

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 791 482**

51 Int. Cl.:

C04B 35/01 (2006.01)

C25B 11/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.05.2007 E 17203129 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2020 EP 3360855**

54 Título: **Procedimiento de preparación de cerámicas, cerámicas así obtenidas y sus usos concretamente como diana para pulverización catódica**

30 Prioridad:

18.05.2006 CA 2547091

24.07.2006 CA 2553146

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

04.11.2020

73 Titular/es:

**HYDRO-QUEBEC (50.0%)
75, Boulevard René-Lévesque Ouest
Montréal, Québec H2Z 1A4, CA y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**CAMPET, GUY;
SAADEDIN, IYAD y
ZAGHIB, KARIM**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 791 482 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de preparación de cerámicas, cerámicas así obtenidas y sus usos concretamente como diana para pulverización catódica

Campo de la invención

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

La invención también se encuentra en las cerámicas y los elementos diana obtenidos mediante la puesta en práctica de los procedimientos de la invención. Estas cerámicas y elementos diana están caracterizados por propiedades mecánicas notables, concretamente por una fuerte densidad aparente próxima a la densidad teórica.

- 10 Además, la presente invención se refiere a los usos de estas cerámicas y elementos de diana, concretamente a la puesta en práctica de los procedimientos que permiten la realización de películas de capa delgada mediante pulverización catódica a partir de las dianas, y de electrodos para dispositivos electroquímicos (microgeneradores, dispositivos electrocromos, sensores de gas, etc.).

- 15 Las películas y los electrodos así obtenidos, concretamente los obtenidos en capas delgadas que presentan propiedades particularmente interesantes, también constituyen un aspecto de la presente invención.

Estado de la técnica

- 20 A lo largo de los últimos años, el revestimiento de diversos materiales, mediante capas delgadas con propiedades particulares, ha sido objeto de un desarrollo considerable. A modo de ejemplo de uso de esta tecnología, se menciona tradicionalmente la deposición de materiales ultraduros sobre piezas mecánicas, de electrodos transparentes y con conductividad de tipo metálico para dispositivos optoelectrónicos, de electrodos para dispositivos electrocromos, de electrodos para microbaterías, la deposición de capas anticorrosivas sobre los metales y de capas antirreflectantes sobre los vidrios de óptica.

Los numerosos métodos que pueden usarse para la realización de tales capas difieren sustancialmente en función de la identidad química del o de los compuestos generadores de la capa de revestimiento.

- 25 Los métodos de deposición química en fase de vapor, asistida o no por plasma, son adecuados en el contexto de compuestos generadores de tipos gaseoso.

En el caso de los compuestos generadores líquidos o susceptibles de ponerse en disolución, se usa generalmente el método que consiste en depositar una capa de un metal, o métodos del tipo de deposición con centrifugación o de deposición mediante pulverización de una niebla caliente.

- 30 Cuando la fuente generadora del revestimiento es un material de tipo sólido, se usa ventajosamente una pulverización catódica de tipo RF o CC tal como se describe concretamente en "<http://pagesperso.laposte.net/librebel/download3/pulve.pdf>" y en Study of Indium Tin Oxide (ITO) for Novel Optoelectronic Devices de Shabbir A. Bashar B. Eng. Submitted in accordance with the requirement for the Degree of Doctor of Philosophy KING'S COLLEGE LONDON, University of London, Department of Electronic Engineering
35 1998.

- 40 El material sólido generador del revestimiento, habitualmente denominado "material diana" o "diana", puede estar constituido por un metal, por una aleación metálica o por un compuesto químico inorgánico con un punto de fusión particularmente alto. En este contexto, se bombardea una cerámica constituida por un óxido refractario con ayuda de una fuente de iones que tiene una energía suficiente para arrancar partículas del material diana. Las partículas así arrancadas se depositan (mediante transferencia de materia) sobre el objeto que va a revestirse.

- 45 La distancia entre el emisor de partículas, es decir la diana, y el receptor, es decir el sustrato sobre el que se depositan las partículas que tienen la energía cinética requerida para dar la película, varía generalmente entre aproximadamente 4 y 15 cm. Con la condición de que la superficie del material diana que va a depositarse sobre el objeto tenga un tamaño suficiente, se obtiene entonces una homogeneidad y una velocidad de crecimiento adecuada para la deposición formada a partir de las partículas arrancadas del material diana.

- 50 La fabricación de dianas de gran superficie a partir de metales o de aleaciones metálicas es relativamente fácil de realizar pasando por la etapa intermedia de preparación de una cerámica. En el caso de preparación de tales dianas a partir de compuestos químicos inorgánicos de alto punto de fusión, la operación resulta delicada debido a las dificultades que existen para realizar previamente una cerámica que tenga las características requeridas. Para cada nuevo material inorgánico usado con el objetivo de producir una cerámica, es necesario poner a punto los parámetros del procedimiento. Se trata de una operación que puede resultar aleatoria, larga y compleja, y que da como resultado altos costes de explotación, en particular cuando se usa una técnica que implica altas presiones. Tales métodos son demasiado delicados como para ponerse en producción por un simple operario, resultando indispensable la implicación de un especialista.

De manera tradicional, se emplean principalmente dos técnicas de sinterización para la fabricación de cerámicas (dianas) destinadas a usarse en el contexto de una pulverización catódica.

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

- 5 - (i) etapa de compactación: se compacta previamente el polvo del material inorgánico a temperatura ambiente en un molde apropiado, que soporta altas presiones, del orden 1 tonelada/cm². Pueden añadirse aditivos, tales como alcanfor, para facilitar la compactación y, debido a ello, el desmoldeo del polvo así compactado antes de su sinterización a temperatura; y
- 10 - (ii) etapa de sinterización: no obstante, para elementos compactados de gran superficie (≥ 100 cm²), se encuentran ahora dificultades técnicas (además del "volumen ocupado" del molde que también es costoso) para retirar el elemento compactado del molde sin deteriorarlo y llevarlo sin dañarlo al horno para sinterizarse en el mismo para dar la cerámica final.

Este procedimiento que comprende por tanto dos etapas (i) y (ii) resulta delicado de poner en práctica, particularmente a nivel de la segunda etapa y para las dianas de gran superficie.

- 15 Por estos motivos, los industriales recurren generalmente a un segundo procedimiento, habitualmente denominado de prensado en caliente (HP = "hot pressing"). Se trata de una compactación en caliente del polvo del material inorgánico en un molde apropiado, químicamente inerte y que soporta altas presiones y temperaturas.

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

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

- 25 La pulverización catódica es un fenómeno de expulsión de las partículas a partir de la superficie de un material, cuando éste se bombardea mediante un flujo de partículas energéticas. El esquema tradicional de pulverización catódica por diodo se presenta en la figura 3.

30 Las partículas, generalmente iones de argón Ar⁺ del plasma, se aceleran en el campo eléctrico de la diana, llevada a una tensión negativa con respecto a la del plasma. Las partículas pulverizadas son en general neutras. Se difunden en todo el recinto. Un determinado número de las mismas se recogen sobre un soporte denominado sustrato, colocado frente a la diana, y sobre el cual forman una capa delgada. El plasma, también denominado descarga luminiscente, es la base de la pulverización catódica.

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

40 El procedimiento descrito en esta publicación se refiere a un método de preparación de las cerámicas que comprende un primer prensado realizado a temperatura ambiente, a una presión muy alta de 7-8 MPa por cm². Este método permite obtener cerámicas que tienen densidades próximas a la densidad teórica, pero presenta el inconveniente de ser complejo (al menos dos etapas de prensado) y de necesitar un aporte energético muy importante.

45 La publicación de I. Saadeddin *et al.*, titulada Simultaneous doping of Zn and Sb in SnO₂ ceramics: enhancement of electrical conductivity, en Solid State Sciences 8 (2006) 7-13 publicada el 21 de octubre de 2005, describe cerámicas a base de SnO₂ dopadas con Sb y/o Zn y preparadas mediante reacción en estado sólido, a 1300°C. Se estudió el efecto de los dopantes sobre las propiedades electrónicas y sobre la sinterización. Mientras que cerámicas de SnO₂ no dopadas presentan conductividades eléctricas muy bajas y densidades más bajas, las cerámicas dopadas con Sb muestran conductividades eléctricas más altas, casi sin ninguna densificación y con una pérdida significativa de antimonio. Por el contrario, se obtienen una fuerte densificación y una baja conductividad para las cerámicas dopadas con Zn. Por este motivo, los autores estudiaron las cerámicas SnO₂ dopadas conjuntamente con Sb y Zn (SnO₂:Sb:Zn) para combinar las ventajas de los dos dopantes. El análisis mediante espectroscopía de fotoelectrones X confirmó que Sb⁵⁺ se sustituye principalmente en los sitios de Sn⁴⁺ para las cerámicas dopadas con Sb, de

acuerdo con las medidas de Hall. En el caso de muestras de SnO₂ dopadas conjuntamente con Sb y Zn, se observan una conductividad eléctrica y una densidad altas. Además, la presencia de Zn evita la evaporación de Sb durante la sinterización.

5 El procedimiento descrito en esta publicación implica necesariamente una etapa de prensado con presiones del orden de 185 MPa y los poros de las cerámicas descritas en esta publicación tienen un tamaño relativamente bajo. El interés de este procedimiento es limitado debido a su complejidad y a costes importantes de explotación que están asociados con el mismo.

10 La publicación titulada Effect of ZnO addition in In₂O₃ ceramics: defect chemistry and sintering behaviour de Dong-Hyuk Park *et al.*, en Solid State Ionic 172 (2004) 431-434, describe el estudio de las características de la disolución de Zn²⁺ en In₂O₃ en función del contenido en Zn y de la atmósfera de sinterización. El límite de solubilidad de Zn en In₂O₃ es próximo al 1% en átomos cuando se sinteriza IZO (óxido de indio y cinc) en una atmósfera de oxígeno. La sinterización en nitrógeno disminuye el límite de solubilidad por debajo del 1% en átomos. Basándose en un análisis microestructural y en características eléctricas, se encontró que Zn forma una disolución sólida de sustitución con In₂O₃ hasta el 0,5% en átomos y después se transforma en disolución intersticial sólida por debajo del 0,5% cuando se sinterizan muestras en oxígeno. Por el contrario, Zn forma una disolución sólida intersticial cuando se sinterizan las muestras en nitrógeno. En este documento se comenta la química por defecto basándose en la estructura inestable de In₂O₃.

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

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

30 El procedimiento descrito en esta publicación se caracteriza por el hecho de que los adyuvantes usados están presentes a una cantidad de al menos el 20%, y no se usan para crear vacantes aniónicas en el material de base mediante sustitución. En este documento se precisa que el adyuvante puede ser un fundente tal como LiF, LiCl; debe ser preferiblemente un carbonato de litio, de sodio o de potasio. En el caso de los carbonatos, la densificación interviene a lo largo del desprendimiento de CO₂ durante el calentamiento. Por otro lado, con estos adyuvantes, las cerámicas obtenidas presentan densidades bajas, del orden del 50% de la densidad teórica.

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

40 In₂O₃ dopado con estaño (Sn) (conocido como ITO) es un OCT (óxido conductor transparente) bien conocido, que manifiesta más de 50 años de intensas investigaciones científicas y de aplicaciones técnicas. En una película delgada, ITO muestra una combinación notable de propiedades ópticas y de transporte eléctrico [1-11]: (i) resistividad eléctrica baja ($\sim 1-2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) y (ii) transparencia óptica alta (>80%) en la parte visible del espectro solar. No obstante, para alcanzar tales propiedades, las películas deben depositarse o recocerse tras la deposición a una temperatura igual a, o mayor de, $\sim 200^\circ\text{C}$. En la actualidad, se enfatiza la preparación de capas de OCT que tienen altas prestaciones electrónicas y ópticas a temperaturas de deposición bajas ($\leq 80^\circ\text{C}$), para ser compatibles con tecnologías emergentes asociadas a compuestos orgánicos, tales como OLED ("organic light-emitting diode" = diodo emisor de luz orgánico) flexibles, células solares fotovoltaicas a base de polímero, etc., para las cuales se usan los sustratos plásticos de bajo coste. Por este motivo, se han estudiado cada vez más las películas delgadas de óxido de indio-cinc (IZO) amorfas depositadas a baja temperatura [12-22]. Además de la alta transparencia óptica en el rango visible, estas películas de IZO amorfas mediante rayos X tienen resistividades normalmente bajas ($3-6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$), es decir, más bajas que las medidas para los homólogos de ITO amorfos ($7-10 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) [10, 18].

55 El diagrama de fases binario de In₂O₃-ZnO incluye una serie de compuestos de IZO homólogos que tienen la fórmula química Zn_kIn₂O_{3+k} ($k = 2-9, 11, 13, 15$); estos óxidos muestran estructuras que tienen capas hexagonales y no estructura cúbica de tipo bixbyíta ya que el contenido en Zn supera el límite de solubilidad en la estructura de tipo bixbyíta de In₂O₃ [15, 23, 24]. El límite de solubilidad de ZnO en In₂O₃ se encontró por D. H. Park *et al.* al 1-2% en moles [24]. No obstante, resultó que el límite de solubilidad de Zn²⁺ en la cerámica In₂O₃ aumenta hasta el 40% en moles cuando se sustituye conjuntamente In³⁺ por Zn²⁺ y Sn⁴⁺ [25]. Desgraciadamente, las cerámicas notificadas de In₂O₃ sustituidas conjuntamente por Zn²⁺-Sn⁴⁺ han resultado tener densidades aparentes bajas ($\leq 60\%$ de la densidad teórica) y resistividades más altas que sus homólogos de ITO [25-27].

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

El documento US 5071800 describe un polvo de óxido de indio o un polvo de óxido de indio / óxido de estaño, un cuerpo sinterizado, un procedimiento de preparación del mismo y su uso. El cuerpo sinterizado según el documento US5071800 se usa como diana de pulverización catódica para la formación de una película electroconductora transparente mediante el procedimiento de pulverización catódica.

10 Por tanto, existía una necesidad de un procedimiento de preparación de un elemento diana de tipo cerámica desprovisto de al menos uno de los inconvenientes de los procedimientos de la técnica anterior.

15 También existía una necesidad de la puesta a disposición de un procedimiento de este tipo, susceptible de ponerse en práctica por personas que no tengan competencias particulares en la técnica de la cerámica o de la sinterización, debiendo conducir este procedimiento ventajosamente a la obtención de dianas o de elementos de diana que permitan concretamente realizar fácilmente dianas de gran superficie.

También existía una necesidad de un procedimiento que permita la obtención facilitada de cerámicas densas, y ello ventajosamente en una sola etapa de calentamiento, sin tener que recurrir a la técnica costosa del prensado en caliente (segundo procedimiento) o al desmoldeo delicado de una diana compactada antes de su sinterización (primer procedimiento).

20 Sumario

La cerámica de la presente invención se obtiene mediante un procedimiento de preparación de una cerámica a partir de un material inorgánico de base que está en forma de un polvo que tiene un punto de fusión alto que es preferiblemente superior a 300°C . Este procedimiento no forma parte de la invención.

El procedimiento comprende al menos:

25 - una etapa de mezclar el polvo del material inorgánico de base, preferiblemente en forma pulverulenta, con un segundo componente inorgánico, también en forma de polvo, que desempeña el papel de dopante del material inorgánico de base, estando dicho dopante constituido por un único material inorgánico o por una mezcla de al menos dos materiales inorgánicos que tiene un efecto dopante sobre el material inorgánico de base; y

30 - una etapa de sinterización realizada a una temperatura alta que es preferiblemente superior a 800°C , y aún más preferiblemente a 1000°C ;

estando dicho procedimiento caracterizado porque las fuerzas ejercidas sobre los polvos, a lo largo de la preparación de la mezcla de dichos polvos, son inferiores o iguales a 5 kg/cm^2 , preferiblemente inferiores a 1 kg/m^2 .

Preferiblemente, dicho polvo tiene una granulometría caracterizada por un d_{50} comprendido entre 10 nanómetros y 50 micrómetros, aún más preferiblemente entre 20 nanómetros y 30 micrómetros.

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

Preferiblemente, la razón molar del dopante puede variar, con respecto a la del componente inorgánico de base, entre 0,001 y 0,4, y está situada preferiblemente entre 0,01 y 0,1.

Según otra variante preferible del procedimiento:

40 - en una primera etapa, se dispone una mezcla del material inorgánico de base, dopado con al menos un dopante, en un recipiente resistente a temperaturas superiores a 1100°C , preferiblemente superiores a 1300°C , en forma de polvo no compactado o muy poco compactado, preferiblemente bajo la acción de una presión inferior a 5 kg/cm^2 , aún más preferiblemente bajo la acción de una fuerza inferior a 1 kg/m^2 ; y

45 - en una segunda etapa de sinterización y/o de recocido, se lleva el recipiente preparado en la etapa anterior a una temperatura alta que es inferior a la temperatura de fusión del material constituyente del elemento diana (esta temperatura es preferiblemente superior a 800°C e inferior a 1700°C) y durante una duración que está preferiblemente comprendida entre 1 y 100 horas, aún más preferiblemente de aproximadamente 12 horas, a atmósfera ambiente y aún más preferiblemente bajo una atmósfera inerte que está ventajosamente constituida por argón.

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

La sinterización puede conducir ventajosamente a una cerámica suficientemente densa como para poder usarse como diana o elemento de diana para la pulverización catódica.

5 El material inorgánico de base puede elegirse preferiblemente del grupo constituido por los óxidos, los oxihalogenuros tales como un oxiclorigenuro y/u oxifluoruro y/u oxisulfuro, y las mezclas de al menos dos de estos últimos.

Los óxidos pueden elegirse ventajosamente del grupo constituido por TiO_2 , SnO_2 , In_2O_3 , $Li_4Ti_5O_{12}$, MoO_3 , WO_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Li_xNiO_2 , estando x comprendido entre 0, 1 y 2 y preferiblemente igual a 1, $Li_xCrO_{2,5}$ estando x comprendido entre 1 y 2, y preferiblemente igual a 1, $LiFeO_2$ y las mezclas de al menos dos de estos últimos.

10 Preferiblemente, para la realización del procedimiento, el dopante J es al menos un metal de los grupos I a VIII de la tabla periódica y que presenta un grado de oxidación m inferior al de uno de los elementos-cationes del material de base, a saber: $m < k$ para $E_{\alpha}^kO_{\beta}^{2-}$ y $m < q$ y/o $m < n$ para $M_x^qT_y^nO_z^{2-}$.

Las parejas (material inorgánico de base, dopante que crea las vacantes en el material inorgánico) pueden elegirse ventajosamente del grupo constituido por:

15 - W^{6+} como catión del material de base en asociación con al menos un catión dopante elegido del grupo constituido por Nb^{5+} , Ta^{5+} , V^{5+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , Mn^{4+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{3+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} y Mn^{3+} ;

- Mo^{6+} como catión del material de base en asociación con al menos un catión dopante elegido del grupo constituido por Nb^{5+} , Ta^{5+} , V^{5+} , Ti^{4+} , Sn^{4+} , Mn^{4+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{3+} , Co^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} y Mn^{3+} ;

- V^{5+} como catión del material de base en asociación con al menos un catión dopante elegido del grupo constituido por Ti^{4+} , Sn^{4+} , Mn^{4+} , Ni^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Co^{2+} ;

20 - Nb^{5+} como catión del material de base en asociación con al menos un catión dopante elegido del grupo constituido por Ti^{4+} , Sn^{4+} , Mn^{4+} , Ni^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Co^{2+} ;

- Ta^{5+} como catión del material de base en asociación con al menos un catión dopante elegido del grupo constituido por Ti^{4+} , Sn^{4+} , Mn^{4+} , Ni^{3+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} y Co^{2+} ;

25 - Mn^{3+} como catión del material de base en asociación con al menos un catión dopante elegido del grupo constituido por Zn^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} y Fe^{2+} ;

- Co^{3+} como catión del material de base en asociación con al menos un catión dopante elegido del grupo constituido por Zn^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} y Fe^{2+} ;

- In^{3+} como catión del material de base en asociación con al menos un catión dopante elegido del grupo constituido por Zn^{2+} , Mg^{2+} , Sn^{4+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} y Fe^{2+} ;

30 - al menos un catión del material de base elegido del grupo constituido por Co^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} y Mn^{2+} en asociación con el catión Li^+ ; y

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

35 El procedimiento es particularmente adecuado para la preparación de cerámicas que tienen una superficie superior a 4 cm^2 , y preferiblemente comprendida entre 5 y 1000 cm^2 .

De manera ventajosa, durante la puesta en práctica del procedimiento, el mezclado de los polvos, preferiblemente el mezclado de In_2O_3 , SnO_2 y ZnO , puede realizarse en presencia de un disolvente orgánico o acuoso o de una mezcla de al menos un disolvente orgánico y un disolvente acuoso.

40 El disolvente orgánico puede elegirse preferiblemente del grupo constituido por los alcoholes, las cetonas, los éteres y las mezclas de al menos dos de estos últimos.

El disolvente puede ser preferiblemente un éter elegido de éter, etanol, acetona y las mezclas de al menos dos de estos últimos.

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

45 Según otra realización ventajosa del procedimiento, la cantidad de disolvente orgánico usada para realizar el mezclado de polvos cerámicos puede estar comprendida entre 5 ml y 5 l (litros), preferiblemente entre 800 y 1200 ml, por kg de mezcla de polvo.

Aún más ventajosamente, pueden mezclarse 50 ml de etanol con 0,05 kg de una mezcla de In_2O_3 , SnO_2 y ZnO .

Según otra realización particularmente interesante del procedimiento, la resistividad de la cerámica obtenida en

dicho procedimiento puede ajustarse mediante regulación del contenido en al menos uno de los dopantes presentes en la mezcla de polvos usada como material inorgánico de base, siendo dichos dopantes tal como se definieron de manera aislada, o en asociación, en el aspecto más amplio de la invención. Por tanto, cerámicas obtenidas presentan resistividades bajas (respectivamente altas) para valores altos (respectivamente bajos), de al menos uno de los materiales inorgánicos de base dopantes elegido preferiblemente del grupo constituido por Zn^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} y Fe^{2+} , aún más preferiblemente Zn^{2+} . Preferiblemente, la resistividad mínima de la cerámica (que es de aproximadamente $1,7 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$ en el caso de las cerámicas que contienen Zn^{2+}) se obtiene para valores nominales mínimos del 10% en moles del contenido en al menos uno de los materiales inorgánicos de base dopantes tal como se definieron de manera aislada o en asociación, en el aspecto más amplio de la invención (preferiblemente el dopante se elige del grupo constituido por Zn^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} y Fe^{2+} , aún más preferiblemente Zn^{2+}).

Según otra variante de un interés particular del procedimiento, la movilidad de carga de la cerámica obtenida en dicho procedimiento puede ajustarse mediante regulación del contenido en dopantes presentes en la mezcla de polvos usada como material inorgánico de base, siendo dichos dopantes tal como se definieron de manera aislada o en asociación en el aspecto más amplio de la invención. Preferiblemente, el dopante se elige del grupo constituido por Zn^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} y Fe^{2+} , aún más preferiblemente Zn^{2+} , y la movilidad de carga aumenta cuando aumenta el contenido en dopantes presentes en la mezcla de polvos usada como material inorgánico de base (hasta el 10% en el caso de Zn^{2+}).

Según otra variante de un interés particular, la movilidad de carga obtenida en dicho procedimiento puede regularse mediante regulación de la percolación de grano (preferiblemente de Zn) en la mezcla de polvo usada como material inorgánico de base, obteniéndose altas movilidades de carga para valores altos de percolación de grano, obteniéndose bajas movilidades de carga para valores bajos de percolación de grano.

El procedimiento presenta concretamente las ventajas de permitir la obtención de cerámicas en forma de aglomerados, preferiblemente de forma cilíndrica. El procedimiento de la invención también presenta la ventaja de ser rápido, sencillo y poco costoso.

El objeto de la presente invención es una cerámica según la reivindicación 1.

Una subfamilia preferible de las cerámicas de la invención está constituida por las cerámicas que tienen una cristalinidad muy fuerte que, medida según el método de difracción X (usando un goniómetro vertical Philips PW1820 en una geometría de Bragg Brentano con una radiación de $CuK\alpha-\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$; también se determinó el tamaño de cristalitas mediante microscopio electrónico de barrido de tipo microscopio JEOL JSM-6700F), corresponde preferiblemente a un tamaño de cristalitas comprendido entre 100 y 200 nm y más preferiblemente a un tamaño de cristalitas de aproximadamente 156 nm.

Otra subfamilia preferible de las cerámicas de la invención está constituida por las cerámicas que presentan una estructura cristalina de tipo bixbyíta, también denominada estructura de óxido de tierras raras de tipo c.

Otra subfamilia preferible de la invención está constituida por las cerámicas que presentan al menos una propiedad eléctrica mejorada con respecto a cerámicas de tipo ITO.

Las cerámicas de la invención pueden presentar ventajosamente una conductividad que, medida según el método de cuatro puntas y en función de la temperatura que varía de 4,2 K a temperatura ambiente, está comprendida entre 200 y 10000, preferiblemente entre 300 y 5000 siemens por cm, y aún más preferiblemente de aproximadamente 580 siemens por cm.

Preferiblemente, las cerámicas de la invención presentan propiedades eléctricas mejoradas con respecto a la cerámica de tipo ITO.

Las cerámicas de la invención pueden presentar ventajosamente una movilidad de carga mejorada que, medida según el método del efecto Seebeck, está comprendida entre 0,01 y 300, y preferiblemente comprendida entre 0,1 y $50 \text{ cm}^2/\text{vol} \cdot \text{s}^{-1}$.

Las cerámicas de la invención caracterizadas por una movilidad de carga superior a $10,1 \text{ cm}^2/\text{vol} \cdot \text{s}^{-1}$ presentan un interés particular.

Las cerámicas de la invención obtenidas a partir de una mezcla que contiene el 82,23% en moles de material inorgánico de base de fórmula In_2O_3 y el 8,66% en moles de dopante SnO_2 y el 9,11% en moles de dopante ZnO , garantizando este último dopante (ZnO) la densificación, son particularmente interesantes y se caracterizan por:

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

- una densidad comprendida entre 6 y $7,1 \text{ g/cm}^3$, y preferiblemente de aproximadamente $6,57 \text{ g/cm}^3$;

- una superficie (total) comprendida entre 1 y 1000 cm²; y
- un porcentaje de irregularidades comprendido entre el 5 y el 20%, y preferiblemente inferior al 10%.

5 La conductividad de estas cerámicas puede ser ventajosamente superior al 70%, preferiblemente estar comprendida entre el 80% y el 100%, y más ventajosamente superior al 90% de la conductividad teórica. Estas cerámicas comprenden preferiblemente porcentajes molares de SnO₂ y ZnO comprendidos entre el 3% y el 15% con un porcentaje de ZnO superior o igual al de SnO₂. Preferiblemente, el porcentaje de ZnO es superior al de SnO₂.

10 Un segundo objeto de la presente invención está constituido por el uso de una cerámica obtenida mediante un procedimiento tal como se definió, o tal como se definió en el primer objeto de la presente invención, como diana para la pulverización catódica por RF o CC y técnicas de PLD ("*Pulse Laser Deposit*") y técnicas de PVD ("*Physical Vapor Deposition*").

La presente invención cubre indistintamente los usos en laboratorio y en producción industrial.

15 Un tercer objeto de la presente invención está constituido por un procedimiento de preparación de una película transparente y conductora metálica mediante pulverización de al menos una cerámica tal como se obtiene mediante la puesta en práctica de un procedimiento tal como se definió anteriormente o tal como se definió en el primer objeto de la invención.

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

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

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

La densidad de potencia de pulverización puede estar comprendida preferiblemente entre 0,1 y 15 vatios/cm², preferiblemente de aproximadamente 0,5 vatios/cm².

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

Puede obtenerse una película y/o un electrodo transparente mediante la puesta en práctica de un procedimiento tal como se definió en el tercer objeto de la presente invención. La película puede constituir una película de electrodo transparente o una película transparente.

30 Puede obtenerse una película de electrodo transparente mediante pulverización sobre dispositivos optoelectrónicos tales como células solares, diodos emisores de luz orgánicos ("*organic light emitting diode*"), OLLED flexible, células solares fotovoltaicas a base de polímero, etc.

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

Preferiblemente, las películas o los electrodos presentan una conductividad que, medida según el método de cuatro puntas, es superior o igual a 1000 siemens/cm, aún más ventajosamente superior a 2250 siemens/cm.

40 Otra subfamilia particularmente interesante de películas o electrodos puede estar constituida por las películas o los electrodos obtenidos a partir de una cerámica diana elegida de las cerámicas de fórmula:

- In_{1,805}Sn_{0,095}Zn_{0,10}O_{3,5} (conductora) estando δ comprendido preferiblemente entre 0,001 y 0,03, aún más preferiblemente de aproximadamente 0,005;
- In_{1,94}Zn_{0,06}O₂₉₇ (conductora), Li₄Ti_{4,5}Mg_{0,5}O_{11,5} (aislante, es decir, con una conductividad inferior a 10⁻⁴ S/cm); Li₄Ti_{4,5}Zn_{0,5}O_{11,5} (aislante, es decir, con una conductividad inferior a 10⁻⁴ S/cm);
- 45 - Li₄Ti_{4,5}Ni_{0,5}O_{11,75} (aislante, es decir, con una conductividad inferior a 10⁻⁴ S/cm); y
- las mezclas de al menos dos de estas últimas cerámicas.

Breve descripción de los dibujos

Las figuras 1A, 1B, 1C, 1D y 1E representan diferentes etapas puestas en práctica para la realización de una cerámica de alta densidad según la invención así como fotografías de un crisol relleno con la mezcla de polvo

compactado definida en el ejemplo 1' y la cerámica correspondiente obtenida después del tratamiento térmico del polvo compactado según el método de la invención.

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

La figura 3 es un esquema que representa el procedimiento de pulverización catódica tradicional (RF) y los diferentes elementos implicados.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

La figura 17 representa la influencia de la densidad de potencia sobre la velocidad de deposición de las películas delgadas de ITZO ($p_{o2} = 0,2\%$).

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

La figura 19 representa el espectro de transparencia para las películas delgadas de ITZO depositadas a diferentes densidades de potencia ($p_{o2} = 0,2\%$), fijándose el grosor de película a aproximadamente 400 nm para todas las películas, mostrando el recuadro la región visible extendida que muestra la transparencia.

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

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

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

5 La figura 23 representa la evolución de la resistividad con la densidad de potencia ($p_{o_2} = 0,2\%$).

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

10 La figura 25 representa el diagrama de difracción de rayos X de las películas delgadas de ITZO sobre un sustrato de vidrio a diferentes densidades de potencia, facilitándose el diagrama de difracción de rayos X de ITO (referencia JCPDS n.º 89-4956) a modo de comparación (líneas verticales).

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

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

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

20 La figura 29 representa los diagramas de difracción de rayos X para las películas delgadas de ITZO sobre un sustrato de vidrio (ITZO-vidrio) o sobre el sustrato de plástico (ITO-PET), facilitándose el diagrama de difracción de rayos X del sustrato de PET a modo de comparación.

La figura 30 representa la transmisión óptica para las películas delgadas de ITZO-vidrio que tienen grosores diferentes, facilitándose la transparencia de ITO-vidrio a modo de comparación.

La figura 31 representa la transmisión óptica para las películas delgadas de ITZO-PET que tienen grosores diferentes, facilitándose la transparencia de ITO-PET a modo de comparación.

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

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

La figura 34 muestra el material usado para la puesta en práctica del método "ball-milling" (molienda con bolas) usado en los ejemplos.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

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

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

40 El dopaje creado en el material de base tiene como objetivo generar vacantes aniónicas en el material de base, favoreciendo así la obtención de cerámicas densas (de densidad comprendida entre el 70 y el 100% y preferiblemente superior o igual al 90%). Por tanto, según la invención, hace falta que el catión del dopante tenga un grado de oxidación m (número real) obligatoriamente inferior al del catión en el material de base, es decir $m < k$ en $E_{\alpha}^k O_{\beta}^{2-}$ y $m < q$ y/o $m < n$ en $M_x^q T_y^n O_z^{2-}$. Las fórmulas de los materiales dopados y que tienen por tanto vacantes aniónicas propicias para la sinterización sin compactación (o baja compactación) previa, pueden escribirse por tanto, designando J el dopante y m su grado de oxidación:

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

- las vacantes aniónicas designadas por \square ;

- x' que designa la tasa de sustitución es inferior a α (preferiblemente superior o igual a $0,005\alpha$); y

2) para $M_x^q T_y^n O_z^{2-}$ que designa el material de base: la fórmula $M_{x-x'}^q J_x^m T_{y-x''}^n O_{z-x'(q-m)/2}^{2-\square x'(q-m)/2}$ o $M_x^q T_{y-x''}^n J_x^m O_{z-x'(n-m)/2}^{2-}$

$\square_{x'(n-m)/2}$ y/o una combinación de las dos fórmulas que designan el material dopado, con:

- x' que designa la tasa de sustitución que es inferior a x en la fórmula $M_{x-x'}J_x^mT_y^nO_{z-x'(q-m)/2-\square_{x'(q-m)/2}}$ tal como se indica en la divulgación (preferiblemente superior o igual a $0,005x$);

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

- 5 Se observará que las vacantes aniónicas que se crean no portan ninguna carga, mientras que los demás elementos portan una carga, por ejemplo el oxígeno porta la carga negativa 2-; el catión M porta la carga positiva q; el catión T porta la carga positiva n; etc.

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

La mezcla de polvo así obtenida no se somete a ninguna fuerza particular o sólo a las necesarias para realizar una ligera compactación de la misma.

- 15 La razón atómica del dopante con respecto a la del material inorgánico de base varía preferiblemente entre 0,005 y 0,2, y está situada ventajosamente entre 0,05 y 0,06.

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

Se ha encontrado que, de manera inesperada, la sinterización conduce a una cerámica suficientemente densa como para poder usarse como diana o elemento de diana para la pulverización catódica.

Sin limitarse a la teoría, en esta divulgación se presentan las fórmulas como una representación de las cerámicas preferibles obtenidas mediante la puesta en práctica de los procedimientos tal como se describieron anteriormente.

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

- 30 Como ejemplos de tales óxidos pueden mencionarse, a modo no limitativo, TiO_2 , In_2O_3 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, MoO_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Li_xNiO_2 , Li_xCrO_2 , Li_xCoO_2 y LiFeO_2 .

35 El dopante J, responsable de la densificación, es preferiblemente al menos un metal de los grupos I a VIII de la tabla periódica pero que presenta obligatoriamente, en el estado de catión, un grado de oxidación m inferior al de uno de los elementos-cationes del material de base, a saber: $0 < m < k$ para $\text{E}_\alpha^k\text{O}_\beta^{2-}$ y $0 < m < q$ y/o $0 < m < n$ para $\text{M}_x^q\text{T}_y^n\text{O}_z^{2-}$.

40 Se ha descubierto de manera sorprendente que el dopaje del compuesto $\text{E}_\alpha^k\text{O}_\beta^{2-}$ por un óxido (o halogenuro u oxihalogenuro) que tiene el elemento dopante J^m parcialmente sustituido en E, según las proporciones anteriormente mencionadas denominadas en este caso x' (siendo x' forzosamente inferior a α , es decir $0 < x' < \alpha$), genera la formación de vacantes aniónicas y_\square , según $\text{E}_{(\alpha-x')}^k\text{J}_x^m\text{O}_{\beta-y'}^{2-}$; y es entonces forzosamente un número positivo inferior a β tal que $2y \cong x'(k-m)$, es decir $y \cong x'(k-m)/2$. Por ejemplo, para TiO_2 , el dopante puede ser ZnO o MgO . En efecto, el cinc y el magnesio tienen un grado de oxidación igual a +2, es decir inferior al grado de oxidación +4 del titanio. En el caso de MgO usado como dopante, por ejemplo, se escribirá: $\text{Ti}_{1-x'}\text{Mg}_x\text{O}_{2-x'\square_x}$, para TiO_2 así dopado. El índice x' puede variar entre 0,0053 y 0,2 y preferiblemente varía de 0,05 a 0,06, lo cual corresponde sustancialmente a una tasa de dopante, medida por mol (o átomo) de Ti, o por mol de TiO_2 , comprendida entre el 0,5 y el 20%, y preferiblemente del 5 al 6%.

45 Estas vacantes aniónicas que son neutras, es decir que no están cargadas, favorecen la densificación del material final obtenido durante su calentamiento o recocido en las condiciones anteriormente mencionadas. De la misma manera, el dopaje del compuesto $\text{M}_x^q\text{T}_y^n\text{O}_z^{2-}$ mediante un óxido (o halogenuro u oxihalogenuro) que tiene el elemento dopante J^m parcialmente sustituido en T, según las proporciones anteriormente mencionadas denominadas en este caso x' (siendo x' forzosamente inferior a y), parece generar la formación de vacantes aniónicas y_\square , según $\text{M}_x^q\text{T}_{(y-x')}^n\text{J}_x^m\text{O}_{(z-y)}^{2-}$; y es entonces forzosamente un número positivo inferior a z tal que $2y \cong 2x'(nm)$, es decir $y \cong x'(n-m)/2$. Por otro lado, y de la misma manera, el dopaje del compuesto $\text{M}_x^q\text{T}_y^n\text{O}_z^{2-}$ mediante un óxido (o halogenuro u oxihalogenuro) que tiene el elemento dopante J^m parcialmente sustituido en M, según las proporciones anteriormente mencionadas denominadas en este caso x' (siendo x' forzosamente inferior a x), parece

- generar la formación de vacantes aniónicas y_{\square} , según $M_{(x-x')}^q J_x^m T_{yn} O_{(z-x)'}^{2-\square} y$; y es entonces forzosamente un número positivo inferior a x' que verifica la relación $2y = x'(q-m)$, es decir $y \cong x'(q-m)/2$. El dopante (o los dopantes) J pueden estar parcialmente sustituidos a la vez en M y T. Las fórmulas correspondientes resultan entonces de la combinación de las dos fórmulas anteriores. Estas vacantes aniónicas favorecen la densificación del material final obtenido durante su calentamiento o recocido en las condiciones anteriormente mencionadas.
- 5 Por ejemplo, para $Li_4Ti_5O_{12}$, el dopante puede ser ZnO o MgO ya que el cinc y el magnesio tienen un grado de oxidación igual a +2, es decir, inferior al grado de oxidación +4 del titanio.
- En el caso de MgO usado como dopante, por ejemplo, se escribirá: $Li_4Ti_{5-x}Mg_xO_{12-x}\square_x$; para Li_4Ti_5O así dopado, x' puede variar entre 0,025 y 1 y preferiblemente es igual a 0,25-0,3, lo cual corresponde sustancialmente a una tasa de dopante, medida por mol (o átomo) de Ti, comprendida entre el 0,5 y el 20%, y preferiblemente del 5 al 6%.
- 10 Cuando se aplica el procedimiento de dopaje por cinc Zn^{2+} u otros cationes (Mg^{2+} , Cu^{2+} , etc.) de grado de oxidación inferior al de los óxidos de base a los siguientes óxidos, conducen a nuevos óxidos, concretamente los que tienen tasas de dopaje comprendidas entre el 0,5 y el 20% y preferiblemente comprendidas entre el 5 y el 6%:
- 15 - TiO_2 , MoO_3 , WO_3 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Li_xNiO_2 estando x comprendido entre 0,1 y 2 y preferiblemente igual a 1, $Li_xCrO_{2,5}$ estando x comprendido entre 1 y 2, y preferiblemente igual a 1, $LiFeO_2$; y
- $Li_4Ti_5O_{12}$, para el que el titanio tiene un grado medio de oxidación de +4, dopado por Ni^{2+} y/o Ni^{3+} ; un dopaje conjunto por Zn/Ni también es nuevo. La tasa de dopante es la anteriormente mencionada (comprendida entre el 0,5 y el 20% y preferiblemente del 5 al 6%).
- 20 Según una realización preferible de la invención, las películas (o electrodos) se preparan mediante pulverización catódica a partir de las cerámicas (o dianas) de nueva composición $In_{1,805}Sn_{0,095}Zn_{0,10}O_3$. Dan lugar, incluido sobre soporte de plástico tal como el PET, a electrodos transparentes (el 90% de transmisión en el rango visible) y conductores (> 1000 siemens/cm) cuyas prestaciones son notables.
- Este material presenta una densidad de 6,57 gramos/cm³, lo cual corresponde al 92% de la densidad teórica, medida según el método del porosímetro de mercurio (Autopore IV 9500 Mercury Porosimeter). Esta densidad es ampliamente suficiente para que las cerámicas puedan usarse como diana para la pulverización catódica. Por debajo del 70% de la densidad teórica, las dianas tienden a agrietarse durante la pulverización y, por otro lado, el plasma no siempre permanece homogéneo a lo largo del proceso de pulverización, lo que conduce a películas de composición no homogénea, y debido a ello no reproducibles. Este no es el caso para densidades superiores al 70%, y preferiblemente superiores al 80%, como es el caso aquí, ya que la densidad es superior al 90%.
- 25 La densidad de una cerámica correspondiente preparada sin adición de elemento dopante mediante el método convencional (prensado del polvo a 1 t/cm² aproximadamente, y a continuación recocido en temperatura a 1300°C) es de 5 g/cm³, es decir el 70% de la densidad teórica. En estas condiciones, se ha constatado que es imposible preparar una cerámica sin los dopantes anteriormente mencionados mediante el método tal como se describió anteriormente.
- 30 Por otro lado, se precisa que las cerámicas de ITO comerciales, que tienen una densidad del orden del 90%, se preparan mediante la técnica pesada y costosa del "prensado en caliente" de la técnica anterior.
- El procedimiento tal como se describió anteriormente permite por consiguiente preparar cerámicas que tienen densidades al menos igual de altas, y ello de manera mucho más flexible, sencilla y menos costosa que mediante las técnicas conocidas de la técnica anterior.
- 35 Otra ventaja es que de este modo es posible preparar mediante el método tal como se describió anteriormente cerámicas que tienen una superficie importante que puede ser superior a 100 cm², y ello con la condición de usar los dopantes anteriormente mencionados.
- Finalmente, las cerámicas así obtenidas presentan características intrínsecas originales, entre ellas concretamente un tamaño de poros que es sustancialmente superior (generalmente del 3 al 10%, preferiblemente del 4 al 5%) al de las cerámicas similares de la técnica anterior, aunque presentando conductividades electroquímicas comparables.
- 45 Es posible que haya otras explicaciones para explicar la fuerte densidad de los materiales cerámicos obtenidos.

Ejemplos

Los ejemplos explicados a continuación se facilitan únicamente a modo ilustrativo y no deben interpretarse como que constituyen una limitación de ningún tipo sobre el objeto de la presente invención.

50 Ejemplo 0 - Preparación de una cerámica de ITO de tipo comercial

Para preparar la diana (cerámica) de ITO (figura 2A) circular de 5 cm de diámetro y con una composición de $In_{1,9}Sn_{0,1}O_3$, y con un peso igual a 50 gramos, se procede según el protocolo experimental detallado a continuación.

5 Etapa 1) Se mezclan 47,3173 g de In_2O_3 , 2,6827 g de SnO_2 usando la técnica bien conocida denominada "molienda con bolas" con el aparato de FRITSCH tipo 05.600; para ello, se pone la mezcla anteriormente mencionada de polvo en uno de los dos cuencos de ágata de la figura 34 que contienen cada uno 50 bolas de 8 mm de diámetro de ágata; se añaden 30 ml de etanol; se recubre con un tapa de ágata tal como se indica en la figura; entonces se realiza la "molienda con bolas" durante 3 horas a 250 revoluciones por minuto tal como se indica en la figura. A continuación se pone el polvo así mezclado en etanol en un vaso de precipitados y se seca el polvo calentándolo a 110°C durante 8 horas al aire.

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

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

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

20 Según una primera realización preferible, cuando el material inorgánico de base es óxido In_2O_3 o In_2O_3 dopado con estaño (habitualmente denominado ITO), para los que el indio tiene un grado medio de oxidación +3, el dopante puede ser ventajosamente óxido de cinc u óxido de magnesio (preferible a un halogenuro u oxihalogenuro de cinc o de magnesio, aunque estos últimos presentan un cierto interés) para los que el grado de oxidación del cinc o del magnesio es de +2, es decir inferior al +3 del indio.

25 Aunque la razón molar del dopante con respecto a la del óxido de indio sea de tan sólo 0,06, se obtienen cerámicas suficientemente densas como para poder usarse como diana o elemento de diana para la pulverización catódica, mediante simple calentamiento (que puede ser al aire) a temperaturas superiores a 1100°C (de manera ideal de 1300°C) según el método anteriormente mencionado y cuando se mantiene dicho conjunto a esta temperatura durante una duración suficiente para transformar el sistema precursor en dicho material inorgánico cerámico.

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

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

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

40 En la etapa 1) se mezclan 45,8881 gramos de In_2O_3 , 2,6217 gramos de SnO_2 y 1,4902 gramos de ZnO usando la técnica bien conocida denominada "molienda con bolas"; para ello, se pone la mezcla anteriormente mencionada de polvo en uno de los dos cuencos de ágata de la figura 34 que contienen cada uno 50 bolas de 8 mm de diámetro de ágata; se añaden 30 ml de etanol; se recubre con un tapa de ágata tal como se indica en la figura 34; entonces se realiza la "molienda con bolas" durante 3 horas a 250 revoluciones por minuto tal como se indica en la figura. A continuación se pone el polvo así mezclado en etanol en un vaso de precipitados y se seca el polvo calentándolo a 110°C durante 8 horas al aire.

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

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

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

Estas características particularmente interesantes confirman que las cerámicas de ITZO de la presente invención pueden usarse ventajosamente de manera industrial en la pulverización catódica por CC.

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

5 Según una segunda realización preferible, cuando el material inorgánico de base es el óxido $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, para el que el titanio tiene el grado medio de oxidación +4, el dopante puede ser ventajosamente el óxido de cinc ZnO o el óxido de magnesio MgO o un óxido de metal de transición tal como NiO o Ni_2O_3 , para los que el grado de oxidación del cinc o del magnesio es de +2, el del níquel +2 o +3, es decir inferior al +4 del titanio. Aunque la razón molar del dopante con respecto a la de la óxido de indio sea de tan sólo 0,06, se obtienen cerámicas suficientemente densas como para poder usarse como diana o elemento de diana para pulverización catódica, mediante simple calentamiento (que puede ser al aire) a temperaturas superiores a 1100°C (de manera ideal 1300°C), según el método anteriormente mencionado. De este modo pueden obtenerse, mediante pulverización catódica por RF de estas dianas, películas que pueden usarse ventajosamente como electrodos para microgeneradores (baterías de litio) o para dispositivos electrocromos.

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

15 Se usa el protocolo experimental usado para ITZO con la diferencia de que los productos de partida son carbonato de litio, dióxido de titanio, monóxido de cinc o de magnesio.

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

20 En la etapa 1) se mezclan 16,07 gramos de Li_2CO_3 (correspondientes a 6,50 gramos de Li_2O), 40,85 gramos de TiO_2 y 2,65 gramos de ZnO usando la técnica bien conocida denominada "molienda con bolas"; para ello, se pone la mezcla anteriormente mencionada de polvo en uno de los dos cuencos de ágata de la figura 34 que contienen cada uno 50 bolas de 8 mm de diámetro de ágata; se añaden 30 ml de etanol; se recubre con un tapa de ágata tal como se indica en la figura 34; entonces se realiza la "molienda con bolas" durante 3 horas a 250 revoluciones por minuto.

25 A continuación se pone el polvo así mezclado en etanol en un vaso de precipitados y se seca el polvo calentándolo a 110°C durante 8 horas al aire.

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

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

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

40 Las pruebas realizadas demuestran que un procedimiento de este tipo para la preparación de un elemento de diana del tipo cerámica para pulverización catódica constituido por un material inorgánico que tiene un punto de fusión superior a 300°C es sencillo, rápido y poco costoso. Un procedimiento de este tipo puede ponerse en práctica por personas que no tienen competencias particulares en la técnica de la cerámica o de la sinterización y conduce fácilmente a la obtención de dianas o de elementos de diana que permiten concretamente realizar fácilmente dianas de gran superficie.

45 Los industriales preparan las dianas tales como ITO mediante prensado en caliente; es uno de los motivos por los que las dianas son costosas. Por tanto, los productos (cerámicas) preparados según la invención son menos costosos y también parecen ser nuevos debido a que la "sinterización acelerada" mediante adición de elementos tales como, por ejemplo, ZnO en ITO o en óxido de indio (descritos en la divulgación) aumenta sustancialmente la conductividad eléctrica de las cerámicas (cuando se dopa con el 2% en moles de ZnO , se aumenta la conductividad de la cerámica de ITO aproximadamente en dos); en efecto, de manera sorprendente, parece que se mejora la percolación entre los granos y que se evitan adicionalmente los problemas de juntas de granos que alteran la conductividad macroscópica. Las fotografías de MEB, de las figuras 2A y 2B, muestran una cerámica de ITO industrial con las juntas de grano, y la cerámica de ITO de la invención, dopada con cinc.

50

Ejemplo comparativo 3 - Cerámica con una composición de $\text{In}_{1,862}\text{Sn}_{0,098}\text{Zn}_{0,04}\text{O}_3$, preparada en condiciones experimentales similares a las usadas en el ejemplo 1'

Se preparó la cerámica con una composición de $\text{In}_{1,862}\text{Sn}_{0,098}\text{Zn}_{0,04}\text{O}_3$ de la siguiente manera:

55 Etapa 1) Se mezclan 46,7410 g de In_2O_3 , 2,6704 g de SnO_2 y 0,5886 g de ZnO usando la técnica bien conocida

denominada “molienda en bolas” (véase la figura 34); para ello, se pone la mezcla anteriormente mencionada de polvo en uno de los dos cuencos de ágata de la figura 34 que contienen cada uno 50 bolas de 8 mm de diámetro de ágata; se añaden 30 ml de etanol; se recubre con un tapa de ágata tal como se indica en la figura; entonces se realiza la “molienda con bolas” durante 3 horas a 250 revoluciones por minuto tal como se indica en la figura. A continuación se pone el polvo así mezclado en etanol en un vaso de precipitados y se seca el polvo calentándolo a 110°C durante 8 horas al aire.

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

Etapa 3) Se calienta el recipiente a razón de 300°C por hora en el horno de mufla, presentado en la imagen de la izquierda, hasta alcanzar la temperatura de 1300°C que se mantiene durante 12 horas; a continuación se enfría a razón de 300°C por hora. De este modo se obtiene la cerámica de baja densidad anteriormente mencionada, que no puede usarse como diana para la pulverización catódica.

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

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

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

Se preparó la cerámica con una composición de $\text{In}_{1,812}\text{Sn}_{0,080}\text{Zn}_{0,098}\text{O}_{3-\delta}$ de la siguiente manera:

Etapa 1) Se mezclan 50 gramos de polvos de In_2O_3 , SnO_2 y ZnO en cantidades adecuadas, según la composición optimizada de la cerámica [$\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}_{0,10}\text{:Zn}_{0,10}$]; usando la técnica bien conocida denominada “molienda en bolas”; para ello, se pone la mezcla anteriormente mencionada de polvo en uno de los dos cuencos de ágata que contienen cada uno 50 bolas de 8 mm de diámetro de ágata; se añaden 30 ml de etanol; se recubre con un tapa de ágata tal como se indica en la figura; entonces se realiza la “molienda con bolas” durante 3 horas a 250 revoluciones por minuto tal como se indica en la figura 34. A continuación se pone el polvo así mezclado en etanol en un vaso de precipitados y se seca el polvo calentándolo a 110°C durante 6 horas al aire.

Etapa 2) se prensa ligeramente el polvo de manera manual en un recipiente de fondo plano de alúmina de 82,56 mm de diámetro (figura 15A).

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

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

Caracterización de las estructuras

Las caracterizaciones realizadas muestran concretamente que el dopaje conjunto de In_2O_3 con Sn^{4+} y Zn^{2+} (ITZO) forma una disolución sólida, lo que permite preparar nuevas cerámicas de ITZO altamente densas y conductoras. De este modo, se establece que el dopaje conjunto concretamente con cinc permite preparar una diana cerámica altamente densa y una gran superficie conductora apropiada para los dos tipos de pulverización catódica por CC y RF. De este modo, ha podido realizarse satisfactoriamente la síntesis de tal diana mediante sinterización directa de la mezcla de polvo colocada en un recipiente apropiado sin usar ningún procedimiento de prensado en frío o en caliente (caro). A continuación se depositaron las películas delgadas de ITZO depositadas sobre sustratos de vidrio y de plástico a temperatura ambiente usando la diana cerámica con la composición optimizada. También se estableció la influencia de las condiciones de pulverización sobre las propiedades optoelectrónicas de las películas.

Preparación de las cerámicas – Se usaron los polvos de In_2O_3 (99,99%, Aldrich), SnO_2 (99,9%, Aldrich) y ZnO (99,9%, Aldrich) para preparar cerámicas de ITZO. Se trituraron cantidades apropiadas de óxidos seleccionados mediante bolas durante 30 min en un bol de ágata que contenía bolas de ágata y etanol. A continuación se evaporó el alcohol a 110°C durante 6 horas. Después del secado, se molió el polvo en un mortero de ágata, y se llenó en un

crisol cilíndrico de alúmina con un diámetro de 16 mm y a continuación se prensó manualmente. Finalmente se sinterizó el polvo mezclado, llenado en el crisol, a 1300°C bajo aire durante 12 horas. Se midieron las dimensiones de los gránulos obtenidos con un pie de rey digital, y se pesaron los materiales granulados usando una balanza analítica, permitiendo estas mediciones una estimación de las densidades aparentes de los materiales granulados.

- 5 Composición química y densidad aparente - Según la bibliografía [11, 28, 31-35], los mejores resultados de conductividad se obtuvieron para una cantidad de Sn⁴⁺ que varía del ~6-10% en moles en In₂O₃, dependiendo de las condiciones de síntesis. Se fijó el contenido en Sn⁴⁺ en las presentes cerámicas al 10% en moles, y el contenido inicial en Zn²⁺ varía en la cerámica dopada conjuntamente del 0-10% en moles. Por motivos de claridad, se adoptó una identificación de muestra simplificada que destaca la influencia del dopaje con Zn en ITO (tabla I).
- 10 Los resultados de EPMA, notificados en la tabla I, muestran que hay una buena concordancia entre las composiciones finales de la cerámica después de la sinterización y las composiciones nominales de partida. El contenido en Zn en la composición final de la cerámica que tiene la composición nominal de In₂O₃:Zn_{0,02} (IZO) alcanza el ~1,4% en moles. Hace falta observar que este valor es coherente con el límite de solubilidad notificado de ZnO en In₂O₃ (el ~1-2% en moles) [24, 36]. También se observa una ligera pérdida de SnO₂ que varía del ~0,5-1% en moles (lo cual corresponde a del ~0,27 al 0,54% en masa) para las dos cerámicas de ITZO e ITO (tabla I).

La tabla I presenta: la composición química de la cerámica y la densidad aparente para las cerámicas (ITZO) [In₂O₃:Sn_{0,10}]:Zn_y, 0 ≤ y ≤ 0,10. Las densidades aparentes notificadas se dedujeron midiendo las dimensiones y los pesos de los materiales granulados. Hace falta observar que los materiales granulados se preparan mediante prensado manual de la mezcla de polvo en un crisol de alúmina. Los datos de In₂O₃:Zn sólo se facilitan a modo de comparación. δ/2 indica la vacante neutra de oxígeno creada mediante el dopaje con Zn, variando el valor de δ/2 con el contenido en Zn.

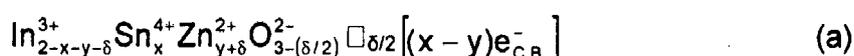
Tabla I

Identificación de la muestra	Mezcla de partida	Composición de la cerámica determinada mediante EPMA ± 0,005	**
In ₂ O ₃ :Zn _{0,02}	(In ₂ O ₃) _{0,98} + (ZnO) _{0,02}	In _{1,888} Zn _{0,014} O _{2,993-δ/2}	3,03
In ₂ O ₃ :Sn _{0,10} (ITO)	(In ₂ O ₃) _{0,95} + (SnO ₂) _{0,1}	In _{1,810} Sn _{0,090} O ₃	2,52
[In ₂ O ₃ :Sn _{0,10}]:Zn _{0,04}	[(In ₂ O ₃) _{0,95} + (SnO ₂) _{0,1}] _{0,98} + (ZnO) _{0,04}	In _{1,888} Sn _{0,089} Zn _{0,045} O _{3-δ/2}	3,50
[In ₂ O ₃ :Sn _{0,10}]:Zn _{0,06}	[(In ₂ O ₃) _{0,95} + (SnO ₂) _{0,1}] _{0,97} + (ZnO) _{0,06}	In _{1,847} Sn _{0,091} Zn _{0,063} O _{3-δ/2}	3,92
[In ₂ O ₃ :Sn _{0,10}]:Zn _{0,08}	[(In ₂ O ₃) _{0,95} + (SnO ₂) _{0,1}] _{0,96} + (ZnO) _{0,08}	In _{1,827} Sn _{0,090} Zn _{0,083} O _{3-δ/2}	4,87
[In ₂ O ₃ :Sn _{0,10}]:Zn _{0,10}	[(In ₂ O ₃) _{0,95} + (SnO ₂) _{0,1}] _{0,95} + (ZnO) _{0,10}	In _{1,812} Sn _{0,090} Zn _{0,098} O _{3-δ/2}	6,57

**Densidad aparente (g/cm³) ± 0,05

- 25 Estos resultados se confirman mediante análisis termogravimétrico (TGA) obtenido para las cerámicas de ITO y de ITZO (figura 11). Se observa una baja pérdida de peso (el 0,28% en masa para [In₂O₃:Sn_{0,10}]:Zn_{0,10} y el 0,35% en masa para In₂O₃:Sn_{0,10}) entre 340°C y 800°C correspondiente a la salida de Sn. Además, se observa una pérdida de peso (el ~0,6% en masa) entre la temperatura ambiente y ~340°C, que está asociada a la liberación de agua (agua adsorbida y grupos hidroxilo). Finalmente, la ligera pérdida de peso observada para las temperaturas más altas de 820°C puede atribuirse a algo de salida de oxígeno. No obstante, se observa un pequeño aumento de peso, principalmente para ITO, durante el enfriamiento de las cerámicas; probablemente debido a una reoxidación parcial (figura 11).

La cerámica de IZO que tiene la composición nominal In₂O₃:Zn_{0,02} (tabla I) tiene una baja densidad: ~3,03 g/cm³; corresponde únicamente al 42% de la densidad teórica de In₂O₃. Esto indica que la concentración de Zn en IZO, correspondiente al límite de solubilidad de Zn en In₂O₃, no es suficiente para inducir una densificación alta cuando se prepara el material granulado mediante el método considerado (prensado manualmente) [36]. No obstante, para las cerámicas de ITZO, resulta que la densidad aparente aumenta de 2,52 a 6,57 g/cm³ (alcanzando el 92% de la densidad teórica), cuando y aumenta del 4-10% en moles [37]. Según la tabla I y la figura 12, la densidad más alta se observa para la cerámica dopada conjuntamente con cantidades casi iguales de Zn y Sn (aproximadamente el 10% en moles). La mejora de la densidad debe correlacionarse con la presencia de Zn²⁺ en la posición de sustitución (tal como se produce para las cerámicas de AZTO [38]), lo cual lleva a la formación de vacantes neutras de oxígeno (δ/2) según:



- 45 En efecto, tal como se observó para AZTO, las vacantes neutras de oxígeno fomentan la transferencia de masa en la junta de grano resultante de la densificación de la cerámica. No obstante, la presencia de Zn²⁺ en la posición de sustitución va a compensar los portadores libres producidos por el dopaje con Sn⁴⁺ [según la fórmula (a)] resultante de la concentración de carga neta por unidad de fórmula igual a "x-y".

Caracterización estructural – El óxido de indio tiene la estructura cúbica de tipo bixbyíta (también denominada estructura de óxido de tierras raras de tipo c) que tiene una celda unitaria de 80 átomos ($\text{In}_{32}\text{O}_{48}$) con el grupo espacial Ia3 y un parámetro de red igual a 10,117 Å [39]. Esta estructura puede derivarse de la estructura asemejada a la fluorita (CaF_2) retirando una cuarta parte de los aniones, y permitiendo pequeños cambios de los iones [40]. Los cationes de indio están ubicados en dos posiciones séxtuples no equivalentes, indicadas con la referencia “b” y “d” (figura 13). Los cationes de sitio b (8) están unidos mediante dos vacantes estructurales a lo largo de la diagonal del cubo. Los cationes de sitio d (24) están unidos mediante dos vacantes estructurales a lo largo de la diagonal de una cara. Debe observarse que estas vacantes estructurales (16) son de hecho posiciones intersticiales de oxígeno libres.

ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$) - Los diagramas de difracción de rayos X para polvos recocidos de In_2O_3 e ITO (composición nominal $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}$) a 1300°C se muestran en la figura 14. Para ITO, se observan algunos picos de intensidad extrabaja correspondiente al SnO_2 de tipo rutilo, además de los picos característicos de la estructura de tipo bixbyíta de ITO (diagrama de referencia JCPDS 89-4596). La razón entre el pico de ITO de intensidad más alta y el pico de SnO_2 de intensidad más alta es de 1:~0,03. Esto se debe al límite de solubilidad de SnO_2 en In_2O_3 (el 6% en moles) a 1300°C, tal como se mostró por Enoki *et al.* [35, 36]. Además, se observa una disminución pronunciada de la anchura de altura media de los picos (FWHM, “full width at half maximum” = anchura de altura media) para el polvo de ITO en comparación con In_2O_3 (diagrama de referencia JCPDS 71-2194), indicando una mejora de la cristalinidad para In_2O_3 dopado. Por ejemplo, si se considera el pico (222), que es el pico más intenso, resulta que la anchura de altura media disminuye de 0,278 para In_2O_3 a 0,083 para ITO. Esta mejora de la cristalinidad parece estar asociada al aumento de la concentración de portador para In_2O_3 dopado con estaño (Sn). También se notificó anteriormente una observación similar para ATO. Finalmente, se observó un ligero cambio de los principales picos de difracción de ITO hacia ángulos más bajos en comparación con In_2O_3 puro (figura 14), que tiene en cuenta un ligero aumento del parámetro de celda unitaria de 10,117 Å para In_2O_3 a 10,123 Å para ITO. Este comportamiento no se espera si se considera la sustitución de una parte de In^{3+} por Sn^{4+} , ya que Sn^{4+} tiene un radio iónico (0,69 Å) que es más pequeño que In^{3+} (0,80 Å) [41]. Por tanto, el aumento del parámetro de célula podría estar asociado a la alta concentración de portador electrónico en la banda de conducción y/o a la presencia de cationes en posiciones intersticiales.

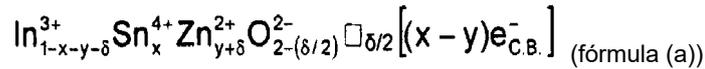
ITZO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}:\text{Zn}$) - El diagrama de difracción de rayos X para los polvos de ITZO sinterizados (recocidos según GDT) a 1300°C (figura 5) muestra que están bien cristalizados y que adoptan la estructura de tipo bixbyíta de ITO. No se observa ningún pico complementario correspondiente a las estructuras de ZnOx o $\text{ZnIn}_2\text{O}_{3+k}$ cuando se aumenta el contenido en Zn hasta el 10% en moles. No obstante, resulta que los picos menores característicos de la estructura de SnO_2 con los de la estructura de ITO desaparecen gradualmente con un aumento del contenido en Zn hasta un valor de $y = 6\%$ en moles. Esto confirma el aumento de la solubilidad a la vez para Zn y para Sn cuando se dopan conjuntamente en In_2O_3 [25, 36]. En efecto, el aumento de la solubilidad se atribuye a la sustitución isovalente de dos In^{3+} por un Zn^{2+} y un Sn^{4+} . También se observa un ligero aumento de FWHM (anchura de altura media) durante el aumento del contenido en Zn. Esta evolución se debe muy probablemente a la disminución de la concentración de portador con el aumento de Zn (tal como va a mostrarse más adelante). Finalmente, se observó un desplazamiento de los picos principales de la difracción hacia un ángulo más alto que aumenta con el contenido en Zn (figura 6), lo que induce una disminución del parámetro de célula “a” (tabla II). Esta evolución debería atribuirse a la existencia de Zn^{2+} en posiciones de sustitución que aumentan con el contenido en Zn tal como ya se sugirió en la fórmula (a) anterior. De hecho, el Zn^{2+} coordinado (seis veces) tiene un radio iónico (0,74 Å) que es más pequeño que el de In^{3+} (0,80 Å) [41].

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

Tabla II

Identificación de la muestra	a (Å)
$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}$ (ITO)	10,123
$[\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}]:\text{Zn}_{0,04}$	10,114
$[\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}]:\text{Zn}_{0,06}$	10,107
$[\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}]:\text{Zn}_{0,08}$	10,104
$[\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}]:\text{Zn}_{0,10}$	10,097

La evolución de la morfología de la superficie de la cerámica con el contenido en Zn se presenta las microfotografías de MEB (SEM) (figura 7A-D). Se encontró que, cuando el contenido en Zn aumenta en la cerámica, aumenta la percolación de grano y disminuye la porosidad. Esto confirma el aumento gradual de la densidad con el contenido en Zn (véase la tabla I y la figura 12). La densidad más alta (~6,57) se observó para la cerámica que tiene un contenido nominal en Zn del 10% en moles ($[\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}]:\text{Zn}_{0,10}$), que tiene casi una percolación de grano completa (figura 7A-D). En efecto, el dopaje conjunto de In_2O_3 con Zn y Sn conduce a la presencia de vacantes de oxígeno neutro ($\delta/2$) según:



lo cual permite una transferencia de masa a las juntas de los granos y por tanto a la percolaci\u00f3n de grano, conduciendo a un aumento de la densidad de cer\u00e1mica [37].

5 Mediciones el\u00e9ctricas - In_2O_3 es un semiconductor o incluso un semimetal de tipo n no estequiom\u00e9trico, con una gran banda de energ\u00eda de "gap" (prohibida) ($\approx 3,5$ eV) de semiconductor o incluso semimetal para tasas de dopaje altas. El origen de tal conductividad se debe a la vacante de ox\u00edgeno cargado (Vo) y/o al dopaje con Sn^{4+} . Fan y Goodenough [11] desarrollaron un modelo que muestra que la parte inferior de la banda de conducci\u00f3n est\u00e1 compuesta esencialmente por los estados $\text{In}5s$ y el v\u00e9rtice de la banda de valencia est\u00e1 compuesto por los estados $\text{O}2p$ (figura 8).

10 Las cer\u00e1micas de ITZO demuestran resistividades el\u00e9ctricas m\u00e1s bajas en comparaci\u00f3n con la de ITO (figura 9). Disminuye gradualmente con el contenido en Zn y alcanza su m\u00ednimo ($\sim 1,7 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) para la cer\u00e1mica que contiene de manera nominal el 10% en moles de Zn. Esto se debe parcialmente a la diferencia de densidad de cer\u00e1mica previamente notificada (tabla I). En efecto, se observa la resistividad m\u00e1s baja para una cer\u00e1mica que tiene la densidad m\u00e1s alta. Tambi\u00e9n se observ\u00f3 un comportamiento semiconductor para las tres cer\u00e1micas que tienen la resistividad m\u00e1s alta (las resistividades m\u00e1s altas), lo cual podr\u00eda estar asociado con la densidad baja observada para estas cer\u00e1micas que inducen probablemente una baja movilidad. Se dedujeron concentraciones de portadores de carga de la cer\u00e1mica a partir de las mediciones de Seebeck que se realizan a baja temperatura (a cargo de "Mesure de Transport \u00c9lectronique" del ICMCB) (figura 10). En primer lugar se dedujo la diferencia de energ\u00eda entre la banda de conducci\u00f3n y el nivel de energ\u00eda de Fermi entre $|E_F - E_C|$ a partir de la pendiente (figura 10) usando la siguiente ecuaci\u00f3n:

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

donde S es el coeficiente de Seebeck medido en V/K. A continuaci\u00f3n puede deducirse la concentraci\u00f3n de portador de carga usando la siguiente ecuaci\u00f3n para un semiconductor degenerado:

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

25 N es la concentraci\u00f3n de portador de carga, y m^* es la masa efectiva del electr\u00f3n (se plantea la hip\u00f3tesis de que m^* es igual a $0,4 m_e$ [42]). Todos los datos el\u00e9ctricos deducidos a partir de Seebeck y las medidas de resistividad se indican en la tabla III. En primer lugar, la concentraci\u00f3n de la carga disminuye con la cantidad de Zn en la cer\u00e1mica. Esto puede explicarse por el aumento de la sustituci\u00f3n de In^{3+} por Zn^{2+} en la estructura de In_2O_3 , lo cual se confirma mediante el desplazamiento hacia el \u00e1ngulo m\u00e1s alto de los diferentes picos de los diagramas de XRD (de difracci\u00f3n de rayos X) (figura 6). No obstante, se observa un fuerte aumento de la movilidad de la carga cuando aumenta el contenido en Zn. El aumento de la movilidad corresponde al aumento importante de la percolaci\u00f3n de grano (figura 7A-D) y, por consiguiente, de la densidad de cer\u00e1mica [36, 37]. Por tanto, se obtiene una baja movilidad para cer\u00e1micas que tienen un comportamiento semiconductor (figura 9), mientras que se observa una movilidad alta (al menos 10 veces superior) para una cer\u00e1mica que tiene un comportamiento met\u00e1lico (figura 9).

35 La tabla III presenta los valores de $E_F - E_C$, de la movilidad, de la concentraci\u00f3n de la carga y de la resistividad para las cer\u00e1micas de ITO y diferentes cer\u00e1micas de ITZO. La concentraci\u00f3n de la carga se dedujo usando las medidas del coeficiente de Seebeck.

Tabla III

Identificaci\u00f3n de la muestra	$E_F - E_C$ (eV)	Movilidad de la carga ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) $\pm 5\%$	Concentraci\u00f3n de la carga ($\times 10^{20} \text{e}^- \text{cm}^{-3}$) $\pm 5\%$	Resistividad ($10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) $\pm 5\%$
$\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}$ (ITO)	0,67	0,16	6,30	64
$[\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}]:\text{Zn}_{0,04}$	0,62	0,18	5,63	61
$[\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}]:\text{Zn}_{0,06}$	0,61	0,23	5,42	51
$[\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}]:\text{Zn}_{0,08}$	0,55	2,30	4,68	5,8
$[\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}]:\text{Zn}_{0,10}$	0,47	10,09	3,65	1,7

40 Usando los resultados de EPMA y las medidas el\u00e9ctricas, puede calcularse la f\u00f3rmula final exacta para las cer\u00e1micas de ITO e ITZO. En el caso de la cer\u00e1mica de ITO, s\u00f3lo hay una sustituci\u00f3n de In^{3+} por Sn^{4+} en la red de In_2O_3 que produce portadores de electr\u00f3n libre en la banda de conducci\u00f3n seg\u00fan la f\u00f3rmula:



x se dedujo a partir de la concentración de portador de carga (tabla III) y se encontró que era igual a ~0,04 por unidad de fórmula. Por tanto, normalmente debe escribirse la siguiente fórmula para ITO:



5 No obstante, la fórmula (c) difiere de la determinada usando EPMA: $\text{In}_{1,91}\text{Sn}_{0,09}\text{O}_3$, lo cual es más preciso. De hecho, se recuerda que la cantidad de 0,09 Sn se divide en tres partes: (i) una parte va a formar la fase adicional de SnO_2 de rutilo tal como se mostró anteriormente mediante el análisis de XRD (de difracción de rayos X), (ii) otra parte sustituye a In^{3+} produciendo electrones libres en la banda de conducción según la fórmula (c), y (iii) los Sn restantes se separan muy probablemente en las juntas de grano cuando predomina el desorden de la estructura.

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

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

15 Tabla IV

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

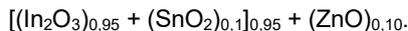
Conclusiones – Se prepararon los materiales granulados de las cerámicas de ITO, IZO e ITZO sin usar ningún procedimiento de prensado en frío o en caliente. Se obtienen simplemente mediante un mezclado de polvo ligeramente prensado (prensado manualmente) en un crisol cilíndrico de alúmina y a continuación mediante sinterización a 1300°C. La idea era poder preparar dianas a gran escala que pudieran usarse para aplicaciones industriales en un procedimiento de deposición en fase de vapor.

20 Se encuentra que la composición final de la cerámica de IZO tiene un contenido en Zn de ~1,4% en moles, que corresponde al límite de solubilidad en In_2O_3 . La densidad de la cerámica de IZO obtenida es baja (~3,03 g/cm³) en comparación con la densidad teórica de In_2O_3 (7,16 g/cm³). Para la cerámica de ITO, se observó una buena concordancia entre la composición final de la cerámica y la mezcla de partida con una pérdida muy pequeña de Sn^{4+} (el ~1% en moles) y su densidad es baja (el 35% de la densidad teórica). Para ITZO, las composiciones finales de la cerámica también tienen una buena concordancia con sus mezclas de partida con una pérdida también muy pequeña de Sn^{4+} (el ~0,5-1% en moles). No obstante, la densidad de la cerámica de ITZO preparada aumenta gradualmente cuando aumenta el contenido en Zn, debido al aumento de las vacantes neutras de oxígeno que fomentan la transferencia de masa en las juntas de grano y, de esta manera, facilita la percolación entre los granos. La densidad más alta (el ~92% de la densidad teórica) se observa para la cerámica que tiene la composición nominal de $[\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}]:\text{Zn}_{0,10}$.

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

40 De manera más interesante, las resistividades eléctricas de las cerámicas de ITZO son más bajas que las de su homólogo de ITO debido a una densidad más alta y a una porosidad más baja y, en consecuencia, a una movilidad más alta. La resistividad más baja (~1,7 x 10⁻³ Ω .cm) se observó para la que tenía la composición nominal de $[\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}]:\text{Zn}_{0,10}$. Para concluir, usando la simple sinterización de un polvo mezclado de ITZO ligeramente prensado, se consiguió preparar una cerámica altamente densa y conductora que resulta conveniente para la pulverización catódica. Se recuerda que la composición nominal de $[\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}_{0,10}]:\text{Zn}_{0,10}$ corresponde a la mezcla de

polvos de partida:



Esta mezcla se usará para preparar una diana cerámica que resulta conveniente para la deposición de película delgada mediante la técnica de pulverización catódica.

- 5 Películas delgadas - Las películas delgadas de ITZO se depositaron usando la técnica de deposición mediante pulverización catódica por RF. Se usó el aparato de pulverización (Leybold L560) que se usó anteriormente para la deposición de las películas delgadas de ATO y AZTO. Este trabajo se realizó en colaboración con J. P. MANAUD, del "Centre de Ressources Couches Minces del ICMCB".

10 Preparación de la diana - Se preparó una diana cerámica de ITZO con un diámetro de 50 mm usando la composición de cerámica optimizada. Se trituro un lote de 50 g de cantidades apropiadas de polvos de In_2O_3 , SnO_2 y ZnO mediante bolas durante 3 horas en un bol de ágata que contenía bolas de ágata y etanol. Después, tras la evaporación del etanol, se molió el polvo en un mortero de ágata, y a continuación se llenó en un crisol cilíndrico de alúmina con un diámetro de 82,56 mm (véase la figura 15A-D).

15 Se prensó ligeramente (de manera manual) la mezcla de polvo en el crisol y a continuación se sinterizó a 1300°C bajo aire durante 12 horas. A continuación se obtuvo la diana cerámica de ITZO que tenía una densidad relativa de $\sim 0,92$. Resulta que el diámetro de la diana es de $\sim 52,5$ mm después del tratamiento térmico, lo cual corresponde al $\sim 36,4\%$ de retracción del diámetro debido al procedimiento de densificación. Se obtuvo la diana con un diámetro final de 50 mm después del pulido.

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

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

35 Influencia de los parámetros de pulverización sobre la velocidad de deposición - Se realizó la determinación de la velocidad de deposición, como resulta habitual, depositando una película durante un determinado periodo de tiempo sobre el sustrato de vidrio y midiendo a continuación el grosor de la película usando un perfilómetro. Según la figura 17, el hecho de aumentar la densidad de potencia de 0,5 a $2,5 \text{ W/cm}^2$ de manera casi lineal aumenta la velocidad de deposición de 4,3 a $37,2 \text{ nm/min}$. En efecto, una densidad de potencia más alta induce una densidad de plasma más alta y la transferencia de momento hacia la diana. No obstante, se elige no superar densidades de potencia más altas porque el objetivo principal de este estudio es depositar películas de ITZO sobre sustratos de plástico.

45 Tal como se esperaba, a diferencia de la densidad de potencia, la velocidad de deposición disminuye con un aumento de la cantidad de oxígeno en el plasma (figura 18). Esto puede estar asociado o bien a la naturaleza de los iones moleculares presentes en el plasma mezclado que tienen un recorrido libre medio más bajo que induce una probabilidad más baja para las partículas de alcanzar el sustrato, o bien a la composición de la superficie de extremo de la diana que varía según la naturaleza del plasma y puede influir sobre la velocidad de deposición.

50 Influencia de los parámetros de pulverización sobre las propiedades ópticas - La figura 19 muestra la evolución de la transmitancia entre 200 y 2500 nm en función de la densidad de potencia. La transparencia visible más alta ($\sim 86\%$) se obtiene para películas delgadas depositadas sobre un sustrato de vidrio a una densidad de potencia de $0,5 \text{ W/cm}^2$. No obstante, la transparencia más baja ($\sim 71\%$) se observa para muestras depositadas a la densidad de potencia de pulverización más alta ($2,5 \text{ W/cm}^2$). En efecto, a una densidad de potencia alta, puede suceder que tenga lugar un fenómeno de pulverización inversa ("*back sputtering*"), que provoca defectos estructurales en la película, introduciendo esta última estados de energía de subbandas de agujeros que llevan a una disminución de la transparencia de la película.

55 Se determinó la energía óptica de la banda prohibida (E_g) extrapolando la porción lineal de las curvas trazadas (figura 20) a una absorción nula. E_g de las películas de ITZO depositadas disminuye en primer lugar de $\sim 3,88$ a $\sim 3,57 \text{ eV}$ cuando la densidad de potencia aumenta de 0,5 a $1,5 \text{ W/cm}^2$ (figura 20). Para densidades de potencia más grandes que $1,5 \text{ W/cm}^2$, se observa un aumento de E_g . Esta última evolución está asociada a la evolución de la

concentración de portador (efecto de Burstein-Moss [44, 45]), tal como se demostrará a continuación.

Se estudió la influencia de la presión parcial de oxígeno (p_{O_2}) sobre la transmisión para películas delgadas preparadas a la densidad de potencia más baja ($0,5 \text{ W/cm}^2$) que proporcionan la mejor transparencia en el rango visible. Se observó una transparencia visible baja ($\sim 77\%$) para la película depositada a $p_{O_2} = 0,1\%$ (recuadro de la figura 21), de color marrón. No obstante, para películas depositadas a una presión parcial de oxígeno p_{O_2} mayor del $0,1\%$, se obtiene una transparencia alta, que va del $\sim 88,5$ al $\sim 89,5\%$ para una presión parcial de oxígeno comprendida entre el $0,2$ y el 1% y las películas son casi incoloras.

E_g disminuye de aproximadamente $\sim 3,89$ a $\sim 3,66$ eV cuando la presión parcial de oxígeno en la cámara de pulverización evoluciona del $0,1$ al 1% (figura 22). El aumento de la presión parcial de oxígeno favorece la disminución de las vacantes de oxígeno (δ) llevando a una disminución de la concentración de portador [tal como se verá más adelante en la fórmula (d)].

Influencia de los parámetros de pulverización sobre las propiedades eléctricas - La tabla V indica la evolución de la concentración de portador, la movilidad y la resistividad en función de la densidad de potencia. La resistividad de las películas delgadas de ITZO aumenta de manera gradual, de $\sim 4,6 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ a $\sim 5,1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, cuando la densidad de potencia aumenta de $0,5 \text{ W/cm}^2$ a $1,5 \text{ W/cm}^2$ (figura 23) y a continuación disminuye para una densidad de potencia más alta. En efecto, la resistividad es inversamente proporcional a la concentración de portador. No obstante, tal como se esperaba, la evolución de la movilidad muestra una tendencia inversa a la concentración de portador aunque la movilidad tenga una contribución menor a la resistividad. Hace falta observar que la resistividad más baja se obtiene para una densidad de potencia de $0,5 \text{ W/cm}^2$.

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

Tabla V

Densidad de potencia (W/cm^2)	Concentración de portador ($\times 10^{20} \text{ e}^- \text{cm}^{-3}$) $\pm 5\%$	Movilidad ($\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$) $\pm 5\%$	Resistividad ($\times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) $\pm 5\%$
0,5	5,54	24,1	0,46
1	2,82	29,1	0,76
1,5	0,331	36,8	5,1
2	0,67	21,6	4,2
2,5	2,11	18,7	1,6

Se realizó un seguimiento de la evolución de la resistividad en función de la presión parcial de oxígeno para las películas delgadas de ITZO depositadas a una densidad de potencia de $0,5 \text{ W/cm}^2$.

Los valores de la concentración de portador, de la movilidad y de la resistividad para diferentes presiones parciales de oxígeno se registran en la tabla VI. La resistividad más baja ($\sim 4,4 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) se obtiene para las películas depositadas a $p_{O_2} = 0,2\%$ (figura 24). Para películas depositadas a p_{O_2} más baja ($0,1\%$), la concentración de portador corresponde al valor más alto (tabla VI), lo cual explica la baja transparencia (figura 21) y la E_g más alta (figura 22). No obstante, la movilidad es más baja que la de las películas depositadas a $p_{O_2} = 0,2\%$ (tabla VIII), lo cual explica la resistividad más alta. Para películas depositadas a p_{O_2} mayor del $0,2\%$, la concentración de portador disminuye con la p_{O_2} . Además, la movilidad también disminuye con la p_{O_2} , lo cual puede deberse a un desorden estructural inducido por la inserción de oxígeno en la estructura amorfa que se demostrará a continuación. En consecuencia, la resistividad de la película aumenta radicalmente ($\sim 1,7 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$) cuando se deposita a p_{O_2} alta (1%).

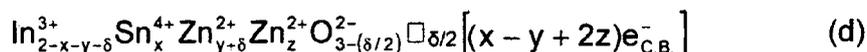
La tabla VI presenta: la concentración de portador determinada por la medida de Hall, movilidad calculada y resistividad medida para diferentes películas delgadas de ITZO depositadas a diferentes presiones parciales de oxígeno.

Tabla VI

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

Influencia de los parámetros de pulverización sobre la estructura y la morfología - La evolución de los difractogramas de rayos X (figura 25) muestra que la película depositada a $0,5 \text{ W/cm}^2$ tiene una estructura amorfa frente a los rayos

X, que se atribuye a las partículas de baja energía que llegan a la superficie del sustrato. Además, como la densidad de potencia RF aumenta (1 y 1,5 W/cm²), las partículas de energía más alta llegan al sustrato, y a partir de ahí, conducen a una mejor cristalinidad. No obstante, para densidades de potencia más grandes que 1,5 W/cm², la cristalinidad de la película disminuye de manera gradual con la densidad de potencia y se observa el agrandamiento del pico. El desorden asociado a densidades de potencia más altas se debe probablemente al fenómeno de pulverización inversa (“back sputtering”) que induce defectos estructurales en la película depositada. Los iones Zn²⁺ pueden ocupar dos tipos de sitios (de sustitución o intersticiales) en la estructura, tal como se indica en la siguiente fórmula:



10 Para tener una concentración de portador alta, es mejor tener preferiblemente Zn²⁺ en posición intersticial (z).

En una estructura cristalizada, Zn²⁺ ocupará preferiblemente la posición de sustitución con el objetivo de minimizar la energía y reducir los efectos estéricos mientras que la creación de posiciones intersticiales (“interstitials”) se favorecerá en el caso de estructura desordenada (amorfa). Además, Park *et al.* [24] mostraron que la existencia de Zn en posición intersticial en la estructura de In₂O₃ conduce a un aumento del parámetro de célula. Si se comparan las posiciones de los picos de las películas delgadas obtenidas con las características de ITO, se observa siempre un cambio hacia los ángulos más bajos, lo cual indica un aumento del parámetro de célula. Este cambio se minimiza en el caso del mejor compuesto cristalizado (correspondiente a la potencia de 1,5 W/cm²). Por tanto, puede esperarse tener una proporción más alta de posiciones intersticiales (“interstitials”) en la estructura desordenada, resultante de una concentración de portador más alta. Las fotografías de MEB (microscopio electrónico de barrido) preparadas a diferentes densidades de potencia se presentan en las figuras 26A-C. La película depositada a densidad de potencia baja (0,5 W/cm²) es densa y lisa [figura 26A]. No obstante, se observa un cambio continuo de morfología de la forma de la figura 26A a la de la figura 26C cuando se aumenta la densidad de potencia. En la figura 26C, la presencia de granos es claramente visible en la superficie con un tamaño de grano de ~130 nm. Además, son visibles zonas (en gris oscuro), que pueden corresponder al fenómeno de pulverización inversa (“back sputtering”).

También se estudió la rugosidad de la superficie usando la técnica de microscopio de fuerza atómica (o AFM, “atomic force microscopy”) (figuras 27A-C). La película de ITZO depositada a 0,5 W/cm² reveló una superficie muy lisa que tiene buena concordancia con los resultados de MEB. No obstante, la rugosidad de la superficie se mejora con la densidad de potencia debido a la cristalización de la película. De hecho, para potencias de deposición más altas, se encuentra un aumento pronunciado del R_a debido al fenómeno de pulverización inversa (“back sputtering”) (tabla VII).

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

Tabla VII

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

35 Parámetros de pulverización optimizados - Los resultados anteriores que se refieren a la influencia de los parámetros de pulverización sobre las películas delgadas permiten concluir que:

i) la resistividad más baja además de la transparencia más alta se observó para la película delgada depositada a la densidad de potencia (P) de 0,5 W/cm²;

ii) la transparencia más alta se observó para las películas depositadas a p_{O2} > 0,1%; y

40 iii) la resistividad más baja se obtuvo para las películas depositadas a p_{O2} = 0,2%.

A partir de ahí, las condiciones de pulverización optimizadas para las películas delgadas de ITZO que conducen a una transparencia alta y a una resistividad más baja son las siguientes:

$$P = 0,5 \text{ W/cm}^2, p_{\text{tot}} = 1 \text{ Pa}, p_{\text{O2}} = 0,2\% \text{ y } d_{\text{t-s}} = 7 \text{ cm.}$$

En efecto, estos parámetros de pulverización conducen a películas con una estructura amorfa frente a los rayos X en la que Zn²⁺ ocupa preferiblemente la posición intersticial, mejorando, de este modo, la concentración de portador [43].

Las películas delgadas de ITZO preparadas según las condiciones óptimas – Se usaron las condiciones de pulverización optimizadas para depositar las películas delgadas de ITZO sobre sustratos de vidrio (ITZO-vidrio) o de

plástico (ITZO-PET). A continuación, se estudió completamente la composición, la estructura, la rugosidad, así como las propiedades ópticas y eléctricas de las películas delgadas.

5 Composición – Como resulta habitual, se usó la técnica de EPMA (“*Electron Probe MicroAnalysis*”, microanálisis por sonda de electrones) para determinar la composición de las películas delgadas. La composición de las películas delgadas de ITZO depositadas en condiciones de pulverización optimizadas sobre sustratos de vidrio o de plástico así como la composición de la diana cerámica para la deposición se indican en la tabla VIII. La composición final de las películas depositadas sobre los sustratos de vidrio o de plásticos es la misma. No obstante, hay alguna pequeña pérdida de Sn and Zn en comparación con la composición de la diana cerámica. Esta diferencia puede deberse a los rendimientos de pulverización diferentes de las diferentes especies presentes en la diana [43].

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

Tabla VIII

Identificación de la cerámica y de la película delgada	ITZO
Composición final de la cerámica ± 0,005	In _{1,821} Sn _{0,090} Zn _{0,088} O ₃₋₅
Composición de la película delgada (sobre vidrio) ± 0,005	In _{1,838} Sn _{0,084} Zn _{0,078} O ₃₋₅
Composición de la película delgada (sobre plástico) ± 0,005	In _{1,839} Sn _{0,082} Zn _{0,079} O ₃₋₅

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

Las dos películas, de ITZO-vidrio y de ITZO-PET, muestran una estructura amorfa frente a los rayos X (figura 29). Tal como se mostró anteriormente, esto se debe a la deposición de la película que tiene lugar a baja densidad de potencia (0,5 W/cm²); los picos observados son característicos del sustrato de plástico (PET).

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

25 Para ITZO-vidrio (recuadro de la figura 30), se observa una transparencia alta (~88,5%) para películas que tienen un grosor de ~260 nm, lo cual es próximo al valor obtenido para el ITO comercial depositado sobre vidrio (ITO-vidrio). No obstante, tal como se esperaba, la transparencia casi no disminuye (~3%) cuando se aumenta el grosor de la película hasta ~500 nm. En el caso de las películas de ITZO-PET (260 nm de grosor) (recuadro de la figura 31), la transparencia es del mismo orden que la observada para el ITO comercial que se deposita sobre PET. Las transparencias del ~82% y del ~80% se obtienen para las películas de ITZO-PET que tienen respectivamente un grosor de ~260 nm y de ~480 nm. En efecto, se considera que los valores de transparencia son muy altos en lo que se refiere a la transparencia del sustrato de plástico (PET) (~83%), lo cual limita evidentemente la transparencia de las películas.

30 Se obtiene una reflectividad IR alta para las dos películas delgadas de ITZO-vidrio e ITZO-PET (figura 32). Alcanza el ~79% para las películas depositadas sobre el vidrio, mientras que se alcanza el ~87% para las películas depositadas sobre sustratos en plástico. Esto se debe a la concentración de portador alta [tal como se mostrará más

adelante (tabla IX)], y, a partir de ahí, una frecuencia de plasma más alta (ω_p), según $\omega_p = (Ne^2/\epsilon_0\epsilon_\infty m_e^*)^{1/2}$,

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

35 que induce una reflectividad IR más alta según $\omega_p \tau \epsilon_\infty^{1/2}$. Las películas de ITZO tienen siempre una reflectividad más alta en el rango IR que las películas de ITO comerciales a causa de los valores altos de la movilidad de portador (tabla IX).

40 Propiedades eléctricas – Aunque en presencia de una concentración de portador más alta para películas de ITZO-PET que para películas de ITZO-vidrio que tienen el mismo grosor (tabla IX), la resistividad de las películas de ITZO-PET casi no aumenta (tabla IX y figura 33). También se observó la misma tendencia para la resistencia de capa. Este comportamiento se debe a la movilidad de portador más baja para las películas delgadas de ITZO-PET.

La tabla IX presenta: la concentración de portador, movilidad y resistividad para diferentes grosores de ITZO-PET y de ITZO-vidrio. Los datos de las películas delgadas comerciales de ITO (ITO-PET e ITO-vidrio) se facilitan a modo de comparación.

45 Tabla IX

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

La tabla IX también muestra que la resistividad para las películas de ITZO (260 nm) depositadas sobre vidrio no calentado y/o sobre sustratos de plásticos es próxima a la observada para las películas delgadas comerciales de ITO que se depositaron a $\sim 200^\circ\text{C}$ sobre un sustrato de vidrio (ITO-vidrio), conduciendo esta temperatura a películas bien cristalizadas. La concentración de portador de las películas de ITZO es más baja que la de las películas de ITO-vidrio, pero tienen una movilidad más alta (tabla IX). De manera más interesante, las películas delgadas de ITZO-PET resaltan resistividades más bajas, y por consiguiente resistencias de capa más bajas, que las películas delgadas comerciales de ITO-PET que se depositaron de manera similar a temperatura ambiente. Esto puede explicarse por la concentración de portador más alta y principalmente por la movilidad de portador más alta que tienen lugar en las películas de ITZO-PET [43].

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

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

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

Las películas amorfas obtenidas sobre los dos sustratos de vidrio y de plástico tienen la misma composición química y tienen buena concordancia con la composición de la diana. También se observó una ligera pérdida de Sn y Zn en las películas debido a los rendimientos de pulverización diferentes de los diferentes elementos presentes en la diana. La morfología de las películas delgadas es densa con una superficie muy lisa.

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

Dado que las películas delgadas de ITZO depositadas sobre sustratos de plástico (ITZO-PET) tienen prestaciones más altas que sus homólogos de ITO comerciales (ITO-PET), son buenos candidatos para aparatos optoelectrónicos a base de polímero, tales como los ECD (*ElectroChromic Devices* = aparatos electrocromáticos) flexibles, los OLED, las células solares flexibles, etc.

Ventajas particulares del procedimiento y de las cerámicas así obtenidas - El procedimiento permite obtener cerámicas de altas densidades (superiores o iguales al 90%, y preferiblemente del orden del 91%). Debido a ello, pueden usarse ventajosamente a escala industrial (y con mayor motivo en laboratorio) como diana para pulverización de CC (caso de las cerámicas conductoras tales como ITZO con una composición de $\text{In}_{1,805}\text{Sn}_{0,095}\text{Zn}_{0,10}\text{O}_3$) o RF (caso de las cerámicas aislantes tales como $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ dopado con Zn con una composición de $\text{Li}_4\text{Ti}_{4,70}\text{Zn}_{0,30}\text{O}_{11,7}$). El procedimiento presenta una ventaja muy importante en el sentido de que en este caso se evitan las etapas de "prensado en caliente" (denominada *Hot-Pressing*) o de prensado a temperatura ambiente (del orden de la tonelada por cm^2) usadas hasta ahora para producir las cerámicas industriales o de laboratorio. Por tanto, con este procedimiento hay una ganancia importante en cuanto al tiempo de preparación (dividido al menos entre un factor 3) y por tanto de coste de personal.

Con este procedimiento también hay una ganancia económica importante en cuanto al coste de aparatos, puesto

5 que ya no resulta relevante en este caso el aparato industrial de “prensado en caliente”, costoso y de mantenimiento delicado; lo mismo sucede con el aparato de prensado a temperatura ambiente. Por otro lado, aunque las cerámicas propuestas en este caso son ligeramente menos densas que las cerámicas industriales (estando estas últimas con frecuencia muy próximas de la densidad teórica, es decir superiores o iguales al 95%), su densidad, del orden del 90%, incluso ligeramente superior, es ampliamente suficiente para poder usarse como dianas para la pulverización catódica, tal como se destacó anteriormente.

Por otro lado, en el caso de las cerámicas conductoras de la invención, la conductividad eléctrica sigue siendo ventajosamente muy alta, y ello a pesar de una densidad ligeramente más baja, también notificada.

10 Por otro lado, se ha demostrado que la conductividad de las cerámicas de ITZO anteriormente mencionadas es ligeramente superior a la de las cerámicas de ITO habitualmente usadas.

15 En lo que se refiere a la resistividad eléctrica de las cerámicas de ITZO, se ha descubierto de manera sorprendente que estas cerámicas presentan resistividades eléctricas bajas en comparación con la de ITO. Ésta disminuye gradualmente con el contenido en Zn y alcanza su mínimo para cerámicas que contienen de manera nominal 10 moles por % de Zn. Esto se debe parcialmente a la diferencia de la densidad de la cerámica. La resistividad más baja se observó para la cerámica que tiene la densidad más alta. La concentración de carga disminuye con el contenido en Zn en la cerámica. Esto puede explicarse por el aumento de la sustitución de In^{3+} por Zn^{2+} en la estructura de In_2O_3 .

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

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

25 De manera sorprendente, las resistividades de las cerámicas de ITZO son más bajas que las de ITO, debido a una densidad más alta y a una porosidad más baja y a causa de una movilidad más grande.

El diagrama de difracción de rayos X para los polvos de ITZO sinterizados (recocidos según GDT) a 1300°C (figura 5) muestra que están correctamente cristalizados y que adoptan la estructura de bixbyíta de ITO. No se observó ningún pico complementario correspondiente a las estructuras de ZnO_x o $\text{Zn}_k\text{In}_2\text{O}_{3+k}$ cuando se aumenta el contenido en Zn hasta una concentración del 10% en moles.

30 **Bibliografía**

- [1] J. I. Hamberg, C. G. Granqvist, *J. Appl. Phys.* 60 (1986) R123.
- [2] C. G. Granqvist, *Appl. Phys. A* 52 (1991) 83.
- [3] C. G. Granqvist, A. Hultaker, *Thin Solid Films* 411 (2002) 1.
- [4] J. M. Phillips, R. J. Cava, G. A. Thomas, S. A. Carter, J. Kwo, T. Siegrist, J. J. Krajewski, J. H. Marshall, W. F. Peck, Jr., D. H. Rapkine, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 2246.
- [5] B. G. Lewis, D. C. Paine, *MRS Bull.* 25 (2000) 22.
- [6] A. J. Freeman, K. R. Poeppelmeier, T. O. Mason, R. P. H. Chang, T. J. Marks, *MRS Bull.* 25 (2000) 45.
- [7] R. Wang, L. L. H. King, A. W. Sleight, *J. Mater. Res.* 11 (1996) 1659.
- [8] C. Ktlic, A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 95501.
- [9] K. Nomura, H. Ohta, K. Ueda, T. Kamiya, M. Hirano, H. Hosono, *Science* 300 (2003) 1269.
- [10] B. Yaglioglu, Y. Huang, Hy. Y. Yeom, D. C. Paine, *Thin Solid Films* 496 (2006) 89.
- [11] J. C. C. Fan, J. B. Goodenough, *J. Appl. Phys.* 48 (1977) 3524.
- [12] E. Fortunato, A. Pimentel, A. Gonçalves, A. Marques, R. Martins, *Thin Solid Films* 502 (2006) 104.
- [13] T. Minami, T. Kakumu, Y. Takeda, S. Takata, *Thin Solid Films* 290-291 (1996) 1.
- [14] N. Naghavi, A. Rougier, C. Marcel, C. Guéry, J. B. Leriche, J. M. Tarascon, *Thin Solid Films* 360 (2000) 233.
- [15] N. Naghavi, C. Marcel, L. Dupont, A. Rougier, J. B. Leriche, C. Guéry, *J. Mater. Chem.* 10 (2000) 2315.

- [16] N. Naghavi, C. Marcel, L. Dupont, C. Guéry, C. Maugy, J.M. Tarascon, *Thin Solid Films* 419 (2002) 160.
- [17] T. Sasabayashi, N. Ito, E. Nishimura, M. Kon, P.K. Song, K. Utsumi, A. Kaijo, Y. Shigesato, *Thin Solid Films* 445 (2003) 219.
- [18] Y. S. Jung, J. Y. Seo, D. W. Lee, D. Y. Jeon, *Thin Solid Films* 445 (2003) 63.
- [19] N. Ito, Y. Sato, P. K. Song, A. Kaijio, K. Inoue, Y. Shigesato, *Thin Solid Films* 496 (2006) 99.
- [20] D. Y. Ku, I. H. Kim, I. Lee, K. S. Lee, T. S. Lee, J. H. Jeong, B. Cheong, Y. J. Baik, W. M. Kim, *Thin Solid Films* 515 (2006) 1364.
- [21] T. Minami, T. Kakumu, S. Takata, *J. Vac. Sci. Technol., A* 14 (3) (1996) 1704.
- [22] N. Naghavi, L. Dupont, C. Marcel, C. Maugy, B. Laik, A. Rougier, C. Guéry, J.M. Tarascon, *Electrochim. Acta* 46 (2001) 2007.
- [23] T. Moriga, D. D. Edwards, T. O. Mason, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 1310.
- [24] D. H. Park, K. Y. Son, J. H. Lee, J. J. Kim, J. S. Lee, *Solid State Ionics* 172 (2004) 431.
- [25] G. B. Palmer, K. R. Poeppelmeier, T. O. Mason, *Chem. Mater.* 9 (1997) 3121.
- [26] A. Ambrosini, G. B. Palmer, A. Maignan, K. R. Poeppelmeier, M. A. Lane, P. Brazis, C. R. Kannewurf, T. Hogan, T. O. Mason, *Chem. Mater.* 14 (2002) 52.
- [27] A. Ambrosini, S. Malo, K. R. Poeppelmeier, M. A. Lane, C. R. Kannewurf, T. O. Mason, *Chem. Mater.* 14 (2002) 58.
- [28] T. Minami, T. Kakumu, K. Shimokawa, S. Takata, *Thin Solid Films* 317 (1998) 318.
- [29] T. Minami, T. Yamamoto, Y. Toda, T. Miyata, *Thin Solid Films* 373 (2000) 189.
- [30] H. M. Ali, *phys. stat. sol. a* 202 (2005) 2742.
- [31] M. Russak, J. De Carlo, *J. Vac. Sci. Technol.* 1 (1983) 1563.

- [32] H. Kim A. Piqué, J. S. Horwitz, H. Mattoussi, H. Murata, Z. H. Kafafi, D. B. Chrisey, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 3444.
- [33] T. O. Mason, a G. B. Gonza'lez, a J.-H. Hwangb, D. R. Kammler, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 2183.
- [34] H. Kim, C. M. Gilmore, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 6451.
- [35] H. Enoki, J. Echogoya, H. suto, *J. Mater. Sci.* 26 (1991) 4110.
- [36] I. Saadeddin, B. Pecquenard, G. Campet, "Zn and Sn doped In₂O₃ ceramics: structural and electrical characterization", por publicar.
- [37] Solicitud de patente canadiense n.º 2.547.091 (prioridad de esta solicitud)
- [38] I. Saadeddin, H. S. Hilal, B. Pecquenard , J. Marcus, A. Mansouri, C. Labrugere, M. A. Subramanian, G. Campet, *Solid state Sci.* 8 (2006) 7.
- [39] M. Marezio, *Acta Cryst.* 20 (1966) 723.
- [40] J. H. W. De Witt, *J. Solid State Chem.* 20 (1977) 143.
- [41] R D. Shannon, *Acta Cryst. A* 32 (1976) 751.
- 5 [42] C. Marcel, Ph.D. thesis, Bordeaux 1 University, Bordeaux, France (1998).
- [43] I. Saadeddin, B. Pecquenard, J. P. Manaud, G. Campet, "Synthesis and characterization of Zn and Sn doped In₂O₃ thin films deposited on glass and plastic PET substrates" por publicar.
- [44] E. Burstein, *Phys. Rev.* 93 (1954) 632.
- [45] T. S. Moss, *Proc. Phys. Soc. London Sect. B* 67 (1954) 775.

10 Aunque la presente invención se ha descrito con la ayuda de puestas en práctica específicas, se entiende que pueden introducirse varias variaciones y modificaciones a dichas puestas en práctica, y la presente invención pretende cubrir tales modificaciones, usos o adaptaciones de la presente invención que siguen en general los principios de la invención y que incluyen cualquier variación de la presente descripción que llegue a conocerse o a resultar convencional en el campo de actividad en el que se encuentra la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Cerámica constituida por un material inorgánico de base dopado por un elemento J, teniendo dicho material inorgánico de base un punto de fusión superior a 300°C, estando dicho dopante constituido por un único material inorgánico o por una mezcla de al menos dos materiales inorgánicos que tienen un efecto dopante sobre el material inorgánico de base, estando dicha cerámica representada por la fórmula (I)
- 5
$$E_{\alpha-x'} J_x^m O_{\beta-x'(k-m)/2} \square_{x'(k-m)/2}$$
 en la que:
- $E_{\alpha}^k O_{\beta}^{2-}$ designa el material inorgánico de base;
 - E designa al menos un metal de los grupos I a VIII de la tabla periódica de los elementos, y k designa el grado de oxidación medio de E en la fórmula I;
 - 10 - J representa al menos un metal de los grupos I a VIII de la tabla periódica, y m designa el grado de oxidación medio del elemento J que está parcialmente sustituido en E, m es un número entero positivo tal que $m < k$;
 - α , k y β son números positivos comprendidos entre 1 y 20, tales que $\alpha k - 2\beta = 0$;
 - x' designa la tasa de sustitución y es un número positivo tal que $x' < \alpha$;
 - 15 - \square representa una vacante aniónica;
- estando dicha cerámica caracterizada por una estructura cristalina de tipo bixbyíta y porque el material inorgánico de base es In_2O_3 , presentando la cerámica una conductividad superior al 70% de la conductividad teórica, y porque comprende porcentajes molares de SnO_2 y ZnO comprendidos cada uno entre el 3 y el 15%, con un porcentaje de ZnO superior o igual al de SnO_2 ,
- 20 estando dicha cerámica caracterizada porque presenta al menos una de las siguientes propiedades:
- i) una conductividad eléctrica macroscópica, medida según el método de las cuatro puntas ("Four Probe measurements") con un aparato Keithley (modelo 2400 Source Meter), que es superior a 300 siemens por cm;
 - 25 ii) una densidad aparente mejorada, medida según el método del porosímetro de mercurio, comprendida entre 6 y 7,1 g/cm³;
 - iii) una superficie (total) superior a 5 cm²;
 - iv) un porcentaje mejorado de irregularidades de juntas de granos, medido según el método de microscopio electrónico de alta resolución que es inferior al 30% del de una cerámica correspondiente preparada sin adición de elemento dopante mediante el método convencional; y
 - 30 v) un tamaño de los poros presentes en la cerámica, medido mediante el método del MEB de alta resolución, que está comprendido entre 0,1 y 0,8 micrómetros.
2. Cerámica según la reivindicación 1, en la que la razón molar material inorgánico dopante/material inorgánico de base varía entre 0,001 y 0,4.
3. Cerámica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada por una cristalinidad muy fuerte que, medida según el método de difracción de rayos X, corresponde a un tamaño de cristalitas comprendido entre 100 y 200 nm.
- 35 4. Cerámica según la reivindicación 1, que presenta una conductividad que, medida según el método de cuatro puntas, y en función de la temperatura que varía de 4,2 K a temperatura ambiente, está comprendida entre 200 y 10000 siemens, preferiblemente entre 300 y 5000 siemens, aún más preferiblemente de aproximadamente 580 siemens por cm.
- 40 5. Cerámica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que presenta una movilidad de carga mejorada que, medida según el método del efecto Seebeck, está comprendida entre 0,01 y 300 cm²/vol·s⁻¹.
6. Cerámica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por una movilidad de carga superior a 10,1 cm²/vol·s⁻¹.
- 45 7. Cerámica según la reivindicación 1, en la que el porcentaje de ZnO es superior al de SnO_2 .
8. Cerámica según la reivindicación 1 ó 7, en la que el porcentaje molar de ZnO está comprendido entre el 6 y el 10%.

9. Cerámica según la reivindicación 8, obtenida a partir de una mezcla que contiene el 82,23% en moles de material inorgánico de base de fórmula In_2O_3 y el 8,66% en moles de dopante SnO_2 y el 9,11% en moles de dopante ZnO , garantizando este último dopante (ZnO) la densificación, estando la cerámica caracterizada por:
- 5 - una conductividad eléctrica comprendida entre 300 y 500 siemens por cm;
- una densidad comprendida entre 6 y 7,1 g/cm³;
- una superficie (total) comprendida entre 1 y 1000 cm²; y
- un porcentaje de irregularidades comprendido entre el 5 y el 20%, y preferiblemente inferior al 10%.
10. Uso de una cerámica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, como diana para pulverización catódica por RF o CC.
- 10
11. Procedimiento de preparación de una película transparente y conductora metálica mediante pulverización catódica de una cerámica según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

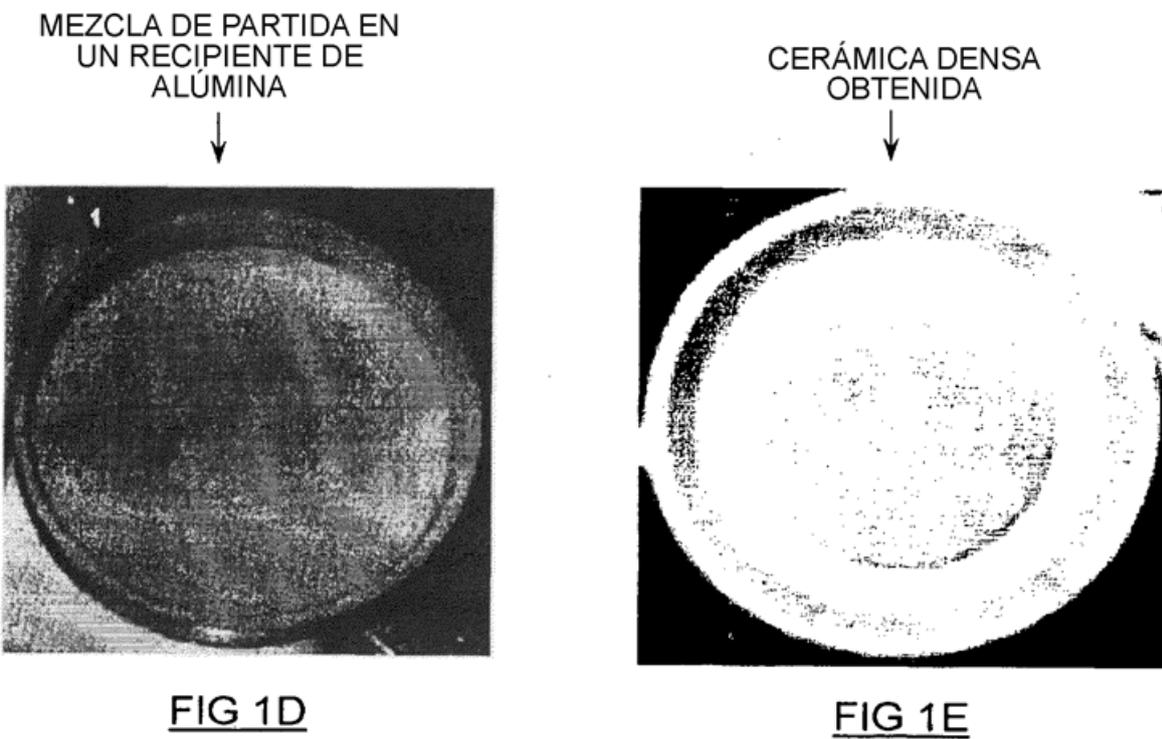




FIG 2A

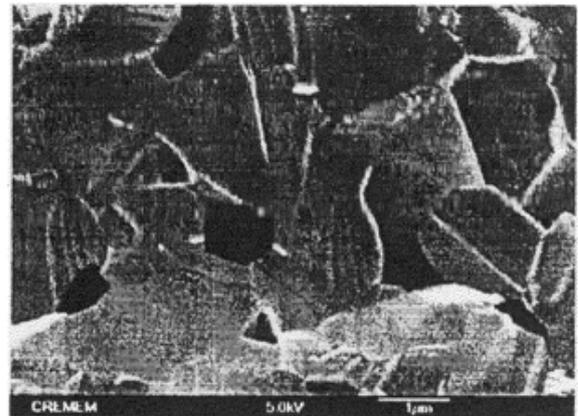


FIG 2B

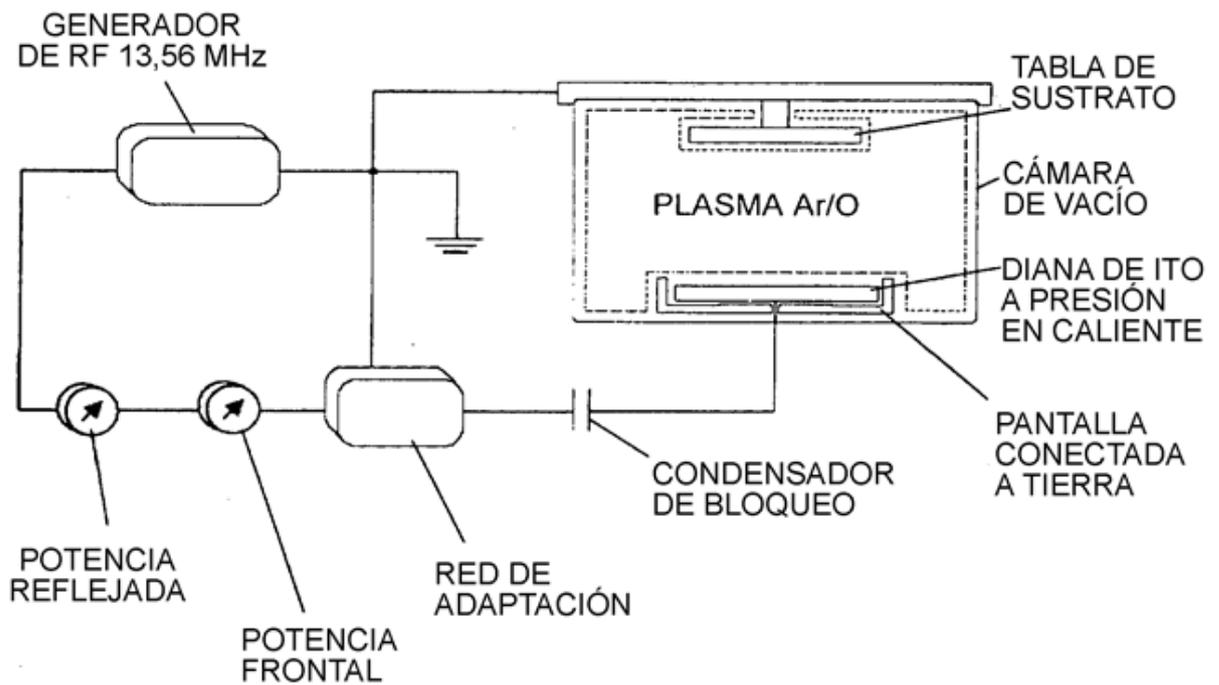


FIG 3

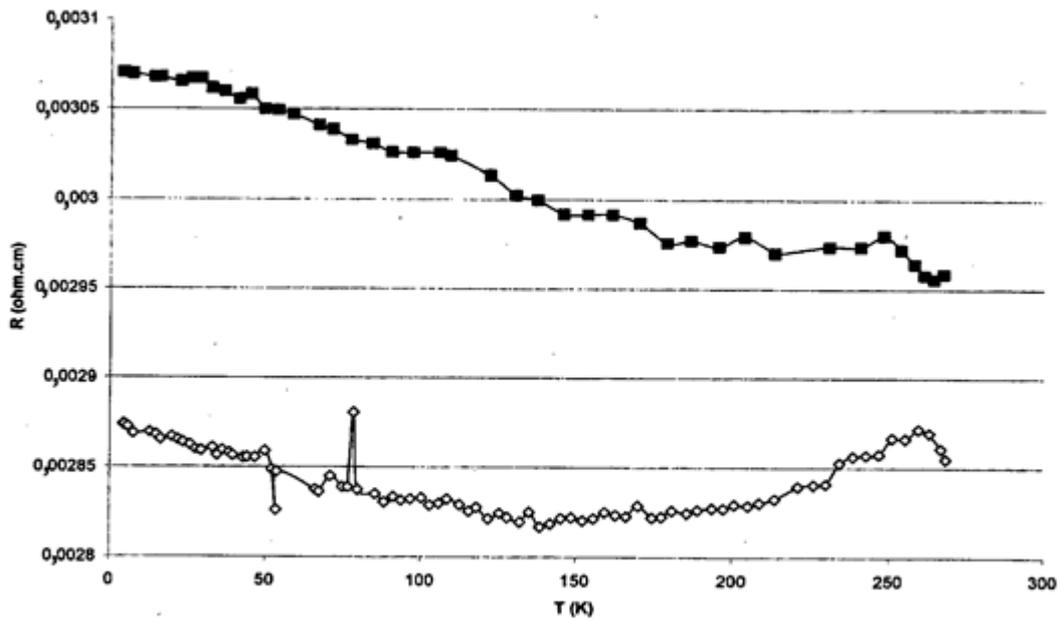


FIG 4

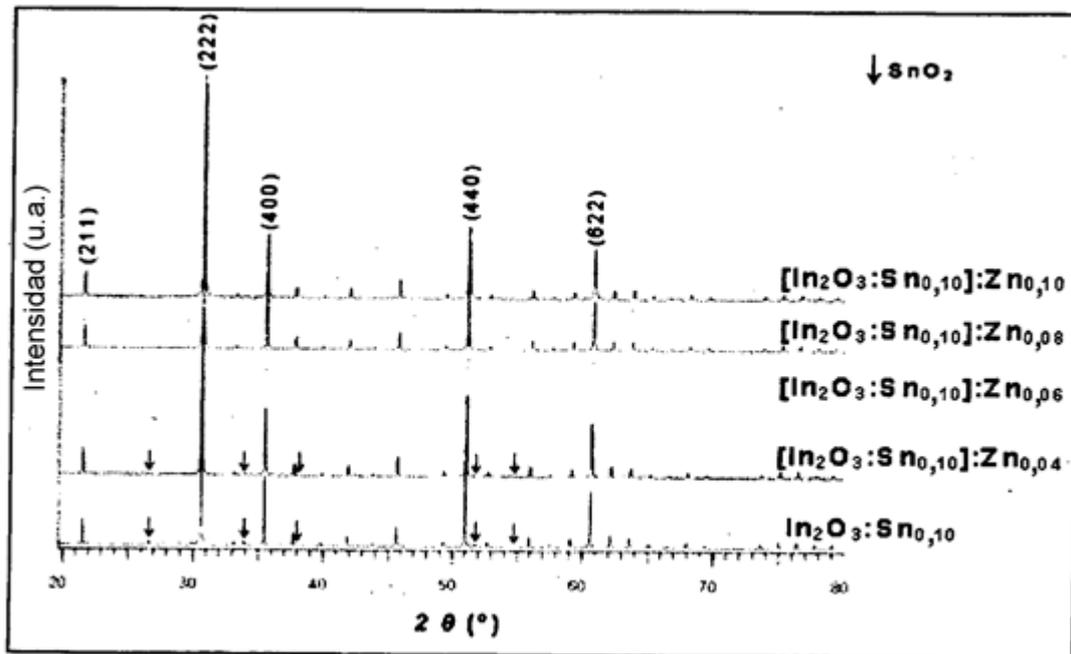


FIG 5

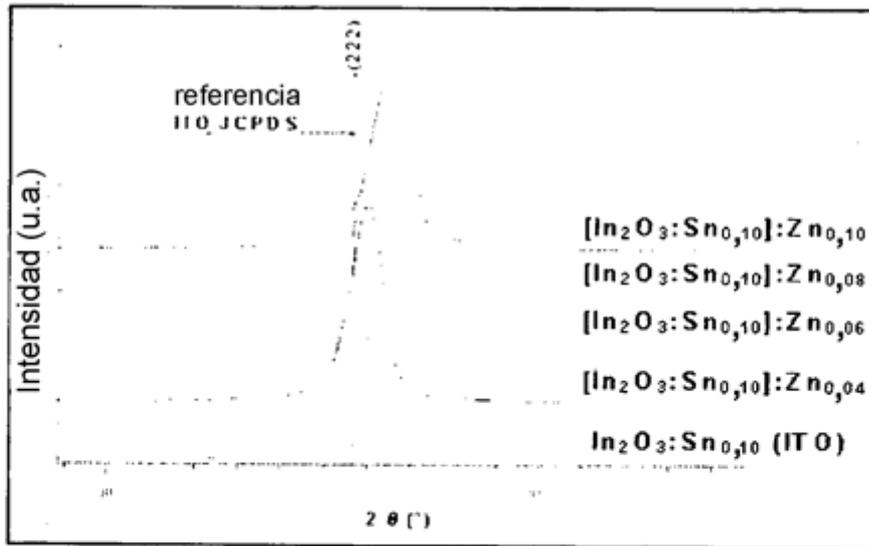
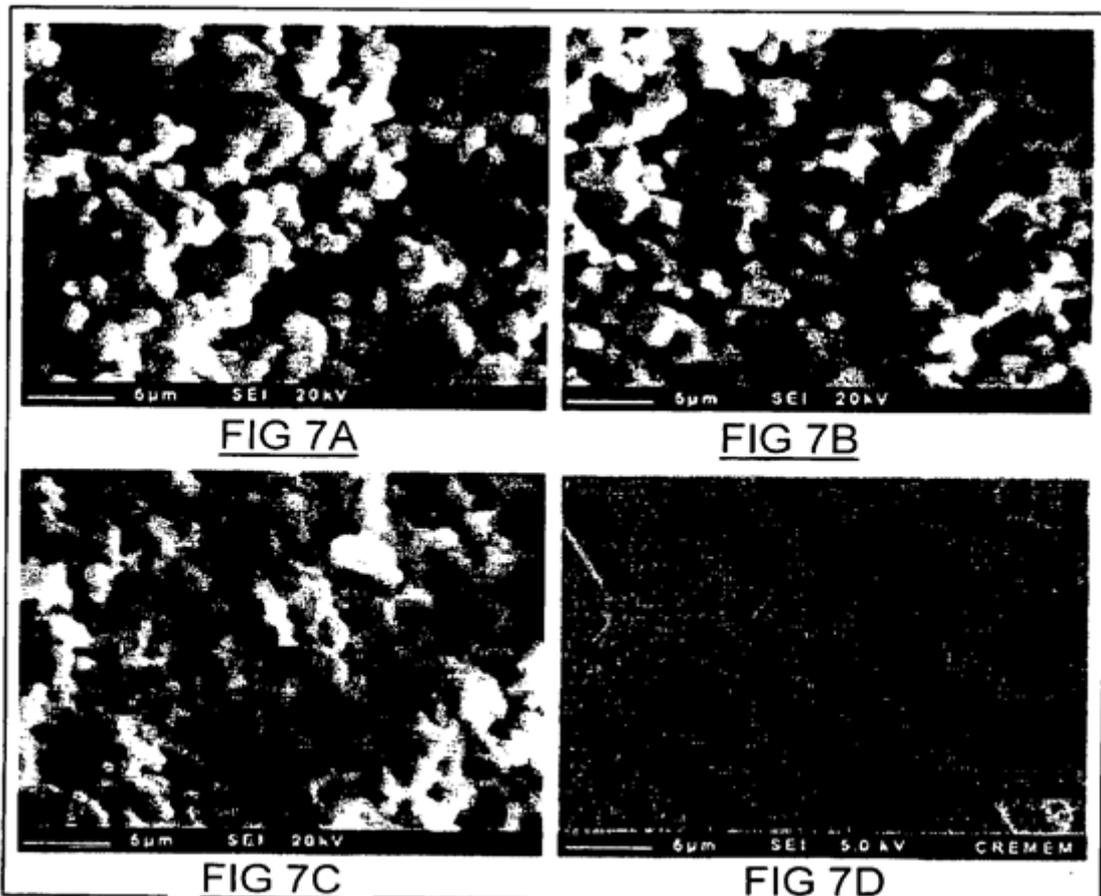


FIG 6



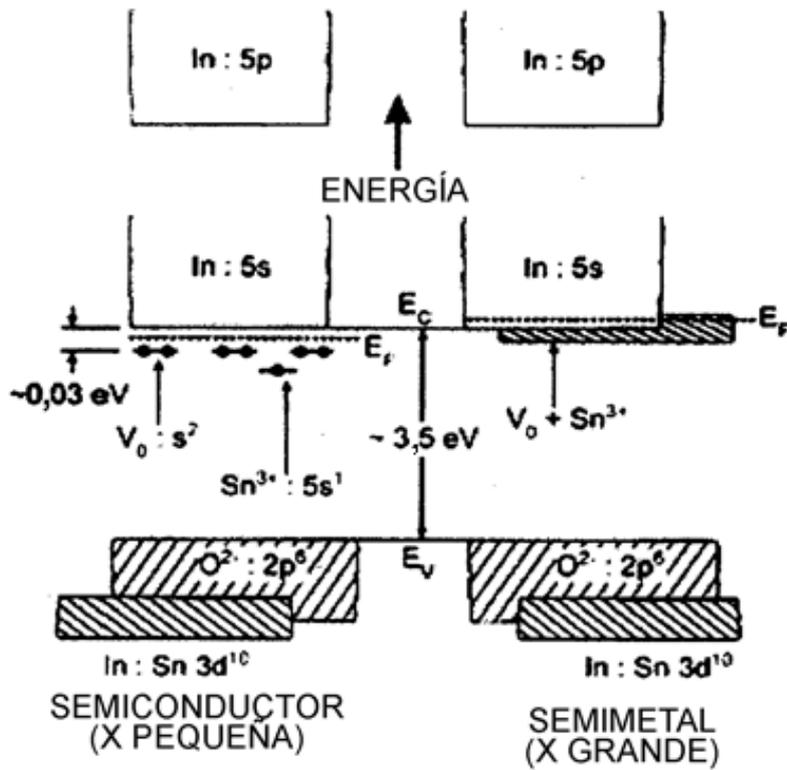


FIG 8

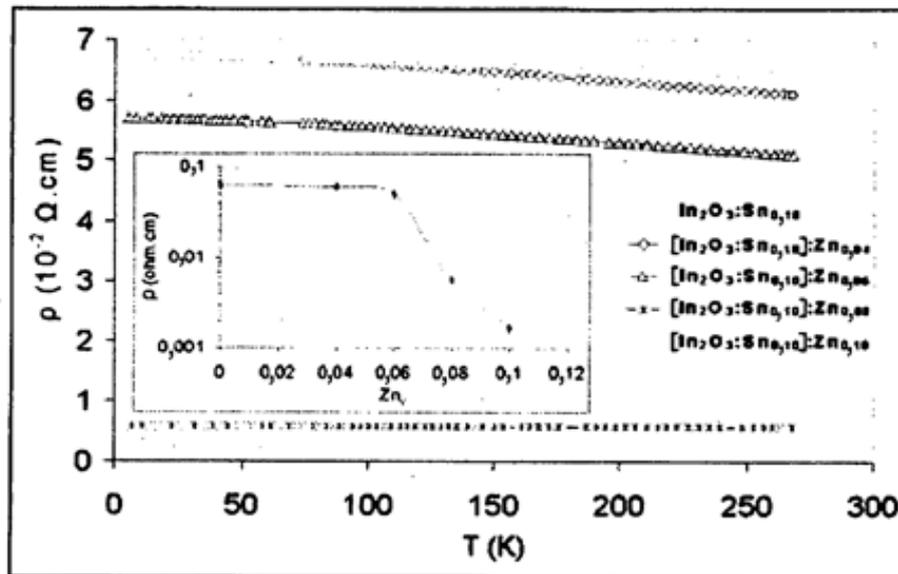


FIG 9

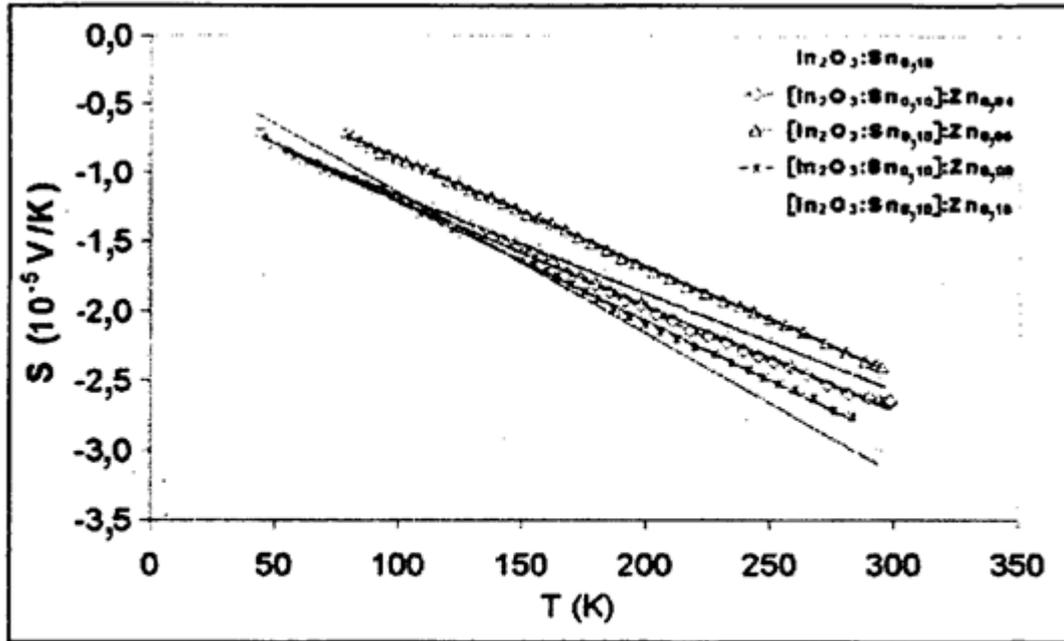


FIG 10

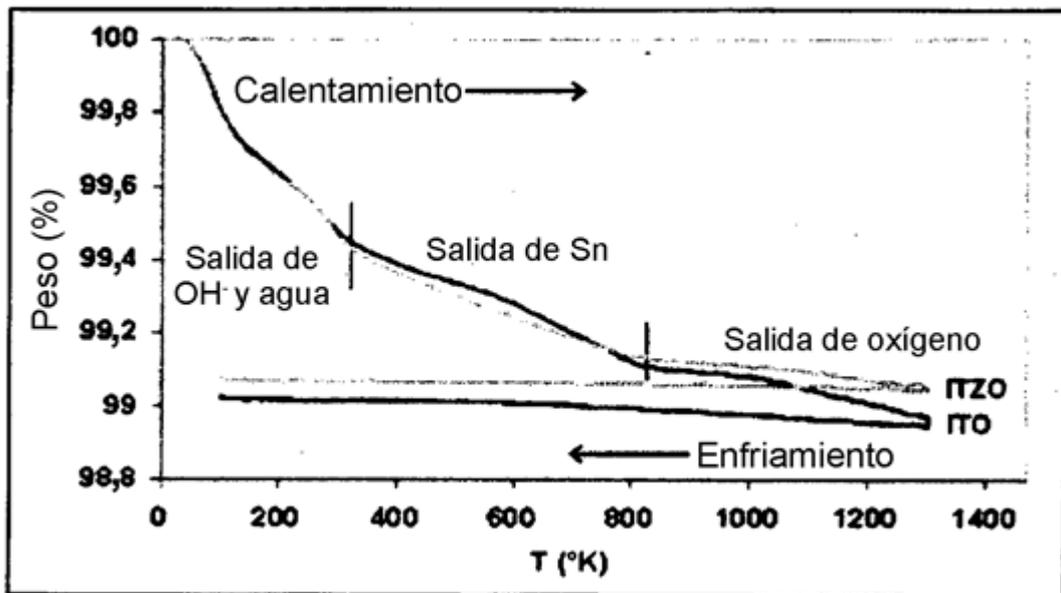


FIG 11

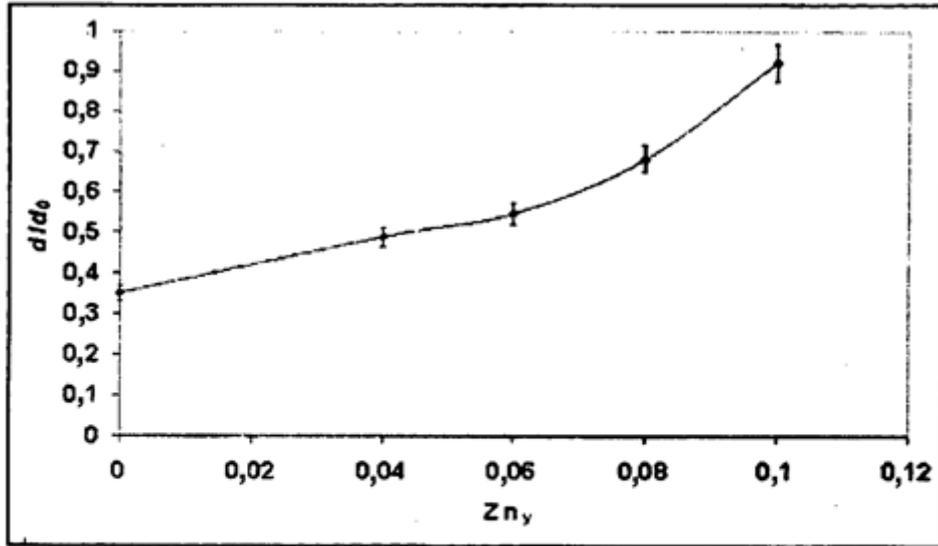


FIG 12

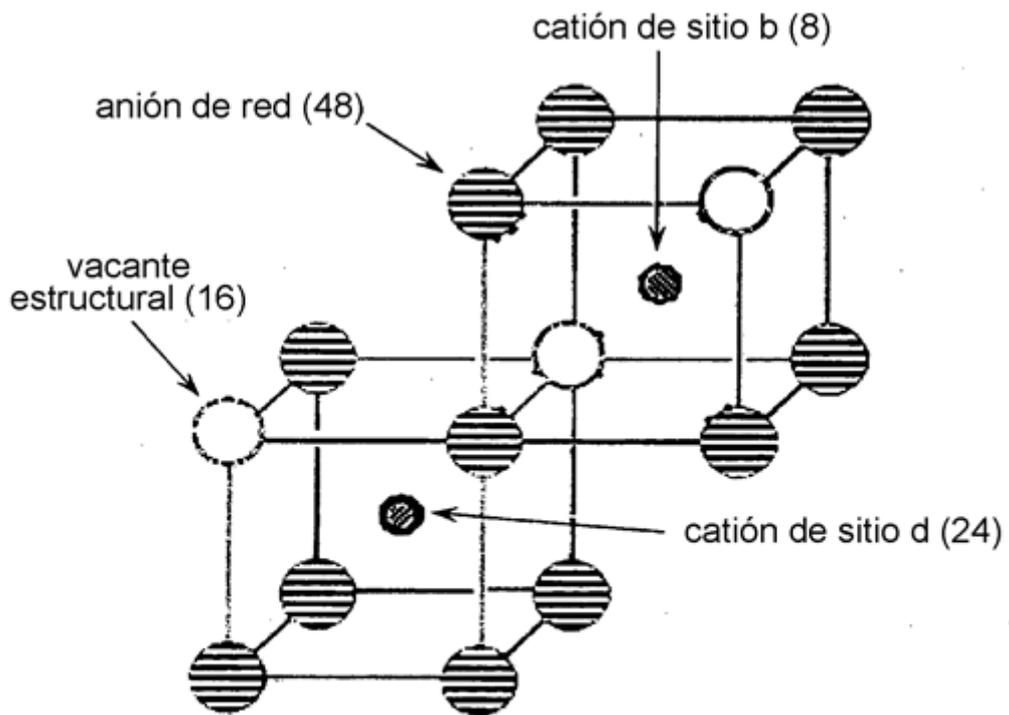


FIG 13

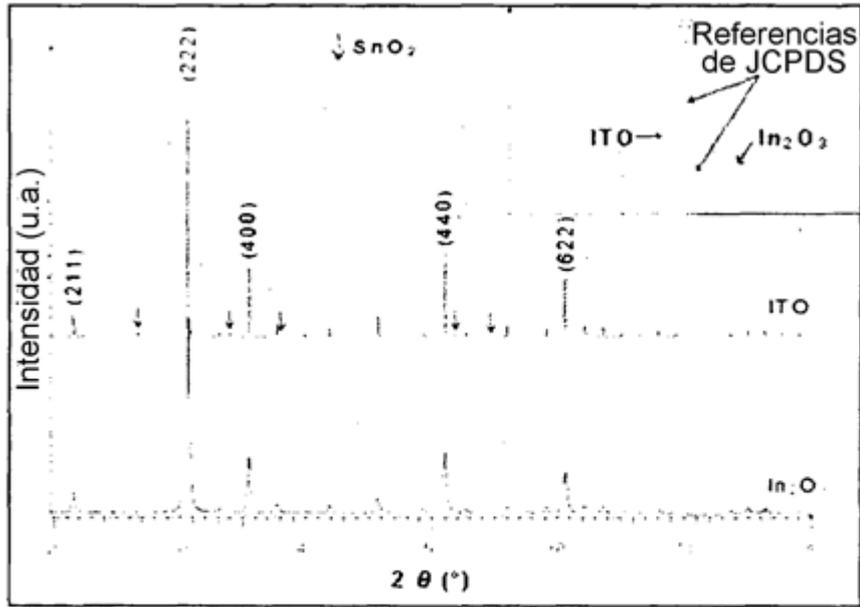


FIG 14



FIG 15A

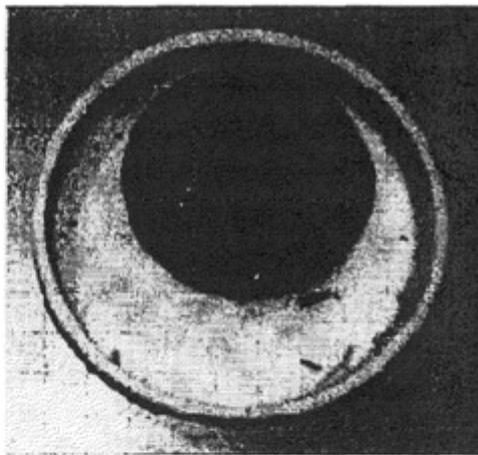


FIG 15B

Mezcla de partida ligeramente
prensada (In₂O₃+SnO₂+ZnO)



FIG 15C

Cerámica densa de ITZO resultante
después de sinterización durante
12 horas



FIG 15D

↙ Crisol de alúmina ↘

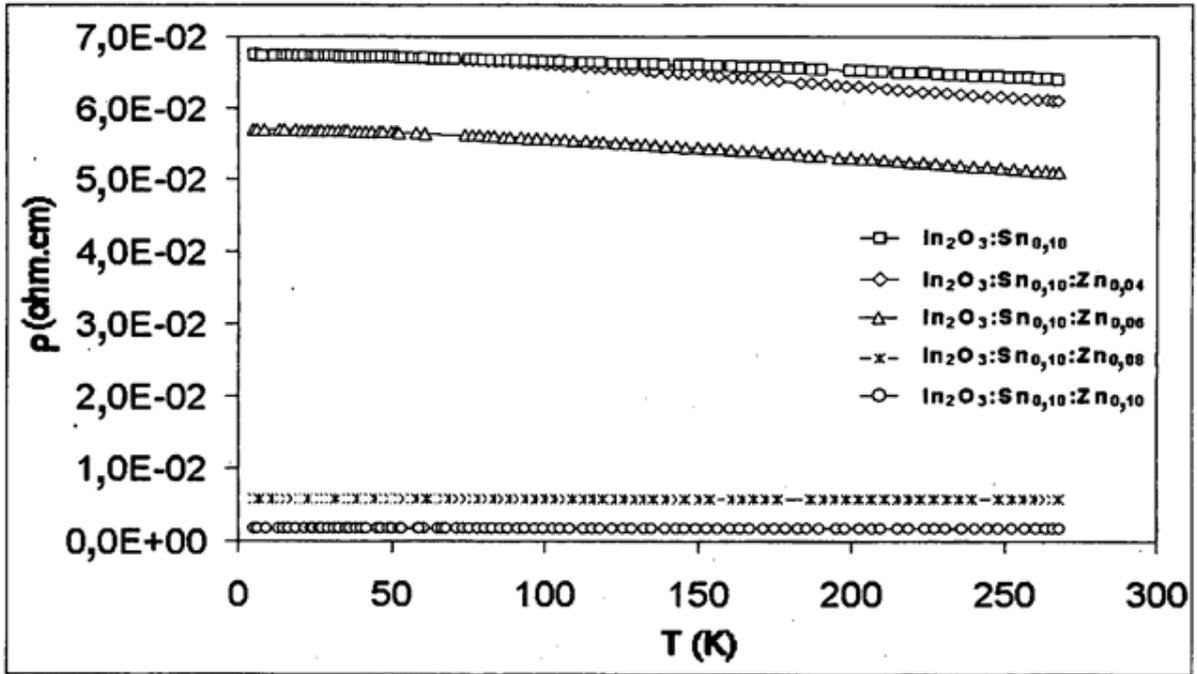


FIG 16

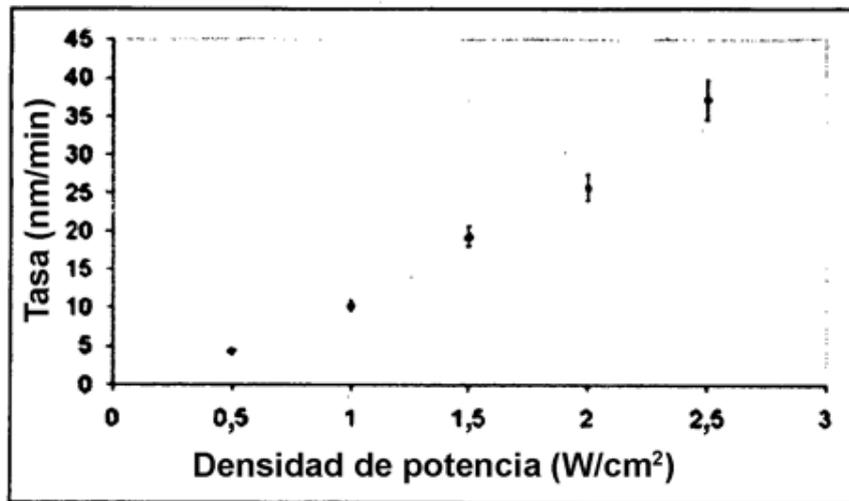


FIG 17

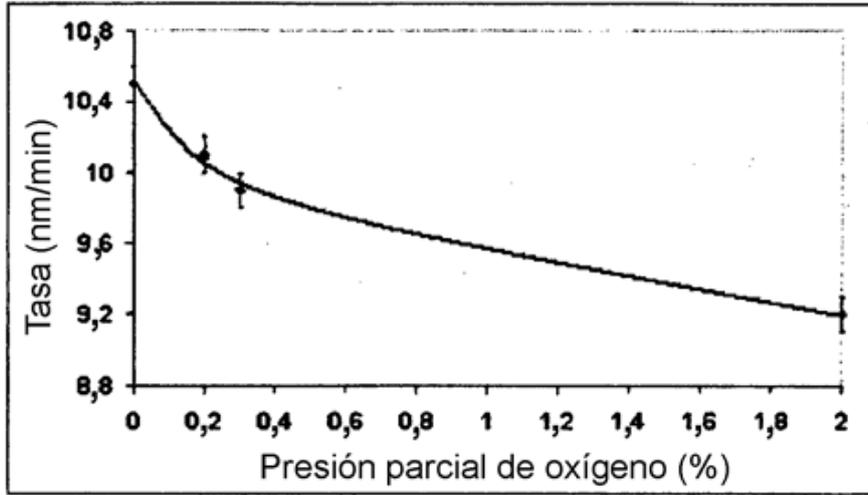


FIG 18

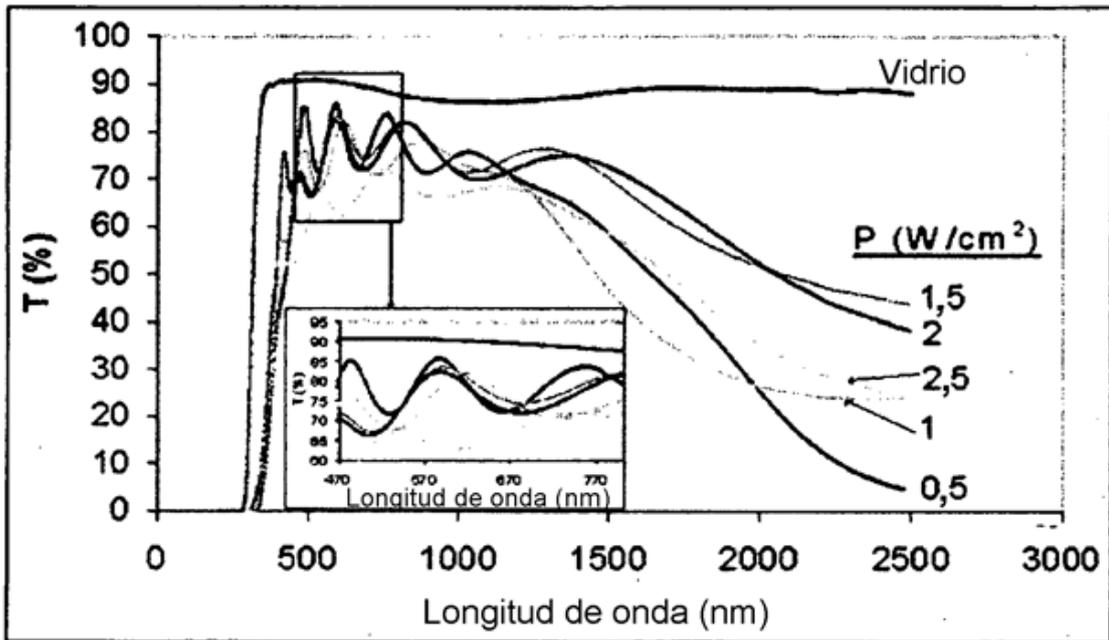


FIG 19

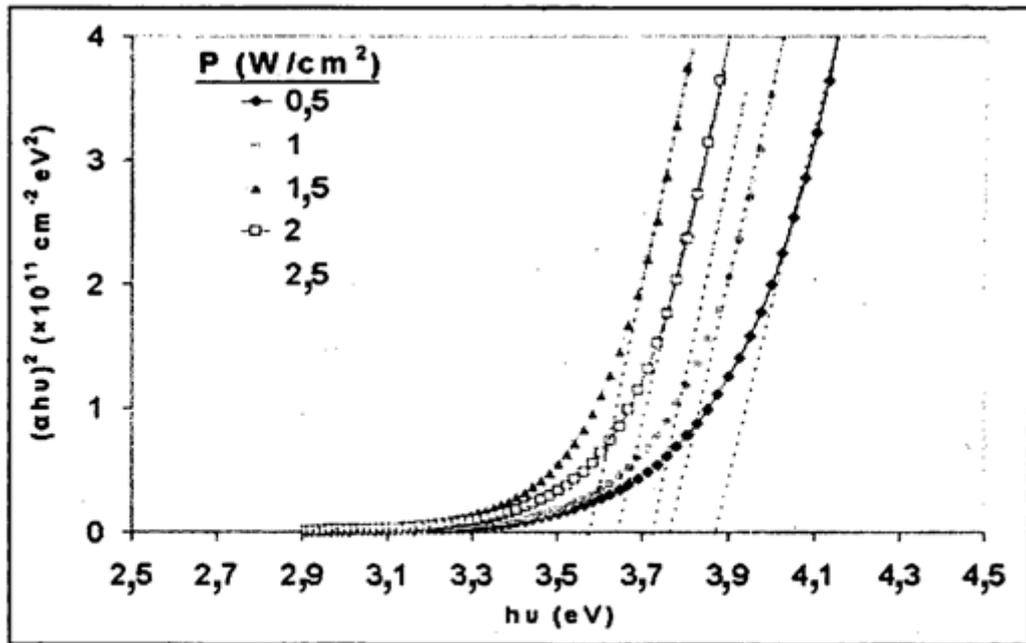


FIG 20

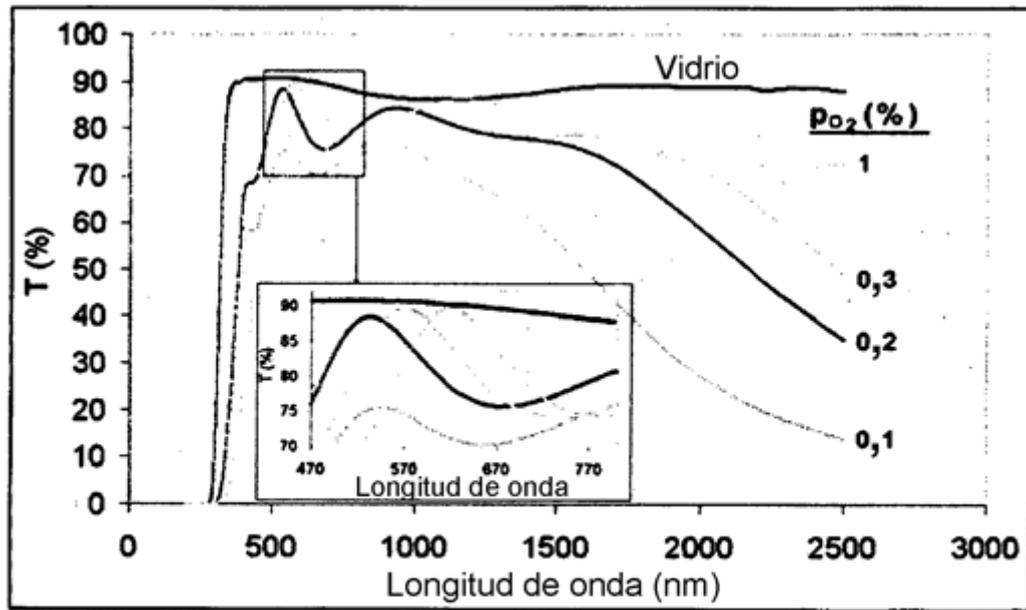


FIG 21

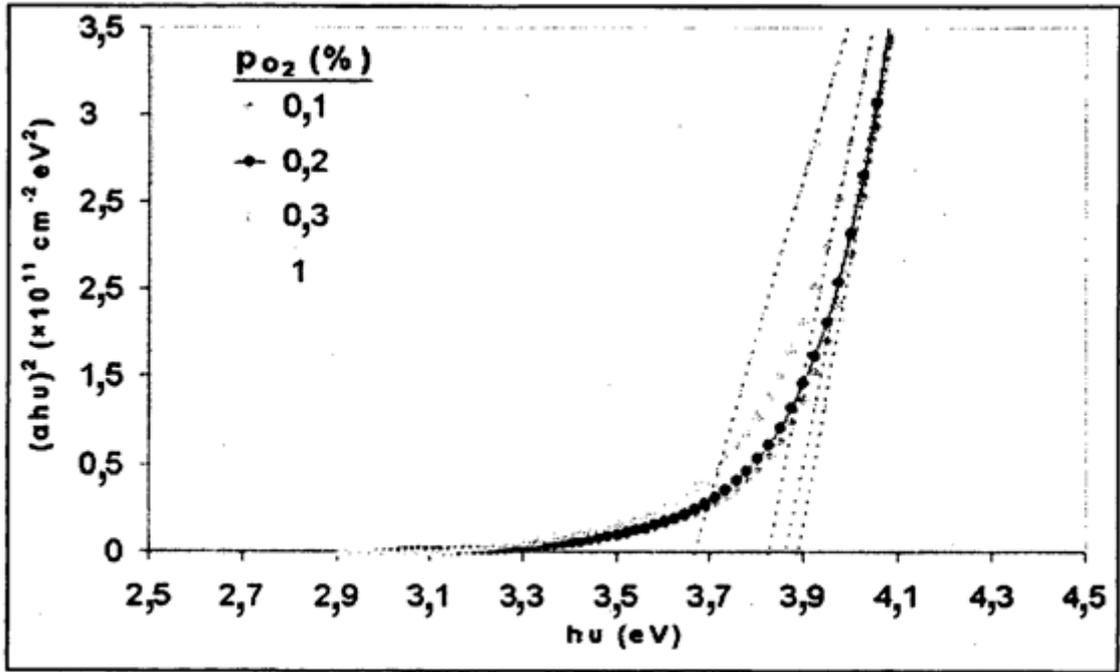


FIG 22

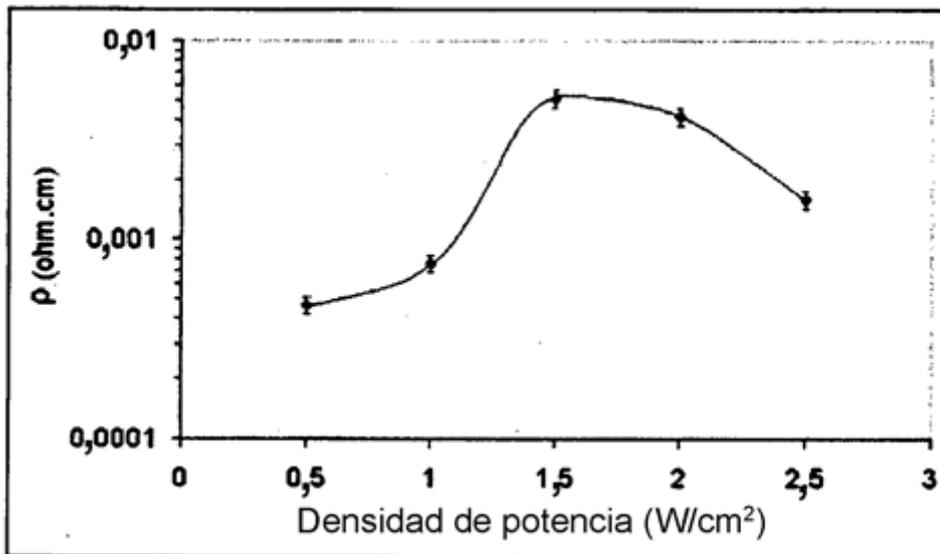


FIG 23

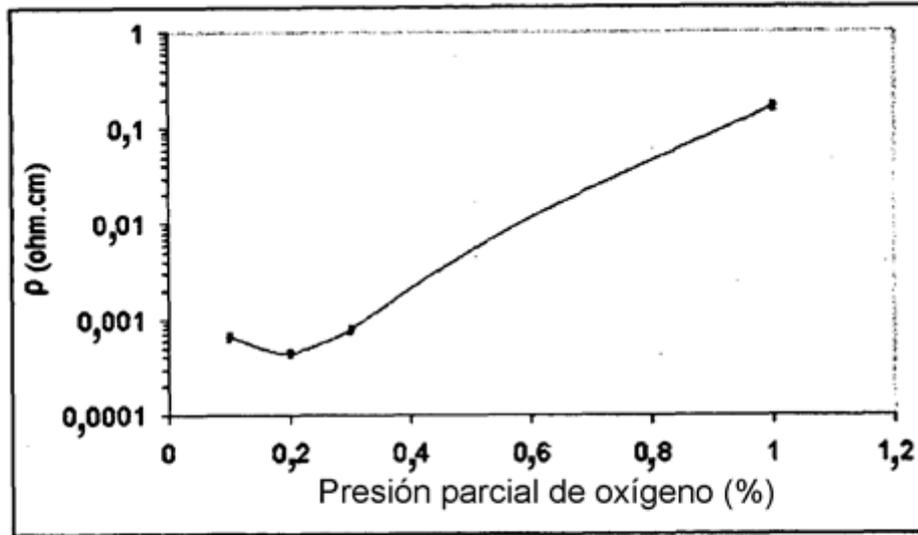


FIG 24

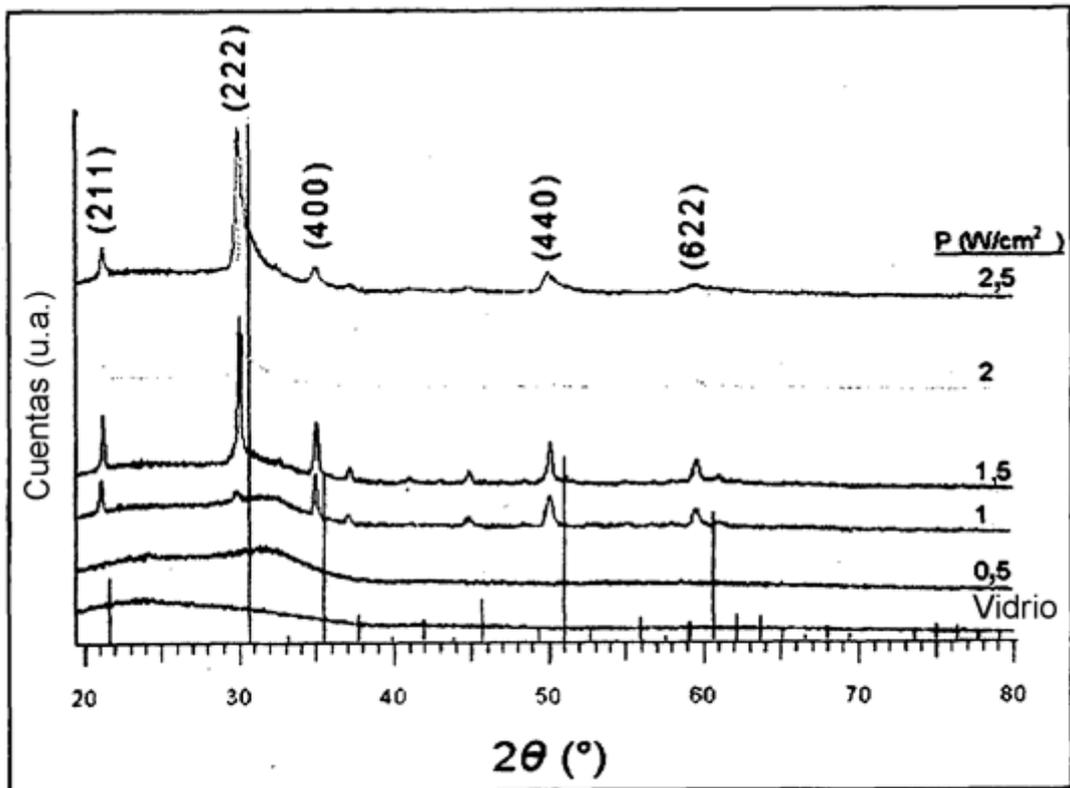
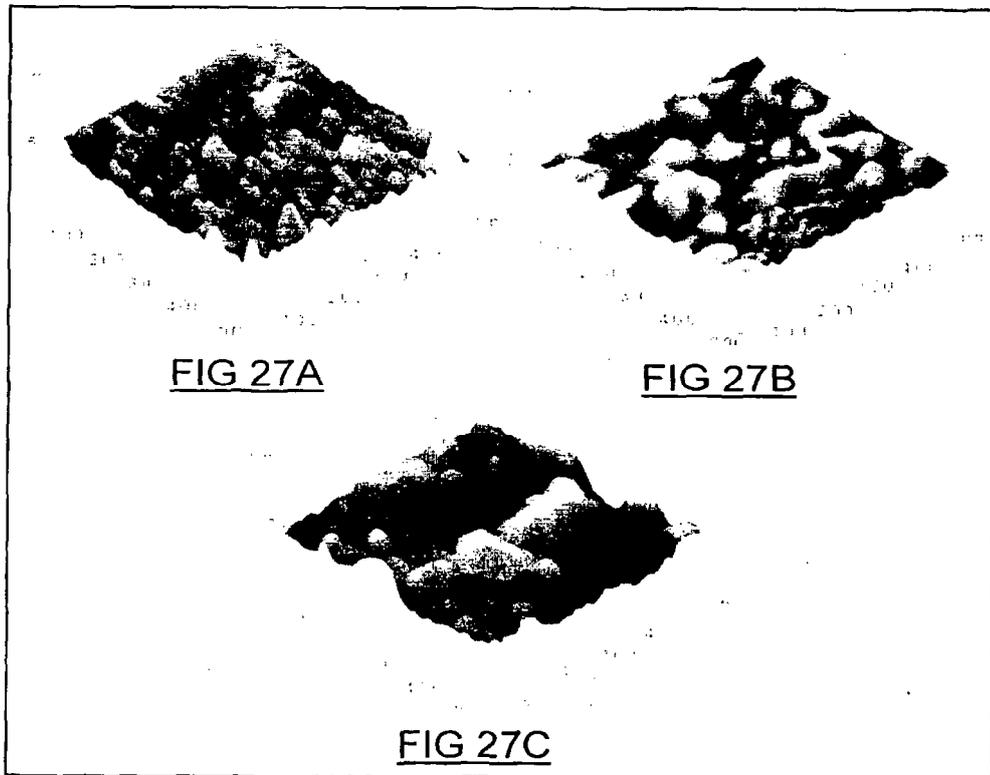
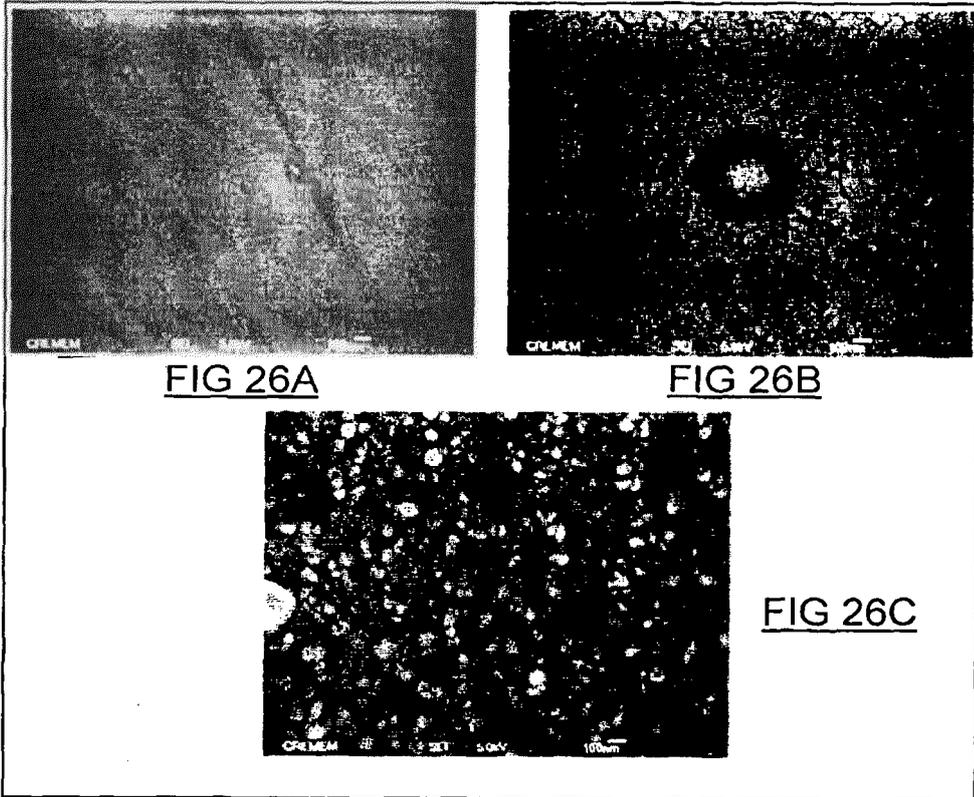


FIG 25



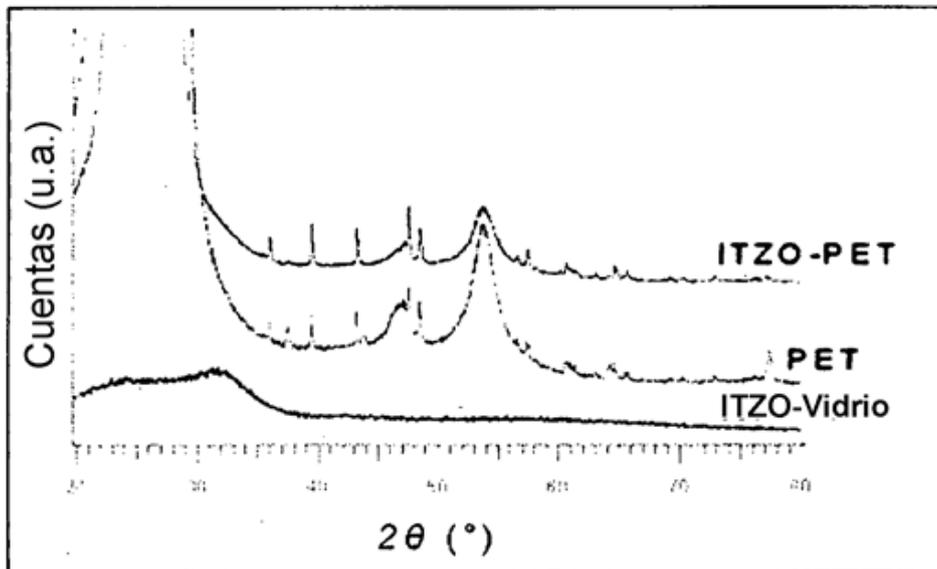
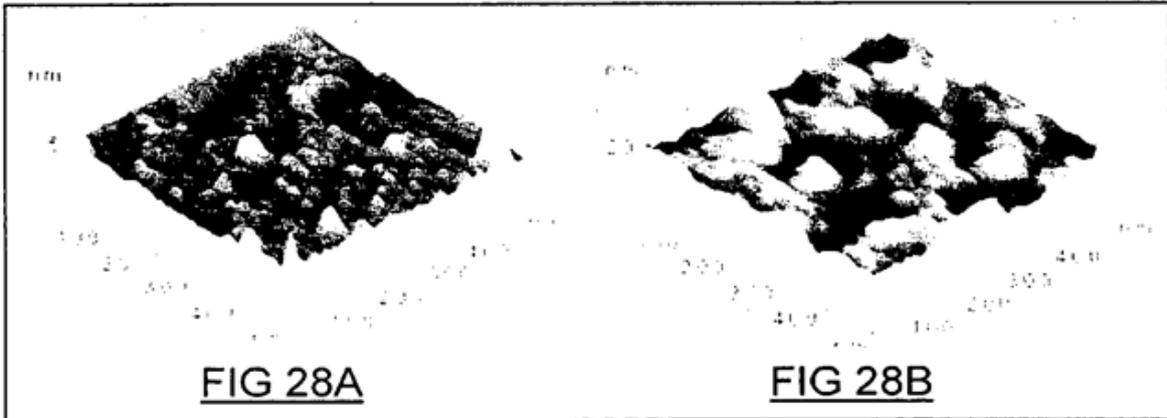


FIG 29

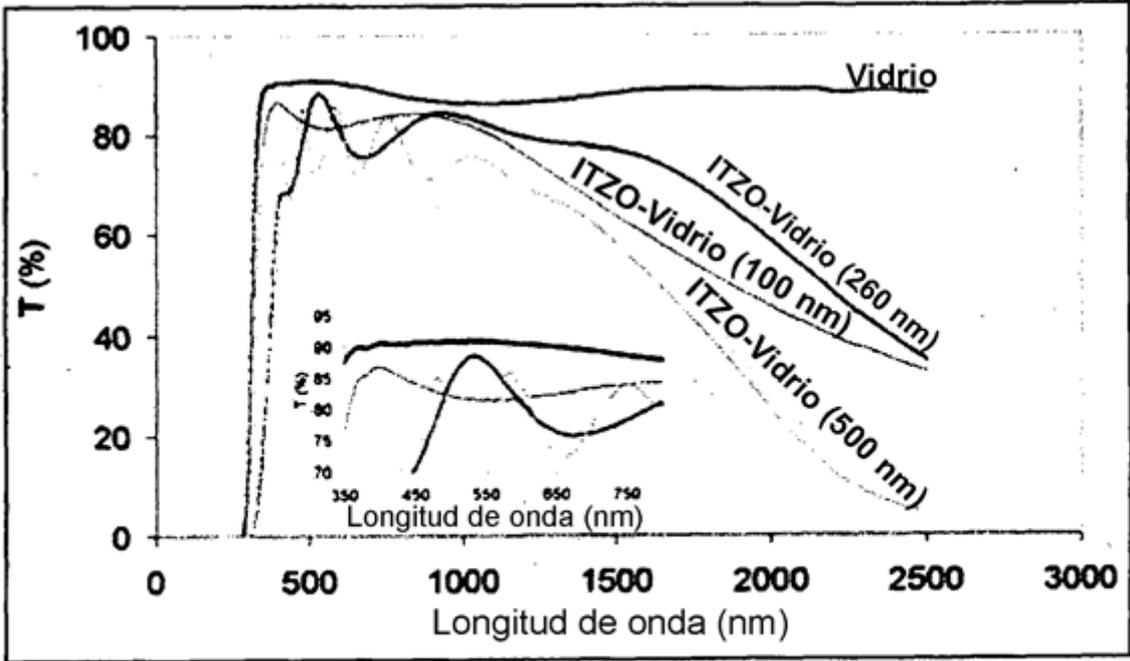


FIG 30

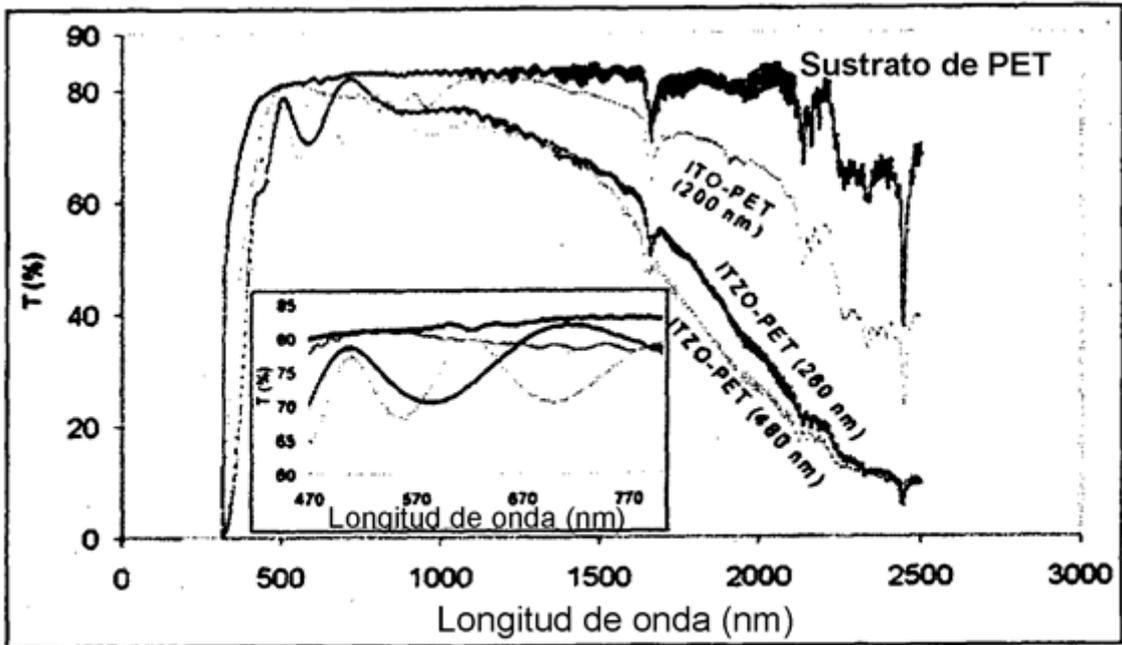


FIG 31

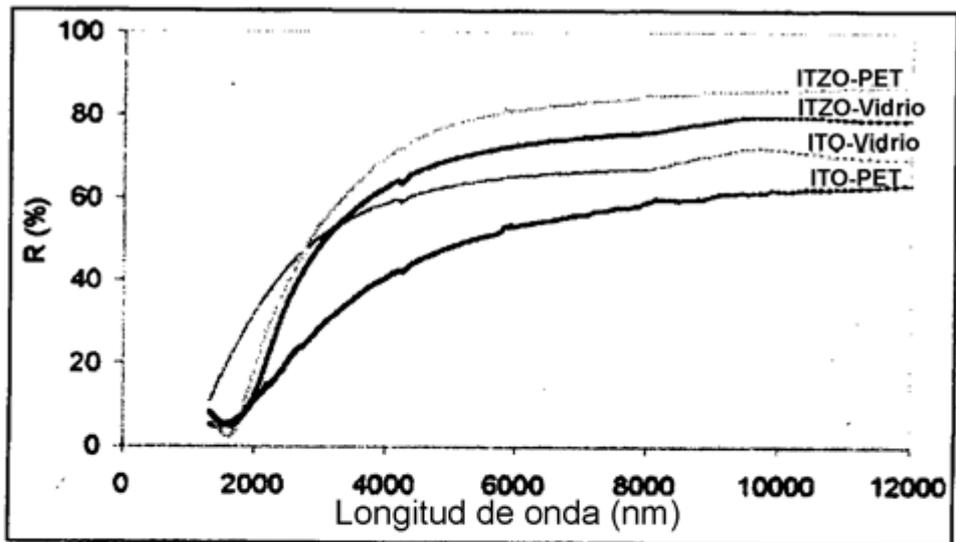


FIG 32

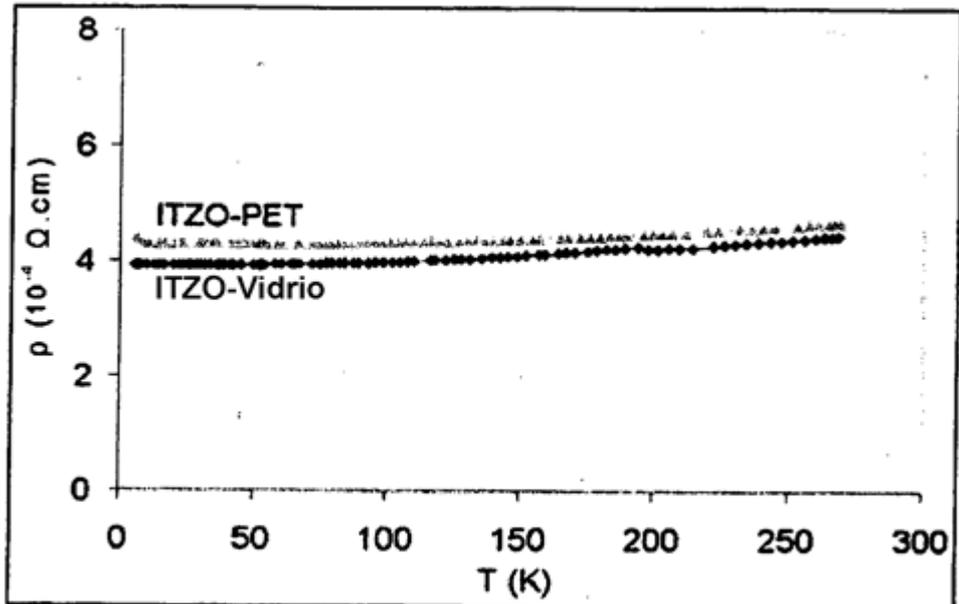


FIG 33

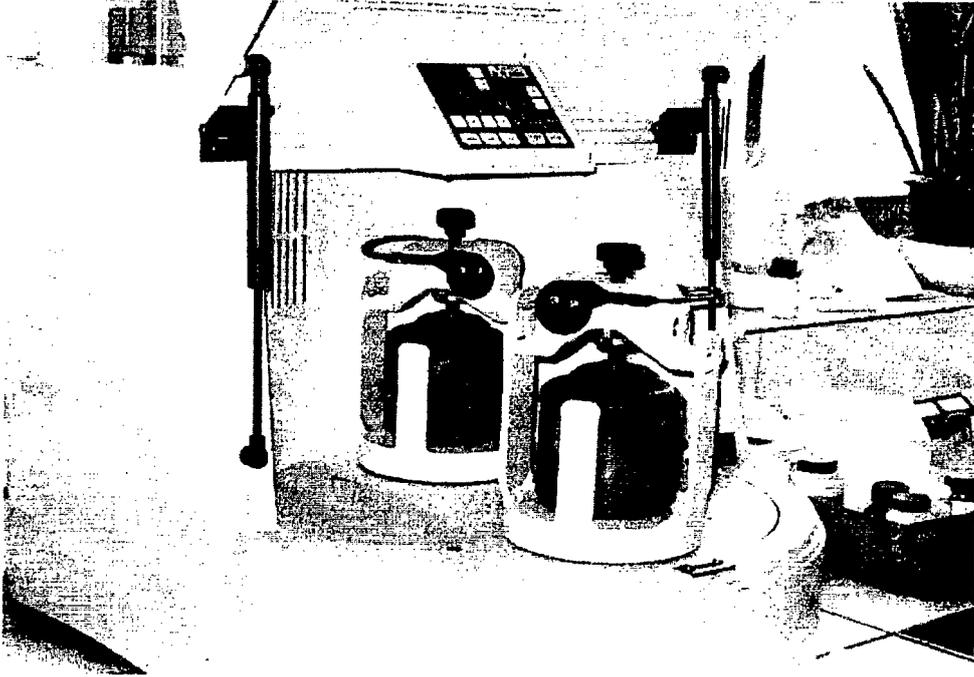


FIG 34