(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 774 084**

(51) Int. Cl.:

H01L 41/00 (2013.01)

C04B 35/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.12.2016 PCT/EP2016/081136**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **22.06.2017 WO17102919**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.12.2016 E 16826296 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2019 EP 3391425**

(54) Título: **Procedimiento de preparación de una solución sol-gel que se puede usar para la preparación de una cerámica de titanato de bario dopado con hafnio y/o con al menos un elemento lantánido**

(30) Prioridad:

15.12.2015 FR 1562398

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.07.2020

(73) Titular/es:

COMMISSARIAT À L'ENERGIE ATOMIQUE ET AUX ENERGIES ALTERNATIVES (100.0%)
Bâtiment "Le Ponant D", 25, rue Leblanc
75015 Paris, FR

(72) Inventor/es:

BOY, PHILIPPE;
RICHARDOT, THOMAS y
BELLEVILLE, PHILIPPE

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 774 084 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 una solución sol-gel que se puede usar para la preparación de una cerámica de titanato de bario dopado con hafnio y/o con al menos un elemento lantánido

Campo técnico

La presente invención tiene por objetivo un procedimiento de preparación de una solución sol-gel que se puede usar para la preparación de una cerámica de titanato de bario dopado con hafnio y/o con al menos un elemento lantánido (tal como lantano, cerio, europio, gadolinio).

Las soluciones sol-gel de la invención obtenidas mediante el procedimiento de la invención pueden servir de base directamente o indirectamente para la preparación de diferentes materiales, tales como polvos, objetos compactados (por ejemplo, pastillas), recubrimientos en forma de películas finas, soluciones sol-gel compuestas o incluso recubrimientos gruesos preparados a partir de dichas soluciones sol-gel compuestas.

Los materiales obtenidos a partir de las soluciones sol-gel de la invención pueden presentar, en particular, propiedades piezoeléctricas, es decir, propiedades que permiten transformar la energía de una deformación elástica en energía eléctrica. Más precisamente, estos materiales presentan la capacidad de polarizarse cuando son presionados mecánicamente, siendo la carga que aparece en su superficie proporcional a la deformación generada. Tales materiales se pueden usar en campos tan diversos como el diseño de encendedores piezoeléctricos, transductores y actuadores, generadores o receptores de ultrasonidos o también interfaces táctiles.

Más específicamente, se pueden usar en el diseño de transductores empleados en sondas de ultrasonidos de alta resolución para la formación de imágenes médicas.

Estado de la técnica anterior

Las cerámicas del tipo titanato de bario dopado con hafnio ya han sido objeto, en la técnica anterior, de procedimientos de preparación mediante la técnica sol-gel.

De manera convencional, la técnica sol-gel consiste, en una primera fase, en la preparación de una solución que contiene precursores de la cerámica que se desea obtener (por ejemplo, compuestos organometálicos, sales metálicas), formando así un sol (denominado también solución sol-gel). En una segunda fase, cuando se desea obtener un recubrimiento de cerámica, se deposita la solución sol-gel, en forma de una película, sobre un sustrato. Al contacto con la humedad ambiente, los precursores se hidrolizan y se condensan para formar una red de óxido que atrapa al disolvente, lo que lleva a la formación de un gel. La capa de gel que forma una película se trata después térmicamente para formar una película de cerámica.

Esta ruta se investiga particularmente en el documento US 2007/0131142, que describe un procedimiento de preparación de películas finas de titanato de bario, estando sustituida una parte de los átomos de titanio del mismo con zirconio, estaño o hafnio. Para efectuar esto, se prepara una solución sol-gel, a partir de los precursores de dichos elementos mencionados anteriormente, en ácido acético, en presencia de acetonato de acetilo y de dietanolamina como agentes acomplejantes. La dietanolamina es un ligando tridentado, que tiene la capacidad de reaccionar con el ácido acético para formar un éster o un aminoéster, siendo capaces el éster o el aminoéster de acomplejar los átomos metálicos entre ellos y de agruparlos para formar clústeres homogéneos. No obstante, los autores de la invención han constatado que el uso de acetonato de etilo, en este contexto, reduce el efecto de formación de los clústeres e impide, más en particular, la formación de clústeres con un diámetro superior a 2 nm.

En Fu *et al.*, *Int. J. of Materials Research*, 103, 2012, 1400-1403, se describe también la preparación de una cerámica del tipo titanato de bario dopado con hafnio y, más en particular, de fórmula $BaHf_{0,1}Ti_{0,9}O_3$, usando igualmente, además de los precursores de los elementos metálicos, acetonato de acetilo y, al final de la síntesis, polietilenglicol. Las cadenas de polímero tienen la particularidad de enrollarse alrededor de los iones metálicos a fin de apantallar entre sí, aunque con el inconveniente de que esto representa una carga orgánica pesada difícil de eliminar. Además, la concentración de las soluciones sol-gel obtenidas con este procedimiento sigue siendo inferior a 0,5 M.

En vista de todo lo anterior, los inventores se han fijado como objetivo, por tanto, desarrollar un procedimiento de preparación de una solución sol-gel precursora de una cerámica de titanato de bario dopado con hafnio y/o con al menos un elemento lantánido, que permita el acceso a especies moleculares de mayor tamaño, así como a un intervalo más amplio de concentraciones (particularmente concentraciones elevadas superiores a 0,5 M), pudiendo emplear las soluciones sol-gel después para el diseño de materiales que presentan buenas propiedades piezoeléctricas.

Exposición de la invención

Así, la invención se refiere a un procedimiento de preparación de una solución sol-gel que se puede usar para la preparación de una cerámica de titanato de bario dopado con hafnio y/o con al menos un elemento lantánido y que comprende las etapas siguientes:

a) una etapa de puesta en contacto de una primera mezcla que comprende un carboxilato de bario y un disolvente diol con una segunda mezcla que comprende un alcóxido de titanio y un alcóxido de hafnio y/o un alcóxido de un elemento lantánido en un disolvente monoalcohólico;
b) una etapa de destilación de la mezcla resultante de la etapa a), a fin de eliminar al menos una parte del disolvente monoalcohólico;
c) una etapa de adición, en caliente, de ácido acético a la mezcla destilada de la etapa b).

Se especifica que, por "titanato de bario dopado con hafnio y/o con al menos un elemento lantánido", se entiende titanato de bario, en el que una parte de los átomos de titanio está sustituida con hafnio y/o con al menos un elemento lantánido.

Al desarrollar un procedimiento original de preparación de una solución sol-gel tal como el definido anteriormente, los autores han podido evidenciar la formación de especies moleculares de mayor tamaño en la solución sol-gel (por ejemplo, especies que presentan un diámetro del orden de 2 a 5 nm, mientras que estas presentan convencionalmente un diámetro inferior a 2 nm, para procedimientos que implican el uso del acetilacetonato). El procedimiento de la invención permite también acceder a soluciones sol-gel que presentan un amplio intervalo de concentraciones y, particularmente, concentraciones superiores a 0,5 M, más específicamente que varían de 0,5 M a 1 M, sin que esto perjudique a la homogeneidad de la solución, pudiendo atribuir esto al uso del ácido acético, al final del procedimiento, lo que permite, entre otros, evitar la precipitación de especies en solución. Cabe señalar que la misma cantidad de ácido acético añadida antes de la destilación lleva a un fenómeno de precipitación tras la destilación, de aquí la importancia de respetar el momento de adición del ácido acético.

Sin quedar ligado a una teoría, la formación de especies moleculares con diámetros mayores se puede explicar por la reacción del ácido acético con el disolvente diol que va a formar ésteres, los cuales constituyen ligandos bidentados que tienen la capacidad de asociarse, de forma aleatoria, a los átomos de bario y a otros átomos (en este caso, de titanio, de hafnio y/o del elemento o elementos lantánidos), favoreciendo de este modo el crecimiento de clústeres en solución y la estabilización de la solución, estabilización que resulta también del carácter voluminoso de estos acomplejantes.

En otros términos, para asegurar una distribución aleatoria, las especies orgánicas deben ser voluminosas, a fin de "apantallar" los átomos metálicos entre sí y evitar, así, cualquier separación de fase durante la formación de óxido en el tratamiento de la solución sol-gel. En el contexto de la invención, la mezcla de reacción contiene ácido acético, un disolvente monoalcohólico y un disolvente diol. El interés del disolvente diol es su carácter bidentado, que permite crear puentes entre los precursores de bario, de titanio, de hafnio y/o de elemento lantánido. Sin quedar ligado a una teoría, mediante la reacción con el ácido acético se pueden formar biacetatos, igualmente bidentados, que se acomplejan con los átomos metálicos y permiten un mejor apantallado entre ellos y, así, una mejor homogeneización.

Tal como se ha mencionado anteriormente, el procedimiento de la invención comprende una etapa a) que consiste en la puesta en contacto de una primera mezcla que comprende un carboxilato de bario y un disolvente diol con una segunda mezcla que comprende un alcóxido de titanio y un alcóxido de hafnio y/o un alcóxido de un elemento lantánido en un disolvente monoalcohólico, pudiendo realizar dicha puesta en contacto con agitación.

Preferentemente, la solución sol-gel preparada de acuerdo con el procedimiento de la invención está destinada para su uso en la preparación de una cerámica de titanato de bario dopado únicamente con hafnio, en cuyo caso la segunda etapa comprende un alcóxido de titanio y un alcóxido de hafnio en un disolvente monoalcohólico.

El carboxilato de bario, como su nombre indica, es un compuesto que comprende bario acomplejado con ligados que pertenecen a la categoría de los grupos carboxilato, pudiendo estar representado este carboxilato de bario por la fórmula (I) siguiente:

$$(RCOO)_2Ba \qquad (I)$$

en la que R representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 3 átomos de carbono.

Más específicamente, el carboxilato de bario puede ser el acetato de bario de fórmula $(CH_3COO)_2Ba$.

El carboxilato de bario está presente en una primera mezcla que comprende, además, un disolvente diol, siendo este disolvente diol, ventajosamente, un alquilenglicol que tiene un número de átomos de carbono que varía de 2 a 5, más específicamente, etilenglicol.

El alcóxido de hafnio y/o el alcóxido del elemento lantánido y el alcóxido de titanio presentes en la segunda mezcla pueden responder, respectivamente, a las fórmulas (II) y (III) siguientes:

$$X(OR)_4 \quad Ti(OR)_4$$

$$(II) \qquad (III)$$

en las que:

- X representa el elemento hafnio o el elemento lantánido;
- R representa un grupo alquilo lineal o ramificado y, más específicamente, un grupo alquilo ramificado que comprende al menos 3 átomos de carbono y, más específicamente, 3 o 4 átomos de carbono, pudiendo ser tal grupo el grupo isopropilo o el grupo isobutilo.

Más específicamente, el alcóxido de hafnio y el alcóxido de titanio pueden ser el isopropóxido de hafnio y el isopropóxido de titanio.

Estos alcóxidos están presentes en la segunda mezcla que comprende, además, un disolvente monoalcohólico y, más específicamente, un disolvente monoalcohólico alifático que puede comprender, por ejemplo, de 1 a 6 átomos de carbono. A modo de ejemplo de monoalcohol alifático, se puede citar el isopropanol, particularmente adaptado, cuando el alcóxido de hafnio y el alcóxido de titanio son el isopropóxido de hafnio y el isopropóxido de titanio.

De manera general, el disolvente monoalcohólico comprende preferentemente un número de átomos de carbono idéntico al de cada ligando alcoxi (RO) de los alcóxidos de fórmulas (II) y (III) mencionados anteriormente, cuando se usan alcóxidos que responden a estas fórmulas.

Antes de llevar a cabo la etapa a), el procedimiento de la invención puede comprender una etapa de preparación de la primera mezcla y una etapa de preparación de la segunda mezcla, consistiendo estas etapas, respectivamente, en poner en contacto, para la primera mezcla, el carboxilato de bario con un disolvente diol y, para la segunda mezcla, el alcóxido de titanio y el alcóxido de hafnio y/o el alcóxido del elemento lantánido con un disolvente monoalcohólico.

Más específicamente y, a modo de ejemplo, cuando el carboxilato de bario es el acetato de bario, el disolvente diol es el etilenglicol, el alcóxido de hafnio es el isopropóxido de hafnio, el alcóxido de titanio es el isopropóxido de titanio y el disolvente monoalcohólico es el isopropanol, la etapa de puesta en contacto de la primera mezcla con la segunda mezcla se efectúa con agitación durante un periodo de aproximadamente 1 hora, mediante lo cual se obtiene una solución blanca opaca.

Después de la etapa a), el procedimiento de la invención comprende una etapa de destilación de la mezcla resultante de la etapa a), a fin de eliminar al menos una parte del disolvente monoalcohólico y, preferentemente, a fin de eliminar al menos un 90 % de la totalidad del volumen total del disolvente monoalcohólico (es decir, el derivado de la segunda mezcla de partida y el derivado de la descomposición de los precursores).

Más específicamente, esta etapa de destilación consiste en calentar la mezcla de la etapa a) a una temperatura adecuada para generar la eliminación de al menos una parte del disolvente monoalcohólico.

Además, esta etapa de destilación permite facilitar, llegado el caso, la disolución del alcóxido de hafnio mediante un cambio de coordinación del hafnio durante esta etapa, que va acompañado a la vez de una eliminación de una parte del disolvente monoalcohólico, por ejemplo, al menos un 90 % del mismo, a lo que se añade la eliminación de una parte de los compuestos alcohólicos derivados de los ligandos alcoxi que acomplejan al hafnio.

Por último, la etapa de destilación acelera la formación de ésteres de diol, que resultan de la reacción del disolvente diol con un compuesto carboxilato derivado del ligando que acompleja al bario, lo que favorece la estabilización de la solución por el carácter bidentado y voluminoso de los ésteres de diol.

A modo de ejemplo, cuando el carboxilato de bario es el acetato de bario, el disolvente diol es el etilenglicol, el alcóxido de hafnio es el isopropóxido de hafnio, el alcóxido de titanio es el isopropóxido de titanio y el disolvente monoalcohólico es el isopropanol, la etapa de destilación se puede llevar a cabo a una temperatura de hasta 160 °C, mediante lo cual se elimina un 90 % del isopropanol (comprendiendo este el derivado de los precursores) y mediante lo cual se forman acetatos de glicol (es decir, ésteres específicos del etilenglicol), lo que favorece la estabilización de la solución.

Después de la etapa de destilación, el procedimiento de la invención comprende una etapa de adición, en caliente, de ácido acético a la mezcla destilada de la etapa b).

Se especifica que, por "mezcla destilada de la etapa b)", se entiende la mezcla de donde se ha extraído al menos una parte del disolvente monoalcohólico, constituyendo el disolvente monoalcohólico extraído el destilado.

Por "etapa de adición, en caliente," se entiende una etapa de adición que se lleva a cabo a una temperatura superior a la temperatura ambiente y, preferentemente, que es de hasta 100 °C.

Asimismo, para la implementación de esta etapa, que se lleva a cabo después de la etapa de destilación b), la mezcla destilada se puede dejar enfriar hasta una temperatura superior a la temperatura ambiente y, preferentemente, que es de hasta 100 °C.

La adición de ácido acético contribuye a la disolución total de los precursores no disueltos aún y, más específicamente, del precursor de bario, que es un carboxilato de bario.

Sin quedar ligado a una teoría, el ácido acético reacciona con el disolvente diol, por ejemplo, el etilenglicol, para formar ésteres que se unirán a los átomos de bario, lo que genera así especies más solubles. Asimismo, la adición de ácido acético contribuye de este modo a solubilizar el carboxilato de bario, tal como el acetato de bario, el cual llega convencionalmente a la saturación en etilenglicol por encima de 0,5 M. Así, esto permite usar concentraciones más elevadas de carboxilato de bario.

Además, la formación de ésteres resultantes de la reacción del disolvente, tal como el etilenglicol, y el ácido acético, los cuales son acomplejantes bidentados voluminosos, contribuye a la formación de especies moleculares con diámetros mayores (por ejemplo un diámetro que varía de 2 a 5 nm) y a un aumento de la viscosidad.

El procedimiento de la invención está particularmente adaptado a la preparación de soluciones sol-gel precursoras de cerámicas óxidos que responden a la fórmula (IV) siguiente:

$$BaHf_xTi_{1-x}O_3 \qquad (IV)$$

en la que $0,05 < x \leq 0,5$ y, más específicamente, en la que $0,05 < x \leq 0,2$.

La solución sol-gel obtenida a la salida de la etapa c) se puede emplear directamente, por ejemplo, para fabricar polvos o se puede usar posteriormente, es decir, después del almacenamiento, a lo largo del cual la solución puede ser sometida a una etapa de maduración, en cuyo caso puede ser ventajoso, en el contexto del procedimiento de la invención, diluir la solución sol-gel obtenida a la salida de una etapa de agitación de esta solución.

Asimismo, en este caso, el procedimiento de la invención comprende, a la salida de la etapa c), sucesivamente las etapas siguientes:

d) una etapa de agitación de la solución sol-gel obtenida en la etapa c); y
e) una etapa de dilución a un nivel predeterminado de la solución sol-gel obtenida en la etapa d) con un disolvente diol idéntico al de la etapa a).

Esta etapa de dilución puede consistir en diluir la solución sol-gel obtenida en la etapa d) según un factor de dilución que varía de 1 a 20 con un disolvente diol idéntico al usado en la etapa a). Esta etapa de dilución permite, en particular, controlar el tamaño de los clústeres, en función del uso que se desea hacer de la solución sol-gel.

Las soluciones sol-gel obtenidas de acuerdo con el procedimiento de la invención se pueden usar para los fines siguientes:

- la fabricación de un material cerámico, por ejemplo, en forma de películas finas, mediante tratamiento térmico de dicha solución sol-gel;
- la fabricación de polvos de titanato de bario dopado con hafnio y/o con al menos un elemento lantánido, polvos que se pueden usar continuación para constituir objetos compactados, tales como pastillas;
- la fabricación de una solución sol-gel compuesta, es decir, una solución sol-gel obtenida mediante el procedimiento de la invención, a la que se añade un polvo, solución sol-gel que se puede usar a continuación para realizar recubrimientos gruesos.

Asimismo, la invención se refiere igualmente a un procedimiento de preparación de un material de titanato de bario dopado con hafnio y/o con al menos un elemento lantánido, comprendiendo dicho procedimiento:

f) una etapa de realización del procedimiento de preparación de una solución sol-gel tal como el definido anteriormente;
g) al menos una etapa de deposición de una capa de una solución sol-gel obtenida en la etapa f) sobre un sustrato;
h) una etapa de tratamiento térmico de dicha al menos una capa a fin de transformarla en titanato de bario dopado con hafnio y/o con al menos un elemento lantánido.

Así, la etapa g) consiste en depositar sobre un sustrato la solución sol-gel estable, preparada mediante el procedimiento descrito anteriormente, en forma de una capa.

Esta deposición se puede efectuar mediante cualquier técnica que permita obtener una deposición en forma de películas finas. Los espesores de cada capa fina depositada, de acuerdo con la invención, pueden variar de 10 nm a 500 nm, preferentemente de 50 nm a 100 nm.

La deposición se puede efectuar de acuerdo con una de las técnicas siguientes:

- recubrimiento por inmersión (conocido en la terminología inglesa como "dip-coating");
- recubrimiento centrífugo (conocido en la terminología inglesa como "spin-coating");
- recubrimiento laminar (conocido en la terminología inglesa como "laminar-flow-coating " o "meniscus coating");
- pulverización (conocida en la terminología inglesa como "spray-coating");
- distribución por impregnación (conocida en la terminología inglesa como "soak-coating");
- recubrimiento con rodillo (conocido en la terminología inglesa como "roll to roll process");
- recubrimiento con pincel (conocido en la terminología inglesa como "paint-coating");
- serigrafía (conocido en la terminología inglesa como "screen printing"); y
- deposición mediante chorro de tinta.

Sin embargo, preferentemente, la deposición se efectuará mediante la técnica de recubrimiento por inmersión (conocida comúnmente como "dip-coating" en inglés) o también mediante la técnica de recubrimiento centrífugo (conocida comúnmente como "spin-coating" en inglés). Estas técnicas facilitan, en particular, un control preciso de los espesores de las capas depositadas.

Por lo que se refiere a la técnica de recubrimiento centrífugo, el sustrato sobre el que se va a efectuar la deposición se apoya sobre un soporte giratorio. A continuación se deposita un volumen de solución sol-gel que permite recubrir dicho sustrato. La fuerza centrífuga extiende dicha solución en forma de una película fina. El espesor de la capa es particularmente función de la velocidad de centrifugación y de la concentración de la solución. Puesto que el parámetro de la concentración de la solución está fijado, el experto en la técnica puede seleccionar con facilidad una velocidad de centrifugación deseada para un espesor de capa deseado.

De acuerdo con la invención, el sustrato sobre el que se va a efectuar la deposición puede ser de diversos tipos aunque, preferentemente, no debe contaminar la capa depositada por migraciones de iones, por ejemplo, durante el tratamiento térmico y, preferentemente, debe permitir una buena adherencia de la capa. Su temperatura de reblandecimiento debe ser ventajosamente superior a la temperatura de los tratamientos térmicos de las capas depositadas y su coeficiente de dilatación térmica debe ser ventajosamente del mismo orden de magnitud que el de dichas capas a fin de limitar los efectos de tensión durante los tratamientos térmicos.

De acuerdo con la invención, el sustrato puede ser una pastilla de silicio, opcionalmente recubierta con una capa metálica. Este tipo de sustrato presenta ventajosamente una buena planitud y un excelente estado de la superficie y permite, en particular, tratamientos térmicos a alta temperatura, sin sufrir alteraciones.

Este sustrato puede comprender una capa barrera sobre dicha cara o caras que sirven de superficie de deposición, teniendo esta capa barrera la función de impedir una migración de los átomos del sustrato hacia la capa o capas depositadas obtenidas después del tratamiento térmico. Esta capa barrera tiene también como función disminuir las pérdidas dieléctricas de los materiales obtenidos con el procedimiento de la invención. La capa barrera se deposita previamente a la realización de la etapa g).

Una vez que se ha efectuado la deposición de la solución sol-gel sobre una cara del sustrato, recubierta opcionalmente con una capa barrera, el procedimiento de la invención comprende una etapa de tratamiento térmico de la capa o capas depositadas, a fin de transformarlas en la cerámica deseada. Este tratamiento térmico se puede llevar a cabo de diferentes maneras, dependiendo de que el procedimiento de la invención comprenda la realización de una o varias etapas de deposición g) tales como las mencionadas anteriormente.

De acuerdo con el procedimiento de la invención, cuando la etapa g) se lleva a cabo solamente una vez, el tratamiento térmico puede comprender, de forma general, sucesivamente las operaciones siguientes:

- una operación de secado de la capa, generalmente a una temperatura apropiada para obtener una gelificación de la misma;
- una operación de calcinación, generalmente a una temperatura apropiada para obtener una eliminación de los productos orgánicos comprendidos en la capa;
- una operación de recocido, generalmente a una temperatura apropiada para obtener una cristalización en cerámica óxido de la capa.

De acuerdo con el procedimiento de la invención, cuando la etapa g) se lleva a cabo n veces, correspondiendo n al

número de repeticiones de la etapa g) y siendo n un número entero que puede variar de 2 a 50, el tratamiento térmico puede comprender:

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

- una operación de secado de cada (n-1) capa depositada;
- una operación de calcinación de cada (n-1) capa;

* para la enésima capa depositada, un ciclo de operaciones que comprende sucesivamente:

- una operación de secado de dicha capa;
- una operación de calcinación de dicha capa;
- una operación de pre-recocido de dicha capa;

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

En otros términos, para las (n-1) primeras capas, cada una de dichas capas se someterá sucesivamente a una operación de secado, una operación de calcinación. Seguidamente, la enésima capa depositada sobre el apilamiento de las (n-1) primeras capas se someterá sucesivamente a una operación de secado, seguida de una operación de calcinación y de una operación de pre-recocido. Por último, el tratamiento térmico finalizará con una operación de recocido del apilamiento completo.

Independientemente de cual sea la alternativa prevista, cada capa de solución depositada se somete, de acuerdo con la invención, una operación que consiste en secar la capa depositada a fin de asegurar una gelificación de la capa. Esta operación está destinada a asegurar la evaporación de una parte del disolvente de tipo tiol y, llegado el caso, de una parte del disolvente de dilución y, opcionalmente, de productos secundarios, tales como ésteres, obtenidos de las reacciones entre los precursores metálicos. A la salida de esta operación, la solución sol-gel depositada se transforma totalmente en una capa de gel con un espesor generalmente constante que se adhiere a la superficie del sustrato. La temperatura y la duración eficaces para asegurar la gelificación pueden ser determinadas fácilmente por el experto en la técnica mediante, por ejemplo, técnicas de espectrometría de IR.

Por ejemplo, la operación de secado, de acuerdo con la invención, se puede efectuar a una temperatura inferior a 100 °C, por ejemplo a 50 °C para una duración que varía de 1 a 10 minutos, por ejemplo, utilizando una placa calefactora.

Después del secado, cada capa se somete a una operación de calcinación efectuada a una temperatura y con una duración para eliminar compuestos orgánicos de la capa depositada y, en particular, los disolventes de preparación y de dilución de la solución sol-gel y los compuestos generados por la reacción de los precursores moleculares entre sí. La temperatura y la duración eficaces pueden ser determinadas fácilmente por el experto en la técnica mediante técnicas tales como la espectroscopía de IR (infrarrojos) o el análisis termodiferencial y termogravimétrico (ATD-ATG).

La duración de calcinación para una temperatura dada corresponde a una duración que permite la obtención de un espesor de capa constante. El espesor de la capa se controla, por ejemplo, mediante técnicas de perfilometría. La operación de calcinación se detiene con la obtención de una capa de espesor homogéneo y sin compuestos orgánicos.

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

Para la enésima capa, la operación de pre-recocido consiste en un calentamiento a una temperatura de hasta 600 °C, con una duración que puede variar de 1 minuto a 60 minutos, preferentemente con una duración superior a 15 minutos, por ejemplo superior a 20 minutos.

Por último, tras la operación de pre-cocido, llegado el caso, el tratamiento térmico comprende, convencionalmente, una operación de recocido realizada con una duración y a una temperatura eficaces para permitir la cristalización de la capa depositada o del conjunto de capas depositadas. La cristalización de la capa corresponde a la obtención de una capa de espesor estabilizado y de estructura cristalizada, generalmente de tipo perovskita. La temperatura y la duración de recocido se seleccionan a fin de obtener esta cristalización, que se puede verificar fácilmente mediante análisis estructural, tal como el análisis de difracción de rayos X. Preferentemente, el recocido se efectúa a una temperatura que varía de aproximadamente 800 a aproximadamente 1000 °C para una duración comprendida entre aproximadamente 30 segundos y aproximadamente 1 hora. Cuando el procedimiento comprende la deposición de varias capas, la operación de recocido se efectúa sobre el apilamiento completo de capas, habiendo sometido

previamente cada una de las (n-1) primeras capas del apilamiento a una operación de secado, una operación de calcinación.

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

Las etapas de deposición de la solución sol-gel y de tratamiento térmico se pueden repetir una o varias veces hasta la obtención de un material que presente el espesor deseado.

El material obtenido se presenta en forma de una capa o de un apilamiento de capas densas que no presentan grupos carbonato mediante análisis de infrarrojos; la eliminación de los grupos carbonato induciendo a menudo, en el momento de la densificación de la capa, una porosidad en las capas en las que estos estaban presentes.

La invención se refiere igualmente a un procedimiento de fabricación de un polvo de titanato de bario dopado con hafnio y/o con al menos un elemento lantánido que comprende sucesivamente las etapas siguientes:

- una etapa de realización del procedimiento de preparación de una solución sol-gel tal como el definido anteriormente;
- una etapa de gelificación de una solución sol-gel obtenida de acuerdo con el procedimiento conforme con la invención; y
- una etapa de tratamiento térmico del gel obtenido para obtener dicho polvo.

La etapa de gelificación se lleva a cabo, convencionalmente, por adición de agua con agitación, mediante lo cual se producen reacciones de hidrólisis-condensación en el seno de la solución sol-gel, que termina por gelificarse.

El gel así obtenido se somete a un tratamiento térmico, a fin de transformarlo en un polvo de titanato de bario dopado con hafnio y/o con al menos un elemento lantánido, pudiendo comprender este tratamiento térmico las operaciones siguientes:

- una operación de secado, por ejemplo en una estufa, para eliminar al menos una parte del disolvente atrapado en el gel;
- después de una molienda del bloque resultante del secado del gel, una operación de calcinación a una temperatura eficaz para obtener una eliminación de productos orgánicos y una operación de recocido a una temperatura eficaz para obtener una cristalización del polvo de titanato de bario dopado con hafnio y/o con al menos un elemento lantánido, ventajosamente, según el sistema cristalino de la perovskita.

El polvo así obtenido se puede usar para la fabricación de objetos compactados de titanato de bario dopado con hafnio y/o con al menos un elemento lantánido, tales como pastillas, de acuerdo con un procedimiento que comprende las etapas siguientes:

- una etapa de realización del procedimiento de preparación de un polvo tal como el definido anteriormente;
- una etapa de compactación del polvo en un molde que presenta una forma correspondiente a la del objeto compactado que se desea obtener;
- una etapa de sinterización del objeto obtenido anteriormente a fin de consolidarlo.

Más específicamente, la etapa de compactación se puede llevar a cabo mediante un prensado uniaxial y se puede efectuar con el polvo mencionado anteriormente, con el cual se ha mezclado un aglutinante, tal como un alcohol polivinílico.

La etapa de sinterización se lleva a cabo, convencionalmente, a una temperatura y con una duración que son eficaces para obtener una consolidación de las partículas y, opcionalmente, un aumento del tamaño de las partículas. A modo de ejemplo, cuando la etapa de sinterización se efectúa con pastillas de titanato de bario dopado con hafnio y/o con al menos un elemento lantánido, previamente obtenidas mediante un prensado uniaxial en presencia de un aglutinante del tipo alcohol polivinílico, la etapa de sinterización se puede llevar a cabo a una temperatura de al menos 1300 °C, preferentemente de al menos 1500 °C, con una duración de al menos 5 horas.

Previamente a la etapa de compactación, el procedimiento puede comprender una etapa de desgaste del polvo, que consiste en reducir el tamaño de las partículas que constituyen el polvo mediante fricción.

De forma práctica, esta etapa de desgaste puede consistir en colocar el polvo en un tambor de desgaste en presencia de bolitas abrasivas, tales como bolitas de zirconia, y de un disolvente para crear una dispersión con el polvo, pudiendo ser este disolvente un disolvente alcohólico tal como el etanol. La mezcla resultante en el tambor de desgaste se somete después a una agitación a fin de obtener el tamaño de partícula deseado.

Cabe señalar que el hecho de reducir el tamaño de las partículas del polvo puede contribuir a aumentar la densidad

de los objetos compactados después de la sinterización.

Por último, la invención se refiere a la preparación de una solución sol-gel denominada compuesta, que comprende las etapas siguientes:

- una etapa de realización del procedimiento de preparación de una solución sol-gel tal como el definido anteriormente;
- una etapa de adición a dicha solución sol-gel de un polvo de titanato de bario dopado con hafnio y/o con al menos un elemento lantánido, mediante lo cual se obtiene una dispersión en la que el polvo constituye la fase de la dispersión, mientras que la solución sol-gel constituye el medio continuo de la dispersión.

Se especifica que, por "solución sol-gel compuesta" se entiende también una dispersión que comprende un polvo de titanato de bario dopado con hafnio y/o con al menos un elemento lantánido y una solución sol-gel precursora del titanato de bario dopado con hafnio y/o con al menos un elemento lantánido.

Ventajosamente, la cerámica óxido que constituye el polvo puede tener una composición idéntica a la de la cerámica óxido que resultará del tratamiento térmico de la solución sol-gel en la que se pone en dispersión el polvo.

El polvo de acuerdo con la invención es un polvo que puede estar disponible en el mercado o también que puede prepararse previamente y, ventajosamente, por vía sol-gel a partir de una solución sol-gel idéntica a la solución sol-gel en la que se pone en dispersión el polvo, preparando ventajosamente este polvo de acuerdo con un procedimiento conforme con la invención y tal como el definido anteriormente.

Los polvos empleados en el contexto de la presente invención presentan ventajosamente un diámetro medio de partícula que varía de 10 nm a 10 µm.

Antes de la incorporación en la solución sol-gel mencionada previamente, las partículas se pueden someter a una etapa de molienda, por ejemplo mediante desgaste, a fin de obtener partículas más finas.

De acuerdo con la invención, el polvo se puede incorporar en la solución sol-gel con un contenido que puede variar hasta un 80 % en masa del peso total de la dispersión, preferentemente un contenido que varía de un 10 a un 60 % en masa, o también de un 5 a un 60 % en masa.

Esta solución sol-gel compuesta se puede usar ventajosamente para la realización de un material de titanato de bario dopado con hafnio y/o con al menos un elemento lantánido, pudiendo ser este material un recubrimiento grueso sobre un sustrato, y este material puede ser preparado mediante un procedimiento de preparación que comprende las etapas sucesivas:

a) preparar una solución sol-gel compuesta mediante un procedimiento tal como el definido anteriormente;
b) depositar por vía líquida sobre un sustrato una capa de una solución sol-gel compuesta tal como la definida anteriormente;
c) repetir b) una o varias veces, a fin de obtener un apilamiento de al menos dos capas;
d) tratar térmicamente dichas capas a fin de transformarlas en la cerámica o cerámicas correspondientes;
e) impregnar el apilamiento obtenido en c) con una solución sol-gel idéntica o diferente a la usada en la etapa a) aunque precursora de una cerámica de titanato de bario dopado con hafnio y/o con al menos un elemento lantánido;
f) opcionalmente repetir la etapa e) una o varias veces;
g) tratar térmicamente dicho apilamiento a fin de transformar la solución sol-gel que impregna el apilamiento en la cerámica correspondiente.

El procedimiento de la invención permite superar un cierto número de inconvenientes de los procedimientos de la técnica anterior. Específicamente, la etapa de impregnación con una solución sol-gel de la totalidad del apilamiento, y no capa por capa, contribuye a simplificar considerablemente los procedimientos de la técnica anterior.

De acuerdo con la invención, el procedimiento comprende, en una primera fase, una etapa de deposición sobre un sustrato de una capa de una solución sol-gel compuesta tal como la definida anteriormente, pudiendo ser las técnicas de deposición usadas las siguientes: recubrimiento por inmersión (conocido en la terminología inglesa como "dip-coating"), recubrimiento centrífugo (conocido en la terminología inglesa como "spin-coating"), recubrimiento laminar (conocido en la terminología inglesa como "laminar-flow-coating" o "meniscus coating"), proyección neumática (conocida en la terminología inglesa como "spray-coating"), recubrimiento con cuchilla (conocido en la terminología inglesa como "doctor blade coating"), deposición mediante chorro de tinta, con preferencia, sin embargo, por la técnica de recubrimiento por inmersión.

En efecto, la técnica de recubrimiento por inmersión permite obtener excelentes resultados y permite, en particular, efectuar deposiciones sobre sustratos de forma compleja.

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

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

En particular, se puede seleccionar entre los sustratos de acero inoxidable; de acero que comprende níquel; de silicio opcionalmente metalizado; de aluminio; de cerámica, tal como una zirconia (por ejemplo una zirconia dopada con itrio u óxido de itrio), un titanato de bario dopado con hafnio (denominado también con la abreviatura BHT); de titanio; de carbono; de vidrio o de polímero.

Concretamente, cuando los sustratos son a base en metales, tales como los sustratos de acero, de aluminio o de titanio, puede ser ventajoso depositar sobre la cara del sustrato (que sirve de soporte a la deposición de la capa de dispersión), una capa densa de un óxido seleccionado, por ejemplo, entre SiO_2, Ta_2O_5, ZrO_2, Al_2O_3, TiO_2, PZT, BST y combinaciones de los mismos.

Esta capa asegurará la función de una capa barrera e impedirá así la difusión de átomos que pertenecen al sustrato, durante el tratamiento térmico hacia el apilamiento de capas. Esta capa que sirve de barrera se puede obtener mediante deposición sobre el sustrato de una solución sol-gel precursora de la cerámica o cerámicas óxido que constituyen esta capa, pudiendo realizar la deposición de tal solución sol-gel de acuerdo con una de las técnicas de deposición por vía líquida mencionadas anteriormente.

La dispersión preparada se deposita después en forma de capa por vía líquida (tal como se explica previamente) sobre un sustrato tal como el definido anteriormente.

La selección de la velocidad de deposición se efectúa en función del espesor de la capa deseada. Generalmente, el espesor de cada capa depositada varía de 1 a 50 µm, por ejemplo de 1 a 25 µm.

En el caso de la técnica de recubrimiento por inmersión, el sustrato que se va a recubrir se sumerge en la dispersión preparada anteriormente y después se retira a una velocidad predeterminada. La velocidad de retirada se sitúa, generalmente, entre 1 cm/min y 30 cm/min. Las técnicas de deposición por vía líquida, como el recubrimiento centrífugo, el recubrimiento laminar o el recubrimiento por inmersión, presentan la ventaja de permitir un control preciso del espesor de las capas depositadas.

Esta etapa de deposición se repite una o varias veces a fin de obtener un apilamiento de al menos dos capas y puede ser, por ejemplo, de hasta 50 capas, preferentemente de 2 a 10 capas. El número de repeticiones de esta etapa lo fijará el experto en la técnica en función del espesor del apilamiento deseado, pudiendo ser el espesor del apilamiento superior a 1 µm y, más específicamente, pudiendo variar de 1 µm a 200 µm, preferentemente de 1 µm a 50 µm.

El procedimiento de la invención comprende también una etapa de ceramización mediante tratamiento térmico de dichas capas, es decir, una etapa de tratamiento térmico de la dispersión mencionada previamente, a fin de transformar la solución sol-gel en la cerámica correspondiente.

De acuerdo con una primera alternativa, el tratamiento térmico se puede llevar a cabo capa a capa. En este caso, el tratamiento térmico comprende en general sucesivamente:

- una operación de secado de la capa a una temperatura apropiada para obtener una gelificación de la misma;
- una operación de calcinación a una temperatura apropiada para obtener una eliminación de los productos orgánicos comprendidos en la capa;
- una operación de recocido a una temperatura apropiada para obtener una cristalización en cerámica óxido de la capa.

Este tratamiento térmico se repite para cada capa depositada, es decir, tantas veces como capas depositadas hay.

De acuerdo con la invención, se puede considerar igualmente la finalización de este tratamiento térmico mediante una operación de recocido del conjunto del apilamiento.

De acuerdo con una segunda alternativa, el tratamiento térmico se puede llevar a cabo de la manera siguiente:

- una operación de secado de cada capa depositada;
- una operación de calcinación de cada capa depositada;
- una operación de recocido de todas las n capas depositadas, variando n de 2 hasta el número total de capas depositadas.

Independientemente de la alternativa prevista, el secado se lleva a cabo generalmente a una temperatura inferior a 100 °C. Este secado permite un agrupamiento de los precursores comprendidos en la solución sol-gel y una condensación de estos para formar un gel. Durante esta condensación se liberan productos orgánicos tales como alcoholes, carbonatos. La operación de calcinación, destinada a la eliminación de los productos orgánicos resultantes de la condensación de los precursores moleculares, se efectúa generalmente a temperaturas superiores a 350 °C, por ejemplo, a una temperatura de 360 a 400 °C a fin de eliminar los productos orgánicos con generación de carbonatos, dado el caso.

Por último, la operación de recocido se efectúa generalmente a una temperatura superior, de al menos 750 °C, preferentemente de al menos 800 °C, preferentemente incluso de al menos 900 °C, a fin de cristalizar las capas.

Una vez efectuado el apilamiento, el procedimiento de acuerdo con la invención prevé una etapa de impregnación del apilamiento completo con una solución sol-gel precursora de una cerámica del tipo titanato de bario dopado con hafnio y/o con al menos un elemento lantánido (estando esta solución desprovista de polvo), idéntica o diferente a la usada en la primera etapa, repitiendo esta etapa de impregnación una o varias veces. Esta solución precursora es de la misma o de distinta naturaleza que la usada como medio continuo de la dispersión en la etapa de deposición mencionada anteriormente. Preferentemente, la solución sol-gel de impregnación se obtiene mediante el procedimiento de la invención mencionado anteriormente, permitiendo tal solución sol-gel en particular obstruir los poros presentes en la superficie del apilamiento (sin infiltrarse totalmente el mismo) y también impermeabilizar la superficie del apilamiento. De este modo, el apilamiento resultante se puede usar para aplicaciones piezoeléctricas.

Esta etapa de impregnación se puede repetir una o varias veces, por ejemplo, hasta 10 veces. Por ejemplo, el experto en la técnica determinará el número de etapas de impregnación que se van a llevar a cabo a fin de obtener un estado de superficie lo menos rugoso posible. Por ejemplo, podrá fijar el número de etapas de impregnación a fin de obtener, al final de estas impregnaciones, una rugosidad del estado de superficie del apilamiento dividida, por ejemplo, por 2 con respecto al apilamiento no impregnado, efectuando la medición de la rugosidad por medio de un perfilómetro. Estas etapas de impregnación se efectúan por vía líquida, de acuerdo con las técnicas mencionadas anteriormente, siendo preferente la técnica de recubrimiento por inmersión.

El apilamiento así impregnado se trata después térmicamente, a fin de transformar la solución sol-gel precursora que impregna el apilamiento en la cerámica óxido correspondiente.

De acuerdo con una primera alternativa, el tratamiento térmico se puede producir al final de cada etapa de impregnación. En ese caso, comprende por lo general una operación de secado, normalmente a una temperatura inferior a 100 °C, seguida generalmente de una operación de calcinación destinada a eliminar los productos orgánicos y, opcionalmente, los carbonatos resultantes de la transformación de la solución sol-gel en gel, realizando por lo general esta operación a una temperatura superior a 300 °C y/o, por último, una operación de recocido destinada a cristalizar la cerámica óxido, llevando a cabo generalmente esta operación a una temperatura superior a 600 °C.

De acuerdo con una segunda alternativa, el tratamiento térmico puede comprender sucesivamente:

- una operación de secado para cada impregnación;
- una operación de calcinación para cada impregnación;
- una operación de recocido para todas las m impregnaciones, variando m de 2 hasta el número total de impregnaciones.

El apilamiento resultante de este procedimiento da como resultado un recubrimiento grueso (particularmente con un espesor superior a 1 µm) que presenta propiedades piezoeléctricas, el cual se puede usar para la elaboración de transductores de alta frecuencia para la formación de imágenes médicas.

En una variante, la solución sol-gel compuesta obtenida mediante el procedimiento de la invención se puede emplear directamente para conformarla, mediante chorro de tinta o mediante mecanizado, por ejemplo, en forma de matrices multielementos que se integrarán, como transductores, en sondas de ultrasonidos de alta resolución para la formación de imágenes médicas (tal como la ecografía).

La invención se describirá ahora a la luz de los ejemplos expuestos a continuación, ejemplos que se proporcionan únicamente como una ilustración de la invención y que no constituyen en ningún caso una limitación.

Exposición detallada de modos de realización particulares

EJEMPLO 1

Este ejemplo ilustra la preparación de pastillas de titanato de bario dopado con hafnio y, más específicamente, que responden a la fórmula $BaHf_{0,05}Ti_{0,95}O_3$, comprendiendo esta preparación las etapas siguientes:

- una etapa de preparación de una solución sol-gel precursora del titanato de bario con la fórmula indicada anteriormente (etapa a)
- una etapa de preparación de un polvo a partir de la solución sol-gel obtenida en la etapa a (etapa b);
- una etapa de preparación de las pastillas a partir del polvo obtenido en la etapa b (etapa c).

a) Preparación de una solución sol-gel precursora del titanato de bario de fórmula $BaHf_{0,05}Ti_{0,95}O_3$

Esta etapa ilustra la preparación de una solución sol-gel precursora del titanato de bario de fórmula $BaHf_{0,05}Ti_{0,95}O_3$ a partir de los precursores alcóxido siguientes: el isopropóxido de titanio simbolizado por $Ti(OiPr)_4$, el isopropóxido de hafnio simbolizado por $Hf(OiPr)_4$ y el acetato de bario simbolizado por $Ba(OAc)_2$.

A un primer matraz se añaden respectivamente isopropóxido de titanio (6,67 g; 0,0234 mol), isopropóxido de hafnio (0,9 g; 0,00217 mol), isopropanol (5 g; 0,083 mol). Se agita el conjunto durante una hora para dispersar bien el isopropóxido de hafnio en solución.

En paralelo, a un segundo matraz sobre el que se ha dispuesto un montaje de destilación, se añade acetato de bario (6,48 g; 0,0255 mol)) en etilenglicol (14,68 g; 0,236 mol) con agitación, a fin de evitar la formación de un bloque insoluble. A la mezcla resultante, se añade el contenido del primer matraz al final de la operación de agitación mencionada anteriormente. El conjunto se destila después hasta que la temperatura del medio de reacción alcanza los 160 °C. Al final de la destilación la solución es opaca. Se comprueba, mediante análisis de infrarrojos, la eliminación del 90 % en masa del isopropanol y la formación de ésteres.

Cuando la temperatura vuelve a los 100 °C, se añade al destilado ácido acético (14 g; 0,23 mol) lentamente hasta la disolución total de los precursores no disueltos y la obtención de una solución amarilla transparente.

A la solución sol-gel se añade una gran cantidad de agua con agitación para formar un gel. El gel se seca seguidamente en una estufa.

El polvo recuperado en la estufa se muele y se calcina después a 400 °C para eliminar los compuestos orgánicos residuales, fuentes de carbonatación.

El polvo obtenido de nuevo se muele y se recuece esta vez a 900 °C para obtener un polvo de titanato de bario dopado con hafnio cristalizado según el sistema cristalino de la perovskita.

El polvo se somete a continuación a una operación de desgaste en un tambor de desgaste en el que se disponen 75 g de polvo, 150 g de etanol y 1600 g de bolitas de zirconia, y la mezcla resultante se deja en agitación durante 20 minutos a 1500 r.p.m. Al final de esta operación se recupera un polvo más fino, que se puede emplear para pastillas, que presentarán una densidad mayor después de la sinterización, con respecto a las pastillas elaboradas con polvos no desgastados.

La elaboración de las pastillas se efectúa por medio de una prensa uniaxial. Para este fin, se añade un aglutinante (más específicamente alcohol polivinílico) al polvo y la mezcla resultante se coloca en un molde de 16 mm y se prensa a 20 MPa. Las pastillas así formadas se sinterizan después a 1500 °C durante 5 horas.

La caracterización de estas pastillas se efectúa mediante medición de la impedancia, después de haber polarizado las pastillas en un baño de aceite sometido a un campo eléctrico (150 °C; 2 kV/mm).

Las propiedades piezoeléctricas obtenidas son particularmente interesantes, específicamente con un valor de k_t (correspondiente a la constante de acoplamiento en modo espesor, que corresponde aproximadamente a la relación entre la energía mecánica aportada y la energía mecánica recibida) de 0,47 y una constante dieléctrica de 840 (a 1,8 MHz).

EJEMPLO 2

Este ejemplo ilustra la preparación de pastillas de titanato de bario dopado con hafnio y, más específicamente, que responden a la fórmula $BaHf_{0,1}Ti_{0,9}O_3$, preparación que se efectúa de acuerdo con modalidades similares a las del ejemplo 1, aunque no en cuanto a las cantidades de los reactivos, que son las siguientes:

- Acetato de bario: 6,48 g;
- Isopropóxido de titanio: 6,49 g;
- Isopropóxido de hafnio: 1,2 g;
- Etilenglicol: 14,68 g;
- Isopropanol: 5 g; y
- Ácido acético: 14 g.

Además, las pastillas se sinterizan a una temperatura de 1350 °C a partir de polvos que no han sido sometidos a un tratamiento de desgaste.

Estas pastillas presentan una constante dieléctrica de 1230.

EJEMPLO 3

Este ejemplo ilustra la preparación de una solución sol-gel precursora del titanato de bario dopado con hafnio de fórmula $BaHf_{0,075}Ti_{0,925}O_3$, preparación que se efectúa de acuerdo con modalidades similares a las del ejemplo 1, aunque no en cuanto a las cantidades de los reactivos, que son las siguientes:

- Acetato de bario: 6,48 g;
- Isopropóxido de titanio: 6,67 g;
- Isopropóxido de hafnio: 0,90 g;
- Etilenglicol: 14,68 g;
- Isopropanol: 5 g; y
- Ácido acético: 14 g.

EJEMPLO 4

Este ejemplo ilustra la preparación de un material en forma de una capa fina a partir de soluciones sol-gel, preparadas de acuerdo con los ejemplos 1, 2 y 3, que se han dejado envejecer todas durante 45 días y que presentan cada una de ellas una concentración de 0,9 M.

Antes de proceder a la deposición, la solución sol-gel correspondiente se diluye con etilenglicol (40 ml) para adaptar particularmente la mojabilidad y la viscosidad de la solución al sustrato y a las condiciones de deposición, siendo el sustrato en el contexto de este ejemplo, un trozo de oblea de silicio platinado (Si 500 µm/SiO_2 2,5 µm/Ti 15 nm/Pt 150 nm) y siendo la técnica de deposición utilizada en este ejemplo el recubrimiento centrífugo.

La solución sol-gel así diluida se deposita después mediante recubrimiento centrífugo durante 3 minutos a 3000 r.p.m y luego se seca sobre una placa calefactora, inicialmente 5 minutos a 50 °C, después 10 minutos a 360 °C. Se apilan varias capas (un total de 3) según el mismo tratamiento y después el apilamiento resultante se trata térmicamente a 600 °C sobre una placa calefactora, seguido de un recocido en horno (denominado recocido RTA por "Rapid Thermal Annealing") 1 minuto a 750 °C. El recubrimiento así obtenido no presenta grupos carbonato cuando se somete a un análisis de infrarrojos, lo que demuestra una gran densidad del recubrimiento así obtenido.

El recubrimiento así obtenido presenta también una permitividad elevada a 1 kHz de 200 para una película derivada de la solución sol-gel del ejemplo 1 (e = 180 nm), de 231 para una película derivada de la solución sol-gel del ejemplo 3 (e = 500 nm), de 215 para una película derivada de la solución sol-gel del ejemplo 2 (e = 400 nm), respectivamente, lo que puede ser particularmente interesante para la microeléctronica.

EJEMPLO 5

La solución del ejemplo 1 se envejece durante 45 días y después se diluye con etilenglicol para obtener una solución de concentración 0,4 M. Para ello, se añaden 12 ml de etilenglicol a 10 ml de la solución así envejecida. A continuación se mezclan 50 gramos de esta solución y 5,5 gramos de polvo de titanato de bario dopado con hafnio preparado de acuerdo con el protocolo el ejemplo 1. La solución compuesta se deja en agitación durante 40 días. Seguidamente se efectúa la deposición del apilamiento mediante recubrimiento por inmersión a una velocidad de 5 cm/min (5 capas). Se lleva a cabo un tratamiento térmico a 600 °C (5 minutos) sobre una placa calefactora para cada capa. A continuación se procede a un recocido final a 900 °C (2 minutos), en horno RTA, sobre el apilamiento completo.

Las películas se impregnan después con un sol no cargado, con una concentración de 0,5 M. Se efectúa un tratamiento térmico a 600 °C, 1 hora, sobre una placa calefactora, durante 1 hora, para cada capa de impregnación. Seguidamente, se lleva a cabo un recocido final, en horno RTA, a 900 °C durante 2 minutos.

Se depositan electrodos de aluminio sobre la capa compuesta, con un grosor de 45 µm, y se caracteriza esta electromecánicamente. El coeficiente de acoplamiento medido es de 0,45, es decir, próximo al del material volúmico.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de preparación de una solución sol-gel, que se puede usar para la preparación de una cerámica de titanato de bario dopado con hafnio y/o con al menos un elemento lantánido, que comprende las etapas siguientes:

a) una etapa de puesta en contacto de una primera mezcla, que comprende un carboxilato de bario y un disolvente diol con una segunda mezcla, que comprende un alcóxido de titanio y un alcóxido de hafnio y/o un alcóxido de un elemento lantánido en un disolvente monoalcohólico;
b) una etapa de destilación de la mezcla resultante de la etapa a), a fin de eliminar al menos una parte del disolvente monoalcohólico;
c) una etapa de adición, en caliente, de ácido acético a la mezcla destilada de la etapa b).

2. Procedimiento de preparación de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la cerámica de titanato de bario está dopada únicamente con hafnio, caso, en donde la segunda mezcla comprende un alcóxido de titanio y un alcóxido de hafnio.

3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el carboxilato de bario está representado por la fórmula (II) siguiente:

$$(RCOO)_2Ba \qquad (II),$$

en la que R representa un grupo alquilo que comprende de 1 a 3 átomos de carbono.

4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el disolvente diol es un alquilenglicol, que tiene un número de átomos de carbono que varía de 2 a 3.

5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el alcóxido de hafnio y/o el alcóxido del elemento lantánido y el alcóxido de titanio, presentes en la segunda mezcla, responden, respectivamente, a las fórmulas (II) y (III) siguientes:

$$X(OR)_4 \quad Ti(OR)_4$$
$$(II) \qquad (III)$$
,

en las que:

- X representa el elemento hafnio o el elemento lantánido;
- R representa un grupo alquilo lineal o ramificado y, más específicamente, un grupo alquilo ramificado, que comprende al menos 3 átomos de carbono.

6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el alcóxido de hafnio y el alcóxido de titanio son, respectivamente, isopropóxido de hafnio e isopropóxido de titanio.

7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el disolvente monoalcohólico es un disolvente monoalcohólico alifático, que comprende de 1 a 6 átomos de carbono.

8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el disolvente monoalcohólico comprende un número de átomos de carbono idéntico al de cada ligando alcoxi (RO) de los alcóxidos de fórmulas (II) y (III), definidos en la reivindicación 6.

9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el titanato de bario dopado con hafnio responde a la fórmula (IV) siguiente:

$$BaHf_xTi_{1-x}O_3$$

(IV),

en la que $0,05 < x \leq 0,2$.

10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende a la salida de la etapa c), sucesivamente, las etapas siguientes:

d) una etapa de agitación de la solución sol-gel obtenida en la etapa c); y
e) una etapa de dilución a un nivel predeterminado de la solución sol-gel obtenida en la etapa d) con un disolvente diol idéntico al de la etapa a).

11. Procedimiento de fabricación de un material de titanato de bario dopado con hafnio y/o con al menos un elemento lantánido, comprendiendo dicho procedimiento:

f) una etapa de realización del procedimiento, tal como se define de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10;
g) al menos una etapa de deposición de una capa de una solución sol-gel, obtenida en la etapa f) sobre un sustrato;
h) una etapa de tratamiento térmico de dicha capa a fin de transformarla en titanato de bario dopado con hafnio y/o con al menos un elemento lantánido.

12. Procedimiento de fabricación de un polvo de titanato de bario dopado con hafnio y/o con al menos un elemento lantánido, que comprende, sucesivamente, las etapas siguientes:

- una etapa de realización del procedimiento tal como se define de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10;
- una etapa de gelificación de una solución sol-gel obtenida en la etapa anterior;
- una etapa de tratamiento térmico del gel obtenido para obtener dicho polvo.

13. Procedimiento de fabricación de un objeto compactado de titanato de bario dopado con hafnio, que comprende, sucesivamente, las etapas siguientes:

- una etapa de realización del procedimiento de preparación de un polvo tal como se define de acuerdo con la reivindicación 12;
- una etapa de compactación del polvo en un molde, que presenta una forma correspondiente a la del objeto compactado que se desea obtener; y
- una etapa de sinterización del objeto obtenido anteriormente con el fin de consolidarlo.

14. Procedimiento de preparación de una solución sol-gel, denominada compuesta, que comprende las etapas siguientes:

- una etapa de realización del procedimiento de preparación de una solución sol-gel, tal como se define de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10;
- una etapa de adición a dicha solución sol-gel de un polvo de titanato de bario dopado con hafnio y/o con al menos un elemento lantánido, mediante lo cual se obtiene la solución sol-gel compuesta, que consiste en una dispersión, en donde el polvo constituye la fase de la dispersión, mientras que la solución sol-gel constituye el medio continuo de la dispersión.

15. Procedimiento de preparación de un material de titanato de bario dopado con hafnio y/o con al menos un elemento lantánido, que comprende, sucesivamente, las etapas siguientes:

a) preparar una solución sol-gel compuesta, mediante un procedimiento tal como se define de acuerdo con la reivindicación 14;
b) depositar por vía líquida sobre un sustrato una capa de una solución sol-gel, compuesta del mismo modo que la definida anteriormente;
c) repetir b) una o varias veces, a fin de obtener un apilamiento de al menos dos capas;
d) tratar térmicamente dichas capas a fin de transformarlas en la cerámica o en las cerámicas correspondientes;
e) impregnar el apilamiento obtenido en c) con una solución sol-gel idéntica o diferente a la usada en la etapa a), aunque precursora de una cerámica de titanato de bario dopado con bario y/o con al menos un elemento lantánido;
f) eventualmente, repetir la etapa e) una o varias veces;
g) tratar térmicamente dicho apilamiento a fin de transformar la solución sol-gel, que impregna el apilamiento en la cerámica correspondiente.