## SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES EN EL SISTEMA $Ca_{1-x}R_xCu_3Ti_4O_{12}$ (R = Mg, Sr, Zn)

Por

Luis Alberto Bermúdez Baños

Tesis sometida en cumplimiento parcial de los requisitos para el grado de

#### MAESTRO EN CIENCIAS

en

Física

#### UNIVERSIDAD DE PUERTO RICO RECINTO UNIVERSITARIO DE MAYAGÜEZ 2004

Aprobado por:

Marahaj Tomar, Ph.D. Presidente, Comité Graduado

Dorial Castellanos, Ph.D. Miembro, Comité Graduado

Pablo Marrero, Ph.D. Miembro, Comité Graduado

Oscar Perales, Ph.D. Representante de Estudios Graduados

Félix Fernández, Ph.D. Director del Departamento Fecha

Fecha

Fecha

Fecha

Fecha

#### ABSTRACT

Due to the high dielectric constant of  $CaCu_3Ti_4O_{12}$ , there is interest in related material systems for high dielectric applications. Accordingly, becomes interesting to study the effect of some divalent cations replacing calcium cation in the host structure.

We have synthesized Ca<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, (R represents Mg, Sr and Zn) powders and thin films by sol-gel route for different compositions (e.g. X=0, 0.1, 0.2...). Thin films were deposited by spin coating followed by thermal treatment at different temperatures. X-ray diffraction and Raman spectroscopy were used for structural characterization of this material both for powder and thin films. The results show the possibility to produce highly stochiometric films for the compositions  $x \le 0.7$  for R in all the cases. Dielectric constant of this material for different compositions has been determined using the Impedance Analyzer HP4294a (1KHz to 110MHz). Frequency-dependent measurements at room temperature shows high dielectric constant ( $\epsilon$ =73x10<sup>3</sup> for f=10<sup>5</sup>Hz) for x = 0.0 and 0.2 (Ca<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>).

#### RESUMEN

Debido a la alta constante dieléctrica del CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, hay mucho interés en sistemas relacionados con este material para muchas aplicaciones de altas propiedades dieléctricas. Por esta razón es interesante estudiar el efecto de algunos cationes divalentes para reemplazar el calcio en la estructura anfitriona.

Nosotros sintetizamos Ca<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, (donde R representa Mg, Sr y Zn) por sol-gel para diferentes composiciones (por Ej. X = 0, 0.1, 0.2,...). Películas delgadas fueron depositadas por "spin coating" seguidas de tratamiento térmico a diferentes temperaturas. Estudios de difracción de rayos-X y espectroscopia Raman fueron usados para la caracterización de este material tanto en polvo como en películas. Los análisis de rayos-X y espectroscopia Raman películas con alta estoiquiometría para composiciones de x  $\leq$  0.7 para todos los casos de R. La constante dieléctrica de este material fue determinada usando un "Impedance Analyzer HP4294a" (1KHz a 110MHz). Mediciones dependientes de la frecuencia a temperatura ambiente muestran alta constante dieléctrica ( $\epsilon$  = 73x10<sup>3</sup> para f = 10<sup>5</sup>Hz) para x = 0.0 y 0.2 (Ca<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>).

## **DERECHOS DE AUTOR RESERVADOS**

Esta tesis no puede ser reproducida o distribuida en forma parcial o total, sin la autorización escrita del autor.

A mi hija:

Ashlinn Gisell

Mi norte, motivación y fortaleza en momentos difíciles.

A mí querida hermana:

Maribel Bermúdez

Apoyo invaluable en este logro

Al ser que siempre me brindó su amor incondicional.

La madre que vive la ausencia:

Concepción Baños de Bermúdez

#### AGRADECIMIENTOS

Primero quiero agradecer a Dios por darme fortaleza para culminar esta empresa.

Quiero agradecer al maestro, guía en este trabajo el Dr. Maharaj S.

Tomar gran fuente de conocimientos y por su apoyo en la investigación.

También quiero agradecer al Dr. Dorial Castellanos por su invaluable ayuda que ha hecho posible este importante logro en mi carrera profesional.

Aprecio mucho toda la ayuda del Dr. Ram S. Katiyar por facilitarme el uso de los equipos de su laboratorio, agradezco a su grupo de trabajo en especial al Dr. Vinay Gupta por su colaboración en sus mediciones.

De igual manera doy gracias a Ricardo Melgarejo, al Dr. S.P. Singh, y Arturo Hidalgo, por su colaboración.

Agradecimientos al Departamento de Energía (DoE), la Oficina Naval de investigación (Office of Naval Research) y a la NASA por el financiamiento de la investigación.

vi

## TABLA DE CONTENIDO

LISTA DE TABLAS	ix
LISTA DE FIGURAS	х
CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2: MOTIVACIÓN	4
CAPÍTULO 3: REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	6
3.1 Definición de conceptos básicos	6
3.1.1 Dieléctricos	6
3.1.2 Capacitancia	8
3.1.3 Constante dieléctrica	14
3.1.4 Medida de la constante dieléctrica	14
3.2 Características estructurales de materiales tipo perovskitas	16
3.3 Compuestos cerámicos con alta constante dieléctrica	18
CAPÍTULO 4: PROCDIMIENTO EXPERIMENTAL	21
4.1 Elaboración de las soluciones precursoras	21
4.2 Preparación de polvos y películas delgadas	23
4.2.1 Preparación de muestras en forma de polvo	23
4.2.2 Preparación de películas sobre sustratos	24
4.3 Caracterización de productos	25
CAPITULO 5: RESULTADOS Y DISCUCIÓN	26
5.1 Análisis estructural empleando difracción de rayos-X	26
5.1.1 Sistema Ca <sub>1-x</sub> Mg <sub>x</sub> Cu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	26

5.1.2 Sistema Ca <sub>1-X</sub> Sr <sub>X</sub> Cu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	31
5.1.3 Sistema Ca <sub>1-x</sub> Zn <sub>x</sub> Cu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	34
5.2. Estudio con espectroscopía Raman de los sistemas	
$Ca_{1-X}R_{X}Cu_{3}Ti_{4}O_{12}$	37
5.3 Estudio de la respuesta dieléctrica de películas delgadas	
depositadas con Ca <sub>1-x</sub> Mg <sub>x</sub> Cu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub> y Ca <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> Cu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	45
CAPITULO 6: CONCLUSIONES	52
CAPITULO 7: RECOMENDACIONES	54
REFERENCIAS	55

## LISTA DE TABLAS

Tabla 1.	Algunos materiales cerámicos dieléctricos para capacitores	16
Tabla 2.	Constante dieléctrica relativa de algunos materiales	19
Tabla 3.	Radios iónicos de los elementos anfitriones y reemplazados	21
Tabla 4.	Intensidades Raman esperadas para las diferentes configuraciones de dispersión	37

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Representación esquemática de un material dieléctrico	6
Figura 2. Capacitor de placas paralelas conectado a una batería	10
Figura 3. Corriente y voltaje representados en un plano complejo	12
Figura 4. Diagrama fasorial de corrientes en material un dieléctrico	13
Figura 5. Esquema general de los aparatos para medir constantes dieléctricas	15
Figura 6. Representación esquemática de la perovskita	17
Figura 7. Vista frontal de la estructura cristalina de la perovskita	17
Figura 8. Estructura cristalina del CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub> , el gráfico muestra dos unidades de la fórmula	19
Figura 9. Diagrama del proceso de solución química	23
Figura 10. Representación esquemática de la elaboración de las películas delgadas	24
Figura 11. Patrón de difracción de Rayos-X de polvo de CaCu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub> con tratamiento a 700 °C y a 900 °C por 4 horas	27
Figura 12. Patrón de difracción de Rayos-X de polvos para la evolución de Ca <sub>1-X</sub> Mg <sub>X</sub> Cu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub> tratado a 900°C por 4 horas	28
Figura 13. Patrón de difracción de Rayos-X de películas para la evolución de Ca <sub>1-X</sub> Mg <sub>X</sub> Cu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub> tratadas a 700°C por 1 hora	29
Figura 14. Patrón de difracción de Rayos-X de películas delgadas sobre Pt/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si para la evolución de Ca <sub>1-X</sub> Mg <sub>X</sub> Cu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub> usando el método de solución química con tratamiento térmico a 750 °C por 1 hora	30
Figura 15. Patrón de difracción de Rayos-X de polvo para la evolución de $Ca_{1-X}Sr_XCu_3Ti_4O_{12}$ en polvo tratado a 800°C por 4 horas	32

Figura 16. Patrón de difracción de Rayos-X de películas delgadas Sobre para la evolución de $Ca_{1-X}Sr_XCu_3Ti_4O_{12}$ usando el método de Solución química para x= 0.0, 0.1 y 0.3 con tratamiento térmico a 750°C por 1 hora	33
Figura 17. Patrón de difracción de Rayos-X de polvo para el sistema $Ca_{1-X}Zn_XCu_3Ti_4O_{12}$ tratado a 850°C por 4 horas	35
Figura 18. Patrón de difracción de Rayos-X de películas para la Evolución de $Ca_{1-X}Zn_XCu_3Ti_4O_{12}$ tratadas a 700°C por 1 hora	36
Figura 19. Espectro Raman de películas sobre $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$ tratadas térmicamente a 750°C por 1 hora de $Ca_{1-x}Mg_xCu_3Ti_4O_{12}$	38
Figura 20. Espectro Raman de películas sobre Pt/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si tratadas térmicamente a 750°C por 1 hora de $Ca_{1-x}Mg_xCu_3Ti_4O_{12}$	39
Figura 21. Espectro Raman de polvos tratados térmicamente a $800^{\circ}$ C Por 4 horas de Ca <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> Cu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	40
Figura 22. Espectro Raman de películas sobre $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$ tratadas térmicamente a 750°C por 1 hora de $Ca_{1-x}Sr_XCu_3Ti_4O_{12}$	41
Figura 23. Espectro Raman de películas sobre Pt/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si tratadas térmicamente a 750°C por 1 hora de Ca <sub>1-X</sub> Zn <sub>X</sub> Cu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	42
Figura 24. Espectro Raman de películas sobre $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$ tratadas térmicamente a 750°C por 1 hora de $Ca_{1-x}Zn_XCu_3Ti_4O_{12}$	43
Figura 25. Espectro Raman de películas sobre Pt/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si tratadas térmicamente a 750°C por 1 hora de Ca <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> Cu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	44
Figura 26. Fotografías SEM de películas delgadas de CCTO	46
Figura 27. Fotografías SEM de películas delgadas de $Ca_{0.9}Mg_{0.1}Cu_3Ti_4O_{12}$	47

Figura 28. Fotografías SEM de películas delgadas de CCTO	47
Figura 29. Fotografías de películas delgadas de Ca <sub>1-x</sub> Mg <sub>x</sub> Cu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub> a 750° C hechas con microscopio óptico magnificadas a 75X	. 48
Figura 30. Fotografías de películas delgadas de Ca <sub>1-x</sub> Mg <sub>x</sub> Cu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub> a 750° C hechas con microscopio óptico magnificadas a 75X	. 48
Figura 31. Fotografías de película delgada de Ca <sub>0.4</sub> Mg <sub>0.6</sub> Cu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub> a 750° C hecha con microscopio óptico a 75X de magnificación	. 49
Figura 32. Respuesta dieléctrica en el rango de frecuencias de 10 <sup>3</sup> a 10 <sup>6</sup> de película de CCTO depositada sobre Pt/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si	49
Figura 33. Respuesta dieléctrica en el rango de frecuencias de 10 <sup>3</sup> a 10 <sup>6</sup> de película de CCTO depositada sobre Pt/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si	. 50
Figura 34. Respuesta dieléctrica en el rango de frecuencias de $10^3$ a $10^6$ de película de Ca <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> Cu <sub>3</sub> Ti <sub>4</sub> O <sub>12</sub> (x=0.2) depositada sobre Pt/TiO <sub>2</sub> /SiO <sub>2</sub> /Si	. 51

## **CAPÍTULO 1**

#### 1. INTRODUCCIÓN

Los materiales que presentan propiedades dieléctricas son de gran interés científico y de gran importancia tecnológica. Es debido a las innumerables posibilidades que tienen estos materiales para producir mecanismos generadores de microondas y dispositivos electrónicos tales como capacitores.

Los materiales que tienen alta constante dieléctrica (ACD) son muy importantes debido a su potencial en el desarrollo y miniaturización de nuevos dispositivos microelectrónicos. El grado de miniaturización de estos dispositivos ha determinado, por ejemplo, la posibilidad de construir capacitores de alto rendimiento cada vez más pequeños usados en microcircuitos, generando una consecuente mejora en el rendimiento de microchips, memorias de acceso aleatorio (memorias *RAM*<sup>1</sup>), memorias "flash" tipo *usb*<sup>2</sup>, computadoras y otros equipos electrónicos.

Actualmente las computadoras y los equipos de telecomunicaciones exigen dispositivos cada vez de mayor rendimiento. Es por esto necesario y de crucial importancia, el desarrollo de nuevos materiales para aplicaciones directas en dichas áreas. De la mano de este hecho también cabe anotar lo importante

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Siglas en ingles que significan: *Random Aleatory Memory* 

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Siglas en ingles que significan: *Universal Serial Bus* 

que resulta en el desarrollo de nuevos materiales, las técnicas de producción y síntesis, la simplicidad de los métodos, y la reducción de costos de los mismos.

Recientemente, materiales que exhiben una alta constante dieléctrica,  $\epsilon'>10^3$ , han recibido la atención, entre ellos se destaca una inusual perovskita cúbica, que contiene calcio, cobre, titanio y oxígeno, y tiene la fórmula CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (CCTO). Este material presenta una constante dieléctrica extremadamente alta, lo cual determina la posibilidad de polarización eléctrica en el material (cargas eléctricas positivas y negativas separadas). Cuanto más alta sea la constante dieléctrica, más carga podremos almacenar y más pequeños pueden ser los circuitos que se puedan fabricar. Así mismo, materiales tipo perovskitas, como el ACu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> donde A es un catión divalente, han despertado el interés debido las enormes posibilidades de aplicaciones dieléctricas, por ejemplo, en la miniaturización de capacitores de alto rendimiento.

El elevado momento bipolar de algunos materiales cerámicos con estructuras tipo perovskitas se debe a los desplazamientos iónicos dentro de las estructuras *centro-simétricas* (simétricas respecto al punto central de la estructura), pero estudios de espectroscopía *Raman* del CCTO indican la existencia de una fase no estructural de transición entre los 20 y 600K[12]. Si el Ca es remplazado por una especie divalente como Mg, Sr, Zn o Ba, el comportamiento dieléctrico y estructural del compuesto puede alterarse, cambiando el momento bipolar del mismo.

2

En la presente investigación se estudió la síntesis de compuestos del tipo  $Ca_{1-x}R_xCu_3Ti_4O_{12}$  (partículas y películas delgadas), así como su caracterización morfológica, (SEM) estructural (XRD y Raman) y eléctrica, para diferentes valores de "X" en el rango entre 0 y 1.0. En el mencionado material R = Mg, Sr y Zn. Por la estructura cristalina que presenta dicho compuesto, este se puede clasificar como una seudo-perovskita. En nuestro estudio pudimos determinar el valor de la constante dieléctrica para algunos valores de 'X'. Los resultados de dichas pruebas arrojaron valores de constante dieléctrica altos ( $\epsilon$ >10<sup>5</sup>) para una frecuencia de 100kHz a temperatura ambiente, valores similares están reportados también en recientes publicaciones relacionadas con el tema [4,6].

La síntesis del material se llevó a cabo mediante sol-gel, donde la solución precursora fue depositada sobre substratos adecuados mediante la técnica de "*spin coating*". La parte restante de dichas soluciones se utilizó para la elaboración del material en forma de polvo.

Las pruebas de constante dieléctrica de las películas delgadas, producidas con nuestro material reportaron altos valores de  $\varepsilon$  para las diferentes composiciones de los materiales. Por ejemplo, para X=0 la constante dieléctrica medida para una frecuencia de 100kHz fue de 10<sup>5</sup> aproximadamente. Este hecho permite pensar en el gran potencial que tienen los mismos en futuras aplicaciones, una vez se optimice el factor de pérdida de energía en el material, también conocido como *"loss tangent*".

## **CAPÍTULO 2**

#### 2. MOTIVACIÓN

Uno de los puntos esenciales que nos motiva en el presente trabajo es sintetizar por primera vez el CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> usando la técnica de sol-gel, además de sintetizar el sistema Ca<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, (donde R representa Mg, Sr y Zn).

Con este trabajo se pretende desarrollar nuevos materiales dieléctricos de alto rendimiento, esto usando métodos y técnicas de bajo costo y relativa simplicidad.

Para la síntesis de estos materiales dieléctricos se parte de la base de las excelentes características dieléctricas que muestra el CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, este óxido ha sido sintetizado recientemente en películas delgadas usando entre otros métodos el de *deposición de láser pulsado (PLD*<sup>3</sup>), método que ha mostrado excelentes resultados en la calidad de las películas, pero que también es cierto, alto en su costo. Otro método utilizado en la síntesis del CCTO es mediante reacción en estado sólido. Este método requiere precursores costosos y más tiempo de reacción, obteniéndose como producto final el compuesto en forma de polvo. Este tipo de trabajo fue previamente realizado por el grupo de investigación de A.F.L Almeida y otros [14], obteniendo el material (CCTO) en forma de polvo nanocristalino. Un punto importante en la presente investigación es sintetizar este material usando técnicas más simples y de menor costo.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Siglas que en ingles significan: *pulsed laser deposition* 

Otro punto importante de esta investigación es estudiar el efecto de la variación de los parámetros de composición (valor de X) en materiales del tipo Ca<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, para determinar el comportamiento dieléctrico de este material. El análisis de la variación de la constante dieléctrica se hizo a temperatura ambiente variando la frecuencia.

## **CAPÍTULO 3**

## 3. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

## 3.1 Definición de conceptos básicos

### 3.1.1 Dieléctricos

Un material aislador con baja conductividad eléctrica, se denomina **dieléctrico.** La conductividad típica de los materiales dieléctricos oscila aproximadamente desde  $10^{-10}$  a  $10^{-16} \Omega^{-1} \cdot m^{-1}$ .



Figura 1. Representación esquemática de un material dieléctrico

Cuando un material dieléctrico está sometido a la acción de un campo eléctrico externo, se producen fuerzas eléctricas sobre las partículas cargadas positiva y negativamente, que constituyen la sustancia. Las partículas de cargas opuestas tienden a moverse en direcciones opuestas debido a que las fuerzas ejercidas sobre ellas están dirigidas en sentido contrario. En un dieléctrico, es una sustancia en la cual las partículas cargadas no están en libertad de moverse indefinidamente. Existen básicamente dos formas en que se mueven. En el primer caso, no existen dipolos eléctricos permanentes en el material dieléctrico. Es decir, no existen dipolos en ausencia del campo eléctrico externo. Esto significa que para cada molécula del dieléctrico, cuando no existe campo eléctrico externo, la localización promedio de la carga negativa coincide con la localización promedio de la caga positiva. Cuando se aplica al dieléctrico un campo eléctrico, se induce dentro de él dipolos eléctricos denominados dipolos eléctricos inducidos. Al aplicarse el campo eléctrico se produce un "estiramiento" de cada una de las moléculas de tal manera que la localización promedio de sus cargas negativas se desplaza de la localización promedio de las cargas positivas. La figura 1a ilustra el proceso esquematizando cada molécula como cargas positivas y negativas de igual valor cuyo centros están unidos por un resorte que representa las fuerzas de atracción entre sí. Como cada dipolo eléctrico inducido posee un momento bipolar cuya magnitud es proporcional a la separación de las cargas, el momento bipolar eléctrico aumenta al crecer el campo eléctrico aplicado.

En el segundo caso existen dipolos eléctricos permanentes en el material dieléctrico. Para la mayoría de tales sustancias, en ausencia de un campo eléctrico aplicado, estos dipolos están orientados al azar debido a la agitación térmica. Cuando se aplica un campo eléctrico externo, éste produce un par sobre cada dipolo del material. Como se muestran en la figura 1b, estos momentos de torsión hacen que los dipolos roten de tal manera que el momento bipolar se alinea parcialmente con el campo exterior

#### 3.1.2 Capacitancia

El primer dispositivo utilizado para almacenar energía, en forma de carga eléctrica, fue la botella de Leyend en 1746, cuando Pieter van Musschenbrock, profesor de física en Leyend, Holanda, fabricó este dispositivo para almacenar energía, Este dispositivo consistía en una botella de vidrio con agua y cerrada, con un alambre o una aguja que traspasaba el tapón y estaba en contacto con el agua. La botella se cargaba sujetándola con una mano y poniendo la parte saliente del alambre en contacto con un dispositivo eléctrico. Cuando se interrumpía el contacto entre el alambre y la fuente eléctrica y se tocaba el alambre con la mano, se producía una descarga que se presentaba como una sacudida violenta. La botella de Leyden actual está recubierta por una capa de estaño tanto por la parte interior como por la exterior. El contacto eléctrico se realiza con una barra de latón que atraviesa el tapón de la botella y que está en contacto con la capa interior de metal mediante una cadena. Se produce una descarga completa cuando se conectan las dos capas por medio de un conductor. La botella de Leyden se utiliza todavía para demostraciones y experimentos en los laboratorios.

Se demostró que la carga almacenada era inversamente proporcional al espesor del vidrio y directamente proporcional al área superficial de los conductores.

Debido al material aislante las cargas no se pueden desplazar de un material conductor a otro, es así que se almacenan en las partes conductoras del capacitor y al ser conectado el dispositivo, se descargan por sus terminales.

El tipo de capacitor más sencillo es el conformado por dos placas paralelas, como se observa en la Fig. 2. La capacitancia es la propiedad de almacenar energía en forma de carga o campo eléctrico, es proporcional a la constante dieléctrica del material entre las placas y al área transversal del material conductor que conforman el capacitor, e inversamente proporcional a la distancia que separa las partes conductoras. Para esta configuración la capacitancia se puede definir como relación constante entre la carga eléctrica que recibe una placa conductora y el potencial que adquiere, matemáticamente:

$$C \equiv \frac{Q}{V} \tag{3.1}$$

para caso particular de la configuración de la figura 2, la capacitancia es :

$$C = \frac{\varepsilon A}{d} \tag{3.2}$$

donde  $\varepsilon$  es la constante dieléctrica, también conocida como permitividad del material, A es el área transversal del material conductor y d la distancia que separa las partes conductoras; según su definición. La capacitancia depende sólo del área de las placas conductoras y del espesor y la naturaleza del dieléctrico del condensador.



Figura 2. Capacitor de placas paralelas conectado a una batería.

La batería le entrega la energía al capacitor, mediante la aplicación de un voltaje en sus terminales, esta energía se almacena en forma de carga y por lo tanto existe una carga positiva por cada carga negativa, así la carga almacenada es directamente proporcional al voltaje aplicado, dando como resultado la siguiente relación:

$$Q = CV \tag{3.3}$$

donde C es la capacitancia (se mide en faradios), Q representa la carga (se mide en culombios) y V la diferencia de potencial (se mide en voltios) entre las placas del condensador.

En términos generales podemos definir la capacitancia C de un capacitor como la razón de la magnitud de la carga en cualquier placa del condensador a la magnitud de la diferencia de potencial entre las placas del mismo condensador:

$$C \equiv \frac{Q}{\Delta V} \tag{3.4}$$

Si asumimos que nuestro condensador está sometido a un potencial alterno senosoidal de frecuencia ' $\omega$ ' y que depende del tiempo 't', esta ecuación se puede expresar en forma más general, mostrando a Q como una función de ' $\omega$ ' y de 't', así:

$$Q^{*}(\omega,t) = C^{*}(\omega) \cdot V^{*}(\omega,t)$$
(3.5)

El uso del asterisco denota que son cantidades complejas.  $C^*(\omega)$  denota una cantidad independiente del tiempo y se conoce como capacitancia compleja. Por otro lado, si tenemos en cuenta que el modelo que más se ajusta a nuestro sistema usado en la medición es como se muestra en la figura 3, el voltaje total aplicado al condensador y al resistor de la figura 3 se puede expresar de la siguiente manera:

$$V = V_C + V_R \tag{3.6}$$

Es decir,

$$V = \frac{Q}{C} + R \frac{dQ}{dt}$$
(3.7)

Donde

$$\tau = CR \tag{3.8}$$

es una constante con dimensiones de tiempo, y R representa la resistencia del circuito. De las ecuaciones (3.5), (3.7) y (3.8) se puede escribir que:

$$Q^*(\omega,t) = CVo\left(\frac{1}{1+\omega^2\tau^2} - i\frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}\right)e^{i\omega t}$$
(3.9)



Figura 3. Corriente y voltaje representados en un plano complejo

La razón entre la parte imaginaria y la parte real en esta expresión representa matemáticamente la tangente de  $\delta$  y esto es la tangente de pérdida dieléctrica, también conocido como '*loss tangent*':

$$\tan \delta = \omega \tau \tag{3.10}$$

Se define como coeficiente de pérdida dieléctrica a la tangente del complemento del ángulo de fase entre la corriente eficaz absorbida y la tensión sinusoidal aplicada a un capacitor real, es decir, con pérdidas, (Fig.4). El coeficiente dieléctrico de pérdida es una medida de la cantidad de energía que un componente dieléctrico disipará cuando se somete a un campo eléctrico alterno.



Figura 4. Diagrama fasorial de corrientes en material un dieléctrico

#### **3.1.3 Constante dieléctrica (ε)**

La constante dieléctrica de un material ( $\epsilon$ ) es una propiedad física que determina cuanta carga eléctrica es capaz de mantener polarizada, cuando un material dieléctrico es intercalado entre las placas de un capacitor, la capacitancia de este se multiplica por un factor K =  $\epsilon$ , que corresponde a la constante dieléctrica del material, matemáticamente esta constante puede ser definida en términos de la capacitancia de la siguiente manera:

$$\varepsilon = \frac{C}{C_0} \tag{3.11}$$

Para el capacitor de placas paralelas:

$$C_0 = \varepsilon_0 \frac{A}{d} \tag{3.12}$$

de la ecuación 3.10, 3.11 y 3.12 tenemos que:

$$\varepsilon = \frac{d \tan \delta}{A \, \omega R \varepsilon_0} \tag{3.13}$$

donde  $\varepsilon_0$  es la permitividad en el vacío y es igual a 8.85 x  $10^{-12}$  C<sup>2</sup>/N·m<sup>2</sup>, *d* corresponde a la separación de las placas del condensador y *A* es área de las placas del mismo.

#### 3.1.4 Medida de la constante dieléctrica

El método más utilizado para medir la constante dieléctrica consiste en comparar la capacidad C de un capacitor lleno de la sustancia y la capacidad  $C_o$  del mismo vacío. La relación C/C<sub>o</sub> =  $\varepsilon$  suministra la constante dieléctrica. La

determinación del valor de la capacitancia puede en principio, lograrse mediante el uso un circuito resonante LC (Fig. 5) donde C<sub>s</sub> es un capacitor variable calibrado y C el capacitor en el que puede disponerse la muestra. Variando el capacitor calibrado se puede mantener constante la frecuencia de resonancia  $\omega_{o} = [L(Cs+C)]^{-1/2}$  cuando se intercala C lleno y vacío. Se determinan así C y C<sub>o</sub> y por tanto ε



Figura 5. Esquema general de los sistemas utilizados para medir constantes dieléctricas

Material	ε relativa	
Aire	1.0006	
Teflón	2.0	
polipropileno (MKD)	2.1	
Poliestireno	2.56	
policarbonato (MKC)	2.9	
poliéster / mylar (MKT)	3.2	
Vidrio	4.0 -8.5	
Mica	6.5 - 8.7	
Cerámicas	6.0 - 50.000+	
óxido de aluminio	7.0	
óxido de tantalio	11.0	

Tabla 1. Constante dieléctrica relativa de algunos materiales<sup>4</sup>

En la tabla 1 se muestran los valores de la constante dieléctrica relativa al vacío de algunos materiales.

#### 3.2 Características estructurales de materiales tipo Perovskitas

El mineral CaTiO<sub>3</sub>, fue descubierto en 1839 en las montañas Urales y llamado posteriormente "Count von Perovski". Desde entonces se han encontrado un gran número de esta clase de materiales, de fórmula ABO<sub>3</sub>, y con estructuras llamadas posteriormente perovskitas. La estructura de la perovskita es cúbica con los iones de oxigeno en los centros de las caras, los iones tipo A en las esquinas y el del tipo B centrado en el cuerpo. En la figura 6 se muestra

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> **Fuente**: *Ceramic Source* '86, American Ceramic Society, Columbus, Ohio, y *Desing Handbook for Du Pont Engineering Plastics*.

en detalle la posición de los iones en la celda unitaria, un ejemplo clásico de una perovskita es el titanato de bario (BaTiO<sub>3</sub>).



Figura 6. Representación esquemática de la estructura cristalina de la perovskita



Figura 7. Vista frontal de la estructura cristalina de la perovskita a) Por encima de 120° C b) Perovskita a menos de 120° C

Las propiedades dieléctricas del titanato de bario (Fig. 7) se presentan debido a la transformación que sufre el material a la fase tetragonal cuando está a una temperatura por debajo de los 120° C, como se puede ver en la figura 7b, la distribución asimétrica de los iones en la celda unitaria permite en el cristal una polarización espontánea lo que da origen a un dipolo permanente.

#### 3.3 Compuestos cerámicos con alta constante dieléctrica

Oxidos del tipo CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (CCTO) tienen una constante dieléctrica de alrededor de 10<sup>4</sup> para una frecuencia de 1kHz en rangos de temperatura que varían desde la temperatura ambiente hasta los 300 °C. Los óxidos con la estructura de la perovskita son conocidos por su alto valor de  $\varepsilon$  lo cual los hace aptos para aplicaciones de gran importancia tecnológica [1,4], entre otros por ejemplo, titanato de bario titanato de calcio con un bajo porcentaje de Bi<sub>2</sub>Sn<sub>3</sub>O<sub>9</sub> (ver tabla 2). Sin embargo, este comportamiento es generalmente asociado a materiales con propiedades ferroeléctricas y de fácil relajación. En estos casos el valor más alto de la constante dieléctrica es obtenido durante una transición de fase del material sintetizado (en el caso del titanato de bario esta ocurre cuando alcanza una temperatura T<sub>c</sub>=120° C pasando de la fase ferroelétrica tetragonal a la fase paraeléctrica cúbica) que depende de la temperatura. A diferencia de la mayoría de materiales dieléctricos, el CCTO mantiene el valor de su constante dieléctrica a lo largo de un amplio rango de temperaturas, de 100 a 327 K, este es otro factor más que hace a este material un excelente candidato para un gran número de aplicaciones debido a este amplio rango de temperaturas en el que mantiene el valor de su constante dieléctrica [2].

Tabla 2. Algunos materiales cerámicos dieléctricos para capacitores<sup>5</sup>

Constante dieléctrica (a	Material
325	BaTiO <sub>3</sub> + CaTiO <sub>3</sub> + bajo % Bi <sub>2</sub> Sn <sub>3</sub> O <sub>9</sub>
2100	BaTiO₃ + bajo % CaZrO₃ y Nb₂O₅
6500	BaTiO <sub>3</sub> + bajo % CaZrO <sub>3</sub> o CaTiO <sub>3</sub> +

El compuesto CCTO tiene una estructura como la que se muestra en la



Figura 8. Estructura cristalina del CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, el gráfico muestra dos

unidades de la fórmula.<sup>6</sup>

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> **Fuente**: *Ceramic Source* '86, American Ceramic Society, Columbus, Ohio, y Desing Handbook for Du *Pont Engineering Plastics*.

Fig. 8<sup>6</sup>. Este material presenta una estructura de semiperovskita grupo: (Im3) y el parámetro de red correspondiente a la longitud axial tiene un valor (a = 7.39 Å) [3]

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> **Fuente:** Homes *y otros.*, "Charge transfer in the high dielectric constant materials  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  and  $CdCu_3Ti_4O_{12}$ ", *Phys. Rev. B* **67**, 092106 (2003).

## **CAPÍTULO 4**

#### 4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 4.1 Elaboración de las soluciones precursoras

La síntesis de los materiales se llevó a cabo empleando el método sol-gel. En la elaboración de las soluciones precursoras se usaron los siguientes reactivos; acetato de calcio monohidratado 98% [Ca(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O], acetato de cobre monohidratado 98+% (ACS) [Cu(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O], acetato de magnesio tetrahidratado [Mg(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O], acetato de estroncio [Sr(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], acetato de zinc dihidratado 98+% (ASC) [Zn(OOCCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O], isopropóxido de titanio (IV) [Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>] 98%, como fuentes de calcio, cobre, magnesio, estroncio, zinc y titanio respectivamente.

ELEMENTO	) RADIO IÓNICO (Á) RELACIÓN ENTRI RADIOS IÓNICOS (	
Ca	1.06	1
Mg	0.78	0.736
Sr	1.27	1.198
Zn	0.83	0.783

 Tabla 3. Radios iónicos de los elementos anfitriones y substitutos

Uno de los criterios para seleccionar los elementos que fueron usados para reemplazar al elemento anfitrión, fue el radio iónico de cada uno de esos elementos. La estructura del material anfitrión (CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>). Es claro que se eligieron elementos divalentes con radios mayores, menores y similares al del

Ca. La relación de los radios iónicos se presenta en la tabla 3, aquí observamos que el Mg tiene el menor radio de los elementos elegidos (0.78Å). Con esta selección de elementos diferentes se quería observar el grado de "aceptación" de la estructura anfitriona por elemento reemplazante. En el caso de Ba se realizaron pruebas preliminares y no se logró conseguir una solución homogénea con este elemento por lo que se descartó como elemento candidato para reemplazar al Ca en la estructura anfitriona. El solvente que se usó para la preparación de las diferentes soluciones fue ácido 2-Etilhexanoico 99%  $CH_3(CH_2)_3CH(C_2H_5)CO_2H$ . Los pesos estequiométricas de las composiciones deseadas se disolvieron en pesos apropiados de solvente de acuerdo al siguiente procedimiento para  $Ca_{1-x}R_xCu_3Ti_4O_{12}$ 

$$(1-X)Ca \rightarrow A$$
;  $(X)R \rightarrow B$ ;  $Cu \rightarrow C$ ;  $Ti \rightarrow D$ 

$$A = \frac{G \cdot (1 - X)Ca}{(1 - X)Ca + XR + 3Cu + 4Ti}$$
(4.1)

$$B = \frac{G \cdot XR}{(1-X)Ca + XR + 3Cu + 4Ti}$$
(4.2)

$$C = \frac{G \cdot 3Cu}{(1-X)Ca + XR + 3Cu + 4Ti}$$

$$\tag{4.3}$$

$$D = \frac{G \cdot 4Ti}{(1 - X)Ca + XR + 3Cu + 4Ti}$$
(4.4)

Donde A, B, C y D son las cantidades en gramos de calcio, elemento R, cobre y titanio respectivamente, siendo R = Mg, Sr, Zn y "X" es la variación de la composición y "G" la cantidad del material.

## 4.2 Preparación de polvos y películas delgadas

Los procedimientos involucrados se resumen en el siguiente diagrama de flujos



Figura 9. Diagrama del proceso de sol-gel.

## 4.2.1 Preparación de muestras en forma de polvo

Las soluciones fueron mezcladas en caliente y sometidas a reflujo. Una solución homogénea fue obtenida. Una parte de la solución se secó en un plato

caliente, revolviendo constantemente hasta obtener el polvo correspondiente. El polvo fue molido en un mortero de ágata y tratado térmicamente a diferentes temperaturas para estudiar la evolución de la fase deseada.

#### 4.2.2 Preparación de películas sobre substratos

Parte de la solución preparada una parte se calentó a una temperatura aproximada de 180 °C hasta obtener una solución suficiente viscosa para la deposición de las películas delgadas por "spin coating" (ver Fig. 10).





Los substratos se limpiaron física y químicamente, es decir, se lavaron con acetona posteriormente con agua destilada y deionizada y luego se calentaron a una temperatura aproximada de 300 °C. El tipo de substrato elegido para la deposición de las películas fue de Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si, este tipo de substrato se eligió porque es el usado como estándar en la fabricación directa de múltiples componentes electrónicos de diferentes tipos (semiconductores, ferroeléctricos, dieléctricos). Las películas se fabricaron usando la técnica del "spin coating" a 5000 rpm (ver Fig. 10) y se trataron térmicamente a temperaturas convenientes para investigar la evolución de la formación de los materiales producidos sobre los substratos.

#### 4.3 Caracterización de productos

Ambos tipos de muestras, es decir, películas delgadas y muestras en forma de polvo, se caracterizaron usando difracción de rayos-X a temperatura ambiente (300K). Estos análisis se realizaron en un difractómetro marca Siemens, modelo D5000 (Línea CuK $\alpha$ ).

También se le practicó espectroscopía Raman a las películas delgadas usando para el análisis un espectrómetro "Jobin Yvon *T64000 triple monochrometer*", un microscopio óptico con objetivo de 80X para enfocar el haz de luz hasta la muestra donde alcanzaba un diámetro de aproximadamente 2µm, un láser "*Coherent INNOVA 99*" de Ar<sup>+</sup> ( $\lambda$ =514.5 nm) fue usado como fuente de excitación de radiación.

Para las mediciones de constante dieléctrica se eligieron muestras de películas delgadas, las pruebas se realizaron a temperatura ambiente usando un *Impedance Analyzer HP4294a* (en rangos de frecuencia de 1KHz a 110MHz).

## **CAPÍTULO 5**

#### 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 5.1 Análisis estructural empleando difracción de rayos-X:

#### 5.1.1 Sistema Ca<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>

Las muestras de polvo de Ca<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> para x = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.7, 0.8, 0.9 y 1.0 tratadas térmicamente a 900 °C durante cuatro horas fueron analizadas por difracción de rayos-X a temperatura ambiente (300K). En la figura 11 se muestra el patrón de difracción de CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> 700 °C y 900 °C en la que se puede observar que el material se cristaliza en una estructura cúbica [5,6]. Esta gráfica muestra que no existe ningún cambio significativo entre los picos de rayos-X en esta material y los reportados en otras investigaciones [8,9,11]. También se pudo determinar que en la comparación que se hace entre la difracción de rayos-X de polvo y película para este mismo valor, todos los picos de las muestras de polvo coinciden con los picos de la muestras de películas. Estos resultados confirman la posibilidad de sintetizar CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>

Los índices de Miller se indican en las figuras 11 y 12. En el patrón de difracción de rayos-X en la figura 12 se puede observar que para valores de x<0.5, el ion de Ca<sup>2+</sup> fue remplazado únicamente por el ion de Mg<sup>2+</sup> en el material. Películas delgadas del mismo material fueron depositas en substratos

de Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si, el patrón de rayos-X es mostrado en la figura 13 y 14. Se observa que la temperatura para la completa formación del material es de 750° C, también indica que las películas son policristalinas mostrando sus picos predominantes (211), (220), (310), (222), (400) y (422). En adición, una comparación de la intensidad de los picos y las películas muestra que la razón  $I_{(220)}/I_{(422)}$  es alta en las películas indicando esto una preferencia de orientación en esta dirección.



CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> POLVO 700° C Y 900° C

Figura 11. Patrón de difracción de Rayos-X de polvo de CaCu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> producidos a 700 °C y a 900 °C por 4 horas.



Figura 12. Patrón de difracción de Rayos-X de polvos para el sistema  $Ca_{1-X}Mg_XCu_3Ti_4O_{12}$  producidos a 900°C por 4 horas.



## Ca<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> PELÍCULAS Pt/Si A 700° C

Figura 13. Patrón de difracción de Rayos-X de películas para el sistema  $Ca_{1-X}Mg_XCu_3Ti_4O_{12}$  producidos a 700°C por 1 hora.



Ca<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> PELÍCULAS Pt/Si A 750° C

Figura 14. Patrón de difracción de Rayos-X de películas delgadas sobre Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si para el sistema Ca<sub>1-X</sub>Mg<sub>X</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> usando el método de sol-gel con tratamiento térmico a 750 °C por 1 hora.

#### 5.1.2 Sistema Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>

Las muestras de polvo de  $Ca_{1-x}Sr_xCu_3Ti_4O_{12}$  para x = 0.0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 0.75, 0.8, 0.85, 0.9 y 1.0 fueron tratadas térmicamente a 800° C durante cuatro horas.

Los índices de Miller se idican en la figura 15. En el patrón de difracción de rayos-X de la figura 15 se puede observar que para valores de x<0.5, que el ion de Ca<sup>2+</sup> fue remplazado únicamente por el ion de Sr<sup>2+</sup> en el material. Películas delgadas del mismo material fueron depositas en substratos de Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si, el patrón de rayos-X es mostrado en la figura 16, este indica que las películas son policristalinas mostrando sus picos predominantes (211), (220), (310), (222), (400) y (422). En adición, una comparación de la intensidad de los picos y las películas muestra que la razón  $I_{(220)}/I_{(422)}$  es alta en las películas indicando esto una preferencia de orientación en esta dirección.



Ca<sub>1-X</sub>Sr<sub>X</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> POLVOS A 800° C

Figura 15. Patrón de difracción de Rayos-X de polvo para para el sistema  $Ca_{1-X}Sr_XCu_3Ti_4O_{12}$  en polvo producidos a 800°C por 4 horas.



Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> PELÍCULAS Pt/Si A 750° C

Figura 16. Patrón de difracción de Rayos-X de películas delgadas sobre para la evolución de  $Ca_{1-X}Sr_XCu_3Ti_4O_{12}$  usando el método de sol-gel para x= 0.0, 0.1 y 0.3 con tratamiento térmico a 750°C por 1 hora.

#### 5.1.3 Sistema Ca<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>

Las muestras de polvo de  $Ca_{1-x}Zn_xCu_3Ti_4O_{12}$  para x = 0.0, 0.05, 0.1, 0.5, 0.7, 0.9 y 1.0 fueron tratadas térmicamente a y 850 °C durante cuatro horas.

Los índices de Miller se indican en la figura 17. Los resultados presentados en la figura 17 sugieren que para valores de x<0.5, el ion de Ca<sup>2+</sup> fue remplazado únicamente por el ion de Zn<sup>2+</sup> en el material. Usando el mismo tipo de substrato que en los anteriores sistemas se fabricaron películas delgadas presentando una estructura policristalina (Fig. 18), sus picos predominantes están en (211), (220), (310), (222), (400) y (422). En adición, una comparación de la intensidad de los picos y las películas muestra que la razón  $I_{(220)}/I_{(422)}$  es alta en las películas indicando esto una preferencia de orientación en esta dirección.





Figura 17. Patrón de difracción de Rayos-X de polvo para el sistema  $Ca_{1-X}Zn_XCu_3Ti_4O_{12}$  tratado a 850°C por 4 horas.



Ca<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> PELÍCULAS Pt/Si A 700° C

Figura 18. Patrón de difracción de Rayos-X para el sistema  $Ca_{1-X}Zn_XCu_3Ti_4O_{12}$  producidas a 700°C por 1 hora.

#### 5.2 Estudio Raman de los sistemas Ca<sub>1-x</sub>R<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>

Los estudios de espectroscopia Raman son una forma eficiente para determinar la estructura de un sólido o algún parámetro de red a nivel microscópico. En particular para óxidos tipo perovskitas que contienen estructuras octahedrales del tipo RO<sub>6</sub> (donde R es un ion metálico, Ti en el caso del CCTO).

Tabla 4. Intensidades Raman esperadas para las diferentesconfiguraciones de dispersión [7]

configuración de	Intensidades Raman esperadas		
dispersión	Ag	Eg	Fg
ХХ	a <sup>2</sup>	4b <sup>2</sup>	0
ху	0	0	d <sup>2</sup>
Х'Х'	a <sup>2</sup>	b <sup>2</sup>	d <sup>2</sup>
x'y'	0	3b <sup>2</sup>	0

Nota: *x*, *y*, *x*' y *y*' denotan [100], [010], [110] y  $[1\overline{1}0]$  direcciones cristalográficas respectivamente

El análisis de simetría de la perovskita  $CaCu_3Ti_4O_{12}$  muestra un total de 24 puntos  $\Gamma$ -fonones, y cada uno de estos son Raman activos ( $2A_g + 2E_g + 4F_g$ ) [7,13]. Los modos  $A_g$  permitidos se esperaban que aparecieran en el paralelo *xx* y *x'x'* y no ser vistos en la polarización cruzada *xy* y *x'y'*. Los modos  $E_g$  Raman son prohibidos en la polarización *xy*, mientras que los modos  $F_g$  se esperaban que aparecieran (ver tabla 4) con la misma intensidad en la configuración *xy* y *x'x'*. Las figuras 19, 20, 21, 22, 23, 24 y 25 muestran el estudio de espectro Raman realizados a temperatura ambiente en cada uno de los sistemas estudiados de películas obtenidas por sol-gel depositas en substratos de Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si, aquí se puede observar que a 444.3 y 509.3 cm<sup>-1</sup> tienen simetría A<sub>g</sub>, y a 573.2 cm<sup>-1</sup> con simetría F<sub>g</sub> [7]. Similares características fueron observadas en estudios detallados dependientes de la temperatura en muestras puras de CCTO [7, 9, 10, 11]. En el caso de valores del estudio Raman practicado a las películas con valores de  $0 < X \le 0.5$  y hasta X=0.7 para el caso de R=Mg, se puede observar un comportamiento de simetría similar al determinado en las muestras de CCTO puras, indicando que cada uno de los elementos (Mg, Sr y Zn) que se usaron para reemplazar el Ca fue asimilado en forma adecuada por la estructura anfitriona para estos valores de "X".



Ca<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> PELÍCULAS Pt/Si A 750° C

Figura 19. Espectro Raman de películas sobre  $Pt/TiO_2/SiO_2/Si$  tratadas térmicamente a 750°C por 1 hora de  $Ca_{1-x}Mg_xCu_3Ti_4O_{12}$ 



Figura 20. Espectro Raman de películas sobre Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si tratadas térmicamente a 750°C por 1 hora de Ca<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>



Figura 21. Espectro Raman de polvos tratados térmicamente a 800°C por 4 horas de Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>



Figura 22. Espectro Raman de películas sobre Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si producidas a 750°C por 1 hora de Ca<sub>1-X</sub>Sr<sub>X</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>



Figura 23. Espectro Raman de películas sobre Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si producidas a 750°C por 1 hora de Ca<sub>1-X</sub>Sr<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>



Figura 24. Espectro Raman de películas sobre Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si producidas a 750°C por 1 hora de Ca<sub>1-X</sub>Zn<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>



Figura 25. Espectro Raman de películas sobre Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si producidas a 700°C por 1 hora de Ca<sub>1-X</sub>Zn<sub>X</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>

# 5.4 Estudio de la respuesta dieléctrica de películas delgadas depositadas con Ca<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> y Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>

En las mediciones de constante dieléctrica en este trabajo de investigación se presentaron muchas dificultades para la obtención de películas con una calidad apropiada para realizar las mediciones.

La constante dieléctrica de las diferentes muestras fue determinada usando el "Impedance Analyzer HP4294a (kHz to 110MHz)". Una vez terminada la elaboración de una película se depositaron sobre ella electrodos de platino de 3 x 10<sup>-4</sup> cm<sup>2</sup> de diámetro por "sputtering". La respuesta dieléctrica fue tomada en el rango de frecuencia de 10<sup>3</sup> a 10<sup>6</sup> Hz. Un alto valor de la constante dieléctrica (>10<sup>5</sup>) para las bajas frecuencias (10<sup>4</sup>Hz) y valores por encima de 13000 en frecuencias de 10<sup>5</sup> Hz fueron medidos a temperatura ambiente como se muestra en las figuras 26, 27 y 28. Estos resultados excelentes se ven contrastados por una alta pérdida de corriente ("loss tangent") que se presume a fallas en la textura y calidad de las películas. Esto se pudo evidenciar en tomas que se hicieron de las superficies de las películas con SEM, algunas de ellas presentaban grietas. Este tipo de comportamiento no deseado se presentó inicialmente en forma muy reiterada dificultando la obtención de películas con una superficie óptima y homogénea. (Figuras de la 26 a la 31). Para tratar de resolver este problema se realizaron variaciones sistemáticas en la concentración de las soluciones, en el tiempo de secado y tratamiento térmico

de las películas, todas estas variaciones mejoraron la calidad de las películas pero sin lograrse en ellas la calidad deseada.

Una evidencia clara en estas fotografías es el efecto del aumento de temperatura en la calidad de las películas, a mediada que se subió la temperatura se observó como pequeñas partículas aisladas en el material (puntos blancos) fueron "absorbidas" por el material depositado en la película. Las películas mostraron cierta uniformidad en la superficie cuando fueron tratadas a 800° C este hecho junto con los espectros Raman muestran la completa formación del material a esta temperatura.



Figura 26. Fotografías SEM de películas delgadas de CCTO: a) CCTO a 650° C y 20000X de magnificación b) CCTO a 700° C y 20000X de magnificación



Figura 27. Fotografías SEM de películas delgadas de  $Ca_{0.9}Mg_{0.1}Cu_3Ti_4O_{12}$ : a)  $Ca_{0.9}Mg_{0.1}Cu_3Ti_4O_{12}$  a 750° C y 20000X de magnificación. b)  $Ca_{0.9}Mg_{0.1}Cu_3Ti_4O_{12}$  a 750° C y 7500X de magnificación.



Figura 28. Fotografías SEM de películas delgadas de CCTO: a) CCTO a 800° C y 20000X de magnificación b) CCTO a 800° C y 20000X de magnificación



Figura 29. Fotografías de películas delgadas de  $Ca_{1-x}Mg_xCu_3Ti_4O_{12}$  a 750° C hechas con microscopio óptico magnificadas a 75X: a)  $Ca_{0.9}Mg_{0.1}Cu_3Ti_4O_{12}$  b)  $Ca_{0.7}Mg_{0.3}Cu_3Ti_4O_{12}$ 



Figura 30. Fotografías de películas delgadas de  $Ca_{1-X}Mg_XCu_3Ti_4O_{12}$  a 750° C hechas con microscopio óptico magnificadas a 75X: a) CCTO b)  $Ca_{0.4}Mg_{0.6}Cu_3Ti_4O_{12}$ 



Figura 31. Fotografías de película delgada de Ca<sub>0.4</sub>Mg<sub>0.6</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> a 750° C hecha con microscopio óptico a 75X de magnificación.



Figura 32. Respuesta dieléctrica en el rango de frecuencias de 10<sup>3</sup> a 10<sup>6</sup> de película de CCTO depositada sobre Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si



Figura 33. Respuesta dieléctrica en el rango de frecuencias de 10<sup>3</sup> a 10<sup>6</sup> de película de CCTO depositada sobre Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si



Figura 34. Respuesta dieléctrica en el rango de frecuencias de  $10^3$  a  $10^6$  de película de Ca<sub>1-X</sub>Sr<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> (x=0.2) depositada sobre Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si

## **CAPÍTULO 6**

#### **6. CONCLUSIONES**

Se presenta por primera vez con este trabajo la preparación de CCTO por el método de sol-gel logrando con esto una alternativa a los diferentes métodos ya utilizados hasta el momento en la preparación de este material. Esta investigación también es pionera en la síntesis de los sistemas Ca<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, y Ca<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>.

Los materiales de los sistemas  $Ca_{1-X}Mg_XCu_3Ti_4O_{12}$ ,  $Ca_{1-X}Sr_XCu_3Ti_4O_{12}$ , y  $Ca_{1-X}Zn_XCu_3Ti_4O_{12}$  fueron sintetizados a temperaturas de 900°C para polvos y de 750°C y 800° C para películas delgadas, con buen control estequiométrico.

Mediante la caracterización de los sistemas Ca<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub>, y Ca<sub>1-x</sub>Zn<sub>x</sub>Cu<sub>3</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>12</sub> a través de difracción de rayos-X y espectroscopia *Raman* se pudo verificó la incorporación de Mg, Sr y Zn en la estructura de la semiperovskita cúbica del CCTO.

Los materiales del sistema  $Ca_{1-x}R_{x}Cu_{3}Ti_{4}O_{12}$ , siendo R = Mg y Sr, sintetizados por sol-gel tienen una alta constante dieléctrica (del orden de  $10^{3}$ para una frecuencia de 100KHz), aunque no tan alta si la comparamos con el valor medido de la constante para el CCTO (X=0) que fue del orden de  $10^{5}$  para una frecuencia de 100kHz. Los valores obtenidos en las medidas de "loss tangent" fueron altos comparados con los requeridos por los estándares para este tipo de materiales, (deben estar muy próximos a cero y no mayores al 10%). Este tipo de resultados está relacionado con los problemas de grietas presentados en las películas.

## **CAPÍTULO 7**

#### **6. RECOMENDACIONES**

El método de sol-gel es excelente debido a su facilidad y control en el proceso de preparación de las muestras en forma de polvos y la solución líquida para la elaboración de películas, pero presentó algunos inconvenientes cuando se prepararon películas, pues muchas de ellas se agrietaron, esto posiblemente se debió a falta de afinidad estructural entre el substrato y el material cerámico.

Es importante anotar que en las fases iniciales de la investigación se hicieron pruebas con substratos de Si adicionando capas de óxidos conductivos, dichas pruebas fueron sistemáticamente negativas, por la poca afinidad entre los óxidos probados y el substrato. Una de las consecuencias de esa poca afinidad estructural entre el substrato que usamos (Pt/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/Si) y los materiales sintetizados fue un alto *loss tangent*. Se recomienda continuar haciendo pruebas con diferentes tipos de substratos que permitan optimizar la fabricación de las películas y la consecuente disminución de las perdidas de energía en las mismas.

#### REFERENCIAS

- N. Setter, E. L. Colla, A. W. Sleight, Ferroelectric Ceramics, Birkhauser Verlag (1993).
- 2. C. C. Homes, T. Vogh, S. M. Shapiro, S. Wakimoto, y A. P. Ramirez, Science 293, 673 (2001).
- B. Bochu, M. N. Deschizeaux, J. C. Joubert, A. Collomb, J. Chenavas, M. Marezio, J. Solid State Chem. 29 (1979) 291.
- 4. M. A. Subramanian, D. Li, N. Duan, et al., J. Solid State Chem. 151, 323 (2000).
- Lixin He, J. B. Neaton, David Vanderbilt, y Morrel H. Cohen. Physical Review B 67, 012103 (2003)
- M.A. Subramanian, D. Li, N. Duan, B.A. Reisner, and A.W. Sleight, J. Solid State Chem. **151**, 323 (2000).
- N. Kolev, R.P. Bottchev, A.J. Jacobson, V.N. Popov, V.G. Hadjiev, A.P. Litvinchuk, M.N. Iliev, Phys. Rev. B 66, 132102-1 (2002).
- L. Fang y M. Shen. Journal of Applied Physics Vol 95(11) pp. 6483-6485.
   Junio 1, (2004)
- 9. V. Gupta, R.R. Das, A. Dixit, P. Bhattacharya y R.S. Katiyar. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 785, D6.7, Materials Research Society (2004).
- 10. A. P. Litvinchuk, C. L. Chen, N. Kolev, V. N. Popov, V. G. Hadjiev, M. N. Lliev, R. P. Bontchev y A. J. Jacobson, Phys. Stat. Sol. (a) 195 (2003) 453

- L. A. Bermúdez, R. P. Guzman, M.S.Tomar, R.E. Melgarejo. Mat. Res.
   Soc. Symp. Proc. Vol. 785, D6.7, Materials Research Society (2004).
- 12.D. C. Sinclair, T. B. Adams, F. D. Morrison, y A. R. West. Journal of Applied Physics Vol 80(12) pp. 2153-2155. Marzo 25 (2002).
- 13.A. P. Litvinchuk, C. L. Chen1, N. Kolev, V. N. Popov, V. G. Hadjiev, M. N. Iliev, R. P. Bontchev, y A. J. Jacobson. Phys. Stat. Sol. **195**, No 2. 453-458 (2003)
- 14.A. F. L Almeida, R.S. de Oliveira, J. C. Góes, J. M Sasaki , A. G. Souza Fliho, J. Mendes Filho, A. S. B. Sombra. Mat. Science & Eng. B96 275-283 (2002)