

# Caracterización de las propiedades eléctricas locales del $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$

Zarel Valdez-Nava,<sup>A,B</sup> Chafé Cheballah,<sup>A,B</sup> Lionel Laudebat,<sup>C</sup> Thierry Lebey,<sup>A,B</sup> Sophie Guillemet-Fritsch<sup>D</sup>

<sup>A</sup> Université de Toulouse; UPS, INPT; LAPLACE (Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie); Toulouse, France.

<sup>B</sup> CNRS; LAPLACE; Toulouse, France.

<sup>C</sup> Centre Universitaire Jean-François Champollion; Albi, France.

<sup>D</sup> Institut Carnot CIRIMAT; Université Paul Sabatier, Toulouse, France.

## RESUMEN

*El  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) es un material que presenta permitividad dieléctrica colosal ( $>10^5$ ). En este trabajo, el CCTO fue sintetizado mediante coprecipitación química y sinterizado a  $1050^\circ\text{C}$ . Las propiedades eléctricas fueron estudiadas de manera macroscópica y localmente en granos y a través de fronteras de grano, tanto en corriente continua como en régimen alternativo. En este régimen, los granos y fronteras de granos presentan un comportamiento resistivo, no capacitivo. En corriente continua, las medidas locales no permiten distinguir el origen de la respuesta asimétrica macroscópica del material. Finalmente se encuentra que un contacto no-ohmico entre el cerámico heterogéneo y los electrodos podría explicar el comportamiento macroscópico y de las mediciones locales.*

## PALABRAS CLAVE

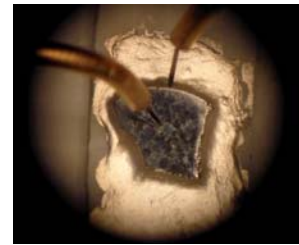
$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ , permitividad dieléctrica colosal, caracterización eléctrica local

## ABSTRACT

*$\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO) is a material that presents a colossal dielectric constant ( $>10^5$ ). In this work, CCTO was synthesized by chemical coprecipitation and sintered at  $1050^\circ\text{C}$ . Electrical properties were studied in bulk ceramic materials, as well as on individual grains and through grain boundaries in alternative regime and continuous current. In AC regime, grains and grain boundaries show a resistive-like behavior. In DC regime local grain and grain boundary measurements do not allow determining the origin of the non-symmetric response in the bulk samples. It is finally found that non-ohmic contact between the heterogeneous ceramic and the electrodes could explain both the bulk and local electrical behaviors.*

## KEY WORDS

Colossal dielectric constant, CCTO, local electrical characterization.



## INTRODUCCIÓN

Los materiales dieléctricos en microelectrónica son necesarios para la fabricación de condensadores, así como para el manejo de las señales y el almacenamiento de energía. Actualmente existe la tendencia hacia la miniaturización de los dispositivos eléctricos y el incremento en las frecuencias de operación. Una de las estrategias para disminuir el tamaño de los condensadores eléctricos es desarrollar materiales dieléctricos con valores de permitividad elevados.

Los materiales que presentan los valores más altos de permitividad dieléctrica son de tipo cerámico, e industrialmente los más utilizados son los titanatos de bario o de estroncio. Una nueva rama de materiales, con una permitividad llamada “colosal”, por su magnitud, fue descubierta en los años 2000.<sup>1</sup> El primer material de esta familia, y el más estudiado hasta ahora es el titanato de calcio y cobre,  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  (CCTO). Varios aspectos de estos cerámicos los hacen muy atractivos, entre ellos los valores aparentes de permitividad dieléctrica colosales ( $>10^5$ ), al menos un orden de magnitud superior a los obtenidos en los cerámicos dieléctricos convencionales como el titanato de bario (dopado).<sup>2,3</sup> Además, una ausencia de transición de fase entre  $-100^\circ\text{C}$  y  $400^\circ\text{C}$ , sin comportamiento ferroeléctrico ni transición ferroeléctrica-paraeléctrica les confiere una baja dependencia de la permitividad en función de la temperatura.<sup>4</sup> Frecuentemente para obtener valores de permitividad altos en otros cerámicos es necesario realizar diferentes tratamientos en temperatura y atmósfera controlada, mientras que el CCTO, desde el punto de vista de su fabricación, permite obtener sus propiedades en una sola etapa de procesamiento.<sup>5</sup>

Desde los primeros trabajos en el CCTO se observó que la microestructura jugaba un papel importante en la modulación de las propiedades dieléctricas, específicamente en la permitividad.<sup>6</sup> Utilizando la modelización de los resultados de espectroscopía de impedancias (EI)<sup>7</sup>, diferentes autores propusieron la hipótesis de una polarización interfacial para explicar los valores colosales de permitividad.

Dos tipos de interfases podían explicar esta polarización, lo que dio origen a dos corrientes

adoptadas por la comunidad científica; la primera consiste en la interfase que se forma al contacto con los electrodos metálicos<sup>8</sup> y la segunda, una interfase interna atribuible a la microestructura propia del cerámico.<sup>5</sup> En la segunda hipótesis, las fronteras de grano, las dislocaciones y cualquier otro defecto estructural podrían constituir una interfase donde las cargas eléctricas que originan la polarización se acumularían. Este modelo, conocido como Condensador de Barrera Dieléctrica Interna (CBDI, o por sus siglas en inglés IBLC) es el modelo más aceptado, en donde la permitividad aparente ( $\epsilon_{\text{eff}}$ ) depende del tamaño de grano ( $A$ ) y de la permitividad ( $\epsilon_{\text{fg}}$ ) y el espesor ( $t$ ) de la frontera de grano (figura 1).

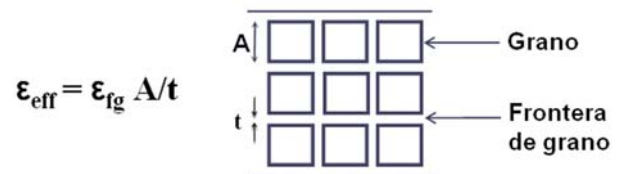


Fig. 1. Esquema del modelo de Condensador de Barrera Dieléctrica Interna (CBDI) utilizado para explicar la permitividad colosal en el CCTO.

Para que este modelo funcione se requiere que los granos del cerámico se comporten como conductores, o al menos como semiconductores, y que las fronteras de grano, o los defectos internos, sean aislantes, o que tengan una resistividad superior a la de los granos.

La mayor parte de los trabajos dedicados al estudio de los cerámicos con permitividad colosal utilizan la espectroscopía de impedancias para modelizar esta microestructura a través de circuitos equivalentes RC (Resistencia-Capacitancia).<sup>7</sup> De esta manera asignan a la microestructura (electrodos, granos, fronteras de grano) un comportamiento específico a cada circuito RC identificado por EI. Sin embargo, las medidas directas de las propiedades de los granos y las fronteras de granos son limitadas. Chung et al.<sup>9</sup> lograron medir las características voltaje-corriente de los granos y fronteras de grano de CCTO utilizando electrodos de oro dispuestos de manera aleatoria en la superficie.

Los resultados de las medidas locales obtenidas con sonda local (Microscopía de Fuerza Atómica) son controversiales porque encuentran que tanto

los granos como las fronteras de grano son semiconductoras.<sup>10,11</sup> En trabajos recientes se ha observado un comportamiento asimétrico de la respuesta eléctrica que no puede ser descrito con el modelo CBDI.<sup>12</sup> Así, el propósito del presente trabajo es caracterizar eléctricamente los granos y las fronteras de grano en la microestructura del CCTO para relacionar las propiedades eléctricas locales con las propiedades macroscópicas.

## EXPERIMENTACIÓN

### Elaboración del CCTO

El CCTO fue obtenido mediante una técnica de síntesis en solución, mediante la precipitación de oxalatos. La descomposición de los oxalatos permitió obtener los óxidos de CCTO con un exceso de  $\text{CuO}$ .<sup>13</sup> Los óxidos fueron compactados en pastillas de 6 mm de diámetro y 2 mm de espesor.

La sinterización a  $1050^\circ\text{C}$  durante 24 h permite la densificación completa ( $>97\% d_{\text{teórica}}$ ) del CCTO, el exceso de  $\text{CuO}$  ocasiona una sinterización en fase líquida y un crecimiento de los granos que alcanzan un tamaño de hasta  $200 \mu\text{m}$  de diámetro.<sup>14</sup>

Las muestras fueron metalizadas por pulverización catódica de Au con un espesor de 30 nm para las mediciones eléctricas macroscópicas. Para las locales, la muestra fue pulida hasta un acabado óptico ( $R_a < 100 \text{ nm}$ ); un tratamiento térmico a  $950^\circ\text{C}$  permite observar los granos y las fronteras de granos con un microscopio óptico.

Un análisis mediante microscopía electrónica de barrido (JEOL 6060LV, 6700 F) aunado a un analizador de rayos-X (EDX, Princeton Gamma Tech) permitió observar las diferencias de composición del CCTO.

### Mediciones eléctricas

Las propiedades macroscópicas y locales fueron medidas en los regímenes de corriente continua (CC) y corriente alternativa (CA). En CC, una fuente de voltaje (Keithley 2410) permite registrar simultáneamente al voltaje aplicado y la corriente que pasa a través de la muestra (figura 2). En CA, un analizador de impedancias (HP 4284A) aplica entre 100 mV y 1 Vrms en la gama de frecuencias de 20 a

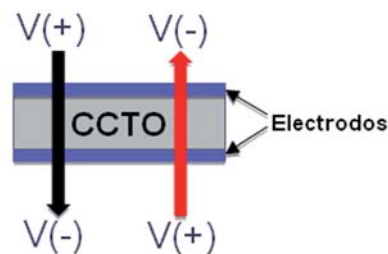


Fig. 2. Esquema de las mediciones macroscópicas de la muestra en CC.

$10^6$  Hz. Para los experimentos locales, una estación de micro-manipulación (Signatone S1160) acoplada a un microscopio óptico permite un posicionamiento preciso de las puntas de tungsteno (Microworld) (diámetro de la punta  $\approx 10 \mu\text{m}$ ). Todas las mediciones locales se realizaron con puntas coaxiales, con dos cables por punta para limitar la interferencia de los cables. A diferencia de los trabajos de Chung *et al.*<sup>9</sup> las mediciones se efectuaron sin metalización. Entre cada medición eléctrica se despolarizó la muestra mediante un corto-circuito entre los electrodos durante 10 minutos.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Caracterización macroscópica

Los valores de capacitancia de la muestra se calcularon a partir de los resultados de EI. Los valores de permitividad corresponden a los previamente reportados para este tipo de material<sup>14</sup> (figura 3).

La relación voltaje-corriente ( $I(V)$ ) para la muestra presenta un comportamiento no-lineal y

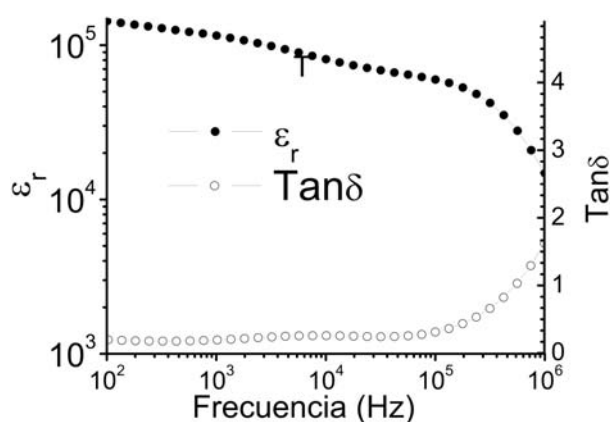


Fig. 3. Valores de permitividad dieléctrica y factor de pérdida para las muestras de CCTO.

además asimétrica en función de la dirección en que es aplicado el voltaje (figura 4).

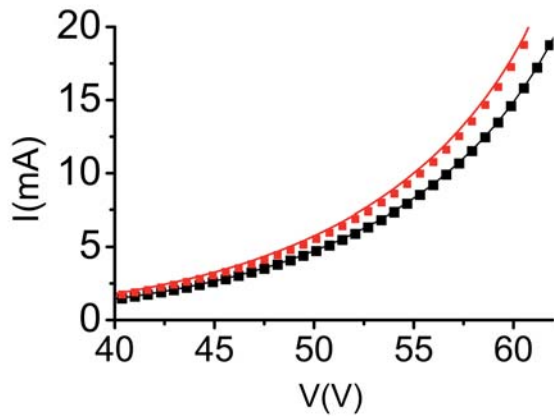


Fig. 4. Corriente en función del voltaje aplicado  $I(V)$  para la muestra de CCTO. Los colores rojo (superior) y negro (inferior), corresponden a sentidos opuestos en la aplicación de la corriente a través de la muestra. Los puntos y las líneas son dos mediciones independientes.

Los resultados del análisis EDX (figura 5) de ambas caras de la muestra no permiten distinguir si existen diferencias significativas en la composición de las dos caras opuestas del material.

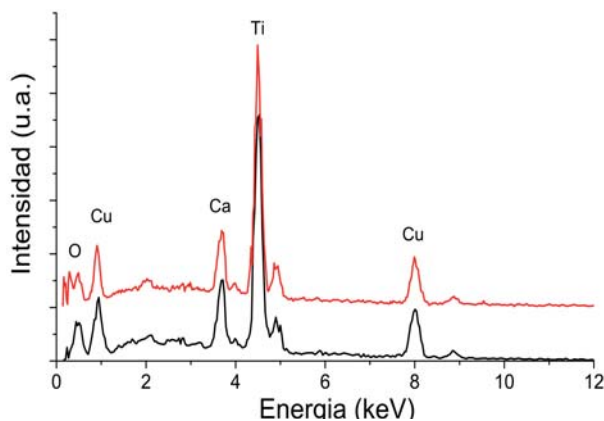


Fig. 5. Resultados de EDX para las dos caras opuestas de una muestra de CCTO.

### Caracterización local de los granos y fronteras de granos

Una serie de caracterizaciones se efectuaron en la sección de la muestra para determinar si la microestructura tiene un impacto en la respuesta eléctrica global (macroscópica) y eventualmente relacionar la respuesta local con la asimetría de la respuesta eléctrica (figura 6).

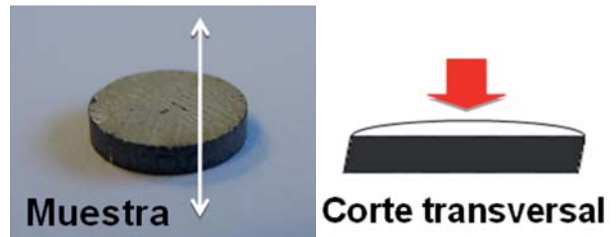


Figura 6.a. Preparación de la muestra.

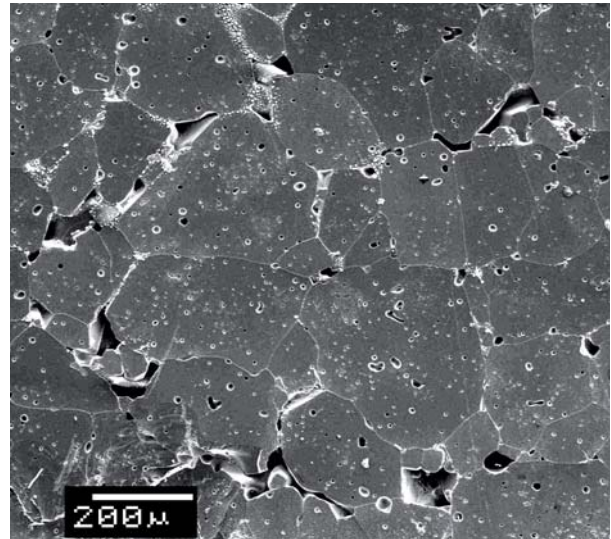


Fig. 6.b. Imagen en MEB de la microestructura de la muestra.

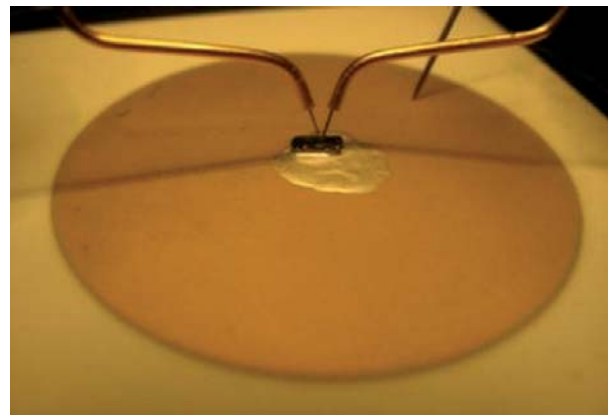


Fig. 6.c. Imagen de las puntas de tungsteno en contacto con la muestra.

### Régimen alternativo (CA)

Las respuestas en impedancia de un grano y de una frontera de grano se presentan en la figura 7. Se pueden observar dos zonas, en las frecuencias bajas, el comportamiento en ambos casos es similar al de una resistencia, es decir la fase entre el voltaje aplicado y la corriente es cercana a  $0^\circ$ . Para las



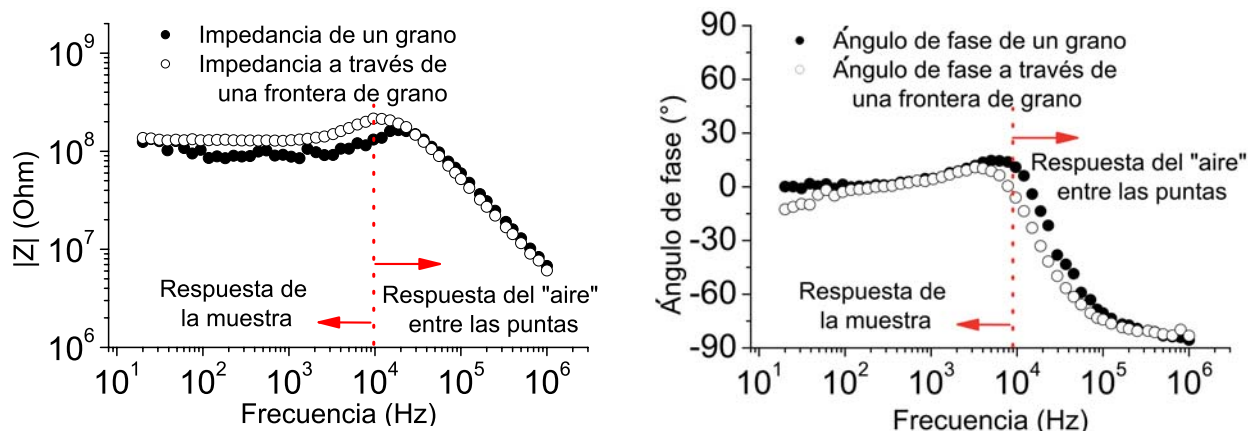


Fig. 7.a. Impedancia. b. Ángulo de fase en régimen alternativo para las mediciones sobre un grano y a través de una frontera de grano de CCTO.

frecuencias más altas ( $>10^4$  Hz), el comportamiento es de tipo capacitivo con una respuesta a  $-90^\circ$ . La parte capacitiva a alta frecuencia corresponde a la capacitancia creada entre el espacio entre las puntas (alrededor de  $10^{-14}$  F), en cambio, a baja frecuencia, los valores medidos corresponden a la respuesta de la muestra.

El modelo CBDI considera que la respuesta capacitiva debe localizarse en las fronteras de grano. Los resultados de la figura 7 indican que tanto el grano como la frontera de grano tienen una respuesta resistiva en CA. Fu y *et al.*<sup>11</sup> habían observado algo similar en MFA, pero únicamente en mediciones en CC. Estos resultados constituyen los primeros en régimen de CA que indicarían que la respuesta de un grano y de la frontera de grano tienen un comportamiento resistivo (semiconductor) con una

fase  $\theta \sim 0^\circ$ . Las implicaciones de estos resultados pueden ser importantes, ya que la correlación EImicroestructura tendría que ser redefinida. Estudios complementarios son necesarios para verificar el comportamiento resistivo de la frontera de grano, puesto que las mediciones en superficie tienen limitaciones debido a que no es posible determinar exactamente la distribución de campo en la microestructura tridimensional.

### Corriente continua (CC)

Para determinar si las características eléctricas locales tienen una relación con la asimetría eléctrica observada en la muestra macroscópica, se realizó una caracterización individual de los granos y las fronteras de grano en la sección transversal de la muestra. En la figura 8 se presenta un corte

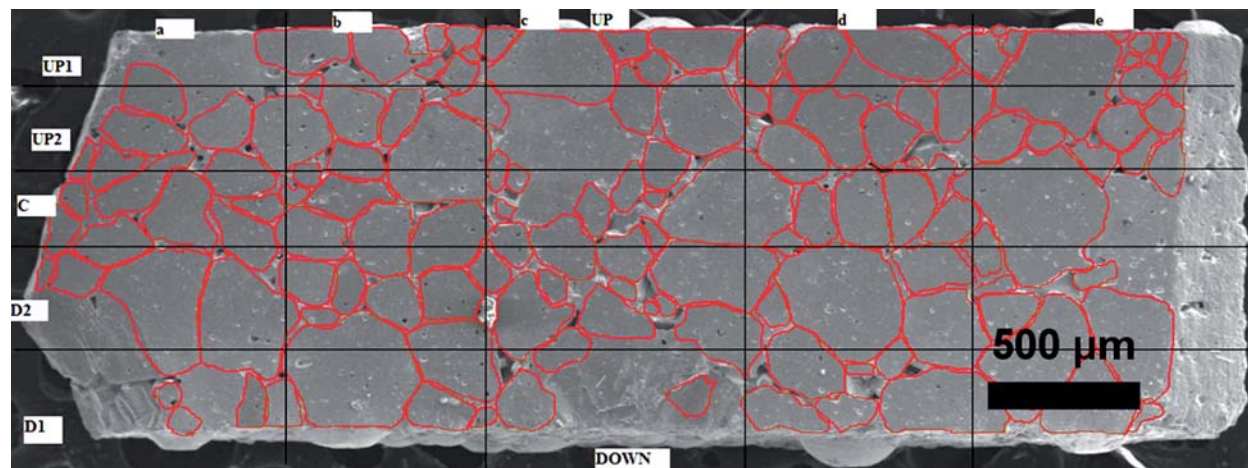


Fig. 8. Corte transversal de la muestra de CCTO. Las fronteras de grano se identificaron con color para mejorar el contraste de la imagen (En blanco y negro con tono oscuro entre granos).

transversal de la muestra con las fronteras de grano señaladas con tratamiento de imágenes.

Los resultados de las mediciones eléctricas de los granos y de las fronteras de granos presentadas en la figura 9.a., corresponden a los granos que están indicados en la figura 9.b. Las mediciones en CC se realizaron aplicando la corriente en ambos sentidos, mediante la inversión de los cables. A pesar de que la distancia entre las puntas se mantiene constante, la presión de contacto y la rugosidad (después del tratamiento térmico para revelar los granos) impactan sensiblemente las mediciones, por lo que se debe tener cuidado al colocar las puntas nuevamente; de esta manera los resultados son reproducibles con <5% de diferencia entre mediciones.

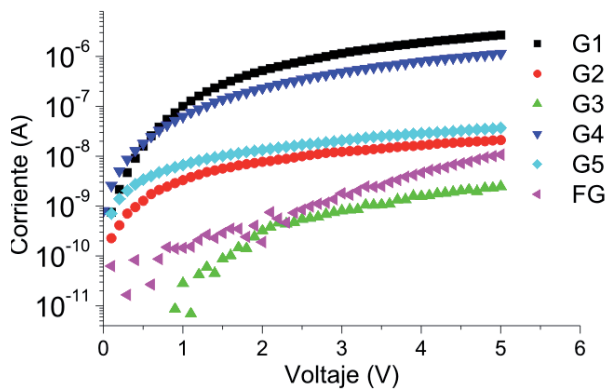


Fig. 9.a. Curvas I(V) para las respuestas en los granos en la sección transversal de la muestra y para una frontera de grano (entre G1 y G2).

La respuesta a nivel local tanto en los granos como a través de las fronteras de grano tiene un comportamiento no-lineal, también llamado no-ohmico. De acuerdo con el modelo CBDI, la respuesta a través de la frontera de grano debería tener un comportamiento sensiblemente diferente al de los granos, con un nivel de corriente inferior a voltaje equivalente. En los resultados presentados en la figura 9, la corriente a través de una frontera de grano es similar en comportamiento a la de otros granos.

Un aspecto que queda a tratar es el impacto de la metalización en las propiedades eléctricas, ya que como en el caso del silicio, el contacto semiconductor-metal, cuando es de tipo no-ohmico, puede generar zonas de depleción. El tamaño de estas zonas dependerá entonces del tipo de barrera que se forma (por ejemplo, de tipo Schottky) y la distribución de defectos en el material.

### CONCLUSIÓN

El comportamiento eléctrico de un cerámico de CCTO policristalino presenta una permitividad dieléctrica colosal y una característica no-ohmica. La característica voltaje-corriente para una muestra presenta un comportamiento asimétrico, según la manera en que se aplique el voltaje. Un análisis en CC de los granos individuales no permite relacionar la asimetría observada con algún gradiente de propiedad eléctrica mediante esta técnica.

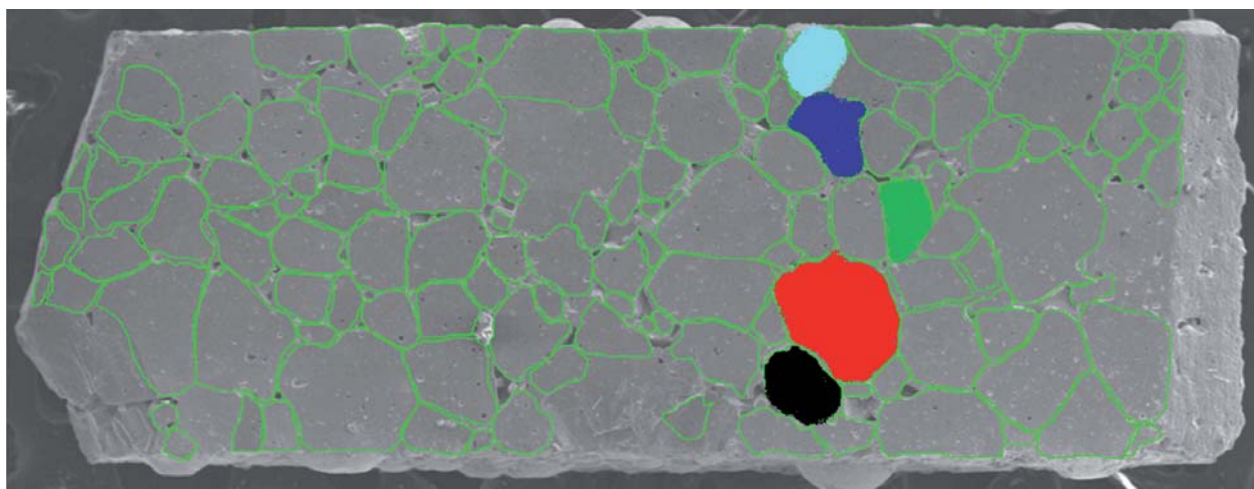


Fig. 9.b. El color de cada curva de 8a corresponde al de los granos.

Los resultados de EI en la superficie de la muestra indican que tanto la respuesta de los granos como las fronteras de grano presentan un comportamiento no-capacitivo, lo que no corresponde al ajuste de los modelos macroscópicos como el CBDI.

El papel de los electrodos y el tipo de contacto no es suficientemente claro. Si se hace una analogía entre los fenómenos de materiales “modelo” como el silicio y el CCTO, será necesario en trabajos futuros, relacionar la química de los defectos, su impacto en el contacto eléctrico, en los mecanismos de conducción y en las características dieléctricas de los materiales con permitividad colosal.

## REFERENCIAS

1. Subramanian MA, Li D, Duan N, Reisner BA, Sleight AW. High Dielectric Constant in  $\text{ACu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  and  $\text{ACu}_3\text{Ti}_3\text{FeO}_{12}$  Phases. *J Solid State Chem*, 2000, 151(2):323–325.
2. Arlt G, Hennings D, de With G. Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics. *J Appl Phys*, 1985, 58(4):1619–1625.
3. Boulos M, Guillemet-Fritsch S, Nguyen Q, Farenc J, Durand B, Valdez-Nava Z. Lanthanum Doped Barium Titanate Materials with Optimized Properties for High Capacity Materials Application. *Silicates Industriels*, 2009, (1-2):15–22.
4. Homes CC, Vogt T, Shapiro SM, Wakimoto S, and Ramirez AP. Optical response of high-dielectric-constant perovskite-related oxide. *Science*, 2001, 293(5530):673–676.
5. Sinclair DC, Adams TB, Morrison FD, West AR.  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ : One-step internal barrier layer capacitor. *Appl Phys Lett*, 2002, 80(12):2153–2155.
6. Adams TB, Sinclair DC, West AR. Giant barrier layer capacitance effects in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  ceramics. *Adv Mater*, 2002, 14(18):1321–1323.
7. Irvine JTS, Sinclair DC, West AR. Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy. *Adv Mater*, 1990, 2(3):132–138.
8. Lunkenheimer P, Bobnar V, Pronin A, Ritus A, Volkov A, Loidl A. Origin of apparent colossal dielectric constants. *Phys Rev B*, 2002, 66(5):052105.
9. Chung S-Y, Kim I-D, Kang S-JL. Strong nonlinear current-voltage behaviour in perovskite-derivative calcium copper titanate. *Nat Mater*, 2004, 3(11):774–778.
10. Chung S-Y. Comment on “Origin of Giant Dielectric Response in Nonferroelectric  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ : Inhomogeneous Conduction Nature Probed by Atomic Force Microscopy.” *Chem Mater*, 2008, 20(19):6284–6285.
11. Fu D, Taniguchi H, Taniyama T, Itoh M, Koshihara S-Y. Origin of Giant Dielectric Response in Nonferroelectric  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ : Inhomogeneous Conduction Nature Probed by Atomic Force Microscopy. *Chem Mater*, 2008, 20(5):1694–1698.
12. Valdez-Nava Z, Dinculescu S, Lebey T. Non-symmetrical electric response in  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  and  $\text{La}_{0.05}\text{Ba}_{0.95}\text{TiO}_{3-\delta}$ -SPS materials. *J Phys D: Appl Phys*, 2010, 43(38):385401.
13. Marchin L, Guillemet-Fritsch S, Durand B. Soft chemistry synthesis of the perovskite  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ . *Prog Solid State Chem*, 2008, 36:151–155.
14. Marchin L, Guillemet-Fritsch S, Durand B, Levchenko AA, Navrotsky A, Lebey T. Grain Growth-Controlled Giant Permittivity in Soft Chemistry  $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$  Ceramics. *J Am Ceram Soc*, 2008, 91(2):485–48