

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 773 935**

21 Número de solicitud: 202090026

51 Int. Cl.:

**B41M 1/28** (2006.01)

**C09D 11/03** (2014.01)

**H01L 41/187** (2006.01)

**H01L 41/314** (2013.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

**22.12.2017**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**15.07.2020**

Fecha de concesión:

**24.11.2020**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**01.12.2020**

73 Titular/es:

**ASOCIACIÓN CENTRO TECNOLÓGICO CEIT-IK4  
(100.0%)**

**Pº de Manuel Lardizábal, 15  
20018 SAN SEBASTIAN (Gipuzkoa) ES**

72 Inventor/es:

**BURGOS GARCÍA, Nerea;  
AZCONA CALERO, Mikel;  
FRAILE SANTAMARIA, Itziar y  
GABILONDO NIETO, Maitane**

74 Agente/Representante:

**VEIGA SERRANO, Mikel**

54 Título: **PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS CERÁMICOS DE ZIRCONATO-TITANATO DE PLOMO (PZT)**

57 Resumen:

Procedimiento de obtención de recubrimientos cerámicos de zirconato-titanato de plomo (PZT) que comprende las etapas de obtener una tinta de PZT, depositar sobre un sustrato la tinta de PZT, sinterizar la tinta de PZT mediante un tratamiento con láser, y someter al sustrato con la tinta de PZT sinterizada a un proceso de polarización.

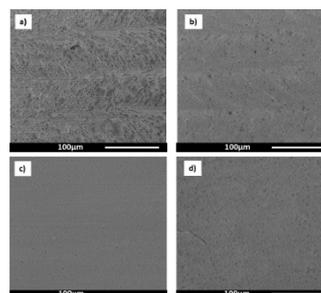


FIGURA 10

ES 2 773 935 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015. Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

## DESCRIPCIÓN

### PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN DE RECUBRIMIENTOS CERÁMICOS DE ZIRCONATO-TITANATO DE PLOMO (PZT)

5

#### Sector de la técnica

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de materiales cerámicos a base de zirconato-titanato de plomo (PZT) con estructura cristalina de perovskita.

10

#### Estado de la técnica

Las disoluciones sólidas de zirconato de plomo  $PbZrO_3$  y titanato de plomo  $PbTiO_3$ , es decir, el zirconato titanato de plomo (PZT)  $Pb(Zr_xTi_{1-x})O_3$ , son uno de los materiales ferroeléctricos de tipo perovskita más empleados debido a sus excelentes propiedades dieléctricas, piezoeléctricas y ferroeléctricas. Este material se utiliza en forma de películas gruesas en una gran variedad de dispositivos para aplicaciones tales como sistemas micromecánicos (MEMS), microactuadores con fuerza relativamente grande, transductores ultrasónicos, microbombas, detectores infrarrojos piroeléctricos o filtros de onda acústica.

20

Las películas empleadas en la producción de dichos dispositivos están formadas por partículas de PZT, las cuales se obtienen mediante técnicas clásicas, como la tecnología de óxidos mixtos, o alternativamente mediante métodos químicos cuyas principales características son baja temperatura de reacción, mezcla uniforme de reactivos, control preciso de los componentes y alta pureza de producto.

25

Tras la obtención de las partículas de PZT éstas se depositan sobre distintos sustratos mediante técnicas de impresión por inyección de tinta sin contacto, como por ejemplo, la serigrafía y la litografía, las cuales implican la reproducción de un patrón en el sustrato.

30

Después del depósito de las partículas de PZT sobre el sustrato, hay varios tratamientos que conducen a una película delgada o gruesa de PZT. El tratamiento térmico es el más típico incluso cuando la temperatura de sinterización del PZT es superior a  $800^\circ\text{C}$ , lo que limita el tipo de sustratos que se pueden utilizar. Se han dedicado muchos esfuerzos para reducir la temperatura necesaria para obtener películas de PZT, por ejemplo, utilizando un

35

precursor PZT en lugar de partículas PZT. Otra forma de evitar el uso de altas temperaturas es utilizar polímeros para unir las partículas, lo que permite imprimir en sustratos flexibles o poliméricos. Pero, obviamente, la presencia de polímeros reducirá las propiedades piezoeléctricas de la película. Todas las posibilidades mencionadas anteriormente deben tenerse en cuenta para preparar una tinta adecuada.

La tinta de partículas de PZT impresas por inyección de tinta puede sinterizarse térmica u ópticamente. Los tratamientos térmicos en un horno tienen menos limitaciones porque, independientemente de la formulación de la tinta, este proceso eliminará el disolvente y producirá la sinterización de las partículas de PZT, pero el uso de altas temperaturas y atmósferas oxidativas descarta el uso de sustratos flexibles, poliméricos y metálicos. Algo similar sucede con las tintas basadas en precursores. El precursor debe calcinarse por encima de 500°C para generar el material deseado.

Se hace por tanto necesario un procedimiento alternativo para la obtención de recubrimientos cerámicos de zirconato-titanato de plomo (PZT) que evite el tratamiento térmico para la sinterización de las partículas de PZT.

### **Objeto de la invención**

La invención se refiere a un procedimiento para la obtención de recubrimientos cerámicos de zirconato-titanato de plomo (PZT) que utiliza un tratamiento con láser (sinterización láser / pirólisis con láser) como alternativa al tratamiento térmico (sinterización / calcinación).

Así el procedimiento de obtención de recubrimientos cerámicos de zirconato-titanato de plomo (PZT) comprende:

- obtener una tinta de PZT,
- depositar sobre un sustrato la tinta de PZT,
- sinterizar la tinta de PZT mediante un tratamiento con láser, y
- someter al sustrato con la tinta de PZT sinterizada a un proceso de polarización.

Preferentemente el sustrato sobre el que se deposita la tinta es sustrato metálico. Aún más preferentemente el sustrato metálico es acero.

35

Preferentemente la tinta de PZT es una tinta de nanopartículas de PZT.

La ventaja de la sinterización por láser es la aplicación de calor a pequeñas superficies reduciendo drásticamente el efecto del calor sobre el sustrato. El tratamiento con láser sinterizará las nanopartículas de PZT y producirá una película impresa consistente sin la necesidad de emplear polímeros. Otra ventaja del tratamiento con láser es que la cantidad de sustratos diferentes que se pueden usar es mayor que la del tratamiento térmico en un horno.

Para sinterizar la tinta de PZT se emplea un láser de longitud de onda de 1064 nm. El tratamiento laser emplea una potencia de entre 200-300 mW y una velocidad de entre 0.1 y 0.5 mm/s. Preferentemente se una potencia de 300 mW y una velocidad de 0,1 mm/s.

La tinta de PZT se deposita sobre el sustrato mediante impresión por chorro de tinta (*“inkjet printing”*). El uso de la impresión por chorro de tinta permite construir un patrón directamente sobre el sustrato mediante la deposición secuencial de gotas de tinta. La impresión por chorro de tinta también presenta la ventaja de su escalabilidad y el hecho de que toda la tinta utilizada en el proceso se encuentra en el patrón del sustrato, lo que significa que la cantidad de tinta desperdiciada se reduce drásticamente.

La invención emplea impresoras de inyección de tinta piezoeléctricas de gota variable “Drop-on-Demand” (DoD) que son menos restrictivas que las impresoras térmicas DoD Inkjet.

### **Descripción de las figuras**

La figura 1 muestra 6 imágenes SEM de recubrimientos de nanopartículas de PZT sinterizados por láser con potencias de 200mW, 2000mW y 3000mW sobre sustratos de alúmina.

La figura 2 muestra 6 imágenes SEM de recubrimientos de nanopartículas de PZT sinterizados por láser con potencias de 200mW, 600mW y 1000mW sobre sustratos de acero.

La figura 3 muestra un espectro de rayos X de dos recubrimientos de nanopartículas PZT tratadas con diferentes potencias de láser (600mW y 100mW) y en donde se ilustran picos

de PZT, PbO y ZrO<sub>2</sub>.

La figura 4 muestra 6 imágenes SEM de recubrimientos de precursor PZT sinterizados por láser con potencias de 200mW, 400mW y 600mW sobre sustratos de acero.

5

La figura 5 muestra 6 imágenes SEM de nanopartículas sinterizadas por láser con potencias de 800mW, 1000mW y 1200mW sobre sustratos de acero.

La figura 6 muestra un espectro de rayos X de varios recubrimientos de precursor PZT tratados con diferentes potencias de láser (200mW, 400mW, 600mW, 800mW, 1000mW y 1200mW).

10

La figura 7 muestra 4 imágenes SEM de recubrimientos de precursor de PZT y de nanopartículas PZT depositadas sobre un sustrato de acero y sinterizadas a una potencia laser de 400mW.

15

La figura 8 muestra 4 imágenes SEM de recubrimientos de precursor de PZT y de nanopartículas PZT depositadas sobre un sustrato de acero y sinterizadas a una potencia laser de 800mW.

20

La figura 9 muestra 4 imágenes SEM de recubrimientos de nanopartículas PZT sinterizadas a una potencia laser de 600mW y depositadas sobre de acero y alúmina.

La figura 10 muestra 4 imágenes SEM de recubrimientos generados por inyección de tinta de nanopartículas PZT sobre sustratos de acero en diferentes condiciones de potencia y velocidad de láser.

25

La figura 11 muestra la respuesta eléctrica de recubrimientos polarizados a diferentes voltajes bajo prueba de compresión.

30

### **Descripción detallada de la invención**

El procedimiento de obtención de recubrimientos cerámicos de zirconato-titanato de plomo (PZT) comprende las etapas de obtener una tinta de PZT, depositar sobre un sustrato la tinta de PZT, sinterizar la tinta de PZT mediante un tratamiento con láser, y someter al

35

sustrato con la tinta de PZT sinterizada a un proceso de polarización.

A continuación se describen a modo de ejemplo no limitativo cada una de las etapas para la obtención de los recubrimientos cerámicos de PZT.

5

### **Formulación de la tinta de partículas PZT**

La tinta de PZT se obtiene a partir de una tinta de nanopartículas de PZT o de una tinta basada en un precursor de PZT.

10

El PZT para la obtención de cada una de las tintas se sintetiza a partir de compuestos organometálicos utilizados en procesos químicos basados en alcóxidos metálicos, carboxilatos y beta-dicetonas. Esos compuestos organometálicos se formarán con tres metales diferentes: plomo, zirconio y titanio.

15

En el caso de la tinta de nanopartículas de PZT, el proceso químico empleado para sintetizar las nanopartículas de PZT incluye la adición de agua a la mezcla de compuestos organometálicos para formar un gel. Este gel se hibrida para formar un polvo de nanopartículas de PZT de perovskita. El polvo se obtiene en forma aglomerada, por lo que debe ser molido con bolas para generar partículas de tamaño nanométrico separadas.

20

En el caso de la tinta a base de precursor de PZT, se necesita un sol en lugar del gel porque la tinta debe fluir a través de la impresora de chorro de tinta. Esto significa que el sol debe ser estable frente al vapor de agua ambiente. Como resultado, se usan diaminas como agentes quelantes para asegurar la estabilidad del precursor.

25

Posteriormente se añaden vehículos y aglutinantes a las nanopartículas de PZT o al precursor de PZT, de forma que en ambos casos se obtienen tintas con una viscosidad inferior a 30 cps y una tensión superficial inferior a 70 N/m, que son adecuadas para la impresión por chorro de tinta.

30

### **Proceso de impresión**

Tanto la tinta de nanopartículas de PZT como la tinta precursora de PZT, se filtran (con filtro de jeringa Whatman y Cameo de 5  $\mu\text{m}$ , respectivamente) antes de la impresión para evitar la

35

obstrucción de la boquilla con la que se deposita la tinta. Este proceso de filtrado es de gran importancia para las tintas de nanopartículas de PZT debido a su tendencia a la floculación. Sin embargo, la tinta precursora de PZT está libre de partículas, lo que hace que el filtrado sea innecesario, pero aun así es preferible el filtrado ya que el precursor es lo suficientemente inestable como para causar la aparición de trozos de gel que tienden a obstruir la boquilla.

Ambas tintas PZT se imprimen sobre sustratos de alúmina (de tipo "Ceramtec") y sobre sustratos de acero, concretamente acero inoxidable (de tipo 304 "Hasberg").

Para ello se realizaron pruebas de impresión de inyección de tinta con un dispositivo de inyección de "Microfab". Se utilizó una tensión piezoeléctrica de 43 V para una formación de gotas adecuada y una frecuencia de inyección máxima de 1 kHz. Durante la impresión, el sustrato a imprimir estaba a temperatura ambiente. Los parámetros de impresión de inyección de tinta, como la velocidad y el espaciado entre caídas, se optimizaron para cada tipo de sustrato y tinta.

### **Sinterización laser**

Después de la impresión de los sustratos con la tinta de PZT, las muestras impresas se curaron térmicamente en una placa caliente a 40°C para eliminar el vehículo, se sometieron a un sinterizado por láser y se caracterizaron microestructuralmente mediante microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X. Para el sinterizado se usó un láser pulsado de 1064 nm de longitud de onda fijando la frecuencia a 10 KHz, una velocidad de 1 mm/s y un pulso láser de 200 ns. Se estudió la influencia de la potencia en ambos procesos empleando la tinta de nanopartículas de PZT y de precursor de PZT.

### **Polarización**

Posteriormente los recubrimientos cerámicos de PZT se polarizaron usando una fuente de alimentación de 10 kV (de tipo "Keithley 2290-10"). Cada muestra se introdujo en aceite de silicio a 120°C durante 30 minutos y se pasó una corriente inferior a 1 mA a través de la muestra. Las muestras fueron polarizadas a 50V y 75V. El primero fue elegido para lograr 5000 V/mm para muestras con una altura de 10 µm.

**Test de compresión**

Después de la polarización, los recubrimientos cerámicos de PZT se caracterizaron por una prueba de compresión (realizada con un “*Instron Mini 44*”). Se utilizó un sistema de adquisición de datos (“*Agilent 34970*”) para seleccionar la señal deseada. Las condiciones utilizadas en la prueba de compresión fueron: una velocidad de cruceta de 200 mm/min y un límite de carga de -100 N.

**Caracterización**

La estructura cristalina y la morfología los recubrimientos cerámicos de PZT se caracterizaron por difracción de rayos X utilizando un difractor (de tipo “*Philips XPERT MRD*”) (Cu Ka1 $\lambda$  = 1.54059 Å) de 20° a 110°, con un tamaño de paso de 0.02° en 2 $\theta$  y 10s/° de velocidad de exploración. Además, se usó un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo (“*modelo FEI Quanta 3D FEG*”) en configuración de bajo vacío utilizando voltajes de aceleración entre 10 y 20 kV.

**Resultados empleando tinta de nanopartículas de PZT**

Se llevaron a cabo diferentes condiciones de procesamiento en sustratos de alúmina y acero con el fin de encontrar condiciones adecuadas para sinterizar nanopartículas de PZT en cada sustrato. La potencia del láser utilizada para sinterizar las nanopartículas de PZT depositadas sobre el sustrato de alúmina cambia el aspecto de la deposición y la forma de las partículas sinterizadas.

La figura 1 muestra 6 imágenes SEM de recubrimientos de nanopartículas PZT sinterizadas por láser con potencias de 200mW (imágenes a y b), 2000mW (imágenes c y d) y 3000mW (imágenes e y f) sobre sustratos de alúmina.

En las imágenes a) y b) de la figura 1 se muestra el caso de un recubrimiento tratado con baja potencia de laser (200 mW). Se puede ver que el aglutinante aún permanece (fase gris oscura indicada con una flecha), mientras que el efecto de aumentar la potencia (ver imágenes c) y d) de la figura 1), estimula la sinterización y provoca el crecimiento del cuello entre las partículas (rodeadas en la imagen d) de la figura 3). Por otro lado, no es adecuado el uso de potencias de 3000mW porque el PZT se degrada como se ve en las imágenes e) y

f) de la figura 1.

Lo mismo se hizo en un sustrato de acero obteniendo resultados similares. Ver la figura 2 que muestra 6 imágenes SEM de recubrimientos de nanopartículas PZT sinterizadas por láser con potencias de 200mW (imágenes a y b), 600mW (imágenes c y d) y 1000mW (imágenes e y f) sobre sustratos de acero.

Las muestras tratadas con baja potencia de laser de 200mW (imágenes a) y b) de la figura 2) muestran la presencia de material orgánico, mientras que las muestras tratadas con mayor potencia de 600mW (imágenes c) y d) de la figura 2) parecen haber eliminado el material orgánico y favorecer la sinterización y el crecimiento de partículas de PZT. Esto está relacionado con la cantidad de potencia utilizada en el tratamiento con láser. Por el contrario, la imagen f) de la figura 2 muestra la degradación de PZT, lo que indica la necesidad de tener en cuenta el efecto que el tratamiento con láser puede tener sobre la fase cristalina del recubrimiento.

La composición del recubrimiento se mide mediante difracción de rayos X, que proporciona información útil, tal como la interacción entre el recubrimiento y el sustrato, o la degradación de PZT que se dirige a otro tipo de óxidos.

La figura 3 muestra un espectro de rayos X de dos recubrimientos de nanopartículas PZT tratadas con diferente potencia de láser y en donde se ilustran picos de PZT, PbO y ZrO<sub>2</sub>. Los picos de PZT se representa con asteriscos, los picos de PbO se representan con el signo más y los picos de ZrO<sub>2</sub> se representan con triángulos.

Concretamente la figura 3 muestra la diferencia entre un recubrimiento sin degradación del PZT como el de la imagen e) de la figura 2, y un recubrimiento como el de la imagen f) de la figura 2 en donde el PZT comienza a degradarse. La degradación está asociada al pico cercano al pico principal del PZT y está marcada con un triángulo en la figura 3. El PZT es inestable con respecto a la temperatura, lo que produce descomposición cuando la temperatura sube por encima de un cierto límite o se mantiene durante un tiempo demasiado largo. Esta descomposición viene acompañada de la formación de óxidos individuales como PbO. Por lo tanto, se debe elegir la potencia del láser para evitar la degradación de PZT mientras que las partículas de PZT todavía se sinterizan.

35

### **Resultados empleando tinta de precursor de PZT**

Los recubrimientos de tinta basados en precursor PZT se trataron con láser de diferentes potencias para estudiar la formación de revestimientos cerámicos PZT. En este caso, sólo se usaron sustratos de acero.

La figura 4 muestra 6 imágenes SEM de recubrimientos de precursor PZT sinterizados por láser con potencias de 200mW (imágenes a y b), 400mW (imágenes c y d) y 600mW (imágenes e y f) sobre sustratos de acero y la figura 4 muestra 6 imágenes SEM de recubrimientos de precursor PZT sinterizados por láser con potencias de 800mW (imágenes a y b), 1000mW (imágenes c y d) y 1000mW (imágenes e y f) sobre sustratos de acero.

Como se ve en las figuras 4 y 5, la forma de los recubrimientos tratados con láser cambia en función de la potencia utilizada. Los recubrimientos tratados con baja potencia de 200mW (imágenes a) y b) de la figura 4) muestran una continuidad que está relacionada con la ausencia de la fase cristalina de PZT (ver figura 6). Mientras se produce la transformación entre el precursor amorfo y la perovskita, el recubrimiento depositado sufre una gran contracción de volumen, solo alrededor del 20 por ciento del material impreso por chorro de tinta permanece en el recubrimiento cerámico sinterizado por láser.

Como se aprecia en las imágenes c) y d) de la figura 4, un aumento en la potencia del láser causa la formación de cráteres más grandes (agujeros) y la aparición de grietas, a medida que más material se va eliminando. Pasando a una mayor potencia (imágenes e) y f) de la figura 4), los recubrimientos comienzan a separarse y aparecen algunas partículas de cerámica, como se muestra en la Figura 6. Entre potencias laser de 600mW y 800mW, la perovskita PZT está totalmente formada, como se puede ver en las imágenes a y b de la figura 5, a partir de este punto, los recubrimientos forman islas debido a las grandes grietas que se extienden a lo largo de ellos. Los recubrimientos tratados con mayor potencia de láser muestran formas irregulares (imágenes c) y e) de la figura 5) asociadas a la contracción de volumen rápido y esas formas irregulares están compuestas por estructuras rígidas continuas pero llenas de poros (imágenes d) y f) de la figura 5). Además, el espectro de rayos X de recubrimientos tratados con potencia láser superior a 800 mW muestra la presencia de algunos óxidos no deseados (PbO y ZrO<sub>2</sub>).

35

**Comparativa entre recubrimientos empleando Nanopartículas PZT y precursor de PZT**

Se compararon los recubrimientos cerámicos de nanopartículas de PZT y de precursor de PZT para comprobar que recubrimiento cerámico de PZT muestra mejores propiedades para el tratamiento de sinterización láser.

Para ello se compararon los recubrimientos de PZT impresos con inyección de tinta sobre sustratos de acero y tratados con láser en las mismas condiciones de procesamiento, con potencias de laser de 400 mW y 800 mW.

En la figura 7 se muestran 4 imágenes SEM, las imágenes a) y b) muestran recubrimientos de precursor de PZT y las imágenes c) y d) muestran recubrimientos de nanopartículas PZT, ambos recubrimientos depositados sobre un sustrato de acero y procesados con una potencia laser de 400mW.

El recubrimiento basado en tinta de nanopartículas PZT procesado con una potencia de laser de 400 mW muestra la presencia de varios poros y algunas grietas debido a la contracción del volumen sufrido y la eliminación del aglutinante (ver imágenes c) y d) de la figura 7). Sin embargo, el recubrimiento de tinta a base de precursor de PZT muestra algunos poros y grietas debido a la eliminación parcial del aglutinante (imágenes a) y b) de la figura 1). Sin embargo debe notarse que la potencia láser utilizada no es suficiente para transformar el precursor en perovskita PZT (ver figura 8), por lo tanto el recubrimiento basado en el precursor PZT no es comparable con el recubrimiento de nanopartículas PZT, ya que no es PZT cristalino.

Por otro lado en la figura 8 se muestran 4 imágenes SEM, las imágenes a) y b) muestran recubrimientos de precursor de PZT y las imágenes c) y d) muestran recubrimientos de nanopartículas PZT, ambos recubrimientos depositados sobre un sustrato de acero y procesados con una potencia laser de 800mW.

El recubrimiento de tinta basado en el precursor de PZT procesado con una potencia de laser de 800 mW muestra pequeñas piezas del recubrimiento rotas debido a la extensión de las grietas asociadas a la contracción de volumen ocurrida durante la formación de PZT (ver imágenes a) y b) de la figura 8). En contraste con el recubrimiento procesado con 400 mW, en el recubrimiento procesado con 800 mW se presenta perovskita PZT, al igual que se

muestra en el espectro de rayos X de la figura 6. El recubrimiento de nanopartículas PZT que se trata en las mismas condiciones es mucho más continuo, incluso si muestra poros y grietas. Su espectro de rayos X muestra la presencia de perovskita PZT pero parece no tener óxidos indeseados como el revestimiento de precursor de PZT tratado en las mismas condiciones (ver figura 6).

### **Comparativa entre sustratos de acero y alúmina**

Los recubrimientos se imprimieron con chorro de tinta sobre sustratos cerámicos de alúmina y sobre sustratos metálicos de acero, se curaron térmicamente para eliminar el vehículo y se sinterizaron con láser en las mismas condiciones.

En la figura 9 se muestran 4 imágenes SEM de recubrimientos generados por inyección de tinta de nanopartículas PZT sinterizadas a una potencia laser de 600mW y una velocidad de laser de 1mm/s, las imágenes a) y b) muestran recubrimientos depositados sobre sustratos de acero y las imágenes c) y d) muestran recubrimientos depositados sobre sustratos de alúmina.

Por un lado, el recubrimiento depositado sobre alúmina (ver imagen c) de la figura 9) muestra la presencia de material orgánico que no ha sido eliminado (fase gris oscura indicada con flechas) por el tratamiento con láser, mientras que no hay material orgánico en la película impresa en sustrato de acero (ver imagen a) de la figura 9).

Este factor puede estar relacionado con la temperatura alcanzada durante el tratamiento con láser, que, al mismo tiempo, está asociado al coeficiente de difusividad térmica. El coeficiente de difusividad térmica está representado por la siguiente ecuación:

$$\alpha = \frac{k}{\rho C_p}$$

en donde  $\rho$  es la densidad del material;  $C_p$  es la capacidad específica y  $k$  es la conductividad térmica.

En este caso, el acero es peor difusor térmico que la alúmina (ver tabla), lo que permite utilizar condiciones de sinterización menos agresivas. Esto sucede porque el acero mantiene el aumento de temperatura inducido por el láser durante más tiempo que la alúmina y, para

el mismo tratamiento con láser, la temperatura en el sustrato de acero se mantiene durante más tiempo que la de la alúmina. Esto se ilustra en las imágenes b) y d) de la figura 3 donde las nanopartículas de PZT sinterizadas se pueden reconocer claramente. La sinterización de partículas en el sustrato de acero es, por lo tanto, preferible a la de un sustrato de alúmina.

5

En la siguiente tabla se ilustran las propiedades teóricas relevantes del acero inoxidable 304 y la alúmina.

Substrato	Acero inoxidable 304	Alúmina
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	7.9	3.85
Capacidad específica (J/kg·K)	477	775
Conductividad térmica (W/m·K)	14.9	35
Difusividad térmica (mm <sup>2</sup> /s)	3.95	11.73

#### 10 **Optimización del recubrimiento cerámico de PZT**

Los recubrimientos de nanopartículas PZT impresos sobre sustratos de acero se tratan con láser bajo diferentes condiciones para generar una película continua y sinterizada. Es importante tener en cuenta el hecho mencionado anteriormente de que una potencia del láser demasiado alta conduce a la degradación de la fase perovskita PZT. Debido a esto, es preferible una menor potencia del láser y un movimiento más lento de la velocidad de láser.

15

En las pruebas realizadas la potencia más alta utilizada para optimizar las propiedades del recubrimiento fue de 600 mw y la velocidad más rápida fue de 1 mm/s mientras que la potencia más baja utilizada fue de 200 mW y la velocidad más lenta fue de 0.1 mm/s.

20

Se prueban varias condiciones de tratamiento con láser para minimizar la presencia de grietas y agujeros. La combinación de velocidad de etapa baja y potencia relativamente alta (500-600 mW) puede conducir a la degradación de la fase PZT, por lo que se evitan esas condiciones.

25

En la figura 10 se muestran 4 imágenes SEM de recubrimientos generados por inyección de tinta de nanopartículas PZT sobre sustratos de acero en diferentes condiciones de potencia y velocidad de láser. La imagen a) muestra un recubrimiento de nanopartículas PZT sinterizadas a una potencia de 200mW y una velocidad de 0.1 mm/s, la imagen b) un

30

recubrimiento sinterizado a una potencia de 200mW y una velocidad de 0.5 mm/s, la imagen c) un recubrimiento sinterizado a una potencia de 300mW y una velocidad de 0.1 mm/s y la imagen d) un recubrimiento sinterizado a una potencia de 300mW y una velocidad de 0.5 mm/s.

5

Los mejores resultados se obtienen para una baja velocidad de la etapa (0.1-0.5 mm/s) y baja potencia (200-300 mW).

Como se puede ver en la Figura 10, el recubrimiento sinterizado con una potencia de 300 mW y una velocidad de 0,1 mm/s parece ser más homogéneo (ver imagen c) figura 10). El recubrimiento tratado con la misma potencia pero con una velocidad más rápida muestra grietas y más agujeros en la superficie de la película (ver imagen d) de la figura 10). Al mismo tiempo, los recubrimientos tratados con una potencia aún menor muestran varias marcas asociadas al movimiento del láser sobre el recubrimiento, revelando una superficie más heterogénea (ver imágenes a) y b) de la figura 10).

15

Las condiciones finales optimizadas para el tratamiento con láser permiten obtener recubrimientos continuos sin grietas debido a la eliminación controlada y gradual del aglutinante, evitando la formación de grietas y el crecimiento de agujeros asociados a la rápida evaporación del aglutinante y la contracción de volumen debido a la sinterización de partículas.

20

### **Polarización**

Los recubrimientos optimizados anteriormente se polarizaron a diferentes voltajes y su respuesta bajo la prueba de compresión se comparó con la respuesta de una muestra no polarizada (ver figura 11).

25

Como se muestra a continuación, la respuesta de una muestra que no ha sido polarizada es insignificante en comparación con la respuesta de una muestra polarizada. El efecto de aumentar el voltaje aplicado se presenta en la Figura 11.

30

Los resultados están relacionados con la orientación de la red cristalina PZT. En el caso de un recubrimiento no polarizado, sus dominios están orientados al azar, por lo que su comportamiento piezoeléctrico es bajo. Después del proceso de polarización, una cierta

35

cantidad de dominios se orienta en la misma dirección que está asociada al aumento de la respuesta eléctrica bajo la prueba de compresión. El uso de un voltaje de polarización más alto conduce a un aumento de la respuesta hasta que se alcanza la saturación.

5 De acuerdo con todo ello en las pruebas realizadas se prepararon tintas de nanopartículas PZT y tintas de precursor PZT, las cuales se imprimieron con chorro de tinta sobre superficies cerámicas y metálicas para generar recubrimientos de películas gruesas piezoeléctricas. Se usó un láser de longitud de onda de 1064 nm para sinterizar las nanopartículas de PZT cerámicas y transformar el precursor de PZT en perovskita de PZT.

10

Debido a la contracción de volumen sufrida por el recubrimiento a base de precursor PZT durante el tratamiento con láser, este tipo de recubrimientos muestran la peor continuidad. Además, el espectro de rayos X muestra la presencia de otras fases aparte de la perovskita transformada. Tomando estos hechos en cuenta, se asume que los recubrimientos basados en nanopartículas PZT tienen mejores propiedades para la polarización.

15

El tratamiento con láser permite generar recubrimientos de películas gruesas de nanopartículas sinterizadas PZT, por lo que es importante elegir un material de sustrato preciso para favorecer la sinterización de partículas. Los sustratos metálicos parecen ser más apropiados para la sinterización con láser que los sustratos de alúmina.

20

Los recubrimientos de nanopartículas de PZT impresos en sustrato metálico se optimizaron seleccionando el tratamiento láser adecuado. Después de probar varias condiciones de tratamiento, se encontró el mejor revestimiento de nanopartículas PZT para una potencia de laser de 300 mW y una velocidad de 0,1 mm/s.

25

Finalmente, los revestimientos de nanopartículas de PZT se polarizaron y se caracterizaron por una prueba de compresión. Dependiendo de las condiciones de polarización, la respuesta medida varió de 20 mV a más de 150 mV.

30

## REIVINDICACIONES

1.- Procedimiento de obtención de recubrimientos cerámicos de zirconato-titanato de plomo (PZT), caracterizado por que comprende:

5

- obtener una tinta de PZT,
- depositar sobre un sustrato la tinta de PZT,
- sinterizar la tinta de PZT mediante un tratamiento con láser, y
- someter al sustrato con la tinta de PZT sinterizada a un proceso de polarización.

10

2.- Procedimiento de obtención de recubrimientos cerámicos de zirconato-titanato de plomo (PZT), según la reivindicación anterior, caracterizado por emplear un sustrato metálico.

3.- Procedimiento de obtención de recubrimientos cerámicos de zirconato-titanato de plomo (PZT), según la reivindicación anterior, caracterizado por emplear un sustrato de acero.

15

4.- Procedimiento de obtención de recubrimientos cerámicos de zirconato-titanato de plomo (PZT), según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que se emplea una tinta de nanopartículas PZT.

20

5.- Procedimiento de obtención de recubrimientos cerámicos de zirconato-titanato de plomo (PZT), según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que para sinterizar la tinta de PZT se emplea un láser de longitud de onda de 1064 nm.

25

6.- Procedimiento de obtención de recubrimientos cerámicos de zirconato-titanato de plomo (PZT), según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el tratamiento laser emplea una potencia de entre 200-300 mW y una velocidad de entre 0.1 y 0.5 mm/s.

30

7.- Procedimiento de obtención de recubrimientos cerámicos de zirconato-titanato de plomo (PZT), según la reivindicación anterior, caracterizado por que el tratamiento laser emplea una potencia de 300 mW y una velocidad de 0,1 mm/s.

35

8.- Procedimiento de obtención de recubrimientos cerámicos de zirconato-titanato de plomo (PZT), según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la tinta

de PZT se deposita mediante impresión por chorro de tinta.

- 9.- Procedimiento de obtención de recubrimientos cerámicos de zirconato-titanato de plomo (PZT), según la reivindicación anterior, caracterizado por que la tinta de PZT se deposita
- 5 mediante impresión por chorro de tinta de gota variable.

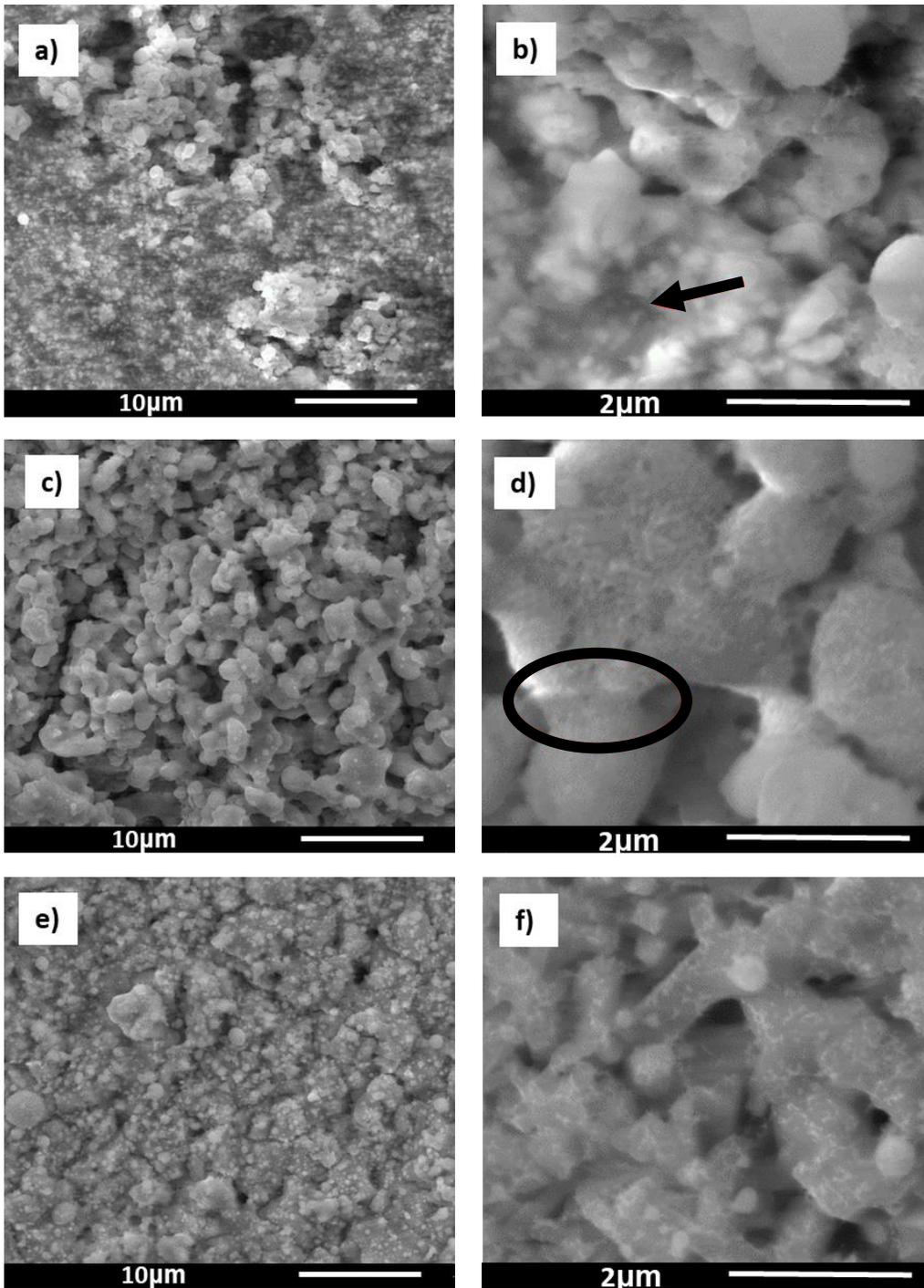


FIGURA 1

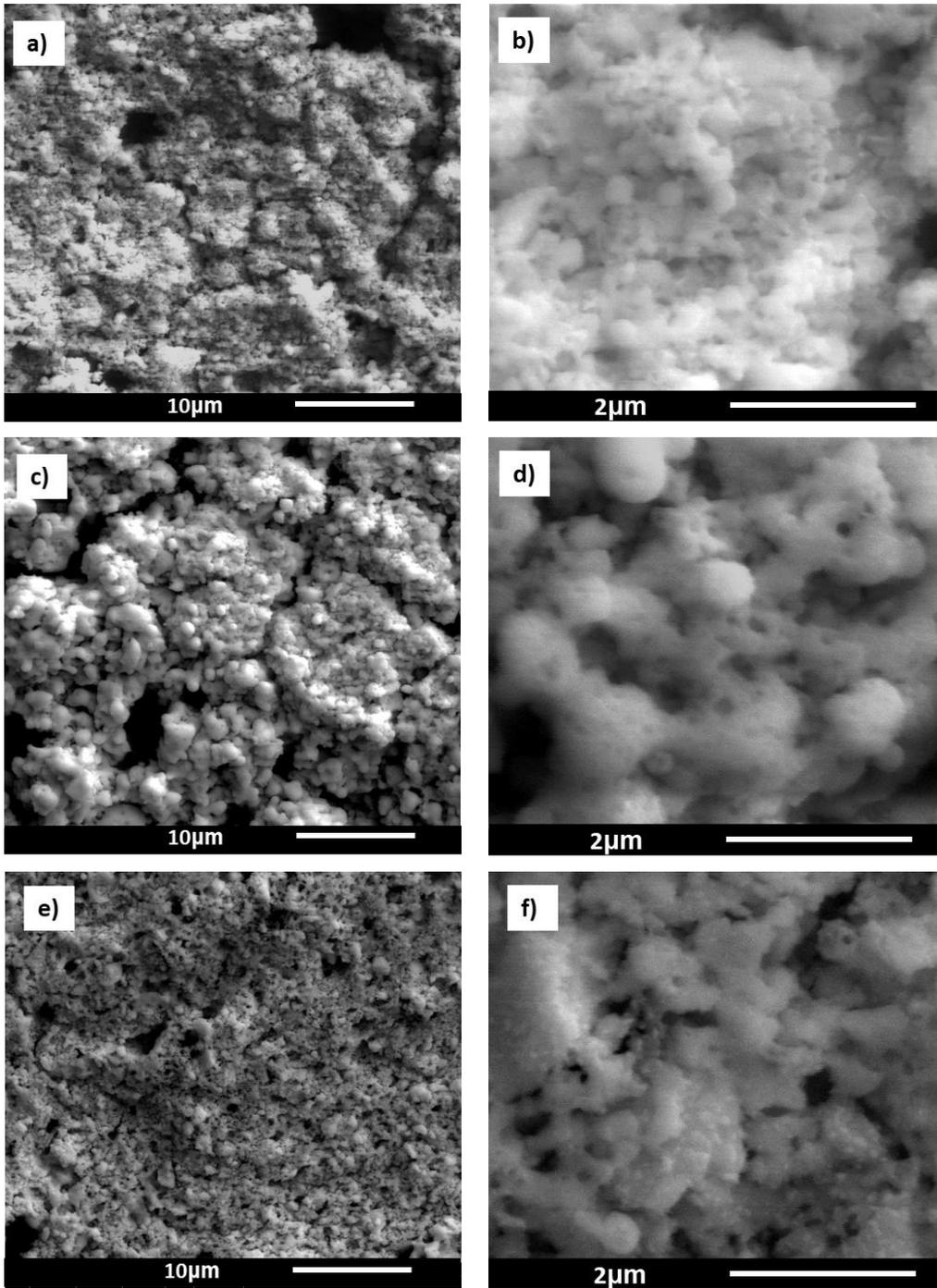


FIGURA 2

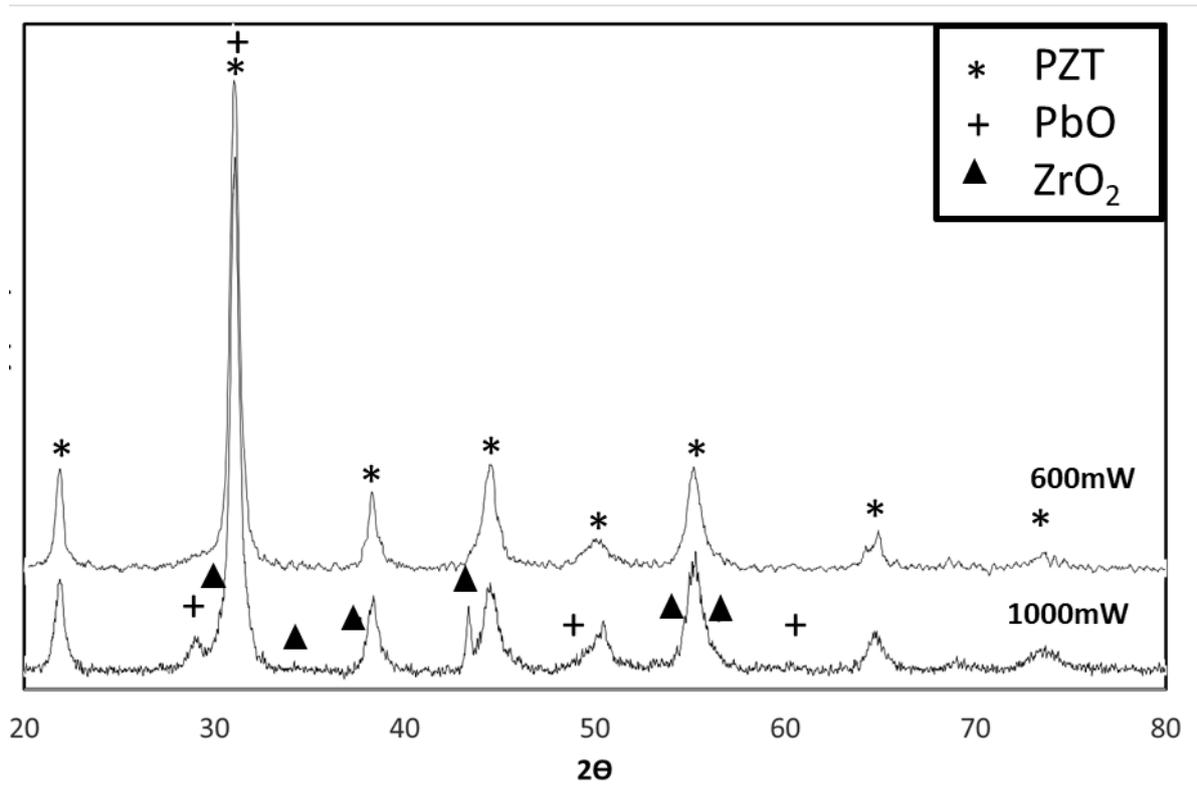
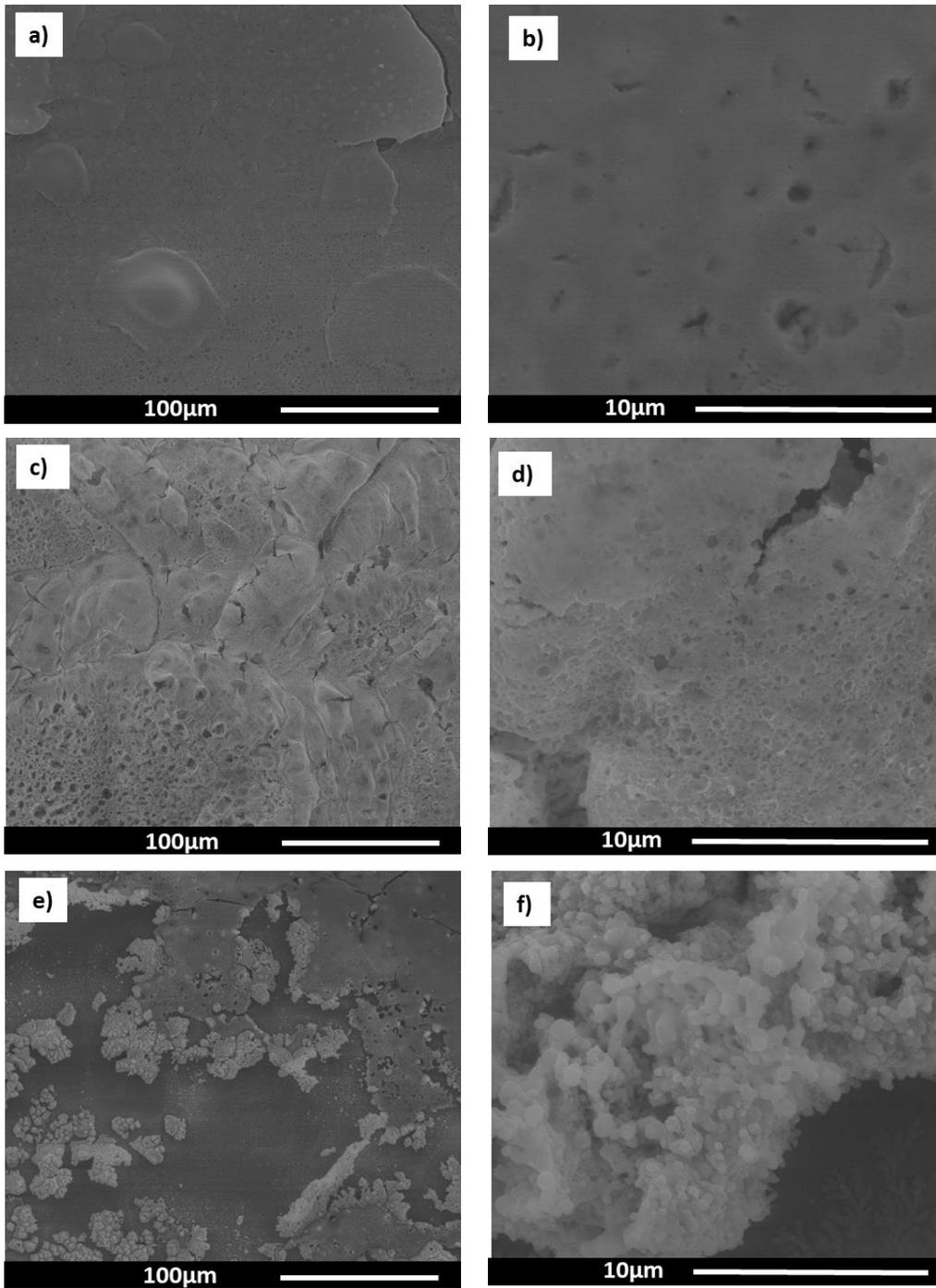
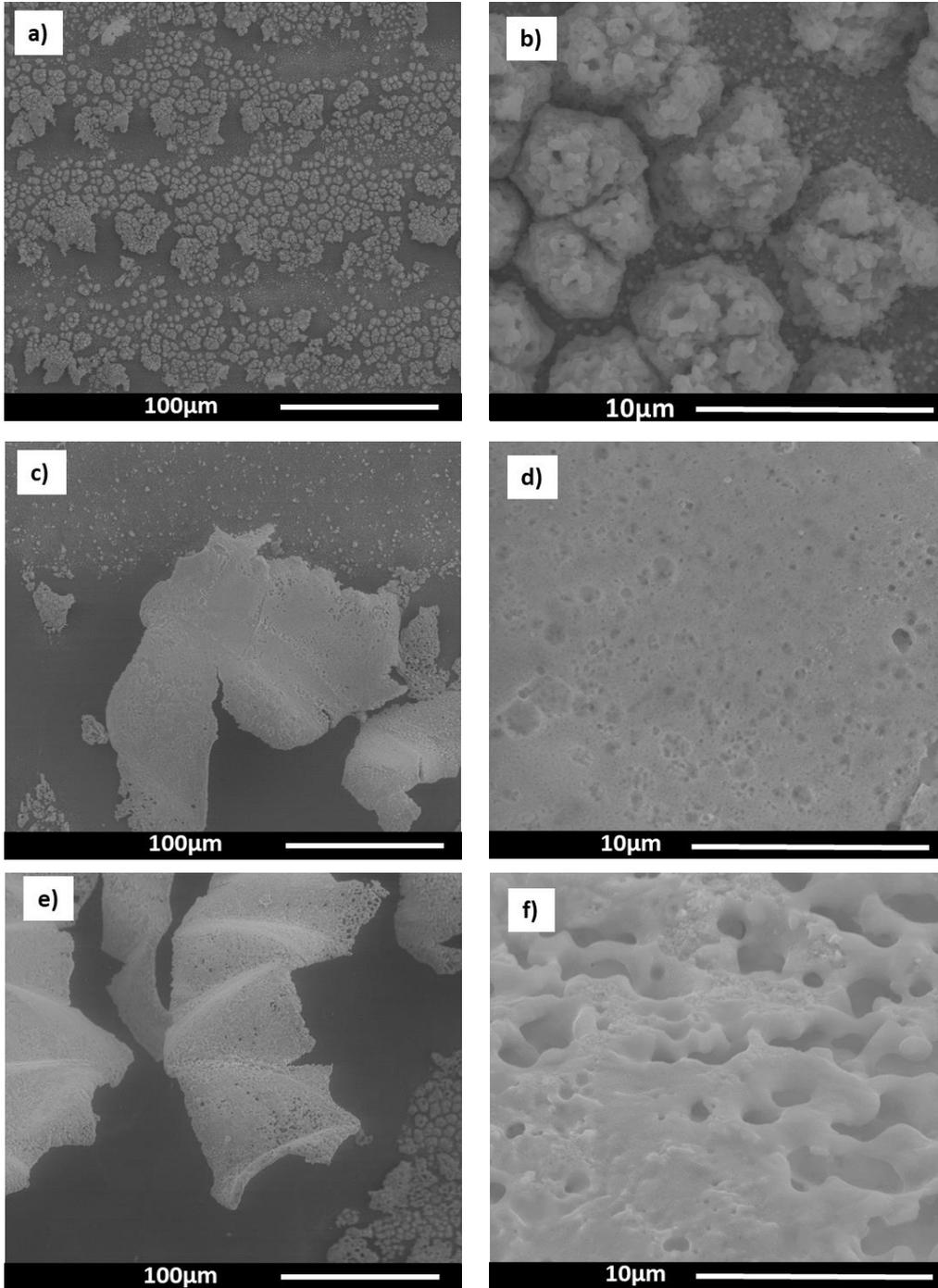


FIGURA 3



**FIGURA 4**



**FIGURA 5**

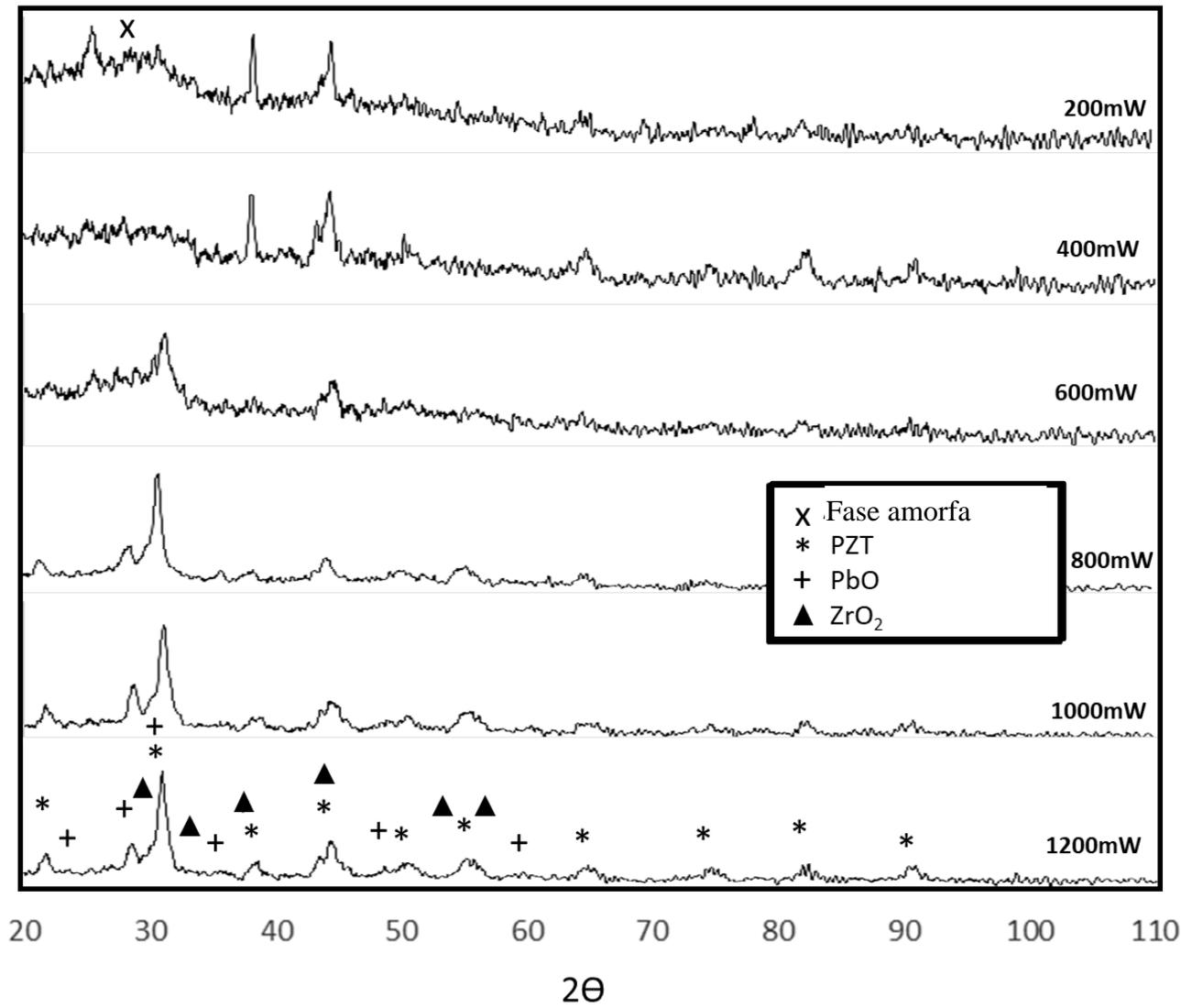


FIGURA 6

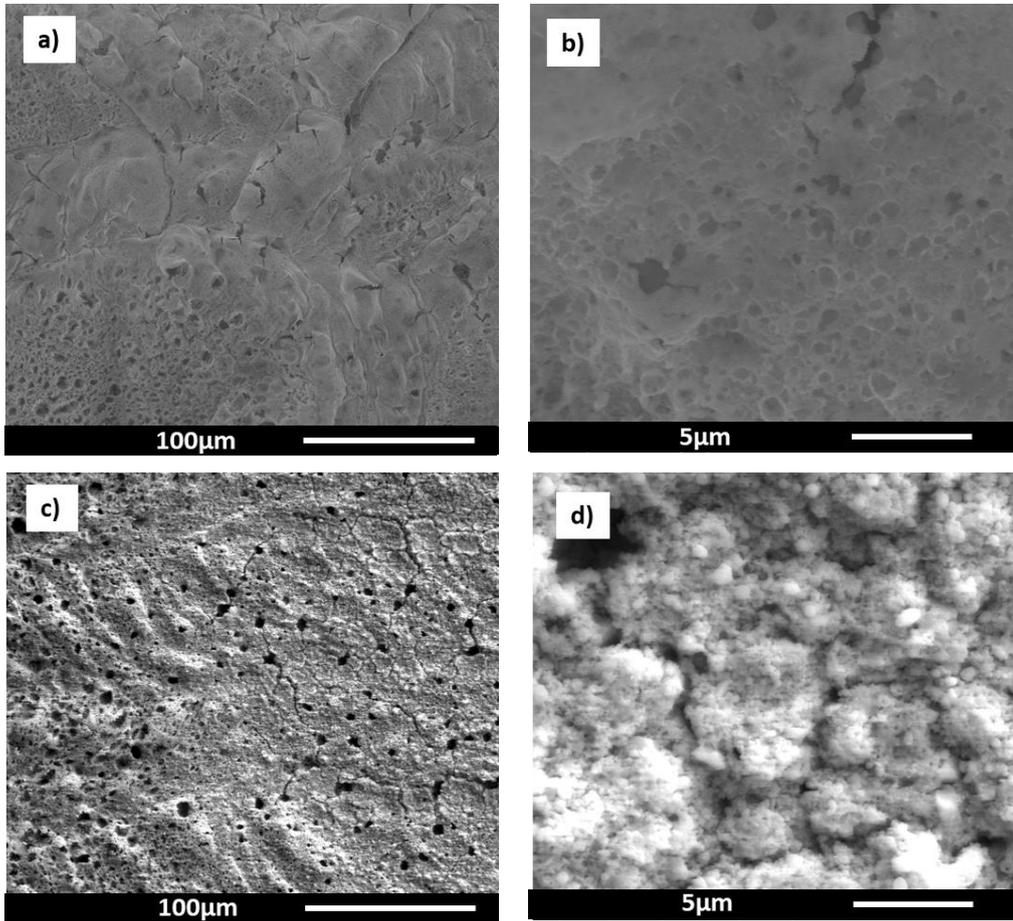
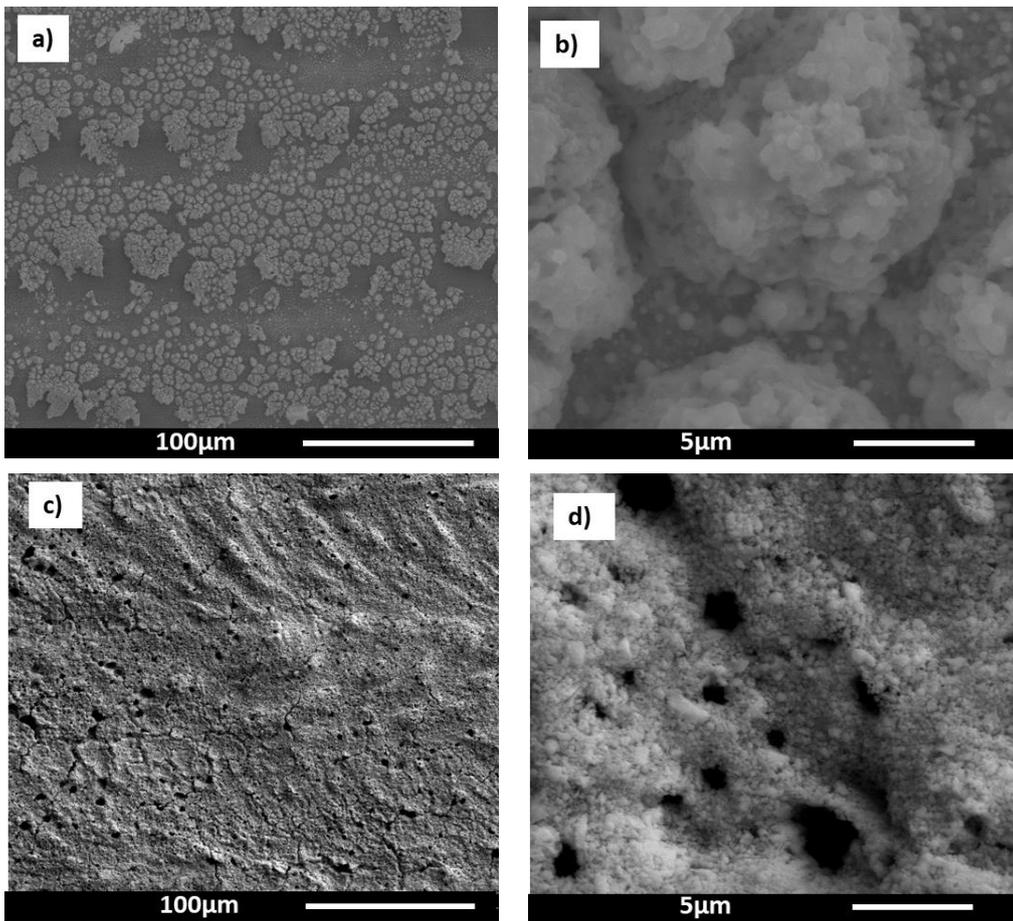


FIGURA 7



**FIGURA 8**

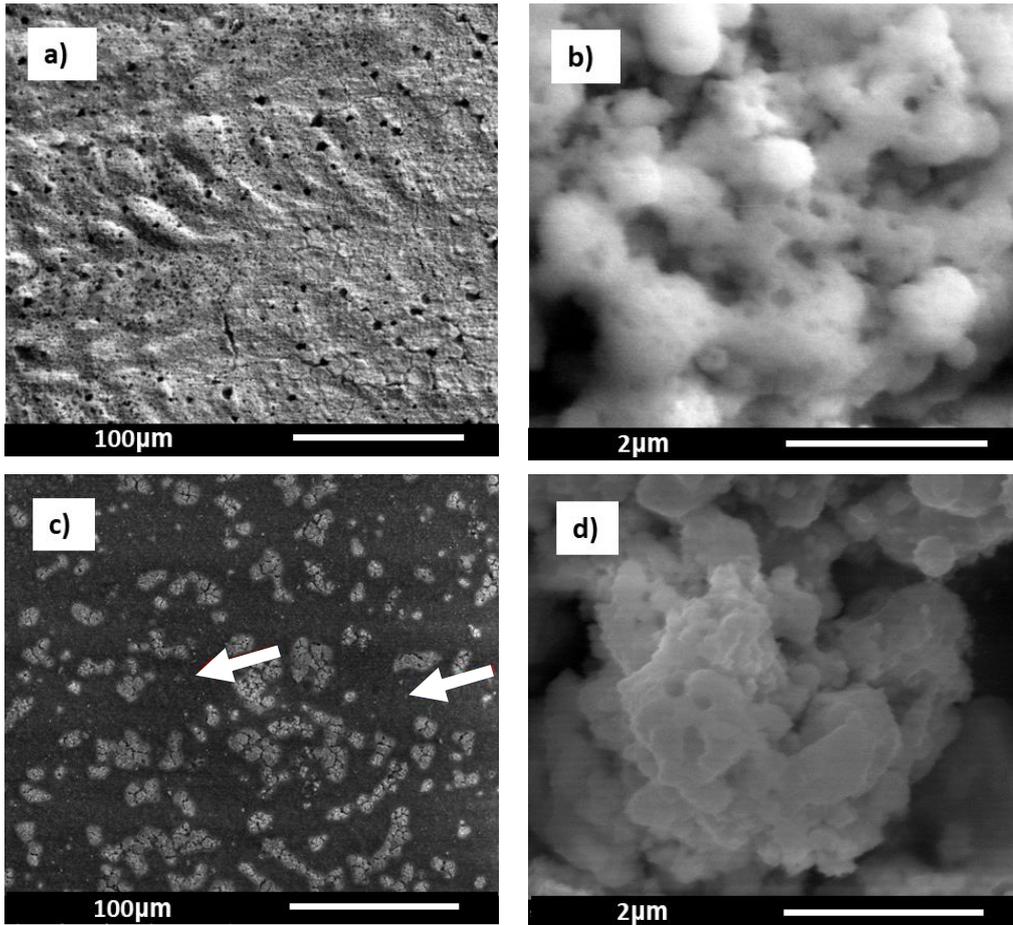
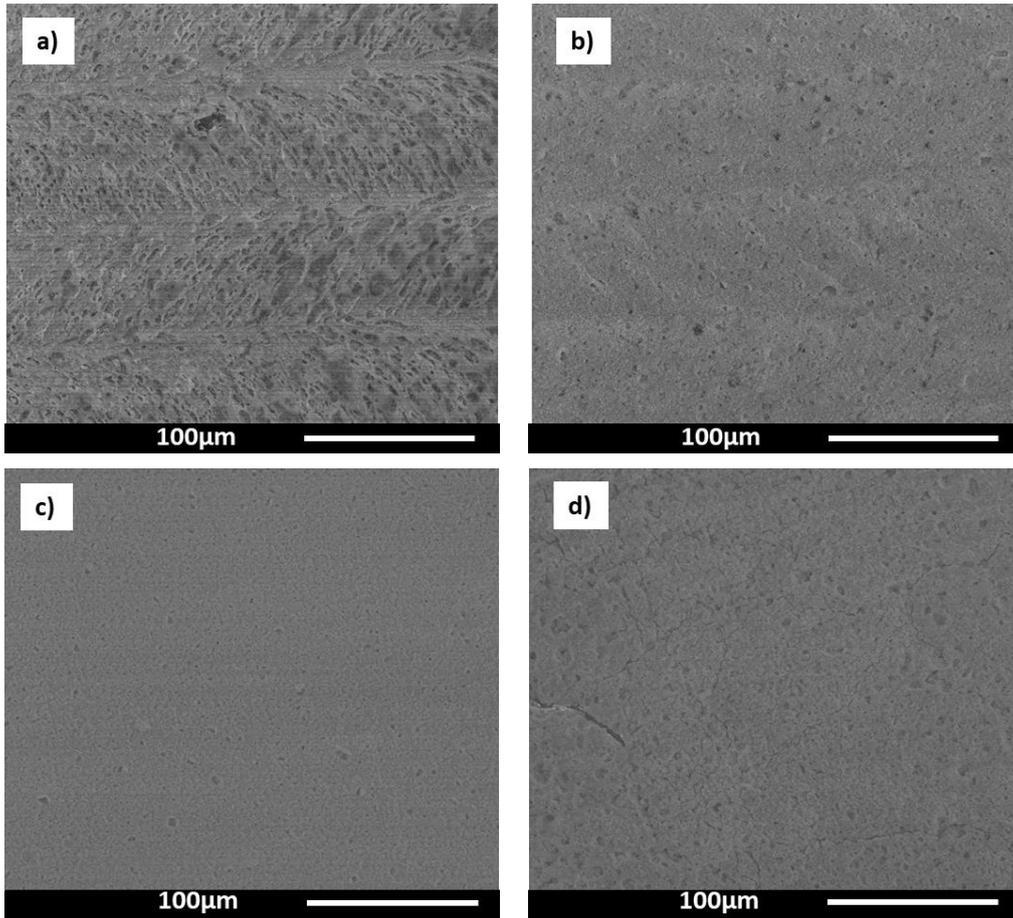


FIGURA 9



**FIGURA 10**

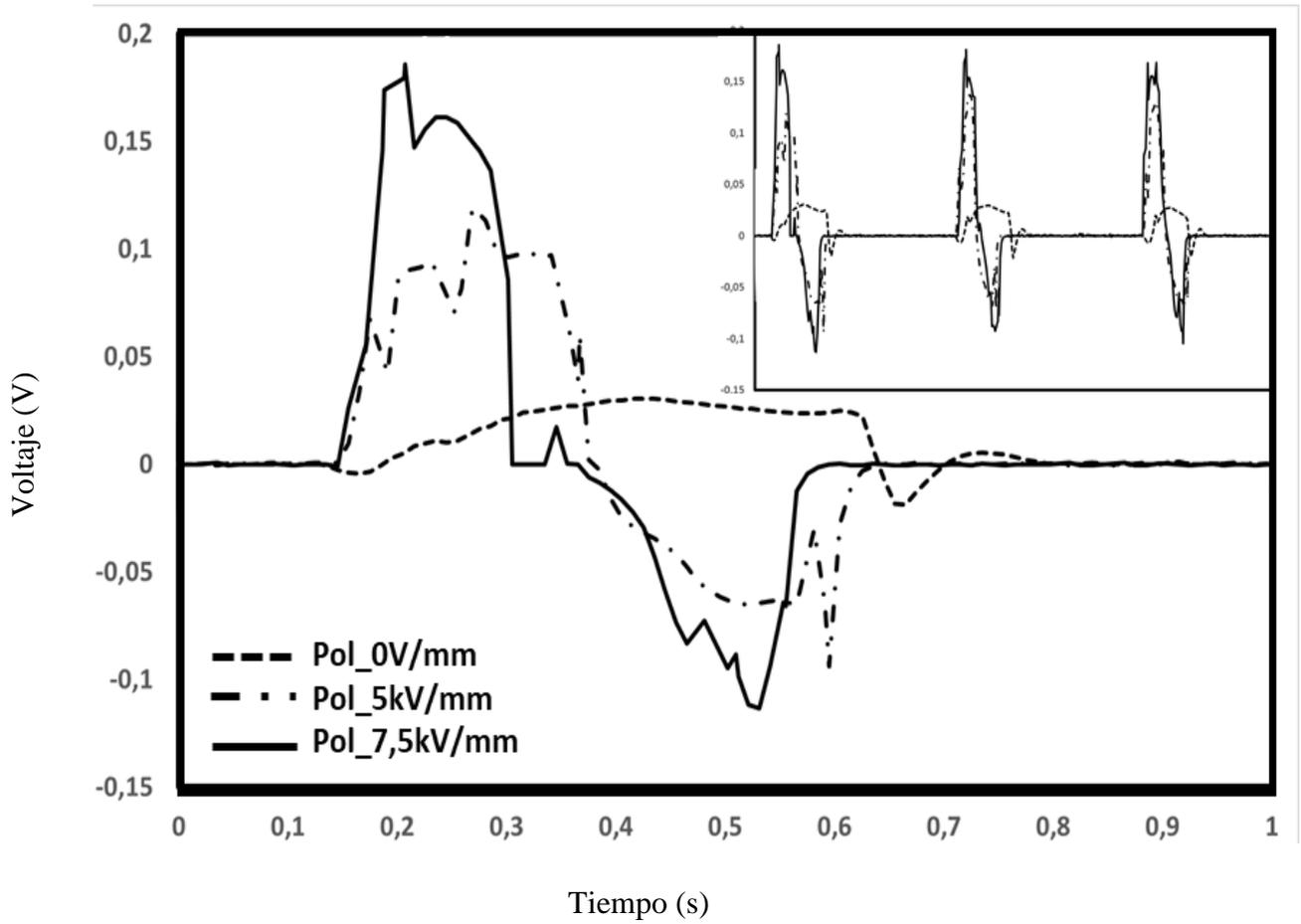


FIGURA 11