro). Las películas finas ITZO depositadas sobre sustratos de vidrio y de plástico se depositaron a continuación a temperatura ambiente utilizando la diana cerámica con la composición optimizada. La influencia de las condiciones de pulverización sobre las propiedades optoelectrónicas de las películas también ha sido establecida.

Preparación de las cerámicas - Los polvos In_2O_3 (99,99%, Aldrich), SnO_2 (99,9%, Aldrich) y ZnO (99,9%, Aldrich) se utilizaron para preparar cerámicas ITZO. Cantidades apropiadas de óxidos seleccionados se trituraron mediante perlas durante 30 min en un bol de ágata que contiene perlas de ágata y etanol. El alcohol se evaporó a continuación a 110°C durante 6 horas. Después del secado, el polvo se molió en un mortero de ágata, y se llenó con él un crisol cilíndrico de alúmina de diámetro 16 mm y a continuación se prensó a mano. El polvo mezclado, con el que se llena el crisol, se sinterizó finalmente a 1300°C en aire durante 12 horas. Las dimensiones de los gránulos obtenidos se midieron con un pie de rey digital vernier, y los gránulos se pesaron utilizando una balanza analítica, permitiendo estas medidas una estimación de las densidades aparentes de los gránulos.

Composición química y densidad aparente - Según la bibliografía [11, 28, 31-35], los mejores resultados de conductividad se obtuvieron para una cantidad de Sn^{4+} que varía de ~6-10% molar en In_2O_3 , dependiendo de las condiciones de síntesis. El contenido de Sn^{4+} en las presentes cerámicas se fijó al 10% molar, y el contenido inicial de Zn^{2+} varía en la cerámica codopada del 0-10% molar. En aras de la claridad, se adoptó una identificación de muestra simplificada que subraya la influencia del dopaje de Zn en ITO (tabla I).

Los resultados EPMA, notificados en la tabla I, muestran que existe un buen acuerdo entre las composiciones finales de la cerámica después de la sinterización y las composiciones nominales de partida. El contenido de Zn en la composición final de la cerámica que tiene la composición nominal $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Zn}_{0,02}$ (IZO) alcanza ~1,4% molar. Es preciso destacar que este valor es coherente con el límite de solubilidad notificado de ZnO en In_2O_3 (~1-2% molar) [24, 36]. Una ligera pérdida de SnO_2 que varía de ~0,5-1% molar (que corresponde a ~0,27 a 0,54 % másico) también se observa para las dos cerámicas ITZO e ITO (tabla I).

La tabla I presenta: composición química de la cerámica y densidad aparente para las cerámicas (ITZO) $[\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}]:\text{Zn}_y$, $0 \leq y \leq 0,10$. Las densidades aparentes notificadas se dedujeron midiendo las dimensiones y los pesos de los gránulos. Es preciso destacar que los gránulos se preparan mediante prensado a mano de la mezcla de polvo en un crisol de alúmina. Los datos de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Zn}$ se dieron solamente a modo de comparación. $\delta/2$ indica el vacío neutro de oxígeno creado por el dopaje con Zn, variando el valor de $\delta/2$ con el contenido de Zn.

Tabla I

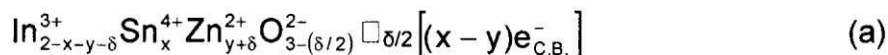
Identificación de la muestra	Mezcla de partida	Composición de la cerámica determinada por EPMA $\pm 0,005$	**
$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Zn}_{0,02}$	$(\text{In}_2\text{O}_3)_{0,99}+(\text{ZnO})_{0,02}$	$\text{In}_{1,986}\text{Zn}_{0,014}\text{O}_{2,993-\delta/2}$	3,03
$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}$ (ITO)	$(\text{In}_2\text{O}_3)_{0,95}+(\text{SnO}_2)_{0,1}$	$\text{In}_{1,910}\text{Sn}_{0,090}\text{O}_3$	2,52
$[\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}]:\text{Zn}_{0,04}$	$[(\text{In}_2\text{O}_3)_{0,95}+(\text{SnO}_2)_{0,1}]_{0,98}+(\text{ZnO})_{0,04}$	$\text{In}_{1,866}\text{Sn}_{0,089}\text{Zn}_{0,045}\text{O}_{3-\delta/2}$	3,50
$[\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}]:\text{Zn}_{0,06}$	$[(\text{In}_2\text{O}_3)_{0,95}+(\text{SnO}_2)_{0,1}]_{0,97}+(\text{ZnO})_{0,06}$	$\text{In}_{1,847}\text{Sn}_{0,091}\text{Zn}_{0,063}\text{O}_{3-\delta/2}$	3,92
$[\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}]:\text{Zn}_{0,08}$	$[(\text{In}_2\text{O}_3)_{0,95}+(\text{SnO}_2)_{0,1}]_{0,96}+(\text{ZnO})_{0,08}$	$\text{In}_{1,827}\text{Sn}_{0,090}\text{Zn}_{0,083}\text{O}_{3-\delta/2}$	4,87
$[\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}]:\text{Zn}_{0,10}$	$[(\text{In}_2\text{O}_3)_{0,95}+(\text{SnO}_2)_{0,1}]_{0,95}+(\text{ZnO})_{0,10}$	$\text{In}_{1,812}\text{Sn}_{0,090}\text{Zn}_{0,098}\text{O}_{3-\delta/2}$	6,57

**Densidad aparente (g/cm^3) $\pm 0,05$

Estos resultados se confirman mediante análisis termogravimétrico (TGA) obtenidos para las cerámicas ITO e ITZO (figura 11). Se observa una pequeña pérdida de peso (0,28% másico para $[\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}]:\text{Zn}_{0,10}$ y 0,35% másico para $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}$) entre 340°C y 800°C que corresponde a la partida de Sn. Además, se observa una pérdida de peso (~0,6% másico) entre la temperatura ambiente y ~ 340°C que está vinculada a la liberación de agua (agua adsorbida y grupos hidroxilo). Finalmente, la ligera pérdida de peso observada para las temperaturas más elevadas que 820°C puede atribuirse a cualquier partida de oxígeno. No obstante, se observa un pequeño aumento de peso, principalmente para ITO, durante el enfriamiento de las cerámicas; probablemente debido a una reoxidación parcial (figura 11).

La cerámica IZO que tiene la composición nominal $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Zn}_{0,02}$ (tabla I) tiene una densidad baja: ~ $3,03 \text{ g}/\text{cm}^3$; corresponde solamente al 42% de la densidad teórica de In_2O_3 . Esto indica que la concentración de Zn en IZO, que corresponde al límite de solubilidad de Zn en In_2O_3 , no es suficiente para inducir una densificación elevada cuando el

gránulo se prepara mediante el procedimiento considerado (prensado a mano) [36]. No obstante, para las cerámicas ITZO, se ha demostrado que la densidad aparente aumenta de 2,52 a 6,57 g/cm³ (alcanzando el 92% de la densidad teórica), cuando esta aumenta del 4-10% molar [37]. De acuerdo con la tabla I y la figura 12, la densidad más elevada se observa para la cerámica codopada con cantidades casi iguales de Zn y Sn (aproximadamente 10% molar). La mejora de la densidad debe correlacionarse con la presencia de Zn²⁺ en la posición sustitucional (como esto se produce para las cerámicas AZTO [38]), que lleva a la formación de vacíos neutros de oxígeno ($\delta/2$) según:



En efecto, como esto se observa para AZTO, los vacíos neutros de oxígeno promueven la transferencia de masa a la frontera de grano que resulta de la densificación de la cerámica. No obstante, la presencia de Zn²⁺ en la posición sustitucional compensará los portadores libres producidos por el dopaje con Sn⁴⁺ [siguiendo la fórmula (a)] que resultan de la concentración de carga neta por unidad de fórmula igual a "x-y".

Caracterización estructural - El óxido de indio tiene la estructura cúbica de tipo bixbyíta (también denominada estructura de óxido de tierra rara de tipo c) que tiene una célula unitaria de 80 átomos (In₃₂O₄₈) con el grupo de espacio Ia3 y un parámetro de red igual a 10,117 Å [39]. Esta estructura puede derivarse de la estructura emparentada con la fluorina (CaF₂) retirando un cuarto de los aniones, y permitiendo pequeños cambios de los iones [40]. Los cationes de indio se localizan en dos posiciones séxtuples no equivalentes, con referencia "b" y "d" (figura 13). Los cationes del sitio b (8) están unidos por dos vacíos estructurales a lo largo de la diagonal del cubo. Los cationes del sitio d (24) están unidos por dos vacíos estructurales a lo largo de la diagonal de una cara. Debería destacarse que estos vacíos estructurales (16) son, de hecho, posiciones intersticiales de oxígeno libres.

ITO (In₂O₃:Sn) - Los diagramas de difracción de rayos X para polvos recocidos de In₂O₃ e ITO (composición nominal In₂O₃:Sn_{0,10}) a 1300°C se muestran en la figura 14. Para ITO, se observan varios picos de intensidad extra baja que corresponden al SnO₂ rutilo, además de los picos característicos de la estructura tipo bixbyíta de ITO (diagrama de referencia JCPDS 89-4596). La relación entre el pico de ITO de intensidad la más elevada y el pico de SnO₂ de intensidad la más elevada es de 1: ~0,03. Esto es debido al límite de solubilidad de SnO₂ en In₂O₃ (6% molar) a 1300°C, como ha sido mostrado por Enoki y otros. [35, 36]. Además, se observa una disminución pronunciada de la anchura a media altura de los picos (*FWHM full width at half maximum* = anchura a media altura) para el polvo de ITO en comparación con In₂O₃ (diagrama de referencia JCPDS 71-2194), que indica una mejora de la cristalinidad para In₂O₃ dopé. Por ejemplo, si se considera el pico (222), que es el pico más intenso, se demuestra que la anchura a media altura disminuye de 0,278 para In₂O₃ a 0,083 para ITO. Esta mejora de la cristalinidad para estar vinculada al aumento de la concentración de portador para In₂O₃ dopado con estaño (Sn). Una observación similar también se ha notificado anteriormente para ATO. Finalmente, se ha notado un ligero cambio de los principales picos de difracción de ITO hacia ángulos más pequeños en comparación con In₂O₃ puro (figura 14), que tiene en cuenta un ligero aumento del parámetro de célula unitaria de 10,117 Å para In₂O₃ a 10,123 Å para ITO. Este comportamiento no es esperado si se considera la sustitución de una parte de In³⁺ por Sn⁴⁺ porque Sn⁴⁺ tiene un radio iónico (0,69 Å) que es más pequeño que In³⁺ (0,80 Å) [41]. De este modo, el aumento del parámetro de célula podría estar vinculado a la concentración elevada de portador electrónico en la banda de conducción y/o a la presencia de cationes en posiciones intersticiales.

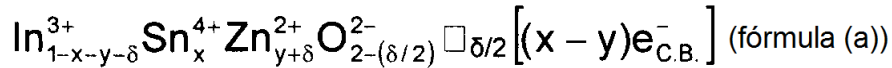
ITZO (In₂O₃:Sn:Zn) - El diagrama de difracción de rayos X para los polvos ITZO sinterizados (recocidos de acuerdo con GDT) a 1300°C (figura 5) muestra que están muy bien cristalizados y que adoptan la estructura bixbyíta de ITO. No se observa ningún pico suplementario que corresponda a las estructuras ZnO_x o Zn_kIn₂O_{3+k} cuando se aumenta el contenido de Zn hasta el 10% molar. Sin embargo, se demuestra que los picos menores característicos de la estructura SnO₂ observados con las de la estructura ITO desaparecen gradualmente con un aumento del contenido de Zn hasta un valor de y = 6% molar. Esto confirma el aumento de la solubilidad para, a la vez, Zn y Sn cuando son codopados en In₂O₃ [25, 36]. En efecto, el aumento de la solubilidad se atribuye a la sustitución isovalente de dos In³⁺ por un Zn²⁺ y un Sn⁴⁺. Un ligero aumento de FWHM (anchura a media altura) también se observa durante el aumento del contenido de Zn. Esta evolución es debida muy probablemente a la disminución de la concentración de portador con el aumento de Zn (como se mostrará más adelante). Finalmente, se notó un desplazamiento de los picos principales de la difracción hacia un ángulo más elevado que aumenta con el contenido de Zn (figura 6), induciendo una disminución del parámetro de célula 'a' (tabla II). Esta evolución debería ser atribuida a la existencia de Zn²⁺ en posiciones de sustitución que aumentan con el contenido de Zn como ya se ha sugerido en la fórmula (a) anterior. De hecho, el Zn²⁺ coordinado (seis veces) tiene un radio iónico (0,74 Å) que es más pequeño que el de In³⁺ (0,80 Å) [41].

La tabla II presenta la evolución del parámetro de célula con el contenido de Zn para los polvos sinterizados ITZO. El parámetro de célula ITO se añade como referencia.

Tabla II

Identificación de la muestra	a (Å)
In ₂ O ₃ :Sn _{0,10} (ITO)	10,123
[In ₂ O ₃ :Sn _{0,10}]:Zn _{0,04}	10,114
[In ₂ O ₃ :Sn _{0,10}]:Zn _{0,06}	10,107
[In ₂ O ₃ :Sn _{0,10}]:Zn _{0,08}	10,104
[In ₂ O ₃ :Sn _{0,10}]:Zn _{0,10}	10,097

La evolución de la morfología de la superficie de la cerámica con el contenido de Zn se presenta en las microfotografías de MEB (SEM) (figura 7A-D). Se ha descubierto que, cuando el contenido de Zn aumenta en la cerámica, la percolación de grano aumenta y la porosidad disminuye. Esto confirma el aumento gradual de la densidad con el contenido de Zn (véase la tabla I y la figura 12). La densidad más elevada (-6,57) se ha observado para la cerámica que tiene un contenido nominal de Zn del 10% molar ([In₂O₃:Sn_{0,10}]:Zn_{0,10}), que tiene una percolación de grano casi completa (figura 7A-D). De hecho, el codopaje de In₂O₃ con Zn y Sn conduce a la presencia de vacíos de oxígeno neutro ($\delta/2$) según:



que permite una transferencia de masa a las fronteras de los granos y, de este modo, a la percolación de grano, conduciendo a un aumento de la densidad de cerámica [37].

Medidas eléctricas - In₂O₃ es un semiconductor o incluso un semi-metal de tipo n no estequiométrico, con una amplia banda de energía de "gap" ($\approx 3,5$ eV) semiconductor o incluso semi-metal para niveles de dopaje elevados. El origen de dicha conductividad se debe al vacío de oxígeno cargado (Vo) y/o al dopaje con Sn⁴⁺. Fan and Goodenough [11] desarrollaron un modelo que muestra que la parte inferior de la banda de conducción está compuesta esencialmente por los estados In:5s y la parte superior de la banda de valencia está compuesta por estados O:2p (figura 8).

Las cerámicas ITZO ponen de manifiesto resistividades eléctricas más bajas en comparación con la de ITO (figura 9). Esta disminuye gradualmente con el contenido de Zn y alcanza su mínimo ($\sim 1,7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) para la cerámica que contiene nominalmente el 10% molar de Zn. Esto es debido parcialmente a la diferencia de densidad de cerámica notificada previamente (tabla I). En efecto, se observa la resistividad más baja para una cerámica que tiene la densidad más elevada. Se ha observado también un comportamiento semiconductor para las tres cerámicas que tienen la resistividad más elevada (las resistividades más elevadas), que podría estar vinculada a la baja densidad observada para cerámicas que inducen probablemente una movilidad baja. Concentraciones de portadores de carga de la cerámica se dedujeron de las medidas de Seebeck que se realizan a baja temperatura (en el servicio de "medida de transporte electrónico" del ICMCB) (figura 10). Se dedujo, en primer lugar, la diferencia de energía entre la banda de conducción y el nivel de energía de Fermi entre $|E_F - E_C|$ a partir de la pendiente (figura 10) utilizando la siguiente ecuación:

$$S \approx - \frac{k_B}{e} \frac{\pi^2}{|E_F - E_C|} k_B T \quad (1)$$

en la que S es el coeficiente de Seebeck medido en V/K. La concentración de portador de carga puede deducirse a continuación utilizando la siguiente ecuación para un semiconductor degenerado:

$$E_F - E_C = \frac{h^2}{2m^*} \left(\frac{3N}{8\pi} \right)^{2/3} \quad (2)$$

N es la concentración de portador de carga, y m* es la masa efectiva del electrón (se formuló la hipótesis de que m* es igual a 0,4 m_e [42]). Todos los datos eléctricos deducidos de Seebeck y las medidas de resistividad se enumeran en la tabla III. En primer lugar, la concentración de la carga disminuye con la cantidad de Zn en la cerámica. Esto puede explicarse por el aumento de la sustitución de In³⁺ por Zn²⁺ en la estructura In₂O₃, lo que se confirma por el desplazamiento hacia el ángulo más elevado de los diferentes picos de los diagramas XRD (de difracción de rayos X) (figura 6). No obstante, se observa un aumento fuerte de la movilidad de la carga cuando el contenido de Zn aumenta. El aumento de la movilidad corresponde al aumento importante de la percolación de grano (figura 7A-D) y, por consiguiente, de la densidad de cerámica [36, 37]. De este modo, se obtiene una movilidad baja para cerámicas que tienen un comportamiento semiconductor (figura 9) mientras que se observa una movilidad elevada (como

mínimo, 10 veces superior) para una cerámica que tiene un comportamiento metálico (figura 9).

La tabla III presenta los valores de E_F-E_C , de la movilidad, de la concentración de la carga y de la resistividad para las cerámicas ITO y diferentes cerámicas ITZO. La concentración de la carga se dedujo utilizando las medidas del coeficiente de Seebeck.

5

Tabla III

Identificación de la muestra	E_F-E_C (eV)	Movilidad de la carga ($\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) $\pm 5\%$	Concentración de la carga ($\times 10^{20} \text{e}^- \text{cm}^{-3}$) $\pm 5\%$	Resistividad ($10^{-3} \Omega.\text{cm}$) $\pm 5\%$
$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}$ (ITO)	0,67	0,16	6,30	64
$[\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}]:\text{Zn}_{0,04}$	0,62	0,18	5,63	61
$[\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}]:\text{Zn}_{0,06}$	0,61	0,23	5,42	51
$[\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}]:\text{Zn}_{0,08}$	0,55	2,30	4,68	5,8
$[\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}]:\text{Zn}_{0,10}$	0,47	10,09	3,65	1,7

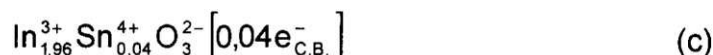
Utilizando los resultados EPMA y las medidas eléctricas, se puede calcular la fórmula final exacta para las cerámicas ITO e ITZO. En el caso de la cerámica ITO, se tiene solamente una sustitución de In^{3+} por Sn^{4+} en la red de In_2O_3 que produce portadores de electrón libre en la banda de conducción según la fórmula:

10



15

x se dedujo de la concentración de portador de carga (tabla III) y se descubrió que es igual a $-0,04$ por unidad de fórmula. De este modo, se debe escribir normalmente la siguiente fórmula para ITO:



20

No obstante, la fórmula (c) difiere de la determinada utilizando EPMA: $\text{In}_{1,91}\text{Sn}_{0,09}\text{O}_3$ que es más precisa. De hecho, recordemos que la cantidad 0,09 Sn se divide en tres partes: (i) una parte formará la fase adicional de SnO_2 rutilo como se ha mostrado anteriormente mediante el análisis XRD (de difracción de rayos X), (ii) otra parte sustituye In^{3+} produciendo electrones libres en la banda de conducción según la fórmula (c), y (iii) los Sn restantes son, muy probablemente, segregados en las fronteras de grano cuando predomina el desorden de estructura.

25

Para ITZO, a la vez Sn^{4+} y Zn^{2+} sustituyen a In^{3+} en In_2O_3 según la fórmula (a) $(\text{In}_{2-x-y-\delta}^{3+} \text{Sn}_x^{4+} \text{Zn}_{y+\delta}^{2+} \text{O}_{3-(\delta/2)}^{2-}) \square_{\delta/2} \left[(x-y) e_{\text{C.B.}}^- \right]$. Los parámetros calculados (x, y, y δ) y la fórmula final correspondiente para las cerámicas ITZO se enumeran en la tabla IV.

30

La tabla IV presenta los parámetros y la fórmula final para ITZO calculados utilizando los resultados de EPMA y la concentración de la carga determinada mediante las medidas de Seebeck.

Tabla IV

Identificación de la muestra	x	y	δ	Fórmula final
$[\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}]:\text{Zn}_{0,06}$	0,091	0,057	0,006	$\text{In}_{1,847}^{3+} \text{Sn}_{0,091}^{4+} \text{Zn}_{0,063}^{2+} \text{O}_{2,997}^{2-} \square_{0,003} \left[(0,034) e_{\text{C.B.}}^- \right]$
$[\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}]:\text{Zn}_{0,08}$	0,092	0,062	0,020	$\text{In}_{1,826}^{3+} \text{Sn}_{0,092}^{4+} \text{Zn}_{0,082}^{2+} \text{O}_{2,990}^{2-} \square_{0,010} \left[(0,030) e_{\text{C.B.}}^- \right]$
$[\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}]:\text{Zn}_{0,10}$	0,090	0,066	0,032	$\text{In}_{1,812}^{3+} \text{Sn}_{0,090}^{4+} \text{Zn}_{0,098}^{2+} \text{O}_{2,984}^{2-} \square_{0,016} \left[(0,024) e_{\text{C.B.}}^- \right]$

35

Conclusiones - Los gránulos de las cerámicas ITO, IZO e ITZO se prepararon sin utilizar ningún procedimiento de prensado en frío o en caliente. Estos se obtienen simplemente mediante una mezcla de polvo ligeramente prensada (prensado a mano) en un crisol cilíndrico de alúmina y a continuación mediante sinterización a 1300°C . La idea era ser capaces de preparar dianas a gran escala que podrían utilizarse para aplicaciones industriales en un procedimiento de depósito en fase de vapor.

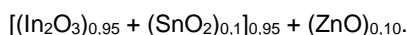
40

Se descubre que la composición final de la cerámica IZO tiene un contenido de Zn de $\sim 1,4\%$ molar que corresponde al límite de solubilidad en In_2O_3 . La densidad de la cerámica IZO obtenida es baja ($\sim 3,03 \text{g/cm}^3$) en comparación con la densidad teórica de In_2O_3 ($7,16 \text{g/cm}^3$). Para la cerámica ITO, un buen acuerdo entre la composición final de la

cerámica y la mezcla de partida se observó con una pérdida muy pequeña de Sn^{4+} (~1% molar) y su densidad es baja (35% de la densidad teórica). Para ITZO, las composiciones finales de la cerámica están también en buen acuerdo con sus mezclas de partida con también una pérdida muy pequeña de Sn^{4+} (~0,5-1% molar). No obstante, la densidad de la cerámica ITZO preparada aumenta gradualmente cuando el contenido de Zn aumenta, debido al aumento de los vacíos neutros de oxígeno que promueven la transferencia de masa a las fronteras de grano y, de esta forma, facilita la percolación entre los granos. La densidad más elevada (~92% de la densidad teórica) se observa para la cerámica que tiene la composición nominal $[\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}]:\text{Zn}_{0,10}$.

En buen acuerdo con la bibliografía [35], la solubilidad de SnO_2 en In_2O_3 alcanzó ~6% molar como se ha mostrado en los diagramas de difracción de rayos X. No obstante, se demuestra que la solubilidad de Sn y Zn aumenta cuando cosustituyen In en In_2O_3 . En efecto, esto se mostró mediante el análisis de los diagramas de difracción de rayos X. No se ha observado ningún pico adicional correspondiente a fases de óxido de Sn o de Zn para las cerámicas que tienen un contenido de Zn \geq 6% molar. Además, el pequeño cambio de los picos del diagrama de difracción de rayos X hacia ángulos más elevados tiene en cuenta la disminución del parámetro de célula debido a la sustitución de algunos In^{3+} por Zn^{2+} .

De manera más interesante, las resistividades eléctricas de las cerámicas ITZO son más bajas que las de su homólogo ITO debidas a una densidad más elevada y a una porosidad más baja y, en consecuencia, tiene una movilidad más elevada. La resistividad más baja ($\sim 1,7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) se observó para la que tiene la composición nominal $[\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}]:\text{Zn}_{0,10}$. Para concluir, utilizando la simple sinterización de un polvo mezclado ITZO ligeramente prensado, se consiguió preparar una cerámica altamente densa y conductora que conviene a la pulverización catódica. Recordemos que la composición nominal $[\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}]:\text{Zn}_{0,10}$ corresponde a la mezcla de polvos de partida:



Esta mezcla se utilizará para preparar una diana cerámica que conviene al depósito de película fina mediante la técnica de pulverización catódica.

Películas finas - Las películas finas ITZO se depositaron utilizando la técnica de depósito por pulverización catódica RF. Se utilizó el aparato de pulverización (Leybold L560) que se ha utilizado anteriormente para el depósito de las películas finas ATO y AZTO. Este trabajo se realizó en colaboración con J. P. MANAUD, del "Centre de Ressources Couches Minces del ICMCB".

Preparación de la diana - Una diana cerámica ITZO de diámetro de 50 mm se preparó utilizando la composición de cerámica optimizada. Un lote de 50 g de cantidades apropiadas de polvos de In_2O_3 , SnO_2 y ZnO se trituro mediante perlas durante 3 horas en un bol de ágata que contiene perlas de ágata y etanol. A continuación, después de la evaporación del etanol, el polvo se molió en un mortero de ágata, y a continuación se llenó con él un crisol cilíndrico de alúmina de diámetro de 82,56 mm (véase la figura 15A-D).

La mezcla de polvo en el crisol se prensó ligeramente (a mano) y se sinterizó a continuación a 1300°C en aire durante 12 horas. A continuación, se obtuvo la diana cerámica ITZO que tiene una densidad relativa de ~0,92. Se demostró que el diámetro de la diana es de ~52,5 mm después del tratamiento térmico que corresponde a ~36,4% de retracción en el diámetro debido al procedimiento de densificación. La diana de diámetro final 50 mm se obtuvo después del pulido.

Parámetros optimizados de pulverización - Utilizando la diana ya preparada, las películas finas ITZO se depositaron por pulverización catódica con magnetron RF en una cámara de pulverización dotada de una turbobomba (Leybold L560). Antes del depósito de las películas, la presión de los gases residuales era de aproximadamente $5-9 \times 10^{-5}$ Pa. Antes de cada procedimiento de depósito, se realizó una pre-pulverización sistemáticamente durante 20 min con el fin de limpiar la superficie de la diana. El depósito de las películas se realizó a temperatura ambiente sin calentamiento del sustrato. Estas se depositaron sobre sustratos de vidrio o de PET (polietileno tereftalato), durante diversos tiempos de depósito. Se hace variar la densidad de potencia RF de depósito de 0,5 a 2,5 W/cm^2 . Esto se realizó a una presión de gas total fijada a 1 Pa en una mezcla de argón (99,999%) y de oxígeno (99,99%), con una presión parcial de oxígeno que variaba entre el 0 y el 2%.

Con el fin de tener películas con buenas propiedades optoelectrónicas, se optimizaron, en primer lugar, las condiciones de pulverización. De ahí, se estudió la influencia de la densidad de potencia (P) y la presión parcial de oxígeno (p_{O_2}) sobre la velocidad de depósito, sobre las propiedades ópticas y eléctricas de las películas finas ITZO [43]. Para tener partículas pulverizadas de baja energía (que convienen a un sustrato de PET), la distancia de la diana al sustrato (d_{t-s}) se fijó en 7 cm, que es la distancia máxima que permite mantener el plasma en la cámara de pulverización con baja densidad de potencia de pulverización de 0,5 W/cm^2 .

Influencia de los parámetros de pulverización sobre la velocidad de depósito - La determinación de la velocidad de depósito se realizó, como es habitual, depositando una película durante cierto periodo de tiempo sobre el sustrato de vidrio y midiendo a continuación el espesor de la película utilizando un perfilómetro. Según la figura 17, el hecho de

aumentar la densidad de potencia de 0,5 a 2,5 W/cm² de manera casi lineal aumenta la velocidad de depósito de 4,3 a 37,2 nm/min. En efecto, una densidad de potencia más elevada induce una densidad de plasma más elevada y la transferencia de momento hacia la diana. No obstante, se selecciona no exceder densidades de potencia más elevadas porque el objetivo principal de este estudio es depositar películas ITZO sobre sustratos de plástico.

Como estaba previsto, al contrario que la densidad de potencia, la velocidad de depósito disminuye con un aumento de la cantidad de oxígeno en el plasma (figura 18). Esto puede estar vinculado bien a la naturaleza de los iones moleculares presentes en el plasma mezclado que tienen un recorrido medio libre más reducido que induce una probabilidad más baja de que las partículas alcancen el sustrato, bien a la composición del extremo de superficie de la diana que varía según la naturaleza del plasma y puede influir en la velocidad de depósito.

Influencia de los parámetros de pulverización sobre las propiedades ópticas - La figura 19 muestra la evolución de la transmitancia entre 200 y 2500 nm como una función de la densidad de potencia. La transparencia visible más elevada (~86%) se obtiene para películas finas depositadas sobre un sustrato de vidrio a una densidad de potencia de 0,5 W/cm². No obstante, la transparencia más baja (~71%) se observa para las muestras depositadas a la densidad de potencia de pulverización más elevada (2,5 W/cm²). En efecto, a una densidad de potencia elevada, es posible que tenga lugar un fenómeno de pulverización inversa ("*back sputtering*"), causando defectos estructurales en la película, introduciendo esta última estados de energía de sub-bandas de agujeros que llevan a una disminución de la transparencia de la película.

La energía óptica de la banda prohibida (E_g) se determinó extrapolando la porción lineal de las curvas trazadas (figura 20) a una absorción nula. La E_g de las películas ITZO depositadas disminuye en primer lugar de ~3,88 a ~3,57 eV cuando la densidad de potencia aumenta de 0,5 a 1,5 W/cm² (figura 20). Para densidades de potencia más grandes que 1,5 W/cm², se observa un aumento de E_g. Esta última evolución está vinculada a la evolución de la concentración de portador (efecto de Burstein-Moss [44, 45]), como se mostrará a continuación.

La influencia de la presión parcial de oxígeno (p_{O2}) sobre la transmisión se estudió para películas finas preparadas a la densidad de potencia más baja (0,5 W/cm²) que dan la mejor transparencia en el rango del visible. Una transparencia visible baja (~77%) se observó para la película depositada a p_{O2} = 0,1% (encarte de la figura 21), de color marrón. No obstante, para películas depositadas a una presión parcial de oxígeno p_{O2} mayor que el 0,1%, se obtiene una transparencia elevada, que va de ~88,5 a ~89,5% para una presión parcial de oxígeno comprendida entre el 0,2 y el 1% y las películas son casi incoloras.

E_g disminuye de aproximadamente ~3,89 a ~3,66 eV cuando la presión parcial de oxígeno en la cámara de pulverización evoluciona del 0,1 al 1% (figura 22). El aumento de la presión parcial de oxígeno favorece la disminución de los vacíos de oxígeno (δ) lo que lleva a una disminución de la concentración de portador [como se verá más adelante en la fórmula (d)].

Influencia de los parámetros de pulverización sobre las propiedades eléctricas - La tabla V indica la evolución de la concentración de portador, la movilidad y la resistividad como una función de la densidad de potencia. La resistividad de las películas finas ITZO aumenta de manera gradual, de ~4,6×10⁻⁴ Ω.cm a ~5,1×10⁻³ Ω.cm, cuando la densidad de potencia aumenta de 0,5 W/cm² a 1,5 W/cm² (figura 23) y a continuación disminuye para una densidad de potencia más elevada. En efecto, la resistividad es inversamente proporcional a la concentración de portador. No obstante, como se esperaba, la evolución de la movilidad muestra una tendencia inversa a la concentración de portador incluso si la movilidad tiene una contribución menor a la resistividad. Es preciso destacar que la resistividad más baja se obtiene para una densidad de potencia de 0,5 W/cm².

La tabla V presenta: Concentración de portador (determinada a partir de las medidas Hall), movilidad, y resistividad para diferentes películas finas ITZO depositadas a diferentes densidades de potencia.

Tabla V

Densidad de potencia (W/cm ²)	Concentración de portador (×10 ²⁰ e ⁻ cm ⁻³) ± 5 %	Movilidad (cm ² /V.s) ± 5%	Resistividad (×10 ⁻³ Ω.cm) ± 5 %
0,5	5,54	24,1	0,46
1	2,82	29,1	0,76
1,5	0,331	36,8	5,1
2	0,67	21,6	4,2
2,5	2,11	18,7	1,6

La evolución de la resistividad se siguió como una función de la presión parcial de oxígeno para las películas finas ITZO depositadas a una densidad de potencia de 0,5 W/cm².

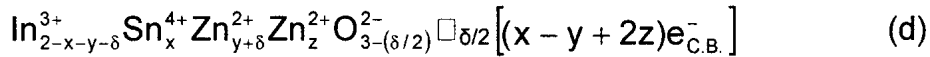
Los valores de la concentración de portador, de la movilidad y de la resistividad para diferentes presiones parciales de oxígeno se consignan en la tabla VI. La resistividad más baja ($\sim 4,4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) se obtiene para las películas depositadas a $p_{\text{O}_2} = 0,2\%$ (figura 24). Para películas depositadas a p_{O_2} más baja (0,1%), la concentración de portador corresponde al valor más elevado (tabla VI) que explica la baja transparencia (figura 21) y la E_g más elevada (figura 22). Sin embargo, la movilidad es más baja que la de las películas depositadas a $p_{\text{O}_2} = 0,2\%$ (tabla VI), que explica la resistividad más elevada. Para películas depositadas a p_{O_2} mayor que el 0,2%, la concentración de portador disminuye con p_{O_2} . Además, la movilidad disminuye también con p_{O_2} , lo que puede ser debido a un desorden estructural inducido por la inserción de oxígeno en la estructura amorfa que se pondrá de manifiesto a continuación. Por consiguiente, la resistividad de la película aumenta radicalmente ($\sim 1,7 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$) cuando se deposita a p_{O_2} elevada (1%).

La tabla VI presenta: Concentración de portador determinada por la medida de Hall, movilidad calculada, y resistividad medida para diferentes películas finas ITZO depositadas a diferentes presiones parciales de oxígeno.

Tabla VI

Presión parcial de oxígeno (%)	Concentración de portador ($\times 10^{20} \text{ e}^- \text{ cm}^{-3}$) $\pm 5\%$	Movilidad ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) $\pm 5\%$	Resistividad ($\Omega \cdot \text{cm}$) $\pm 5\%$
0,1	5,36	17,8	$6,55 \times 10^{-4}$
0,2	4,89	28,8	$4,44 \times 10^{-4}$
0,3	3,41	23,3	$7,85 \times 10^{-4}$
1	0,923	0,40	$1,70 \times 10^{-1}$

Influencia de los parámetros de pulverización sobre la estructura y la morfología - La evolución de los difractogramas de rayos X (figura 25) muestra que la película depositada a $0,5 \text{ W/cm}^2$ tiene una estructura amorfa a los rayos X, que se atribuye a las partículas de baja energía que llegan a la superficie del sustrato. Además, como la densidad de potencia RF aumenta (1 y $1,5 \text{ W/cm}^2$), las partículas de energía más elevada llegan al sustrato, y de ahí, conducen a una mejor cristalinidad. No obstante, para densidades de potencia mayores que $1,5 \text{ W/cm}^2$, la cristalinidad de la película disminuye de forma gradual con la densidad de potencia y se observa el ensanchamiento del pico. El desorden asociado a densidades de potencia más elevadas es debido probablemente al fenómeno de pulverización inversa ("back sputtering") que induce defectos estructurales en la película depositada. Los iones Zn^{2+} pueden ocupar dos tipos de sitios (sustitucionales o intersticiales) en la estructura, como se indica en la siguiente fórmula:



Para tener una concentración de portador elevada, es mejor tener preferentemente Zn^{2+} en posición intersticial (z).

En una estructura cristalizada, Zn^{2+} ocupará preferentemente la posición sustitucional con el fin de minimizar la energía y reducir los efectos estéricos mientras que la creación de intersticiales ("interstitials") será favorecida en el caso de estructura desordenada (amorfa). Además, Park y otros. [24] mostraron que la existencia de Zn en posición intersticial en la estructura de In_2O_3 conduce a un aumento del parámetro de célula. Si se comparan las posiciones de los picos de las películas finas obtenidas con las características de ITO, se observa siempre un cambio hacia los ángulos más reducidos, lo que indica un aumento del parámetro de célula. Este cambio se minimiza en el caso del mejor compuesto cristalizado (correspondiente a la potencia de $1,5 \text{ W/cm}^2$). De este modo, se puede esperar a tener una proporción más elevada de intersticiales ("interstitials") en la estructura desordenada, que resulta de una concentración de portador más elevada. Las fotografías de MEB (microscopio electrónico de barrido) preparadas a diferentes densidades de potencia se presentan en las figuras 26A-C. La película depositada a densidad de potencia baja ($0,5 \text{ W/cm}^2$) es densa y lisa [figura 26A]. No obstante, se observa un cambio continuo de morfología de la forma de la figura 26A a la de la figura 26C cuando aumenta la densidad de potencia. En la figura 26C, la presencia de granos es claramente visible en la superficie con un tamaño de grano $\sim 130 \text{ nm}$. Además, zonas (en gris oscuro), que pueden corresponder al fenómeno de pulverización inversa ("back sputtering"), son visibles.

También se estudió la rugosidad de la superficie utilizando la técnica de microscopía de fuerza atómica (o AFM *atomic force microscopy*) (figuras 27A-C). La película ITZO depositada a $0,5 \text{ W/cm}^2$ reveló una superficie muy lisa que está en buen acuerdo con los resultados de MEB. No obstante, la rugosidad de la superficie mejora con la densidad de potencia debido a la cristalización de la película. De hecho, para potencias de depósito más elevadas, se descubrió un aumento pronunciado de R_a debido al fenómeno de pulverización inversa ("back sputtering") (tabla VII).

La tabla VII presenta: Evolución de la rugosidad de superficie media con la densidad de potencia.

Tabla VII

Densidad de potencia (W/cm ²)	R _a (nm)
0,5	0,24
1,5	0,87
2,5	3,42

Parámetros de pulverización optimizados - Los resultados anteriores que conciernen a la influencia de los parámetros de pulverización sobre las películas finas, permiten concluir que:

- i) la resistividad más baja además de la transparencia más elevada se observó para la película fina depositada a la densidad de potencia (P) de 0,5 W/cm²;
- ii) la transparencia más elevada se observó para las películas depositadas a P_{O₂} > 0,1%; y
- iii) la resistividad más baja se obtuvo para las películas depositadas a P_{O₂} = 0,2%.

De ahí, las condiciones de pulverización optimizadas para las películas finas ITZO que conducen a una transparencia elevada y a una resistividad más baja son las siguientes:

$$P = 0,5 \text{ W/cm}^2, p_{\text{tot}} = 1 \text{ Pa}, p_{\text{O}_2} = 0,2 \% \text{ y } d_{\text{t-s}} = 7 \text{ cm.}$$

En efecto, estos parámetros de pulverización conducen a películas con una estructura amorfa a los rayos X donde Zn²⁺ ocupa preferentemente la posición intersticial, mejorando, de esta forma, la concentración de portador [43].

Las películas finas ITZO preparadas siguiendo las condiciones óptimas - Las condiciones de pulverización optimizadas se utilizaron para depositar las películas finas ITZO sobre sustratos de vidrio (ITZO-vidrio) o de plástico (ITZO-PET). A continuación, se estudió completamente la composición, la estructura, la rugosidad, así como las propiedades ópticas y eléctricas de las películas finas.

Composición - Como es habitual, se utilizó la técnica EPMA (*Electron Probe MicroAnalysis*) para determinar la composición de las películas finas. La composición de las películas finas ITZO depositadas en condiciones de pulverización optimizadas sobre sustratos de vidrio o de plástico, así como la composición de la diana cerámica para depósito se indican en la tabla VIII. La composición final de las películas depositadas sobre los sustratos de vidrio o de plásticos es la misma. No obstante, hay cierta pequeña pérdida de Sn y Zn en comparación con la composición de la diana cerámica. Esta diferencia puede ser debida a los rendimientos de pulverización diferentes de las diferentes especies presentes en la diana [43].

La tabla VIII presenta las composiciones de la cerámica y de la película fina ITZO determinadas mediante la técnica EPMA.

Tabla VIII

Identificación de la cerámica y de la película fina	ITZO
Composición final de la cerámica ± 0,005	In _{1,821} Sn _{0,090} Zn _{0,098} O _{3-δ}
Composición de la película fina (sobre vidrio) ± 0,005	In _{1,838} Sn _{0,084} Zn _{0,078} O _{3-δ}
Composición de la película fina (sobre plástico) ± 0,005	In _{1,839} Sn _{0,082} Zn _{0,079} O _{3-δ}

Morfología y estructura - Las figuras 28A y 28B muestran que la película ITZO-PET tiene una rugosidad de superficie más elevada (R_a = 1,46 nm) que la película ITZO-vidrio (R_a = 0,24 nm). Esto es debido a la rugosidad más elevada de la superficie del sustrato de plástico de partida.

Las dos películas, ITZO-vidrio e ITZO-PET, muestran una estructura amorfa a los rayos X (figura 29). Como se ha mostrado anteriormente, esto es debido al depósito de la película que tiene lugar a baja densidad de potencia (0,5 W/cm²); los picos observados son característicos del sustrato de plástico (PET).

Propiedades ópticas - La evolución de la transmitancia con la longitud de onda para las películas ITZO depositadas sobre sustratos de vidrio y de plástico se muestra respectivamente en las figuras 30 y 31.

Para ITZO-vidrio (encarte de la figura 30), se observa una transparencia elevada (~88,5%) para películas que tienen un espesor de ~260 nm, que es cercano al valor obtenido para el ITO comercial depositado sobre vidrio (ITO-vidrio). No obstante, como estaba previsto, la transparencia apenas disminuyó (~3%) cuando el espesor de la película aumenta hasta ~500 nm. En el caso de las películas ITZO-PET (260 nm de espesor) (encarte de la figura 31), la transparencia es del mismo orden que la observada para el ITO comercial que se deposita sobre PET. Las

transparencias de ~82% y de ~80% se obtienen para las películas ITZO-PET que tienen, respectivamente, un espesor de ~260 nm y de ~480 nm. En efecto, se considera que los valores de transparencia son muy elevados en lo que concierne a la transparencia del sustrato de plástico (PET) (~83%) que limita evidentemente la transparencia de las películas.

5 Se obtuvo una reflectividad IR elevada para las dos películas finas ITZO-vidrio e ITZO-PET (figura 32). Esta alcanza ~79% para las películas depositadas sobre vidrio, mientras que se alcanza ~87% para las películas depositadas sobre sustratos de plástico. Esto es debido a la concentración de portador elevada [como se mostrará más adelante (tabla IX)], y de ahí, una frecuencia de plasma más elevada (ω_P), según $\omega_P = (Ne^2 / \epsilon_0 \epsilon_\infty m_e^*)^{1/2}$ que induce una

$$R = 1 - \frac{2}{\omega_P \tau \epsilon_\infty^{1/2}}$$

10 reflectividad IR más elevada según Las películas ITZO tienen siempre una reflectividad más elevada en el rango IR que las películas ITO comerciales a causa de los valores elevados de la movilidad de portador (tabla IX).

15 Propiedades eléctricas - Aunque en presencia de una concentración de portador más elevada para películas ITZO-PET que para películas ITZO-vidrio que tienen el mismo espesor (tabla IX), la resistividad de las películas ITZO-PET apenas es más elevada (tabla IX y figura 33). La misma tendencia se observó también para la resistencia de capa. Este comportamiento es debido a la movilidad de portador más baja para las películas finas ITZO-PET.

20 La tabla IX presenta: Concentración de portador, movilidad y resistividad para diferentes espesores de ITZO-PET y de ITZO-vidrio. Los datos de las películas finas comerciales ITO (ITO-PET e ITO-vidrio) se dan a modo de comparación.

Tabla IX

Muestran	Espesor (nm) ± 20	Concentración de portador ($\times 10^{20} \text{ e}^- \text{ cm}^{-3}$) ±5%	Movilidad ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) ±5%	Resistividad ($\times 10^{-4}$ $\Omega\cdot\text{cm}$) ±5%	Resistencia de capa (Ω/\square) ± 5 %
ITZO-PET	260	5,30	25,2	4,68	18,1
ITZO-PET	480	5,41	16,2	5,62	14,0
ITZO-vidrio	260	4,89	28,8	4,44	17,2
ITZO-vidrio	500	5,04	26,5	4,67	9,1
Comercial					
ITO-PET	200	5,00	10,7	1,17	58,5
ITO-vidrio	100	8,43	18,6	3,99	39,9

25 La tabla IX muestra también que la resistividad para las películas ITZO (260 nm) depositadas sobre vidrio no calentado y/o sobre sustratos de plásticos es cercana a la observada para las películas finas comerciales ITO que se depositaron a ~200°C sobre un sustrato de vidrio (ITO-vidrio), conduciendo esta temperatura a películas bien cristalizadas. La concentración de portador de las películas ITZO es más baja que la de las películas ITO-vidrio, pero estas tienen una movilidad más elevada (tabla IX). De manera más interesante, las películas finas ITZO-PET hacen surgir resistividades más bajas, y por consiguiente resistencias de capa más bajas, que las películas finas comerciales ITO-PET que se depositaron de manera similar a temperatura ambiente. Esto puede explicarse por la concentración de portador más elevada y principalmente por la movilidad de portador más elevada que tienen lugar en las películas ITZO-PET [43].

35 Conclusiones - se prepararon, por pulverización catódica con magnetrón RF, películas finas ITZO, depositadas a partir de la diana cerámica ITZO optimizada. De manera más interesante, las películas ITZO depositadas sobre sustratos de polímero PET tienen prestaciones optoelectrónicas más grandes que sus homólogas comerciales ITO. Su carácter amorfo permite el hecho de que Zn^{2+} esté en posiciones intersticiales que conducen a un aumento de la concentración de portador, y por consiguiente, de la conductividad. En películas ITZO cristalizadas, Zn^{2+} está en posiciones sustitucionales que conducen a una disminución de la conductividad. Este comportamiento es diferente del observado para ITO para el cual la conductividad aumenta cuando la cristalinidad aumenta. Este estudio muestra el interés de dichas películas finas sobre sustratos de plástico.

45 Los parámetros de pulverización optimizados para tener prestaciones optoelectrónicas elevadas son los siguientes:

$$P = 0,5 \text{ W/cm}^2, p_{\text{O}_2} = 0,2 \%, P_{\text{tot}} = 1 \text{ Pa, y } d_{\text{t-s}} = 7 \text{ cm.}$$

Las películas amorfas obtenidas sobre los dos sustratos de vidrio y de plástico tienen la misma composición química y están en buen acuerdo con la composición de la diana. Se observó también una ligera pérdida de Sn y Zn en las películas debido a los rendimientos de pulverización diferentes de los diferentes elementos presentes en la diana. La morfología de las películas finas es densa con una superficie muy lisa.

En términos de propiedades ópticas, las películas finas ITZO destacaron una transparencia visible elevada. Esta es $\geq 86\%$ para ITZO-vidrio y $\geq 80\%$ para ITZO-PET; estos valores son cercanos al valor de transmitancia observado para la película ITO comercial. Gracias a sus movilidades de portador elevadas, la resistividad de las películas ITZO, depositadas sobre un sustrato de vidrio o de plástico, es tan baja como la observada para ITO-vidrio comercial. El valor de resistividad más baja alcanzó $\sim 4,4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ para ITZO-vidrio, mientras que alcanzó $\sim 4,7 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ para ITZO-PET. De manera interesante, las películas finas ITZO tienen resistividades más bajas, y por consiguiente resistencias de capa más bajas, que las películas finas ITO-PET comerciales, debidas a la concentración de portador más elevada y principalmente a la movilidad de los portadores más elevada de las películas ITZO-PET. Además, la reflectividad IR de las películas ITZO siempre es más elevada que la observada para las películas ITO comerciales a causa de la movilidad de portador más elevada que tiene lugar en ITZO.

Ya que las películas finas ITZO depositadas sobre sustratos de plástico (ITZO-PET) tienen prestaciones más elevadas que sus homólogas ITO comerciales (ITO-PET), estas son buenas candidatas para aparatos optoelectrónicos a base de polímero, tales como los ECD (*ElectroChromic Devices* = aparatos electrocrómicos) flexibles, los OLED, las células solares flexibles, etc.

Ventajas particulares del procedimiento y de las cerámicas obtenidas de este modo - El procedimiento permite obtener cerámicas de altas densidades (superiores o iguales al 90%, y preferentemente del orden del 91%). Estas son, debido a esto, ventajosamente utilizables a escala industrial (y *a fortiori* en laboratorio) como diana para pulverización CC (caso de cerámicas conductoras como ITZO de composición $\text{In}_{1,805}\text{Sn}_{0,095}\text{Zn}_{0,10}\text{O}_3$ o RF (caso de las cerámicas aislantes como $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dopado con Zn de composición $\text{Li}_4\text{Ti}_{4,70}\text{Zn}_{0,30}\text{O}_{11,7}$). El procedimiento presenta una ventaja muy importante en el sentido de que las etapas de "prensado en caliente" (llamado "Hot-Pressing") o de prensado a temperatura ambiente (del orden de una tonelada por cm^2) utilizadas hasta ahora para producir las cerámicas industriales o de laboratorio se evitan en este caso. Por lo tanto, con este procedimiento hay un ahorro importante en términos de tiempo de preparación (dividido, como mínimo, por un factor 3) y, por lo tanto, de coste en personal.

También hay, con este procedimiento, un ahorro financiero importante en términos de coste de equipo, ya que, en este caso, el equipo industrial de "Hot-Pressing", costoso y de mantenimiento delicado, ya no tiene razón de ser; lo mismo ocurre para el equipo de prensado a temperatura ambiente. Por otro lado, aunque las cerámicas propuestas en este caso sean ligeramente menos densas que las cerámicas industriales (estando estas últimas a menudo muy cercanas a la densidad teórica, es decir superiores o iguales al 95%), su densidad, del orden del 90%, incluso ligeramente superior, es ampliamente suficiente para poder ser utilizadas como dianas para pulverización catódica, como se subrayó anteriormente.

Por otro lado, en el caso de las cerámicas conductoras obtenidas mediante el procedimiento de la presente invención, la conductividad eléctrica sigue siendo ventajosamente muy elevada, y esto a pesar de una densidad ligeramente más baja, también notificada.

Se ha demostrado, por otro lado, que la conductividad de las cerámicas ITZO mencionadas anteriormente es ligeramente superior a las de las cerámicas ITO utilizadas comúnmente.

En lo que concierne a la resistividad eléctrica de las cerámicas ITZO, se ha descubierto de forma sorprendente que estas cerámicas poseen resistividades eléctricas bajas en comparación con la de ITO. Esta decrece gradualmente con el contenido de Zn y alcanza su mínimo para cerámicas que contienen nominalmente 10 % molar de Zn. Esto es debido parcialmente a la diferencia de la densidad de la cerámica. La resistividad más baja se observó para la cerámica que tiene la densidad más elevada. La concentración de carga disminuye con el contenido de Zn en la cerámica. Esto puede explicarse por el aumento de la sustitución de In^{3+} por Zn^{2+} en la estructura In_2O_3 .

En lo que concierne a la movilidad de carga, se ha descubierto de forma sorprendente que un aumento importante de la movilidad está asociado a un fuerte aumento del grano de percolación. Una baja movilidad se obtiene para cerámicas que tienen un comportamiento semiconductor, mientras que una fuerte movilidad se observa para cerámicas que tienen un comportamiento metálico.

La densidad más alta (aproximadamente el 93% de la densidad teórica) se observa para las cerámicas que tienen la composición nominal $[\text{In}_2\text{O}_3 : \text{Sn}_{0,10}] : \text{Zn}_{0,10}$.

De forma sorprendente, las resistividades de las cerámicas ITZO son más bajas que las de ITO, debido a una densidad más elevada y a una porosidad más baja y a causa de una mayor movilidad.

El diagrama de difracción de rayos X para los polvos ITZO sinterizados (recocidos según GDT) a 1300°C (figura 5)

muestra que estos están muy bien cristalizados y que adoptan la estructura bixbyita de ITO. No se observó ningún pico suplementario correspondiente a las estructuras ZnO_x o $Zn_kIn_2O_{3+k}$ cuando se aumenta el contenido de Zn hasta una concentración del 10% molar.

5 Referencias

- [1] J. I. Hamberg, C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* 60 (1986) R123.
 [2] C. G. Granqvist, *Appl. Phys. A* 52 (1991) 83.
 [3] C. G. Granqvist, A. Hultaker, *Thin Solid Films* 411 (2002) 1.
 10 [4] J. M. Phillips, R. J. Cava, G. A. Thomas, S. A. Carter, J. Kwo, T. Siegrist, J. J. Krajewski, J. H. Marshall, W. F. Peck, Jr., D. H. Rapkine, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 2246.
 [5] B. G. Lewis, D. C. Paine, *MRS Bull.* 25 (2000) 22.
 [6] A. J. Freeman, K. R. Poeppelmeier, T. O. Mason, R. P. H. Chang, T. J. Marks, *MRS Bull.* 25 (2000) 45.
 [7] R. Wang, L. L. H. King, A. W. Sleight, *J. Mater. Res.* 11 (1996) 1659.
 15 [8] C. Ktlic, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 95501.
 [9] K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Science* 300 (2003) 1269.
 [10] B. Yaglioglu, Y. Huang, Hy. Y. Yeom, D. C. Paine, *Thin Solid Films* 496 (2006) 89.
 [11] J. C. C. Fan, J. B. Goodenough, *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 3524.
 [12] E. Fortunato, A. Pimentel, A. Gonçalves, A. Marques, R. Martins, *Thin Solid Films* 502 (2006) 104.
 20 [13] T. Minami, T. Kakumu, Y. Takeda, S. Takata, *Thin Solid Films* 290-291 (1996) 1.
 [14] N. Naghavi, A. Rougier, C. Marcel, C. Guéry, J. B. Leriche, J. M. Tarascon, *Thin Solid Films* 360 (2000) 233.
 [15] N. Naghavi, C. Marcel, L. Dupont, A. Rougier, J. B. Leriche, C. Guéry, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 2315.
 [16] N. Naghavi, C. Marcel, L. Dupont, C. Guéry, C. Maugy, J. M. Tarascon, *Thin Solid Films* 419 (2002) 160.
 [17] T. Sasabayashi, N. Ito, E. Nishimura, M. Kon, P. K. Song, K. Utsumi, A. Kaijo, Y. Shigesato, *Thin Solid Films* 445
 25 (2003) 219.
 [18] Y. S. Jung, J. Y. Seo, D. W. Lee, D. Y. Jeon, *Thin Solid Films* 445 (2003) 63.
 [19] N. Ito, Y. Sato, P. K. Song, A. Kaijo, K. Inoue, Y. Shigesato, *Thin Solid Films* 496 (2006) 99.
 [20] D. Y. Ku, I. H. Kim, I. Lee, K. S. Lee, T. S. Lee, J. H. Jeong, B. Cheong, Y. J. Baik, W. M. Kim, *Thin Solid Films*
 515 (2006) 1364.
 30 [21] T. Minami, T. Kakumu, S. Takata, *J. Vac. Sci. Technol., A* 14 (3) (1996) 1704.
 [22] N. Naghavi, L. Dupont, C. Marcel, C. Maugy, B. Laïk, A. Rougier, C. Guéry, J. M. Tarascon, *Electrochim. Acta* 46
 (2001) 2007.
 [23] T. Moriga, D. D. Edwards, T. O. Mason, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 1310.
 [24] D. H. Park, K. Y. Son, J. H. Lee, J. J. Kim, J. S. Lee, *Solid State Ionics* 172 (2004) 431.
 35 [25] G. B. Palmer, K. R. Poeppelmeier, T. O. Mason, *Chem. Mater.* 9 (1997) 3121.
 [26] A. Ambrosini, G. B. Palmer, A. Maignan, K. R. Poeppelmeier, M. A. Lane, P. Brazis, C. R. Kannewurf, T. Hogan,
 T. O. Mason, *Chem. Mater.* 14 (2002) 52.
 [27] A. Ambrosini, S. Malo, K. R. Poeppelmeier, M. A. Lane, C. R. Kannewurf, T. O. Mason, *Chem. Mater.* 14 (2002)
 58.
 40 [28] T. Minami, T. Kakumu, K. Shimokawa, S. Takata, *Thin Solid Films* 317 (1998) 318.
 [29] T. Minami, T. Yamamoto, Y. Toda, T. Miyata, *Thin Solid Films* 373 (2000) 189.
 [30] H. M. Ali, *phys. stat. sol. a* 202 (2005) 2742.
 [31] M. Russak, J. De Carlo, *J. Vac. Sci. Technol.* 1 (1983) 1563.
 [32] H. Kim A. Piqué, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi, D. B. Chrisey, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999)
 45 3444.
 [33] T. O. Mason, G. B. Gonzalez, J.-H. Hwang, D. R. Kammler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 2183.
 [34] H. Kim, C. M. Gilmore, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 6451.
 [35] H. Enoki, J. Echogoya, H. suto, *J. Mater. Sci.* 26 (1991) 4110.
 [36] I. Saadeddin, B. Pecquenard, G. Campet, "Zn and Sn doped In_2O_3 ceramics: structural and electrical
 50 characterization", to be published.
 [37] Solicitud de patente canadiense n.º 2.547.091 (prioridad de esta solicitud)
 [38] I. Saadeddin, H. S. Hilal, B. Pecquenard, J. Marcus, A. Mansouri, C. Labrugere, M. A. Subramanian, G. Campet,
Solid state Sci. 8 (2006) 7.
 [39] M. Marezio, *Acta Cryst.* 20 (1966) 723.
 55 [40] J. H. W. De Witt, *J. Solid State Chem.* 20 (1977) 143.
 [41] R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* 32 (1976) 751.
 [42] C. Marcel, Ph.D. thesis, Bordeaux 1 University, Burdeos, Francia (1998).
 [43] I. Saadeddin, B. Pecquenard, J. P. Manaud, G. Campet, "Synthesis and characterization of Zn and Sn doped
 In_2O_3 thin films deposited on glass and plastic PET substrates", por publicar.
 60 [44] E. Burstein, *Phys. Rev.* 93 (1954) 632.s
 [45] T. S. Moss, *Proc. Phys. Soc. London Sect. B* 67 (1954) 775.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de una cerámica constituida por un material inorgánico de base dopado con un elemento J, teniendo dicho material inorgánico de base un punto de fusión superior a 300°C, estando dicho dopante constituido por un solo material inorgánico o por una mezcla de, como mínimo, dos materiales inorgánicos que tiene un efecto dopante sobre el material inorgánico de base, estando dicha cerámica representada por la fórmula (I) $E_{\alpha-x} J_x^k O_{\beta-x'(k-m)/2}^{2-} \square_{x'(k-m)/2}$, en la que:
- $E_{\alpha-x} J_x^k O_{\beta-x'(k-m)/2}^{2-}$ designa el material inorgánico de base;
 - E designa, como mínimo, un metal de los grupos I a VIII de la tabla periódica de los elementos, y k designa el grado medio de oxidación de E en la fórmula I;
 - J representa, como mínimo, un metal de los grupos I a VIII de la tabla periódica, y m designa el grado medio de oxidación del elemento J que está parcialmente sustituido a E, m es un número entero positivo tal que $m < k$;
 - α , k y β son números positivos comprendidos entre 1 y 20, tales que $\alpha k - 2\beta = 0$;
 - x' designa el índice de sustitución y es un número positivo tal que $x' < \alpha$;
 - \square representa un vacío aniónico;
- o por una de las fórmulas (II) $M_{x-x'} J_x^q T_y^m O_{z-x'(q-m)/2}^{2-} \square_{x'(q-m)/2}$ o (III) $M_x J_x^q T_y^m O_{z-x'(n-m)/2}^{2-} \square_{x'(n-m)/2}$ en las que:
- $M_x J_x^q T_y^m O_{z-x'(q-m)/2}^{2-}$ designa el material inorgánico de base;
 - M y T designan, cada uno, como mínimo un metal de los grupos I a VIII de la tabla periódica de los elementos, siendo M y T diferentes;
 - J representa, como mínimo, un metal de los grupos I a VIII de la tabla periódica,
 - x, y, q, n y z son números enteros positivos tales que $qx + ny = 2z$;
 - q es el grado de oxidación de M, n es el grado medio de oxidación de T y m es el grado medio de oxidación de J;
 - en la fórmula (II), $0 < x' < x$, $m < q$;
 - en la fórmula (III), $m < n$, $0 < x' < y$;
- comprendiendo dicho procedimiento:
- una etapa de mezcla del material inorgánico de base en forma de polvo con un material inorgánico dopante en forma de polvo; y
 - una etapa de sinterización realizada a una temperatura superior a 800°C; estando dicho procedimiento **caracterizado por que:**
- la sinterización se realiza sin compactación previa o con una compactación previa baja ejerciendo una presión sobre la mezcla de polvos de material inorgánico de base y de material inorgánico dopante inferior o igual a 5 kg/cm².
2. Procedimiento, según la reivindicación 1, **caracterizado por que** el material inorgánico de base responde:
- a la fórmula $E_{\alpha-x} J_x^k O_{\beta-x'(k-m)/2}^{2-}$ en la que E representa, como mínimo, un metal seleccionado del grupo constituido por Fe, Cu, Co, W, Mo, Ti, Cr, Sn e In; o
 - a la fórmula $M_x J_x^q T_y^m O_{z-x'(q-m)/2}^{2-}$ en la que M y T son diferentes, estando M seleccionado del grupo constituido por Li, Na, K, Ag, Cu y Ti, estando T seleccionado del grupo constituido por Ni, Co, W, Mn, Cr, Fe, V y Ti.
3. Procedimiento, según la reivindicación 1 ó 2, en el que el material inorgánico dopante contiene uno o más cationes que tienen un grado de oxidación inferior al del o de los cationes del material inorgánico de base.
4. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la relación molar material inorgánico dopante/material inorgánico de base varía entre 0,001 y 0,4.
5. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que:**
- en una primera etapa, una mezcla de material inorgánico de base y de material inorgánico dopante se dispone en un recipiente resistente a temperaturas superiores a 1100°C, en forma de polvo no compactado o muy poco compactado bajo la acción de una presión inferior a 5 kg/cm², y
 - en una segunda etapa de sinterización y/o de recocido, el recipiente preparado en la etapa precedente se lleva a una temperatura superior a 800°C e inferior a 1700°C, durante un periodo comprendido entre 1 y 100 horas en atmósfera ambiente.
6. Procedimiento, según la reivindicación 5, **caracterizado por que** el recipiente está constituido por un crisol o un molde, resistente a temperaturas de hasta 1600°C, y constituido por alúmina.
7. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el material inorgánico de base se selecciona del grupo constituido por óxidos, oxihalogenuros, y las mezclas de, como mínimo, dos de estos últimos.
8. Procedimiento, según la reivindicación 7, en el que los óxidos se seleccionan del grupo constituido por TiO₂, SnO₂, In₂O₃, Li₄Ti₅O₁₂, MoO₃, WO₃, Cr₂O₃, Fe₂O₃, Li_xNiO₂ con x comprendido entre 0,1 y 2, Li_xCrO_{2,5} con x comprendido entre 1 y 2, LiFeO₂ y las mezclas de, como mínimo, dos de estos últimos.
9. Procedimiento, según la reivindicación 1, en el que un par material inorgánico de base/material inorgánico dopante se selecciona de la siguiente manera:

- un material inorgánico de base que tiene un catión W^{6+} o Mo^{6+} asociado con un material inorgánico dopante que tiene, como mínimo, un catión J seleccionado del grupo constituido por Nb^{5+} , Ta^{5+} , V^{5+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , Mn^{4+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{3+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} y Mn^{3+} ;
 - 5 - un material inorgánico de base que tiene un catión V^{5+} , Nb^{5+} o Ta^{5+} asociado con un material inorgánico dopante que tiene, como mínimo, un catión J seleccionado del grupo constituido por Ti^{4+} , Sn^{4+} , Mn^{4+} , Ni^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Co^{2+} ;
 - un material inorgánico de base que tiene un catión Mn^{3+} , Co^{3+} o In^{3+} asociado con un material inorgánico dopante que tiene, como mínimo, un catión J seleccionado del grupo constituido por Zn^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} y Fe^{2+} , entendiéndose que Sn puede asociarse a J cuando el catión del material inorgánico es In^{3+} ; o
 - 10 - un material inorgánico de base que tiene un catión Co^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} y Mn^{2+} asociado con un material inorgánico dopante que tiene, como mínimo, un catión Li^{+} como catión J.
10. Procedimiento, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la mezcla de los polvos de material inorgánico de base y de material inorgánico dopante, se efectúa en presencia de un disolvente orgánico o acuoso o de una mezcla de, como mínimo, un disolvente orgánico e un disolvente acuoso.
- 15
11. Procedimiento, según la reivindicación 10, **caracterizado por que** la mezcla de polvos de material inorgánico de base y de material inorgánico dopante es una mezcla de In_2O_3 , SnO_2 y ZnO .
- 20
12. Procedimiento, según la reivindicación 10 u 11, en el que el disolvente orgánico se selecciona del grupo constituido por alcoholes, cetonas, éteres y las mezclas de, como mínimo, dos de estos últimos.
- 25
13. Procedimiento, según la reivindicación 1, **caracterizado por que**, la mezcla de polvos de material inorgánico de base y de material inorgánico dopante contiene el 82,23% molar de In_2O_3 como material inorgánico, y el 8,66% molar de SnO_2 y el 9,11% molar de ZnO como material inorgánico dopante, garantizando este último dopante (ZnO) la densificación, y **por que** el procedimiento conduce a una cerámica que se **caracteriza por**:
- una conductividad eléctrica comprendida entre 300 y 500 siemens por cm;
 - una densidad comprendida entre 6 y 7,1 g/cm³;
 - una superficie total comprendida entre 1 y 1000 cm²; y
 - 30 - un porcentaje de irregularidades comprendido entre el 5 y el 20%.

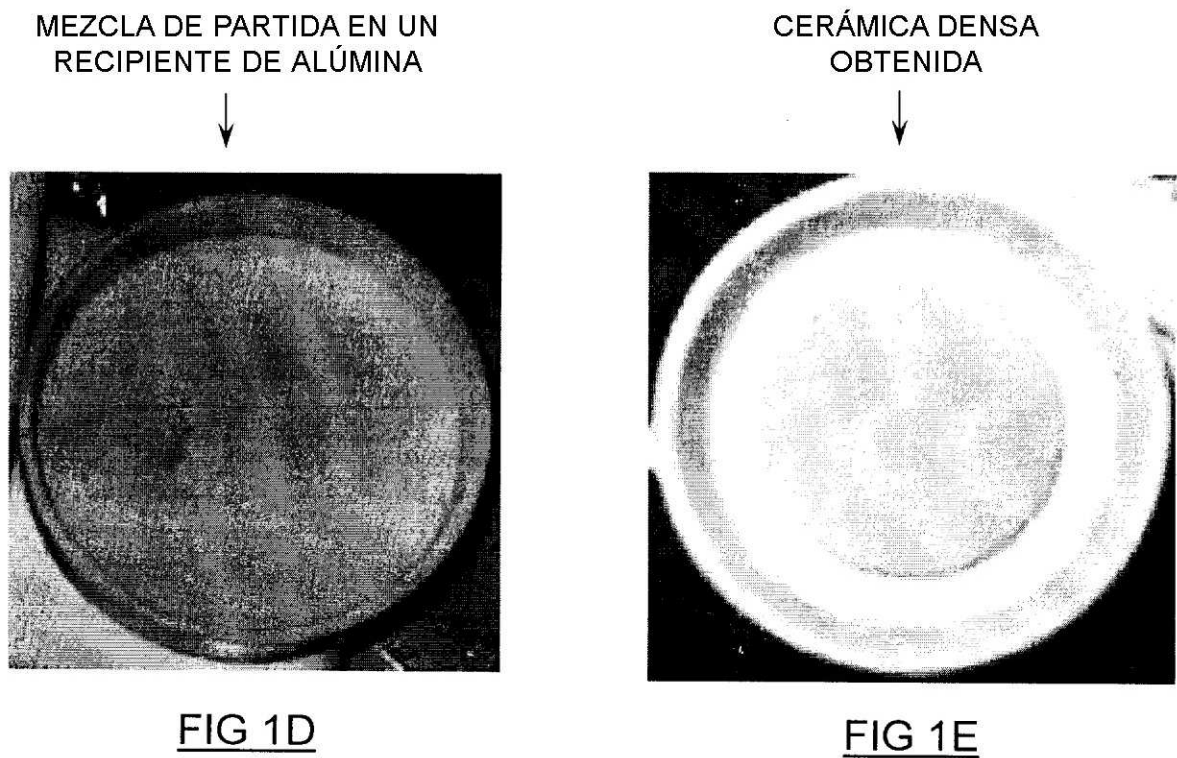
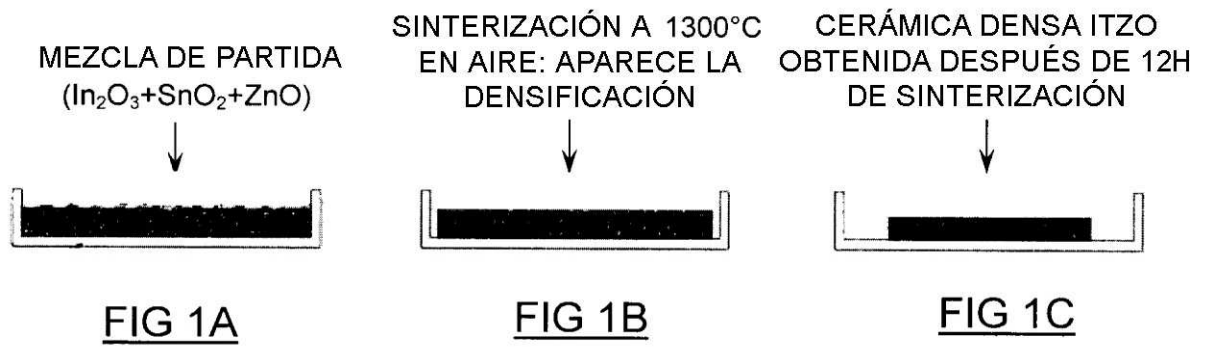




FIG 2A

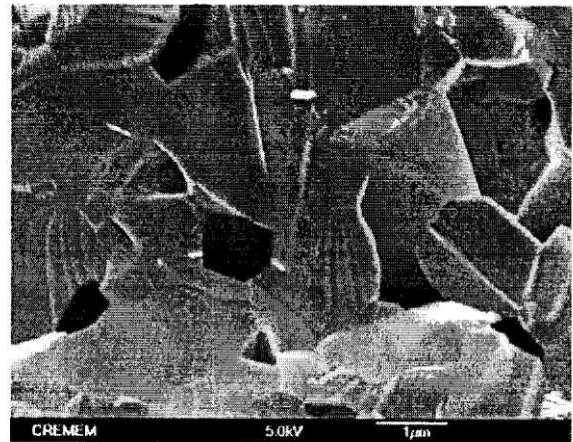


FIG 2B

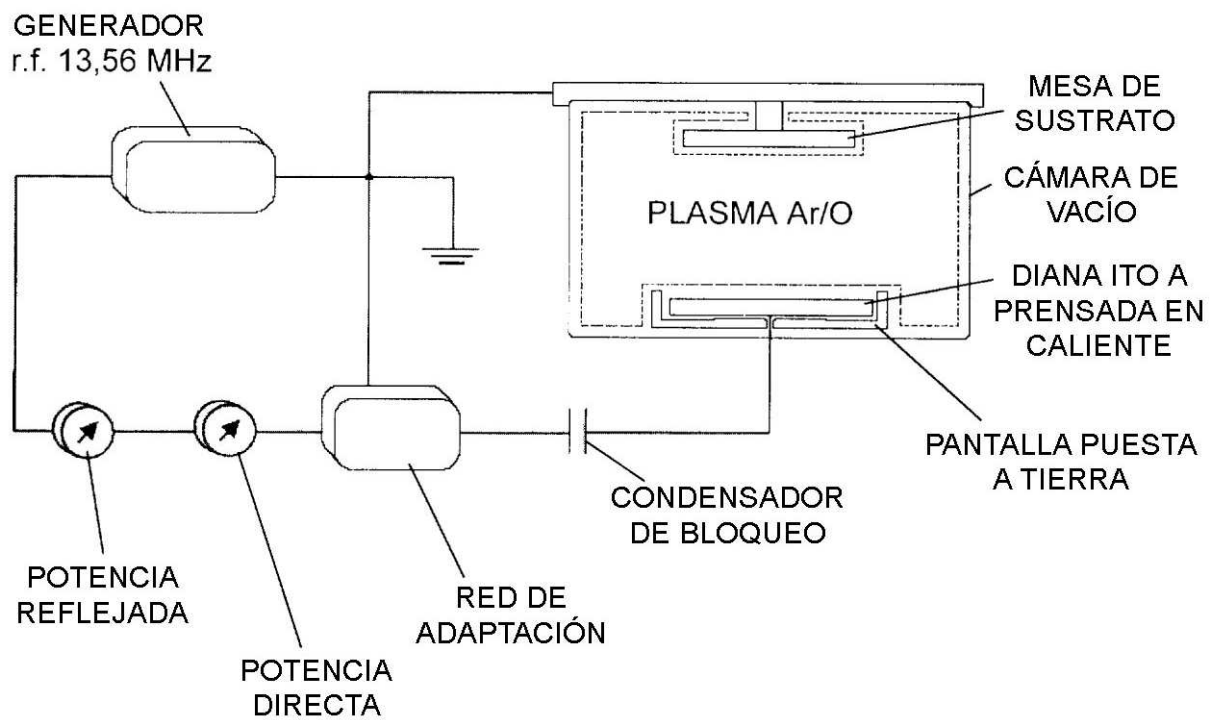


FIG 3

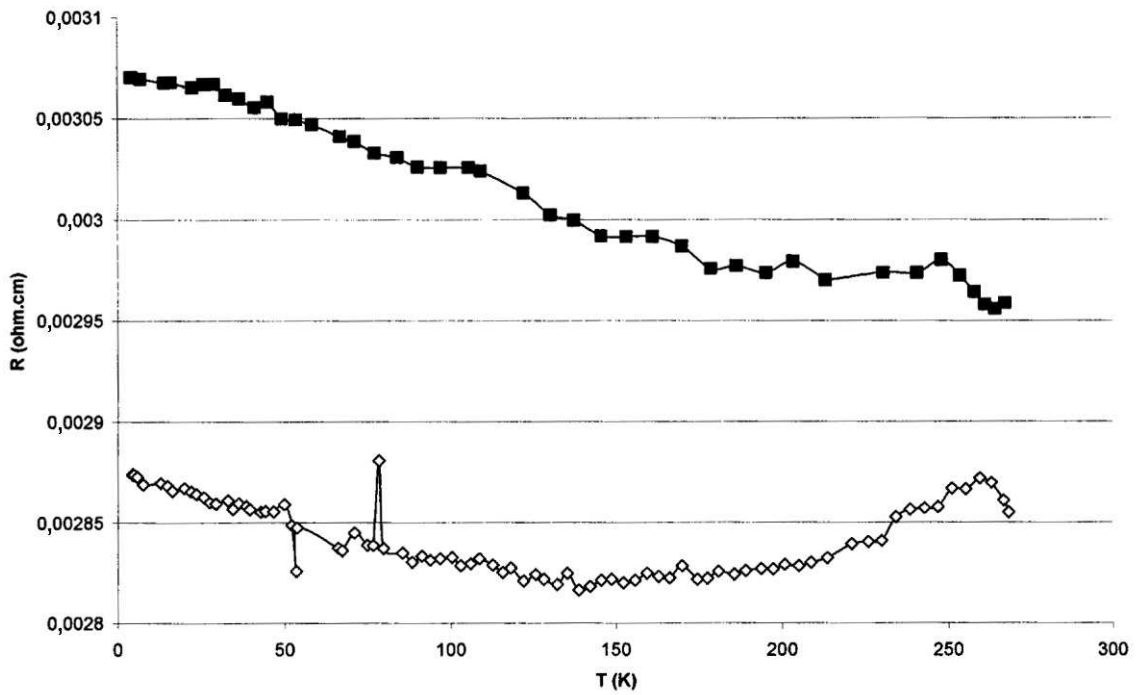


FIG 4

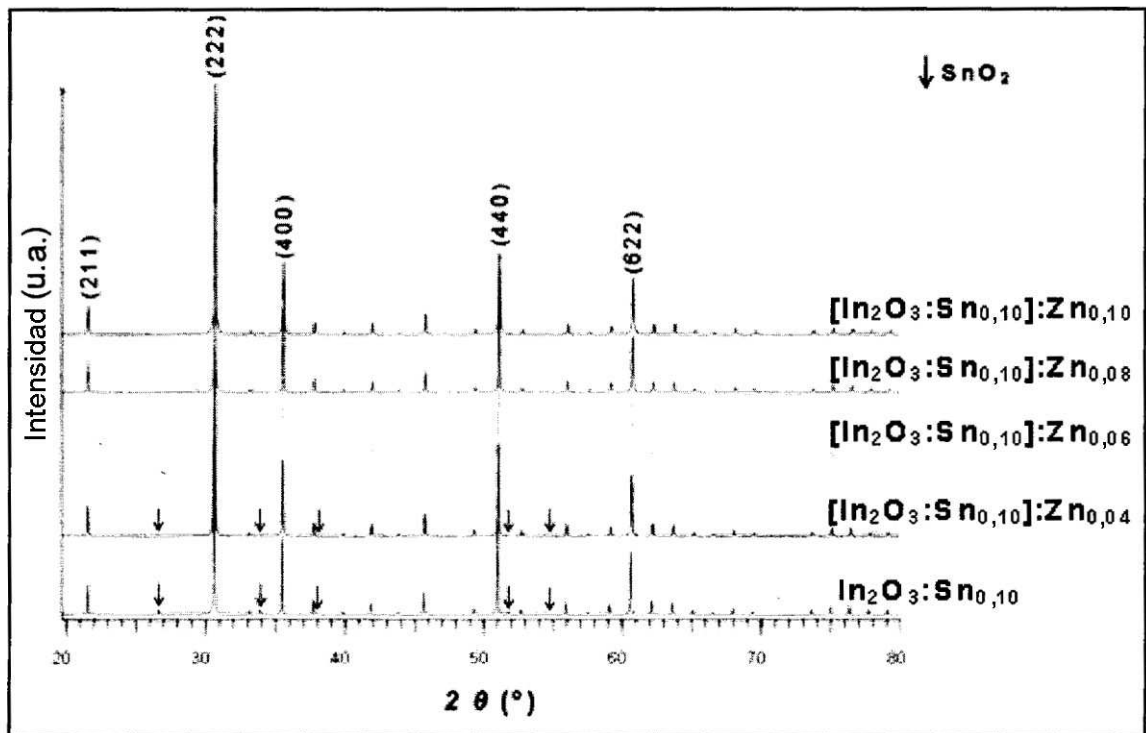


FIG 5

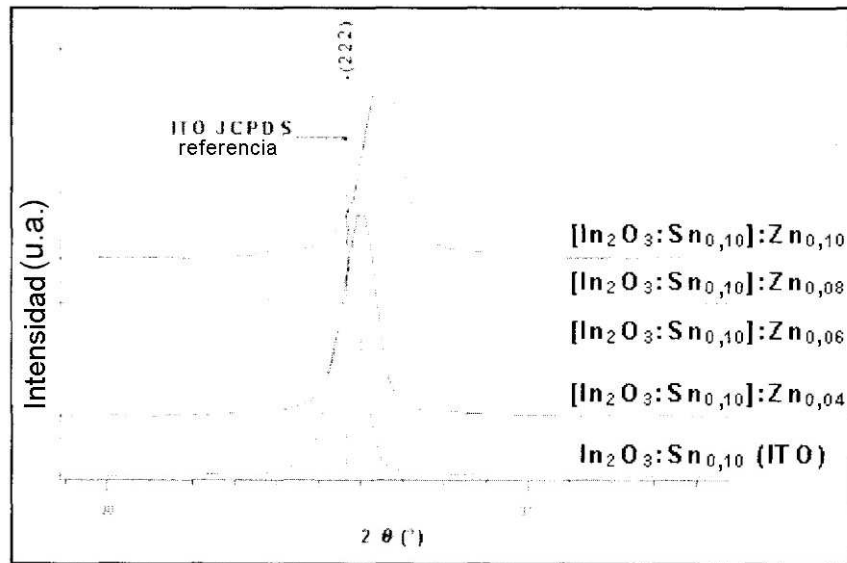
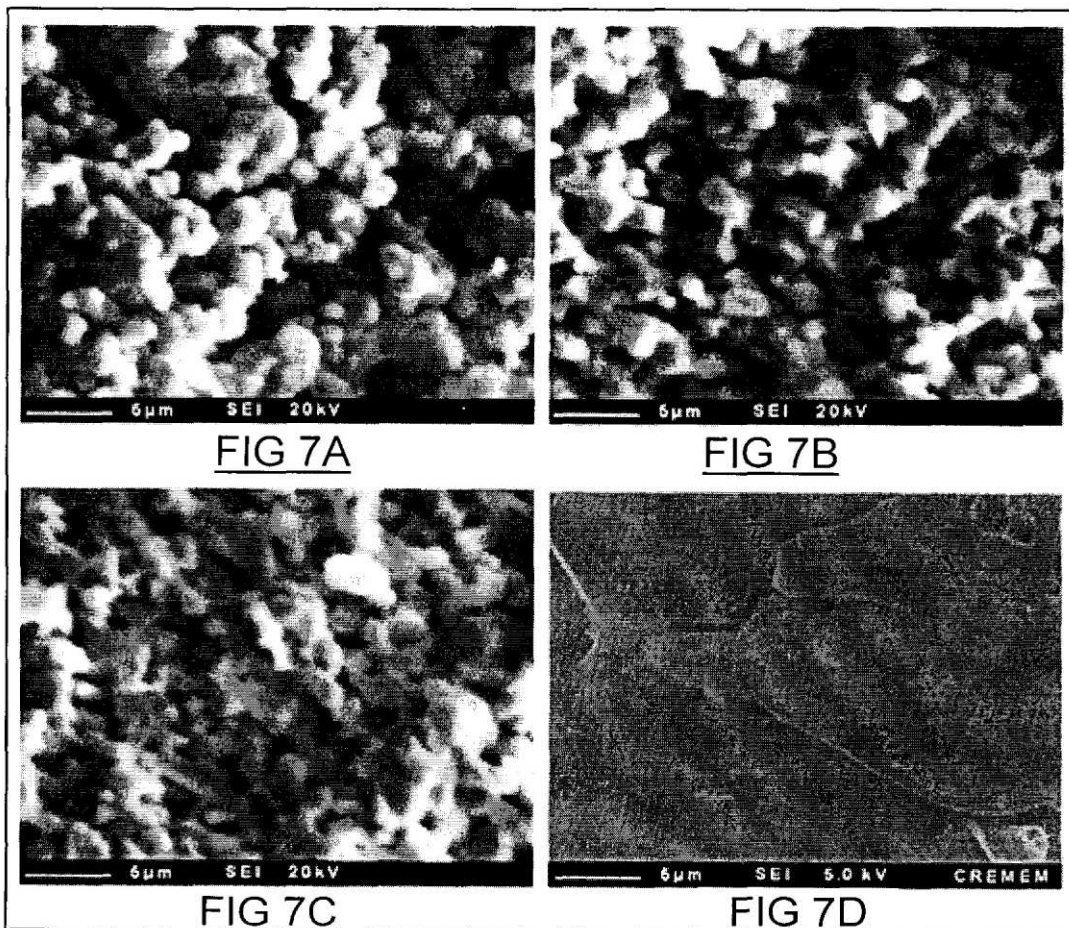


FIG 6



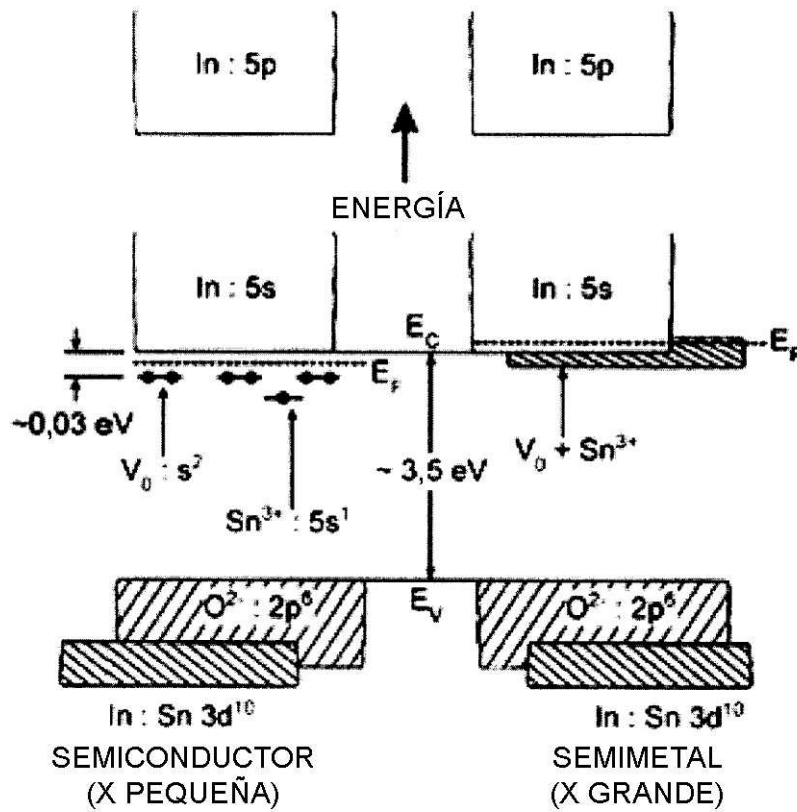


FIG 8

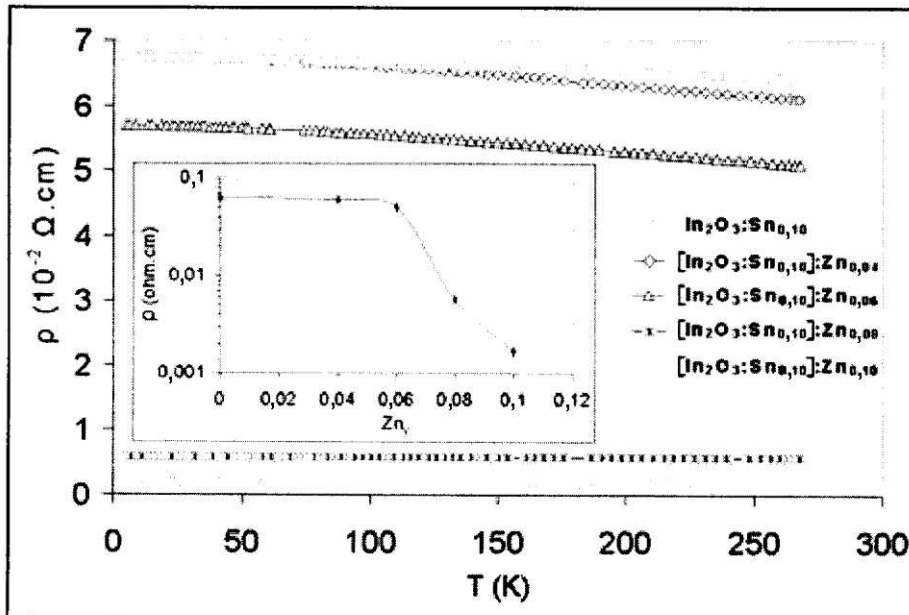


FIG 9

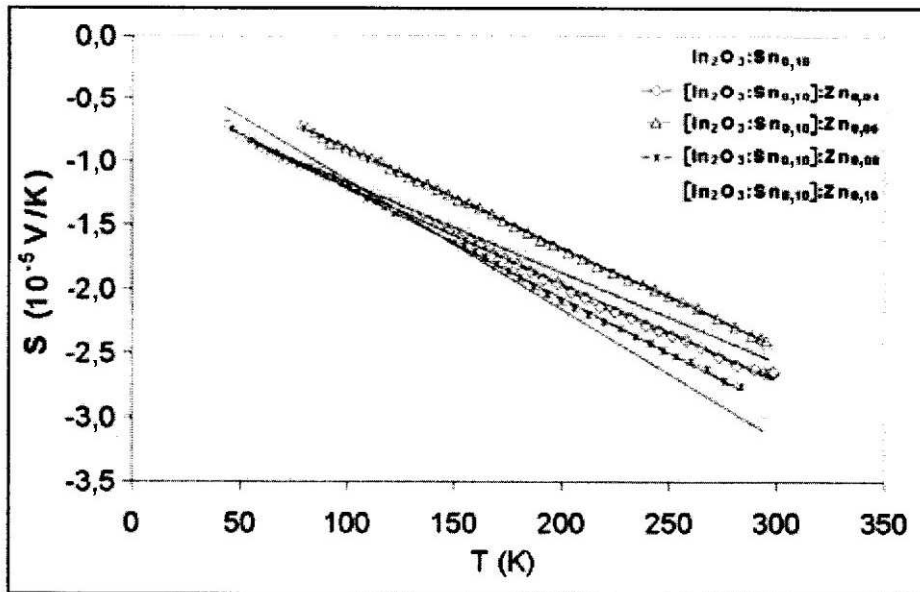


FIG 10

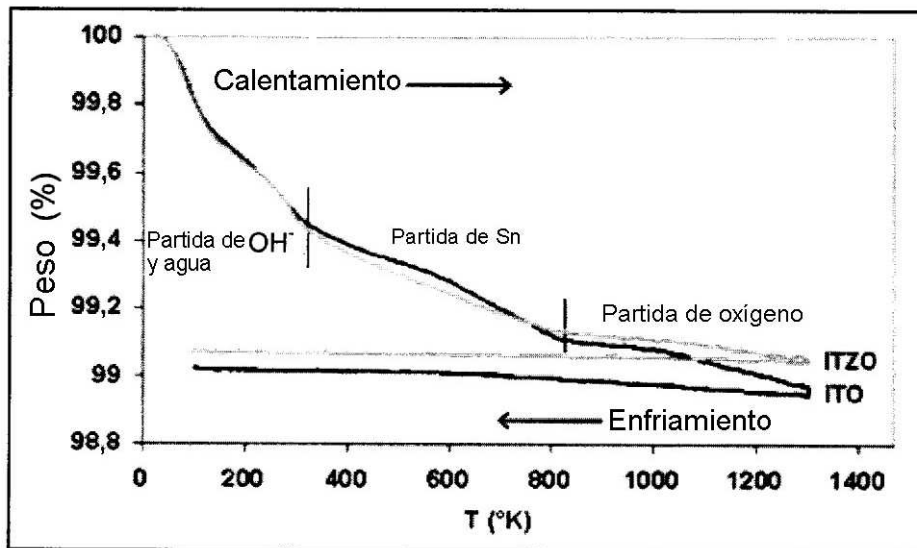


FIG 11

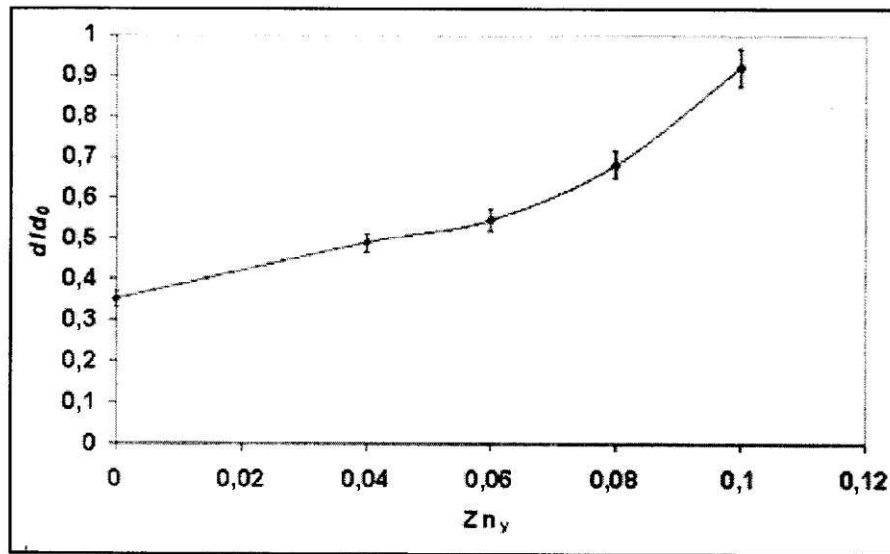


FIG 12

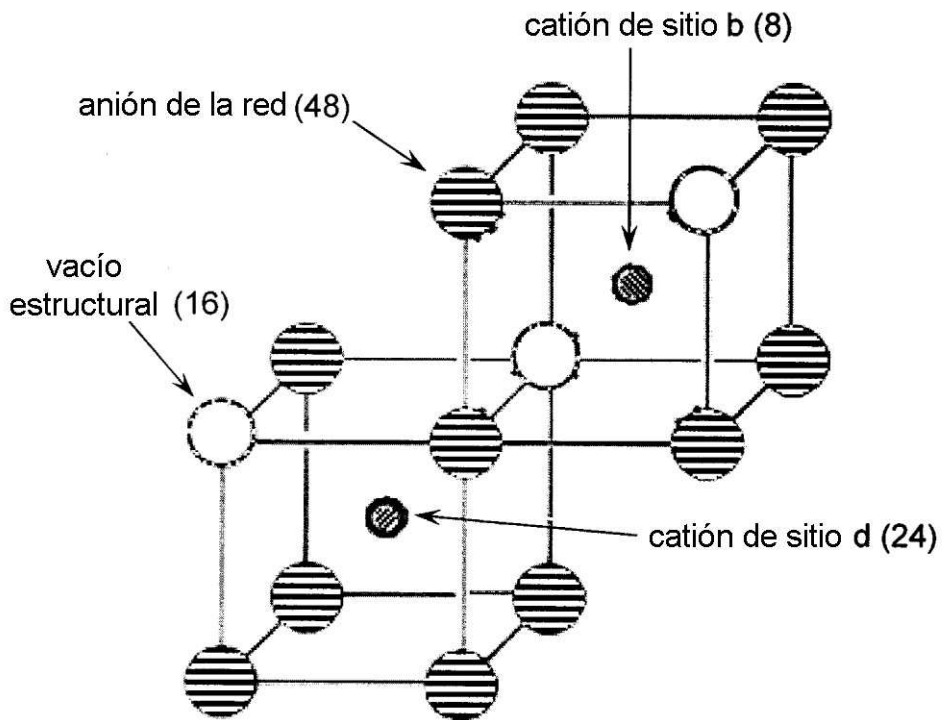


FIG 13

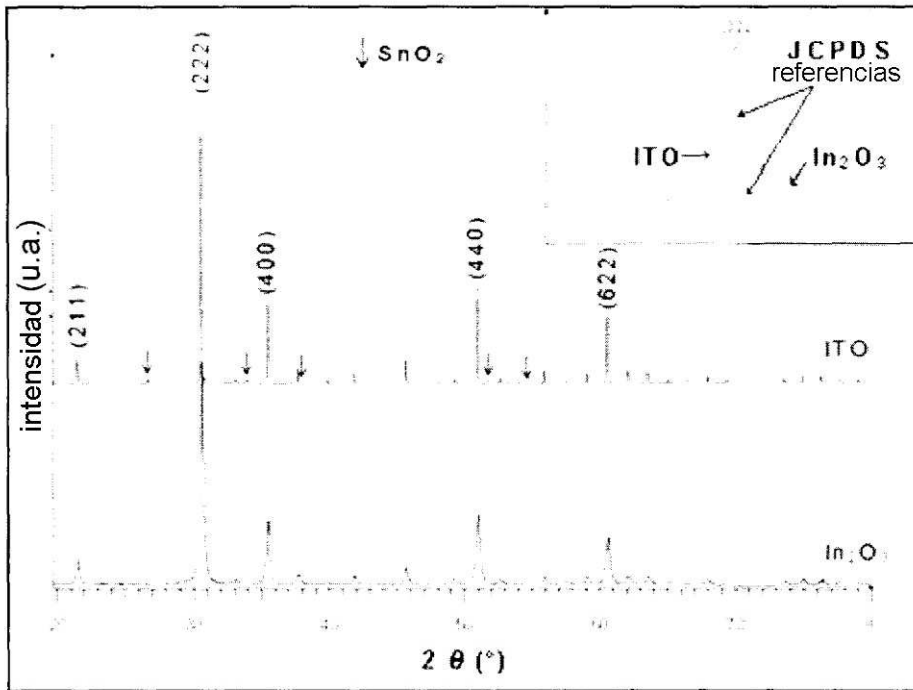


FIG 14

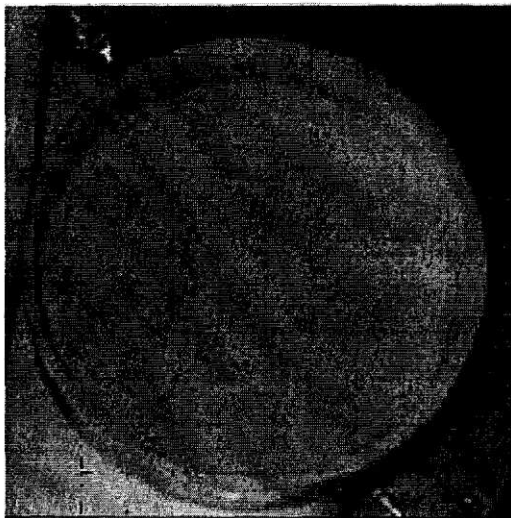


FIG 15A

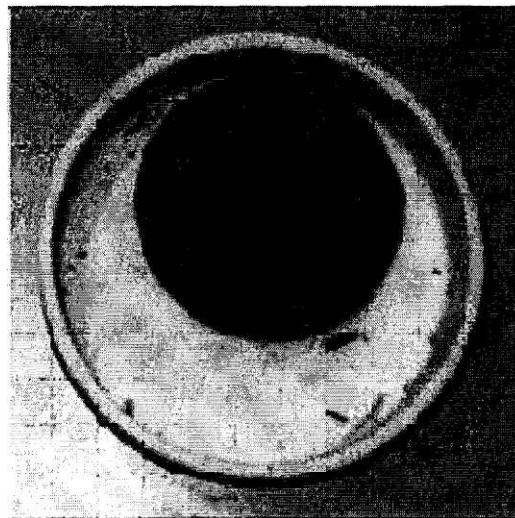


FIG 15B

Mezcla de partida ligeramente
prensada ($\text{In}_2\text{O}_3 + \text{SnO}_2 + \text{ZnO}$)

Cerámica densa ITZO resultante
después de sinterización durante 12 horas

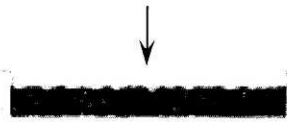


FIG 15C

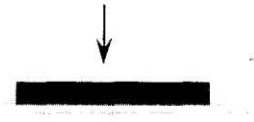


FIG 15D

Crisol de alúmina

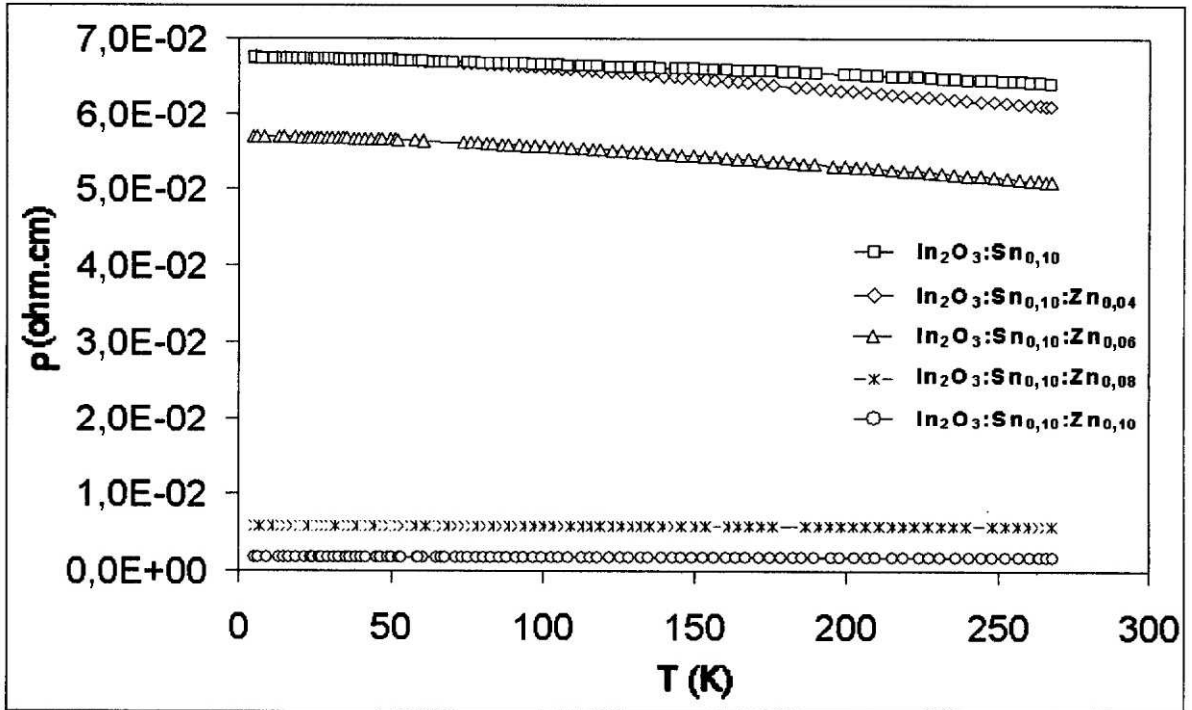


FIG 16

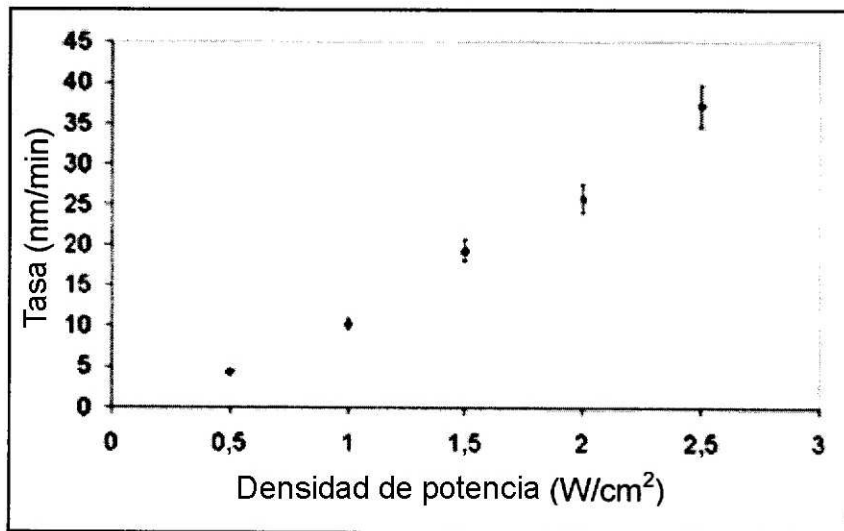


FIG 17

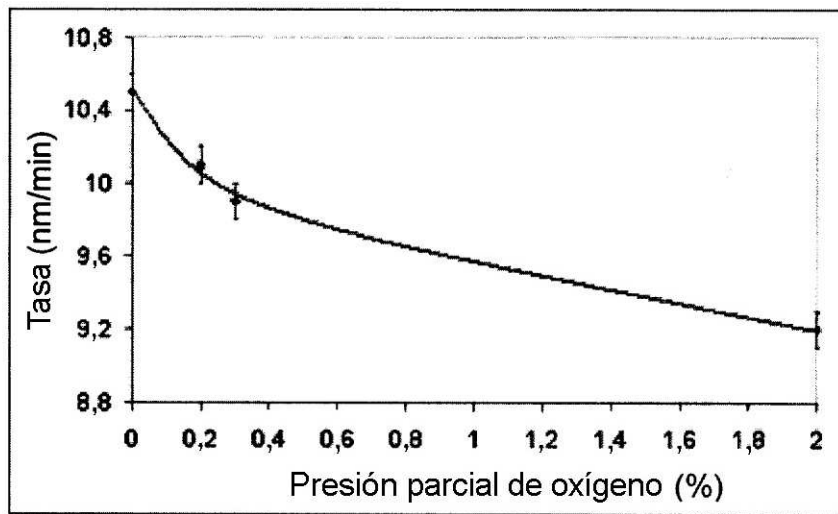


FIG 18

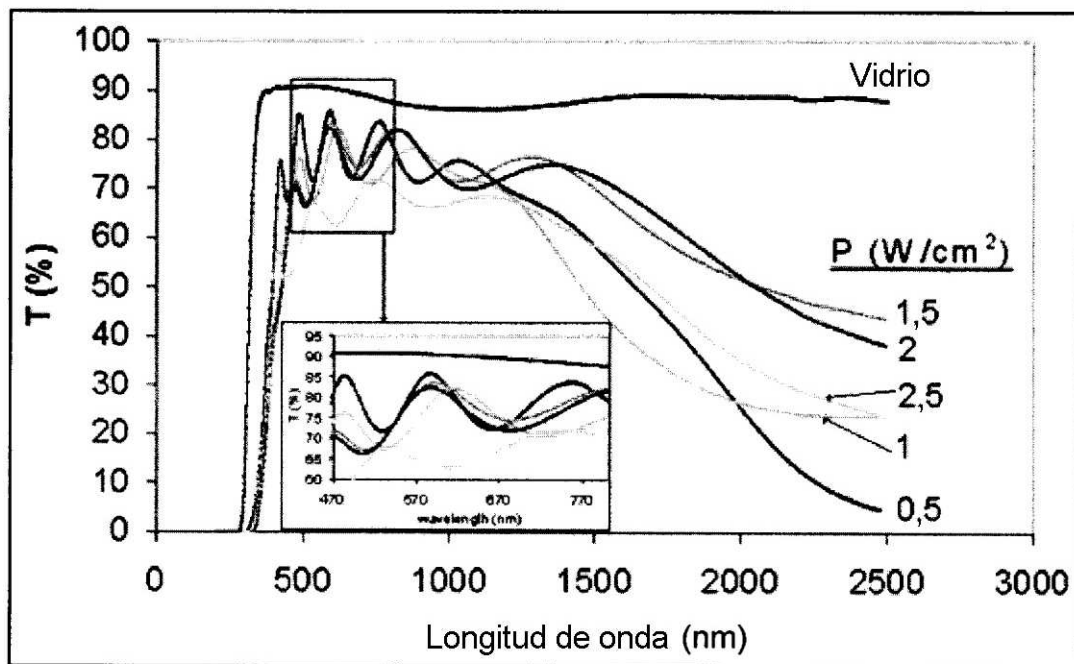


FIG 19

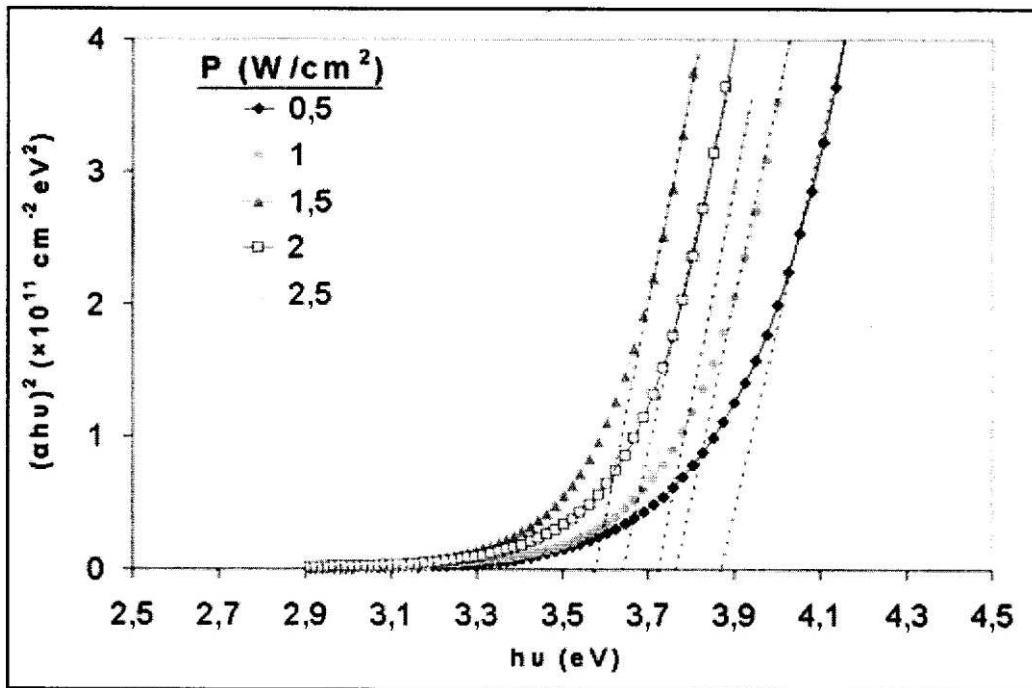


FIG 20

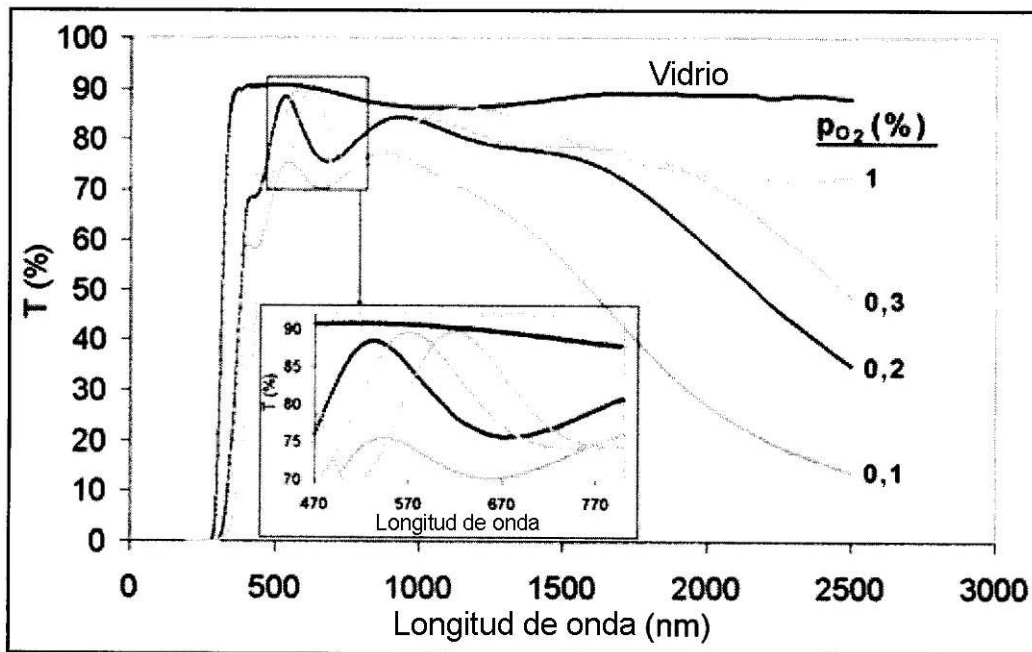


FIG 21

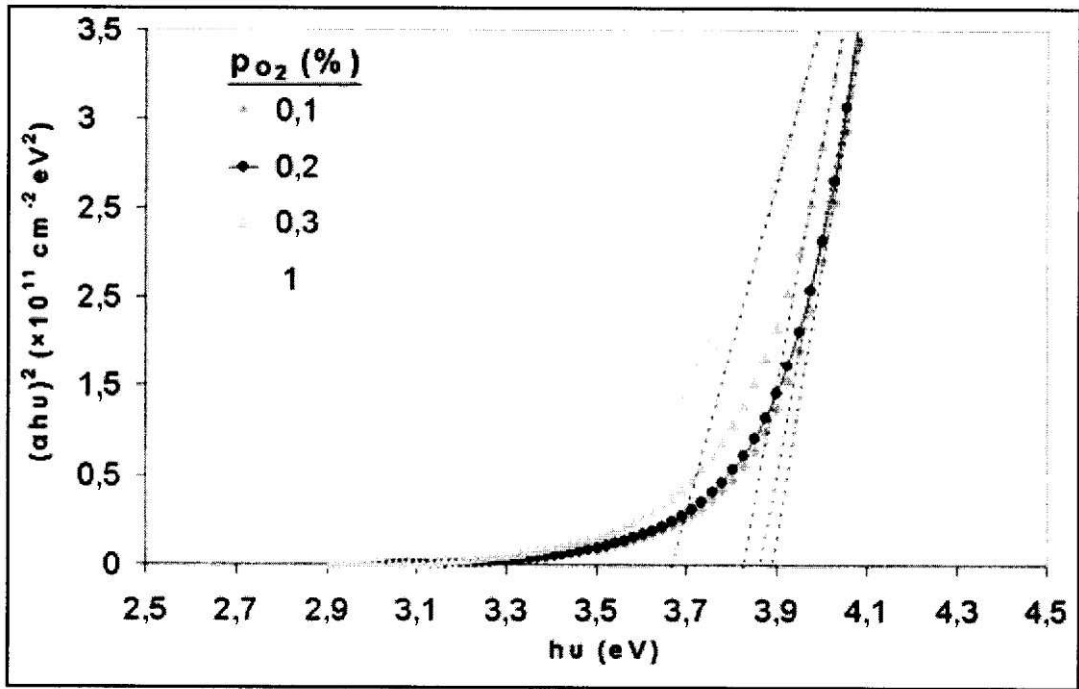


FIG 22

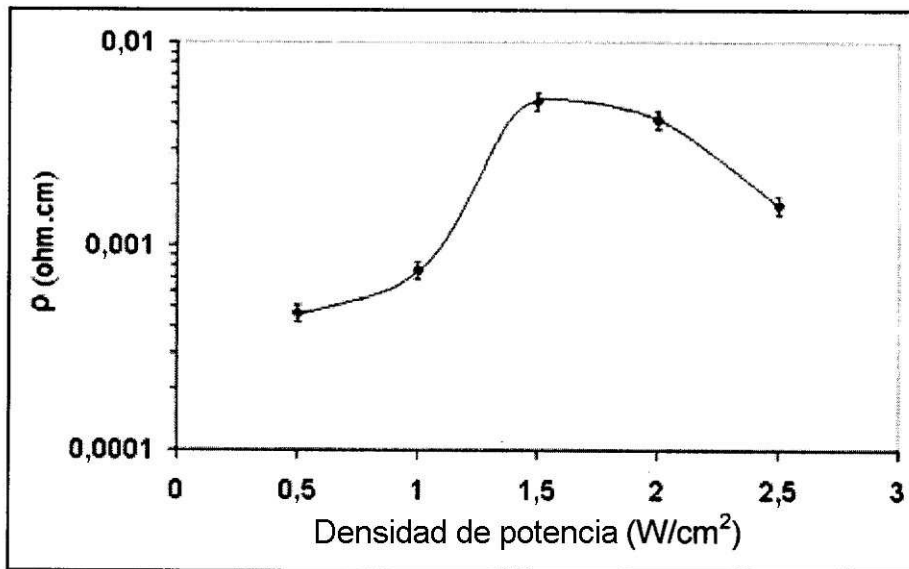


FIG 23

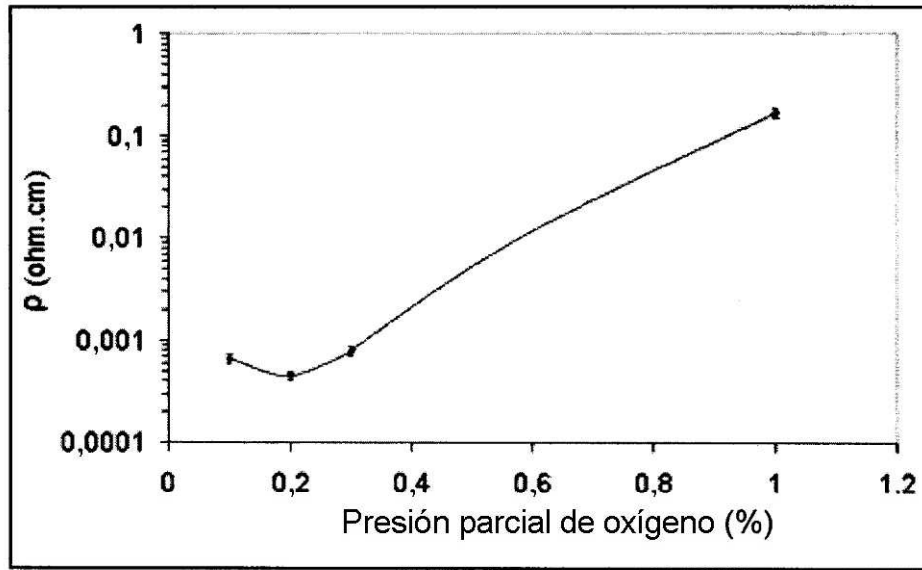


FIG 24

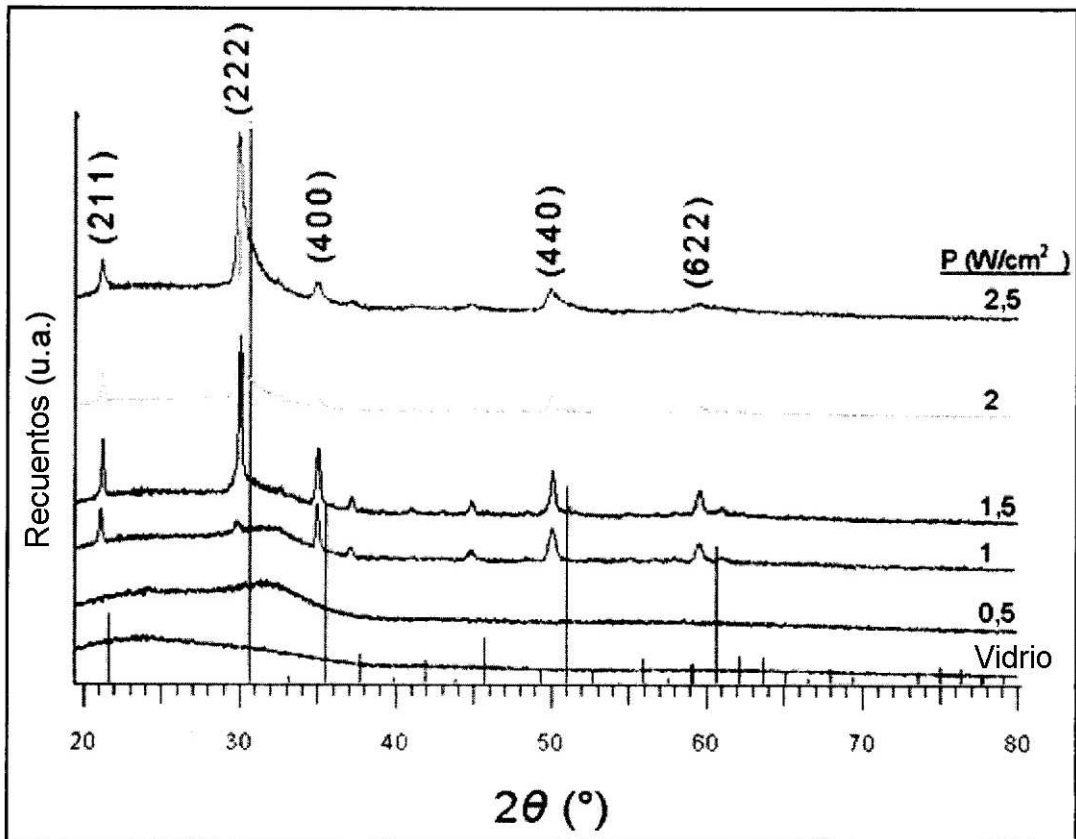
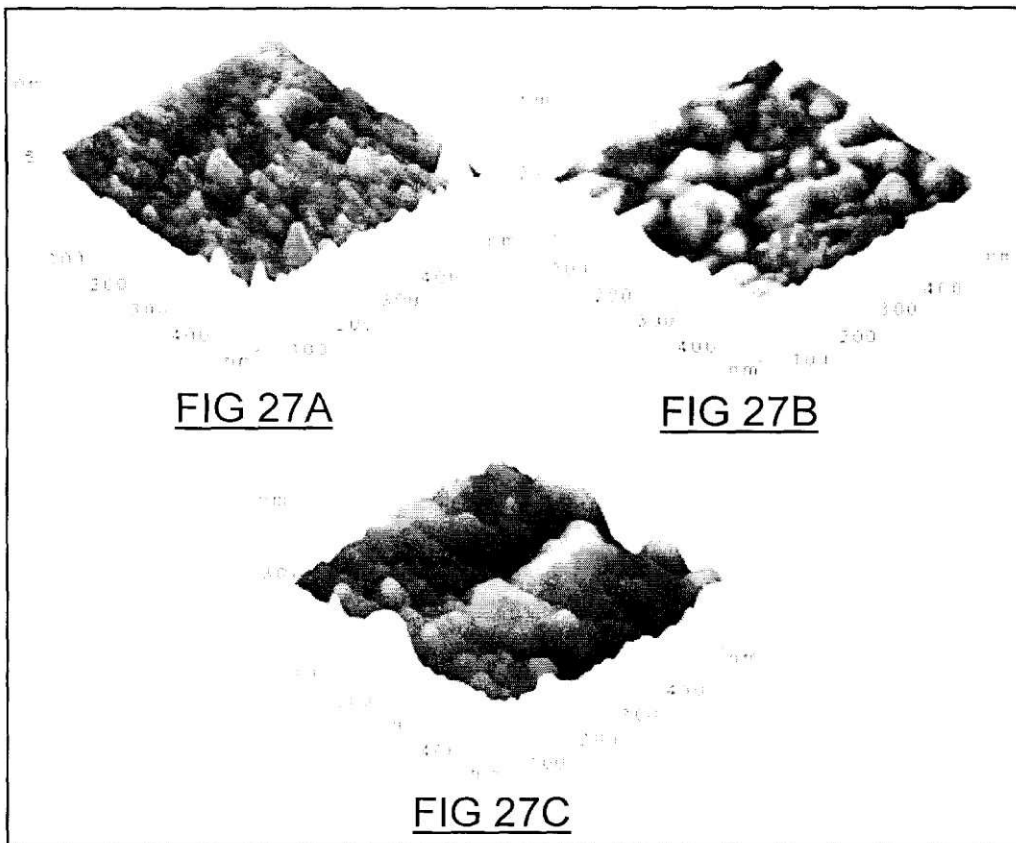
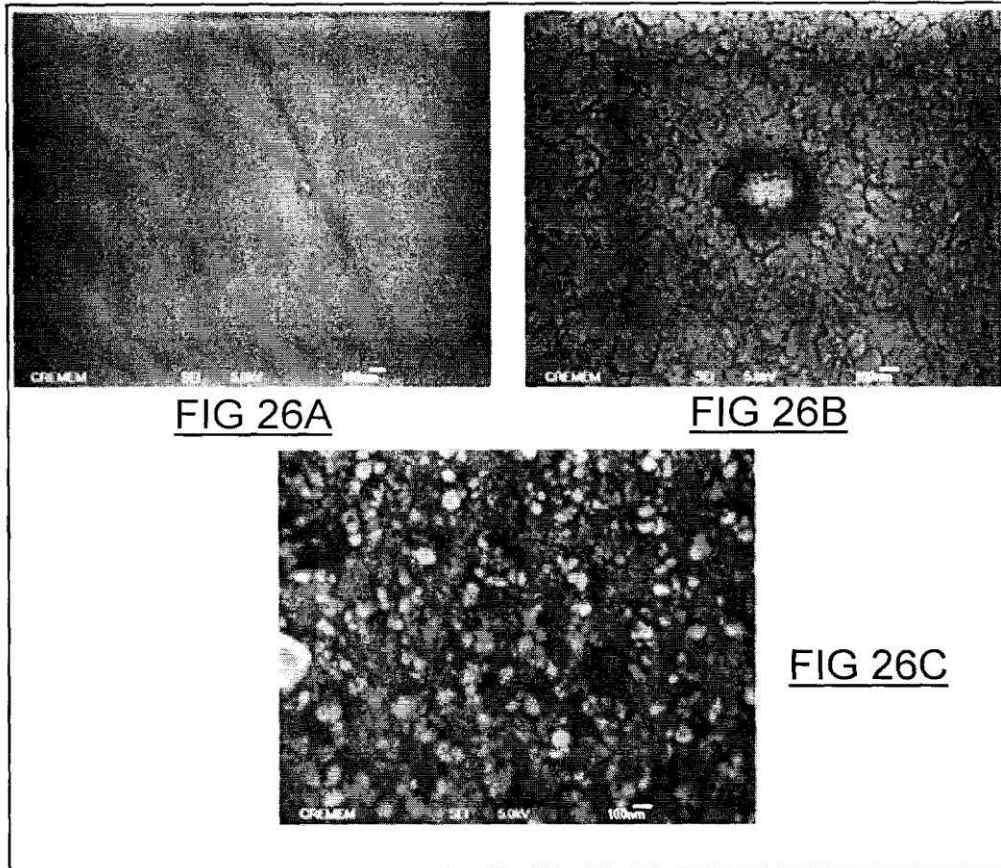


FIG 25



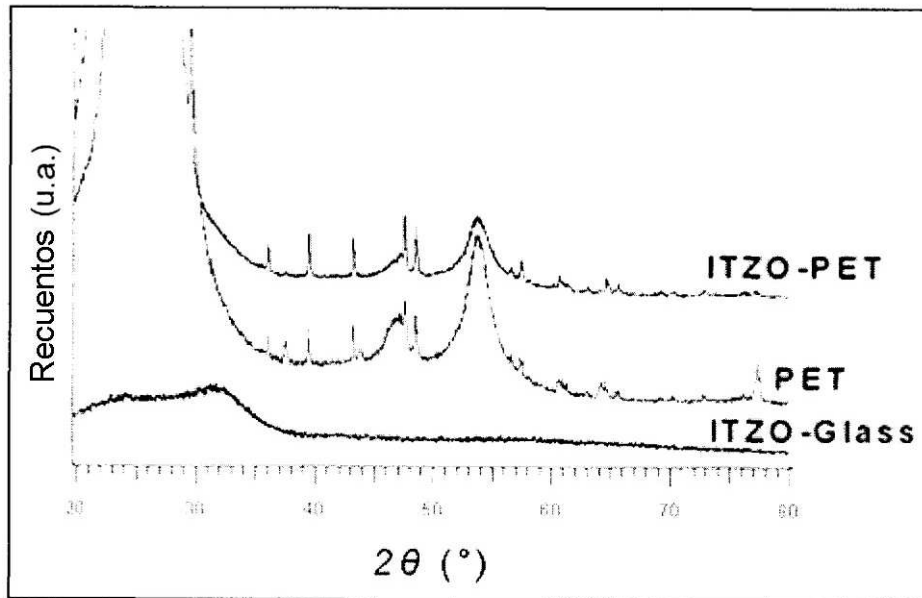
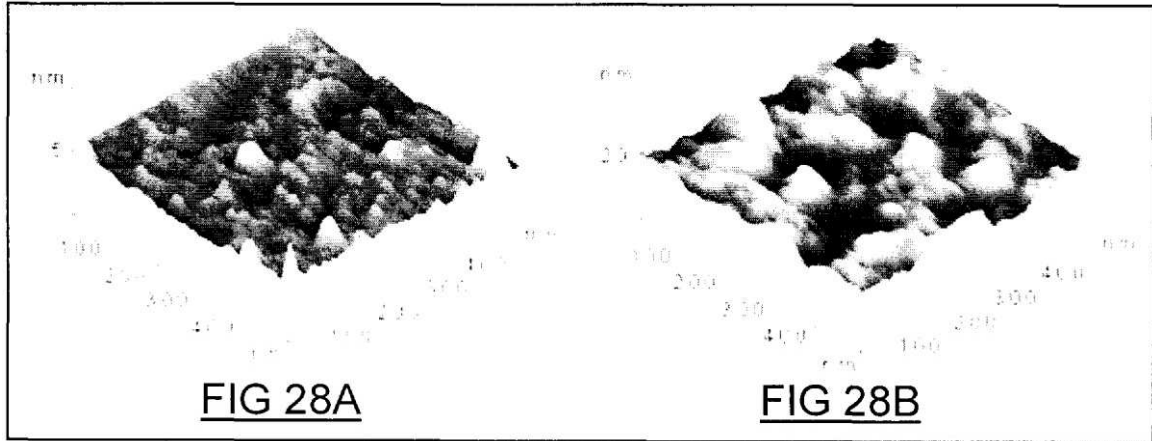


FIG 29

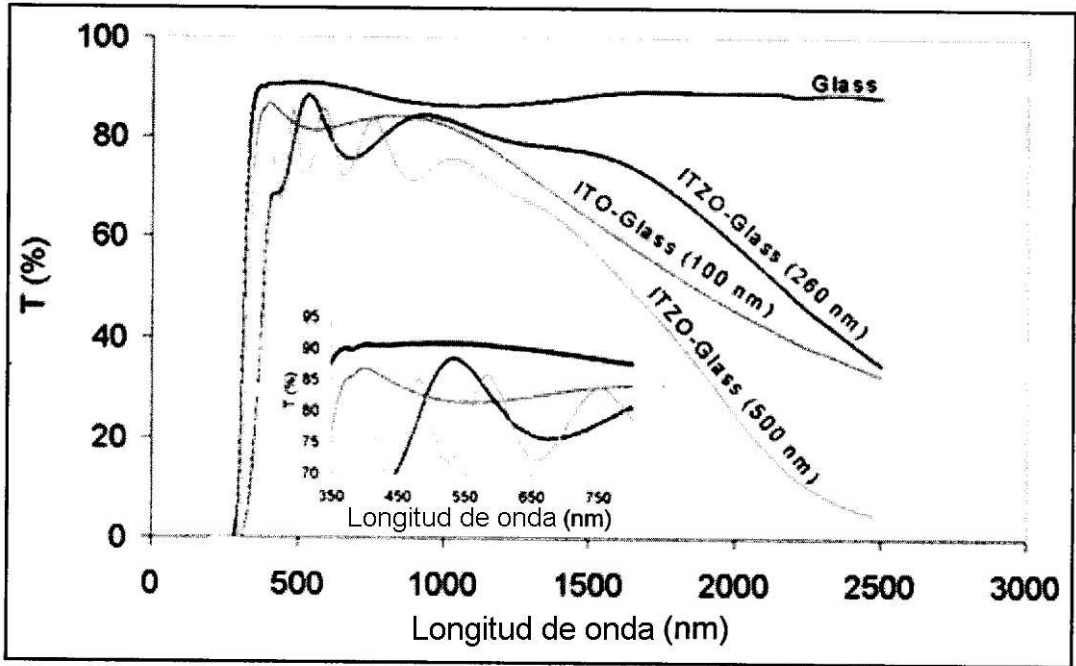


FIG 30

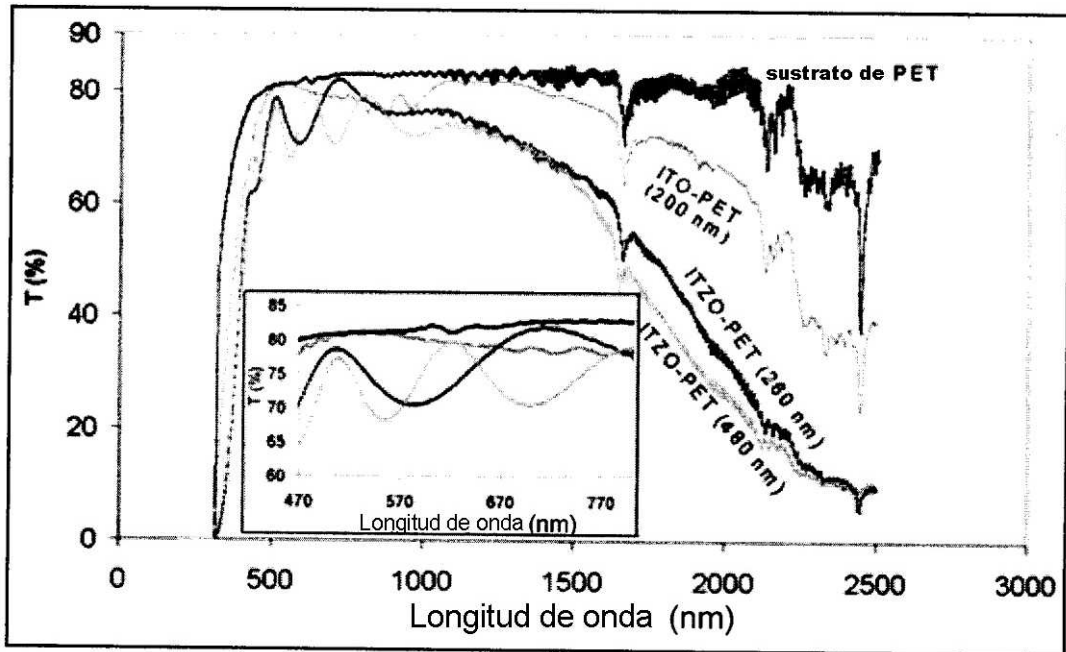


FIG 31

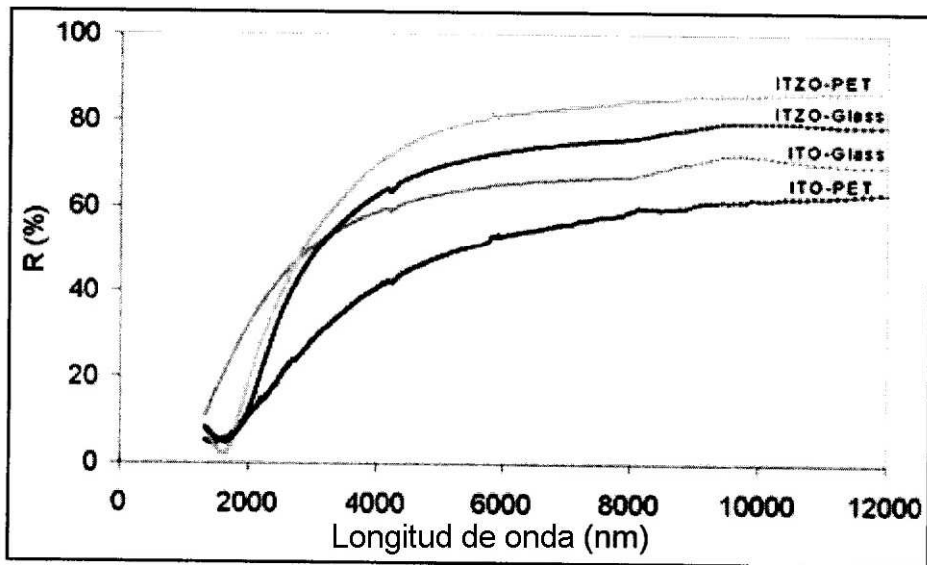


FIG 32

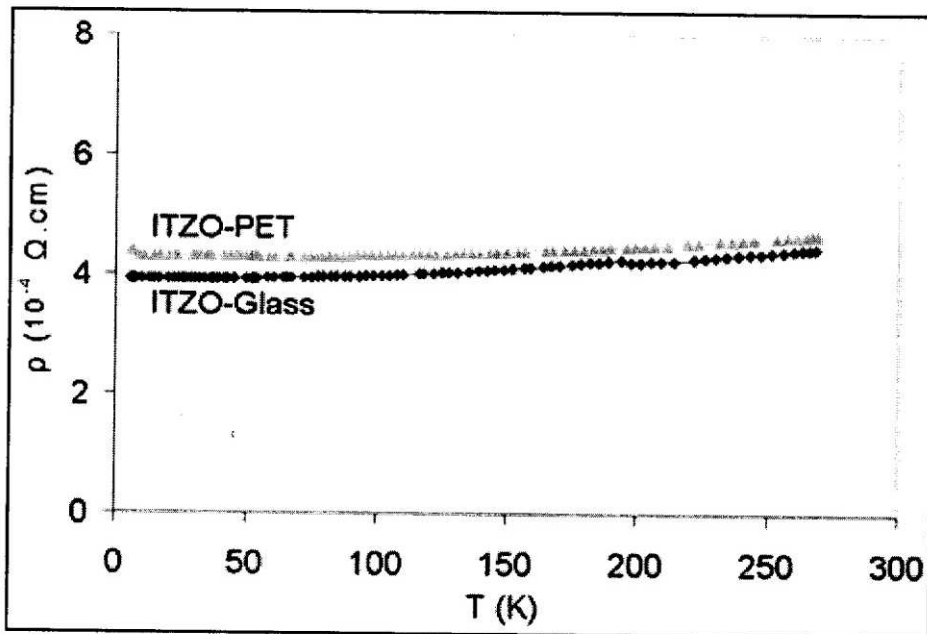


FIG 33

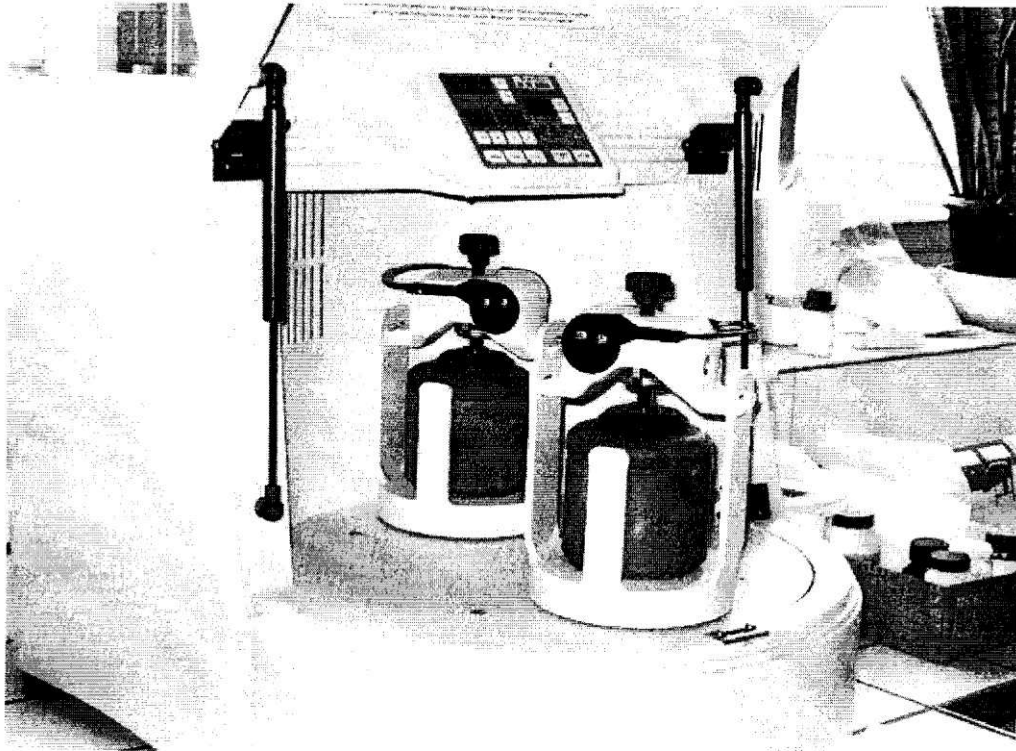


FIG 34